

Научная статья

УДК 621.793.79;544.653;620.193.27

DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_4

Композиционные стеаратсодержащие покрытия для контроля скорости резорбции биомедицинских изделий из магниевого сплава МА8

А.С. Гнеденков, В.С. Филонина✉, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

Андрей Сергеевич Гнеденков

профессор РАН, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

asg17@mail.com

<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Валерия Станиславовна Филонина

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

filonina.vs@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Сергей Леонидович Синебрюхов

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заместитель директора

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sls@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Сергей Васильевич Гнеденков

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svg21@hotmail.com

<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. Представлен способ формирования гибридных ингибитор- и полимерсодержащих биосовместимых покрытий на базе оксидного слоя, полученного методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на поверхности резорбируемого магниевого сплава МА8. Изучено влияние различных способов формирования композиционных покрытий путем импрегнирования ПЭО-покрытия ингибитором коррозии и полимером на уровень защитных свойств исследуемого материала. Среди исследуемых поверхностных слоев наилучшую устойчивость к коррозии продемонстрировали образцы с покрытием ГП-2СП (гибридное покрытие, полученное в две стадии в результате последовательной

обработки ПЭО-слоя ингибитором и полимером). Для него характерно наименьшее значение плотности токов коррозии ($1,7 \cdot 10^{-8}$ А/см² после 1 ч выдержки в 0,9%-м растворе NaCl и $1,3 \cdot 10^{-7}$ А/см² после 24 ч) и наибольшее значение поляризационного сопротивления ($2,6 \cdot 10^6$ Ом·см² после 1 ч выдержки и $1,6 \cdot 10^5$ Ом·см² после 24 ч).

Ключевые слова: магний, магниевые сплавы, защитные покрытия, плазменное электролитическое окисление, защита от коррозии

Для цитирования: Гнеденков А.С., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные стеаратсодержащие покрытия для контроля скорости резорбции биомедицинских изделий из магниевого сплава MA8 // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 46–56. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_4.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10148). Анализ микроструктуры образцов проведен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № СВСН(0205)–2022–0003).

Original article

Composite stearate-containing coatings to control the resorption rate of biomedical items made of magnesium alloy MA8

A.S. Gnedenkov, V.S. Filonina, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov

Andrey S. Gnedenkov

Professor of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
asg17@mail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Valeriya S. Filonina

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
filonina.vs@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Sergey L. Sinebryukhov

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Deputy Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Sergey V. Gnedenkov

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper presents a method for the formation of hybrid inhibitor- and polymer-containing biocompatible coatings based on the oxide layer obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) on the surface of a resorbable magnesium alloy MA8. During the study it was revealed that impregnation of the pores of a PEO coating with corrosion inhibitor and polymer has a positive effect on material's protective properties. It was established that among presented surface layers, the best corrosion resistance is demonstrated by samples coated with HC-2SP (a hybrid coating obtained in two stages as a result of successive treatment of the PEO layer with an inhibitor and a polymer). It is characterized by the lowest value of corrosion current density ($1.7 \cdot 10^{-8}$ A/cm² after 1 h of exposure to 0.9% NaCl solution and $1.3 \cdot 10^{-7}$ A/cm² after 24 h) and the highest value of polarization resistance ($2.6 \cdot 10^6$ Ω·cm² after 1 h of exposure and $1.6 \cdot 10^5$ Ω·cm² after 24 hours).

Keywords: magnesium, magnesium alloys, protective coatings, plasma electrolytic oxidation, corrosion protection

For citation: Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Composite stearate-containing coatings to control the resorption rate of biomedical items made of magnesium alloy MA8. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):46-56. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_4.

Funding. This work was supported by the Grant of Russian Science Foundation, Russia (project no. 21-73-10148). Analysis of samples microstructure was acquired under the government assignments from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FWFN(0205)-2022-0003).

