

А.Б. ПОДГОРБУНСКИЙ, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, Д.В. МАШТАЛЯР,
А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Использование синтетического наноразмерного гидроксиапатита для формирования биоактивных антикоррозионных покрытий на магнии

Представлены результаты исследований, направленных на оптимизацию способа получения гидроксиапатита и формирование биоактивных покрытий на его основе. Покрытия, полученные методами плазменного электролитического окисления и центрифугирования (spin-coating), позиционируются как биорезорбируемые и используются в качестве антикоррозионных, обеспечивая в первую очередь контролируемое растворение металлического (магниевого) имплантата в среде организма. В качестве подложки для формируемых защитных слоев в работе использовались различные типы материалов на основе магния: образцы из чистого магния с различной пористостью; композиты магний-гидроксиапатит; сплав магния МА8. Исследованы морфология, фазовый и элементный состав сформированных слоев и композитов на основе магния. Проведенный сравнительный анализ физико-химических свойств получаемых покрытий указывает на значительное улучшение защитных характеристик и замедление коррозионного разрушения материала подложки.

Ключевые слова: магний, гидроксиапатит, плазменное электролитическое окисление, spin-coating, поликапролактон, биорезорбируемые имплантаты, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Anticorrosive bioactive coatings with synthetic nanosized hydroxyapatite prepared on magnesium.
A.B. PODGORBUNSKY, I.M. IMSHINETSKIY, D.V. MASHTALYAR, A.S. GNEDENKOV, S.L. SINEBRUKHOV,
S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The results of the optimization of the method for obtaining calcium-phosphate compounds (hydroxyapatite) and the formation of bioactive coatings based on it are presented. The coatings obtained by the methods of plasma electrolytic oxidation and spin-coating are positioned as bioresorbable and are used as anticorrosive, providing first of all the controlled dissolution of a metal (magnesium) implant in the body's environment. Various types of magnesium-based materials were used as a substrate for the formed protective layers: pure magnesium with different porosities; magnesium-hydroxyapatite composites; magnesium alloy MA8. The morphology, phase and elemental composition of the formed layers and magnesium composites have been investigated. A comparative analysis of the physicochemical properties of the obtained coatings indicates a significant improvement in the protective characteristics and a slowdown in the corrosion destruction of a substrate material.

Keywords: magnesium, hydroxyapatite, plasma electrolytic oxidation, spin-coating, polycaprolactone, bioresorbable implants, electrochemical impedance spectroscopy.

*ПОДГОРБУНСКИЙ Анатолий Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией, доцент, ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: pab@ich.dvo.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00073 – синтез материалов и покрытий, исследования физико-химических свойств; грант № 21-73-10148 – определение скорости коррозионной деградации).

Введение

На сегодняшний день существует множество способов нанесения покрытий на традиционные металлические медицинские имплантаты, включающие в себя биотолерантные (нержавеющая сталь, кобальтохромовые сплавы) и биоинертные сплавы (титан, титан-алюминий, титан-ниобий и т.д.) [6, 7, 20]. Как правило, покрытия и методики их нанесения на указанные металлические изделия нацелены на повышение биосовместимости, улучшение условий заживления и уменьшение образования частиц износа медицинского изделия. Подобные остеогенные покрытия облегчают прикрепление белков и стимулируют дифференциацию клеток остеобластов, что приводит к ускорению секреции коллагеновых фибрилл и минерализации внеклеточного матрикса – т.е. к росту костной ткани [2, 3].

К наиболее распространенным промышленным способам формирования биопокрытий на металлах можно отнести термическое напыление кальций-фосфатных соединений, а именно плазменное напыление гидроксиапатита (ГА). Данный метод применяется с 1980-х годов с целью имитации минеральной фазы кортикальной кости человека (сохранения стехиометрической структуры ГА с соотношением Ca/P = 1,67) [14, 24]. Наносимые подобным способом биоактивные слои характеризуются недостаточной адгезией, сложно контролируемой пористостью и фазовым составом. Вакуумное ионное распыление по большей части устраняет указанные недостатки, однако, как и в предыдущем случае, не позволяет обрабатывать изделия сложной формы. Между тем для осуществления резорбции в организме и обеспечения циклического ремоделирования естественная кость должна иметь среднюю пористость <5 % и размер кристаллитов ГА около 20 нм [8]. При этом с возрастом кортикальный слой истончается, а его пористость увеличивается [2]. Таким образом, топография и пористость имплантатов любого типа имеют огромное значение для клеточного размещения и прикрепления к поверхности кости, особенно в свете интенсивно разрабатываемой в последние годы концепции регенерации, а не механического замещения костной ткани (остеопластика, инженерия костной ткани) [12].