Введение

Грамотный подбор материалов и поверхностной обработки изделий для остеосинтеза (металлических имплантатов различной конфигурации) позволяет обеспечить не только их достаточную механическую прочность в течение всего периода заживления, но также хорошую адгезию и пролиферацию клеток костной ткани [1]. Известно, что магний и его сплавы наиболее перспективны для нужд имплантационной хирургии среди прочих биометаллов благодаря совокупности механических характеристик. Тем не менее скорость резорбции большинства магниевых сплавов слишком велика для сохранения имплантатом механической прочности на всем протяжении процесса остеосинтеза [2–4], что объясняет необходимость подбора эффективного и доступного способа снижения скорости их коррозии и разрушения. Одним из эффективных методов снижения электрохимической активности магния как имплантационного материала является нанесение покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [5–10]. Данная технология позволяет формировать на поверхности вентильных металлов (в частности магния и его сплавов) многофункциональные гетероструктурные слои с заданными (путем варьирования состава электролита и параметров режима оксидирования) свойствами.

Однако поры и микродефекты оксидного слоя могут стать очагами инициации и развития коррозионных процессов на поверхности магния. В то же время данные особенности покрытия могут быть использованы для дальнейшей модификации ПЭО-слоя путем заполнения его пор различными защитными агентами, позволяющими замедлить скорость протекания электрохимических реакций, вызывающих его преждевременную деградацию. Учитывая, что целью повышения защитных

свойств покрытий на биорезорбируемых материалах является замедление скорости коррозии, а не полное ее предотвращение, можно предположить, что придание таким покрытиям свойств самозалечивания (самовосстановления) позволит обеспечить необходимый и достаточный уровень коррозионной стойкости. Самовосстановление покрытий достигается путем внедрения в их состав биосовместимых ингибиторов коррозии. Согласно анализу литературных данных, нанесение ингибиторсодержащих защитных покрытий является распространенным методом коррозионной защиты благодаря эффективности действия и простоте формирования [11].

Среди биологически активных и безопасных защитных агентов, замедляющих процесс коррозии магния, стеариновая (октадекановая) кислота (СК) является не только эффективным ингибитором, но и одной из наиболее распространенных в природе насыщенных жирных кислот. Жирные кислоты, в частности стеариновая, используются в качестве потенциальных антиоксидантов, противосудорожных и противораковых средств и т.д. [12, 13]. Стеариновая кислота также применяется в качестве экологически безвредной добавки при производстве смазок, резины, пластмассы, полимеров с памятью формы, керамики, выступает в качестве диспергирующего агента, поверхностно-активного вещества и т.д. [14, 15]. Существуют также работы по применению стеариновой кислоты при формировании защитных покрытий на различных металлах и сплавах с целью повышения их биоактивности, коррозионной стойкости и придания поверхности супергидрофобных, а также антифрикционных свойств [16–22]. Однако исследования уровня коррозионной защиты *in vitro* биосовместимых композиционных покрытий, полученных на базе биоактивных гетерооксидных слоев, в литературе не представлены.

Настоящая работа посвящена разработке нового способа снижения скорости коррозионной деградации магниевых сплавов путем формирования биосовместимых ПЭО-покрытий, модифицированных стеариновой кислотой. С целью обеспечения продления действия механизма активной антикоррозионной защиты посредством контролируемого высвобождения ингибитора из пор гетерооксидного покрытия было проведено запечатывание полученных микроконтейнеров (пор ПЭО-слоя) при помощи обработки сформированных поверхностных слоев биорезорбируемым полимерным материалом – поликапролактоном (ПКЛ) [23].

Материалы и методики проведения экспериментов

Использовались металлические пластины сплава МА8 (в масс. %: Mn 1,3–2,2; Ce 0,15–0,35; Mg – остальное) размером 15 × 20 × 1,5 мм. Однородность исходной поверхности образцов достигалась механической шлифовкой с помощью мелкозернистых карбид-кремниевых шлифовальных кругов с поэтапным уменьшением зернистости до P1000 (размер зерна абразива 14–20 мкм). Затем образцы промывали в изопропиловом спирте и сушили в сушильном шкафу при температуре 40 °С.

Защитные ПЭО-слои формировали при помощи программно-управляемой установки плазменного электролитического оксидирования. Электролитом являлся водный раствор глицерофосфата кальция ($C_3H_7CaO_6P$) – 25 г/л, фторида натрия (NaF) – 5 г/л и ортосиликата натрия (Na_2SiO_3) – 7 г/л. Был использован биполярный режим поляризации электрода, при котором анодная фаза поддерживалась

потенциостатически при напряжении $U = 400$ В, катодная фаза – гальванодинамически (плотность тока изменялась в диапазоне $1,3-0,85$ А/см² со скоростью развертки $0,045$ А/с). Общее время оксидирования составило 110 с. Частота поляризуемого сигнала 300 Гц, коэффициент заполнения был равен 1 . После оксидирования образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу.

Стеариновая кислота, являясь насыщенной жирной кислотой, малорастворима в воде и хорошо растворяется в этаноле, 2-пропаноле, гептане, гексане, ацетоне, трихлорэтилене и других органических растворителях [24]. Согласно данным работы [25], стеариновая кислота хорошо растворима в смеси воды и этилового спирта. Водно-этанольный раствор стеариновой кислоты был приготовлен путем растворения ее в этиловом спирте с последующим добавлением деионизированной воды при температуре 52 °С при медленном перемешивании для обеспечения максимальной растворимости и предотвращения пенообразования. Соотношение этанола и деионизированной воды составило $1:1$, концентрация ингибитора в растворе $0,1$ М. Ингибиторсодержащие слои формировали методом погружения с дальнейшей выдержкой образца с ПЭО-покрытием в растворах СК в течение 60 мин. Далее образцы были плавно извлечены, высушены в сушильном шкафу при $t = 40$ °С и обработаны в муфельной печи при $t = 70$ °С в течение 15 мин. Для приготовления раствора поликапролактона в качестве растворителя использовался дихлорметан. Концентрация полимера в растворе составила 6 масс. %.

Покрyтия, изготовленные в процессе исследования, обозначены следующим образом:

ПЭО-покрытие – базовое, полученное методом плазменного электролитического оксидирования;

КП-П – композиционное покрытие, полученное двукратной обработкой образца с ПЭО-слоем в 6% -м растворе поликапролактона в дихлорметане;

КП-С – композиционное покрытие на основе ПЭО-слоя, обработанного водно-этанольным $0,1$ М раствором стеариновой кислоты;

ГП-2СП – гибридное покрытие, сформированное в две стадии комбинированием режимов КП-С и КП-П, путем последовательного нанесения защитных слоев – стеариновой кислоты для заполнения пор ПЭО-слоя ингибитором коррозии, а затем поликапролактона для запечатывания полученных наноконтейнеров с ингибитором с целью предотвращения его преждевременного высвобождения, не связанного с коррозионным процессом;

ГП-1СП – гибридное покрытие, полученное в одну стадию путем двукратной обработки образца с ПЭО-покрытием в растворе на основе дихлорметана, содержащем $0,1$ М стеариновой кислоты и 6 масс. % поликапролактона.

Поперечные шлифы изготавливались путем холодной заливки исследуемых образцов в эпоксидную смолу. Дальнейший процесс подготовки металлографических шлифов включал шлифовку и полировку на шлифовально-полировальном станке Tegamin-25 (Struers A/S, Дания) с использованием шлифовальных кругов и полировальных суконов, а также алмазных паст с размерами зерна абразива $9, 3$ и 1 мкм.

Морфологию поперечных шлифов полученных покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора Merlin Gemini 2 (Carl Zeiss Group, Германия).

Оценка уровня защитных свойств поверхностных слоев проводилась методом потенциодинамической поляризации (PDP) с применением электрохимической

системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Площадь исследуемой поверхности образца составила 1 см². Электролитом являлся раствор 0,9 % NaCl. Противозлектродом была платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода 0,197 В). Для стабилизации электродного потенциала образец предварительно выдерживали в растворе электролита в течение 60 мин. Скорость развертки при проведении испытаний методом PDP составила 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_c - 0,25$ В до $E_c + 0,5$ В, где E_c – потенциал коррозии. Для оценки защитных свойств покрытий во времени поляризационные кривые были записаны после пребывания образцов в течение 24 ч в 0,9%-м растворе NaCl.

Для оценки величин потенциала коррозии E_c , плотности тока коррозии I_c , углов наклона катодного, β_c , и анодного, β_a , участков поляризационной кривой использовался метод Левенберга–Марквардта, наиболее подходящий для описания электрохимических параметров металлов с оксидным слоем на поверхности [26, 27], по уравнению:

$$I = I_c \left(10^{\frac{E-E_c}{\beta_a}} + 10^{\frac{E-E_c}{\beta_c}} \right).$$

Значения поляризационного сопротивления (R_p) были определены в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в диапазоне $E_c \pm 20$ мВ, где наблюдается линейная зависимость плотности тока от потенциала.

Результаты и обсуждение

СЭМ-анализ поперечных шлифов полученных защитных слоев показал, что в результате обработки образцов методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности материала было сформировано прочное керамикоподобное покрытие с развитой поверхностью (рис. 1). Модификация ПЭО-слоя ингибитором коррозии и полимером (КП-П, КП-С, ГП-2СП, ГП-1СП) формирует существенно более гомогенный рельеф поверхности, чем базовый ПЭО-слой. Исходя из представленных изображений поперечных шлифов исследуемых покрытий (рис. 1), можно сделать вывод, что выбранный метод формирования гибридных и композиционных слоев способствует полному заполнению пор ПЭО-покрытия ингибитором и полимером или ингибитор-полимерным раствором.

По результатам электрохимических испытаний методом PDP образцов с различными типами защитных слоев (рис. 2; таблица) наиболее устойчивыми против коррозионных процессов оказались сплавы магния с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями. Установлено, что после 1 ч выдержки в коррозионной среде плотность тока коррозии I_c для ГП-1СП ($1,6 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и ГП-2СП ($1,7 \cdot 10^{-8}$ А/см²) ниже на 1 и 2 порядка соответственно, чем для КП-П ($1,5 \cdot 10^{-6}$ А/см²). Гибридные покрытия характеризуются также наибольшим значением поляризационного сопротивления R_p . Для ГП-1СП оно составляет $1,5 \cdot 10^5$ Ом·см², что в 4,7 раза больше величины данного параметра для КП-П ($3,2 \cdot 10^4$). Наибольшее значение поляризационного сопротивления, в 81 раз превышающее величину R_p для КП-П, было зафиксировано для образцов с покрытием ГП-2СП – $2,6 \cdot 10^6$ Ом·см².

Методом потенциодинамической поляризации была дополнительно оценена устойчивость образцов с различными типами покрытий к долговременному

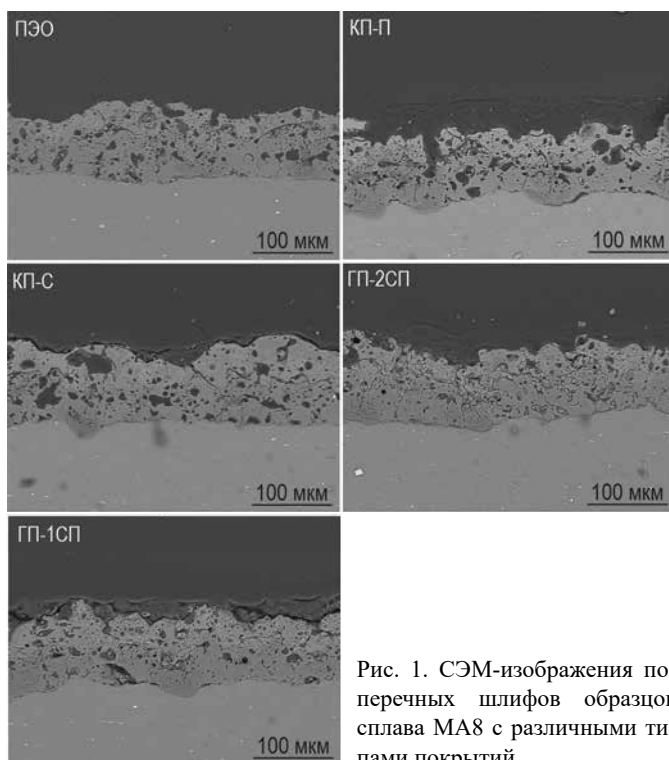


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов сплава МА8 с различными типами покрытий

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых после 1 ч (верхняя строка) и 24 ч (нижняя строка) выдержки образцов в 0,9%-м растворе NaCl

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А/см ²	E_c , В (Аг/АгСl)	R_p , Ом·см ²
ПЭО	72,0	170,3	$2,4 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$3,0 \cdot 10^3$
	326,4	175,9	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$4,2 \cdot 10^4$
КП-П	288,7	176,8	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$3,2 \cdot 10^4$
	649,1	216,7	$1,9 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$3,7 \cdot 10^4$
КП-С	64,1	236,2	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,7 \cdot 10^5$
	203,5	149,8	$4,6 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$8,2 \cdot 10^4$
ГП-1СП	127,5	94,0	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$1,5 \cdot 10^5$
	195,5	151,6	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,1 \cdot 10^5$
ГП-2СП	197,0	210,5	$1,7 \cdot 10^{-8}$	-1,5	$2,6 \cdot 10^6$
	101,9	83,8	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,6 \cdot 10^5$

(24 ч) пребыванию в коррозионной среде (рис. 2 б; таблица). После длительного взаимодействия материала с коррозионной средой гибридные покрытия также демонстрируют лучшие защитные характеристики. Величины плотности тока коррозии I_c и поляризационного сопротивления R_p для образцов с гибридными покрытиями ГП-1СП ($I_c = 2,7 \cdot 10^{-7}$ А/см², $R_p = 1,1 \cdot 10^5$ Ом·см²) и ГП-2СП ($I_c = 1,3 \cdot 10^{-7}$ А/см², $R_p = 1,6 \cdot 10^5$ Ом·см²) после выдержки в 0,9%-м растворе NaCl в течение 24 ч были, соответственно, более чем на порядок ниже и более чем в 3 раза выше значений данных параметров для образца с покрытием КП-П ($I_c = 1,9 \cdot 10^{-6}$ А/см², $R_p = 3,7 \cdot 10^4$ Ом·см²).

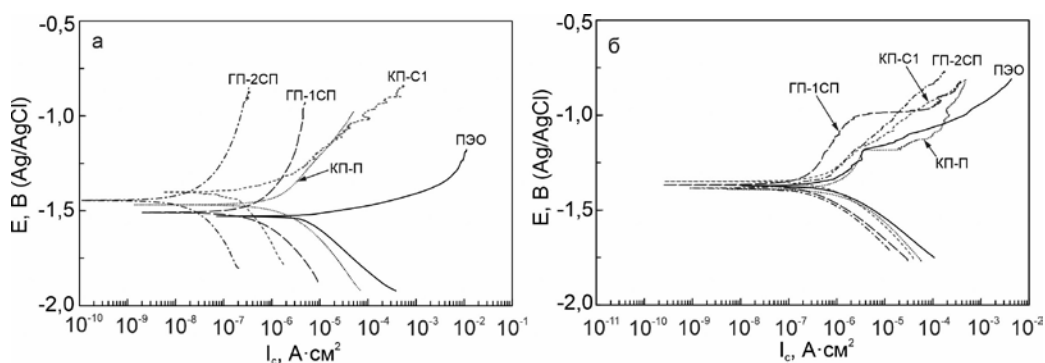


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки образцов сплава МА8 с различными типами покрытий в 0,9%-м растворе NaCl

На основе анализа результатов исследования свойств полученных гибридных покрытий можно заключить, что наиболее устойчивы к протеканию электрохимических реакций образцы с покрытием ГП-2СП. Значение R_p для ГП-2СП более чем на порядок превосходит величину данного показателя для образцов с ГП-1СП. В свою очередь, плотность токов коррозии для образцов с ГП-2СП более чем в 9 раз ниже значений I_c для ГП-1СП. Это связано с особенностями процесса формирования гибридных слоев. Покрытия, полученные двухэтапной обработкой ингибитором и полимером, обеспечивают более продолжительное действие механизма активной защиты благодаря отсрочиванию высвобождения защитного агента из пор и, соответственно, отложенному началу процесса самовосстановления.

Выводы

В результате комплексного исследования, направленного на определение оптимального способа формирования защитных покрытий на поверхности биорезорбируемого магниевого сплава МА8, было установлено, что включение стеариновой кислоты в состав композиционных полимерсодержащих слоев (создаваемых на базе кальций-фосфатного ПЭО-покрытия) способствует существенному повышению коррозионной стойкости изучаемых образцов. Наилучшими защитными антикоррозионными свойствами обладает образец с гибридным покрытием ГП-2СП. Данный тип покрытий характеризуется наименьшим значением плотности токов коррозии (после 1 ч выдержки в 0,9%-м растворе NaCl $I_c = 1,70 \cdot 10^{-8}$ А/см², после 24 ч $I_c = 1,25 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и наибольшим значением поляризационного сопротивления (после 1 ч выдержки $R_p = 2,60 \cdot 10^6$ Ом·см², после 24 ч $R_p = 1,59 \cdot 10^5$ Ом·см²). Следовательно, покрытия ГП-2СП существенно снижают скорость деградации сплава магния в исследуемой хлоридсодержащей среде.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yang Y., He C., Dianyu E., Yang W., Qi F., Xie D., et al. Mg bone implant: Features, developments and perspectives // Mater. Des. 2020. Vol. 185. P. 1–18.
2. Kumar S., Katyal P., Chaudhary R.N., Singh V. Assessment of factors influencing bio-corrosion of magnesium based alloy implants: A review // Mater. Today Proc. 2021. Vol. 56, N 5. P. 2680–2689.

3. Gnedenkov A.S., Mei D., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Localized currents and pH distribution studied during corrosion of MA8 Mg alloy in the cell culture medium // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 170. P. 108689. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108689>
4. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Egorkin V.S., Ustinov A.Y., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg–0.8 Ca alloy in physiological solutions // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, N 5. P. 1326–1350. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.027>
5. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // *Surf. Coatings Technol.* 2018. Vol. 334. P. 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.025>
6. Mohedano M., Luthringer B.J.C., Mingo B., Feyerabend F., Arrabal R., Sanchez-Egido P.J., et al. Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Ca alloy to control degradation behaviour // *Surf. Coatings Technol.* 2017. Vol. 315. P. 454–467. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.050>
7. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // *Вестн. ДВО РАН.* 2010. № 5. С. 35–46.
8. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings // *Corros. Sci.* 2021. Vol. 182. P. 109254. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109254>
9. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Inhibitor-containing composite coatings on Mg alloys: Corrosion mechanism and self-healing protection // *Solid State Phenom.* 2016. Vol. 245. P. 89–96.
10. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // *J. Magnes. Alloy.* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.05.002>
11. Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review // *Corros. Sci.* 2018. Vol. 144. P. 74–88
12. Katdare A., Thakkar S., Dhepale S., Khunt D., Misra M. Fatty acids as essential adjuvants to treat various ailments and their role in drug delivery: A review // *Nutrition.* 2019. Vol. 65. P. 138–167.
13. Lei E., Vacy K., Boon W.C. Fatty acids and their therapeutic potential in neurological disorders // *Neurochem. Int.* 2016. Vol. 95. P. 75–84.
14. Kelm G.R., Wickett R.R. The role of fatty acids in cosmetic technology // *Fat. Acids.* 2017. P. 385–404. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809521-8.00012-x>
15. Ahmad M.U. *Fatty acids: Chemistry, synthesis, and applications.* Elsevier, 2017.
16. Feng Y., Chen S., Frank Cheng Y. Stearic acid modified zinc nano-coatings with superhydrophobicity and enhanced antifouling performance // *Surf. Coatings Technol.* 2018. Vol. 340. P. 55–65.
17. Liu X., Zhang T.C., He H., Ouyang L., Yuan S. A stearic acid/CeO₂ bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 834. P. 155210. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155210>
18. Hu C., Xie X., Ren K. A facile method to prepare stearic acid-TiO₂/zinc composite coating with multipronged robustness, self-cleaning property, and corrosion resistance // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 882. P. 160636. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160636>
19. Shi S.C., Peng Y.Q. Preparation and tribological studies of stearic acid-modified biopolymer coating // *Prog. Org. Coatings.* 2020. Vol. 138. P. 105304. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105304>
20. Khalifeh S., Burleigh T.D. Super-hydrophobic stearic acid layer formed on anodized high purified magnesium for improving corrosion resistance of bioabsorbable implants // *J. Magnes. Alloy.* 2018. Vol. 6, N. 4. P. 327–336.
21. Zhang Q., Wan Y., Li Y., Yang S., Yao W. Friction reducing behavior of stearic acid film on a textured aluminum substrate // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 280. P. 545–549.
22. Zhang L., Mohammed E.A.A., Adriaens A. Synthesis and electrochemical behavior of a magnesium fluoride-polydopamine-stearic acid composite coating on AZ31 magnesium alloy // *Surf. Coatings Technol.* 2016. Vol. 307(A). P. 56–64.
23. Dhanasekaran N.P.D., Muthuvelu K.S., Arumugasamy S.K. Recent advancement in biomedical applications of polycaprolactone and polycaprolactone-based materials // *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* 2022. Vol. 29. P. 1–55.
24. Calvo B., Cepeda E.A. Solubilities of stearic acid in organic solvents and in azeotropic solvent mixtures // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. Vol. 53, N 3. P. 628–633.

25. Noubigh A. Stearic acid solubility in mixed solvents of (water + ethanol) and (ethanol + ethyl acetate): Experimental data and comparison among different thermodynamic models // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 296. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112101>
26. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // *J. Magnes. Alloy.* 2018. Vol. 6 (3). P. 23–43.
27. Cao F., Shi Z., Song G.L., Liu M., Atrens A. Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5 % NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-X alloys: X=Mn, Sn, Ca, Zn, Al, Zr, Si, Sr // *Corros. Sci.* 2013. Vol. 36. P. 60–97.

REFERENCES

1. Yang Y., He C., Dianyu E., Yang W., Qi F., Xie D., et al. Mg bone implant: Features, developments and perspectives. *Mater. Des.* 2020;185:1-18.
2. Kumar S., Kataly P., Chaudhary R.N., Singh V. Assessment of factors influencing bio-corrosion of magnesium based alloy implants: A review. *Mater. Today Proc.* 2021;56(5):2680-2689.
3. Gnedenkov A.S., Mei D., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyalii I.E., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Localized currents and pH distribution studied during corrosion of MA8 Mg alloy in the cell culture medium. *Corros. Sci.* 2020;170:108689. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108689>
4. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Egorkin V.S., Ustinov A.Y., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg–0.8 Ca alloy in physiological solutions. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(5):1326-1350. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.11.027>
5. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyalii I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy. *Surf. Coatings Technol.* 2018;334:29-42. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.025>
6. Mohedano M., Luthringer B.J.C., Mingo B., Feyerabend F., Arrabal R., Sanchez-Egido P.J., et al. Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Ca alloy to control degradation behaviour. *Surf. Coatings Technol.* 2017;315:454-467. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.050>
7. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Sidorova M.V. Properties of coatings formed on magnesium alloy MA8 by the method of plasma electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS.* 2010;5:35-46.
8. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings. *Corros. Sci.* 2021;182:109254. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109254>
9. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Inhibitor-containing composite coatings on Mg alloys: Corrosion mechanism and self-healing protection. *Solid State Phenom.* 2016;245:89-96.
10. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys. *J. Magnes. Alloy.* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.05.002>
11. Zhang F., Ju P., Pan M., Zhang D., Huang Y., Li G., et al. Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review. *Corros. Sci.* 2018;144:74-88
12. Katdare A., Thakkar S., Dhepale S., Khunt D., Misra M. Fatty acids as essential adjuvants to treat various ailments and their role in drug delivery: A review. *Nutrition.* 2019;65:138-167.
13. Lei E., Vacy K., Boon W.C. Fatty acids and their therapeutic potential in neurological disorders. *Neurochem. Int.* 2016;95:75-84.
14. Kelm G.R., Wickett R.R. The role of fatty acids in cosmetic technology. *Fat. Acids.* 2017;385-404. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809521-8.00012-x>
15. Ahmad M.U. *Fatty acids: Chemistry, synthesis, and applications.* Elsevier; 2017.
16. Feng Y., Chen S., Frank Cheng Y. Stearic acid modified zinc nano-coatings with superhydrophobicity and enhanced antifouling performance. *Surf. Coatings Technol.* 2018;340:55-65.
17. Liu X., Zhang T.C., He H., Ouyang L., Yuan S. A stearic acid/CeO₂ bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition. *J. Alloys Compd.* 2020;834:155210. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155210>
18. Hu C., Xie X., Ren K. A facile method to prepare stearic acid-TiO₂/zinc composite coating with multipronged robustness, self-cleaning property, and corrosion resistance. *J. Alloys Compd.* 2021;882:160636. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160636>

19. Shi S.C., Peng Y.Q. Preparation and tribological studies of stearic acid-modified biopolymer coating. *Prog. Org. Coatings*. 2020;138:105304. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105304>
20. Khalifeh S., Burleigh T.D. Super-hydrophobic stearic acid layer formed on anodized high purified magnesium for improving corrosion resistance of bioabsorbable implants. *J. Magnes. Alloy*. 2018;6(4):327-336.
21. Zhang Q., Wan Y., Li Y., Yang S., Yao W. Friction reducing behavior of stearic acid film on a textured aluminum substrate. *Appl. Surf. Sci.* 2013;280:545-549.
22. Zhang L., Mohammed E.A.A., Adriaens A. Synthesis and electrochemical behavior of a magnesium fluoride-polydopamine-stearic acid composite coating on AZ31 magnesium alloy. *Surf. Coatings Technol.* 2016;307(A):56-64.
23. Dhanasekaran N.P.D., Muthuvelu K.S., Arumugasamy S.K. Recent advancement in biomedical applications of polycaprolactone and polycaprolactone-based materials. *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.* 2022;29:1-55.
24. Calvo B., Cepeda E.A. Solubilities of stearic acid in organic solvents and in azeotropic solvent mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. 2008;53(3):628-633.
25. Noubigh A. Stearic acid solubility in mixed solvents of (water + ethanol) and (ethanol + ethyl acetate): Experimental data and comparison among different thermodynamic models. *J. Mol. Liq.* 2019;296. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112101>
26. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications. *J. Magnes. Alloy*. 2018;6(3):23-43.
27. Cao F., Shi Z., Song G.L., Liu M., Atrens A. Corrosion behaviour in salt spray and in 3.5 % NaCl solution saturated with Mg(OH)₂ of as-cast and solution heat-treated binary Mg-X alloys: X = Mn, Sn, Ca, Zn, Al, Zr, Si, Sr. *Corros. Sci.* 2013;36:60-97.