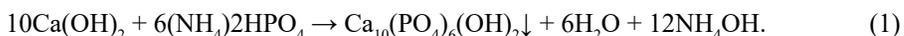
Долговечность традиционных металлических имплантационных материалов является вместе с тем главным их недостатком, вызывающим серьезные последствия. К примеру, при ангиопластике и последующем стентировании стенки сосуда поглощают стент за 1–3 недели после установки. Благодаря быстрому росту новых клеток сосуд становится более прочным и нет потребности в дальнейшем присутствии расширяющего имплантата в организме. Стентирование с использованием голометаллических изделий может приводить к гиперплазии интимы (реакции на механическое повреждение), что влечет за собой рестеноз (повторное сужение) сосудов, а также вызывать аневризмы, тромбоз [15, 21]. В случае ортопедических устройств значительная разница между прочностными характеристиками металлического имплантата и соприкасающейся с ним костной ткани приводит к снижению плотности кости (остеопении); в результате снятия нормальной нагрузки перипротезной части кости проявляется так называемый *stress shielding* эффект; при протезировании тазобедренного сустава возможно образование местного остеопороза, воспалительных процессов, остеомиелита, что приводит к повторному хирургическому вмешательству (в том числе при активном росте костей у пациентов подросткового возраста) [20, 25]. В связи с этим многие исследователи обратились к биорастворимым материалам с целью достижения максимального соответствия свойств ткани *de novo* свойствам исходной восстанавливаемой ткани [4, 19]. Предполагается, что организм способен самостоятельно восстановить повреждение, если поместить в место дефекта биодеградируемый матрикс, изготовленный из биосовместимого материала (в том числе с культивированными остеобразующими клетками, подходящей архитектурой и т.д.). К подобным материалам можно отнести широкий спектр полимеров (искусственного и натурального происхождения), керамики (кальций-фосфатные соединения), а также магний и его сплавы. Первая группа характеризуется недостаточными прочностными характеристиками и

значительной стоимостью получения [5, 10]. Керамические имплантаты часто слишком хрупки и отличаются медленной резорбцией [26]. Материалы же на основе магния и его сплавов в качестве биорезорбируемых металлических и композитных имплантационных материалов привлекают к себе повышенный интерес [12, 23]. Магний и его сплавы обладают подходящими механическими характеристиками (плотность и модуль упругости схожи с человеческой костью), а также отличной биосовместимостью. Основными недостатками, существенно ограничивающими практическое применение сплавов на основе магния, являются их высокая коррозионная активность и низкая износостойкость [9]. Модификация поверхности магния и его сплавов посредством нанесения различных покрытий эффективно замедляет процесс деградации подобного рода биоматериалов [22].

В настоящей работе показана возможность использования двух методов для формирования защитного биodeградируемого слоя на поверхности магния и его сплавов. Метод плазменного электролитического окисления (ПЭО) обеспечивает значительную адгезию покрытия к подложке и позволяет наносить слои на изделия сложной геометрии, а также формировать покрытия с развитой поверхностью и контролируемым элементным составом. Метод центрифугирования (spin-coating) дает возможность импрегнировать функциональный материал в пористую часть образца, а также формировать дополнительный защитный слой на уже полученном пористом ПЭО-слое, в том числе запечатывая поры (обеспечивая контролируемое растворение и высвобождение лекарственных средств). Показаны преимущества при сочетании вышеуказанных методов для формирования композиционного покрытия на основе ПЭО-слоя или полимерного слоя, состоящего из биоразлагаемого полиэфира (поликапролактона).

Материалы и методы эксперимента

Гидроксиапатит, как основная биоактивная составляющая формируемого покрытия, обладает остеокондуктивными и остеоинтегративными свойствами; иногда – остеоиндуктивными. В данной работе синтез наночастиц гидроксиапатита проводили двумя способами. В первом случае в суспензию гидроксида кальция добавляли раствор ортофосфорной кислоты и процесс созревания наночастиц происходил в течение 7 дней. Синтезируемые подобным способом наночастицы имеют округлый размер [18]. Второй способ заключался в приготовлении смеси гидрофосфата аммония и гидроксида кальция и последующем старении суспензии посредством микроволнового излучения. К суспензии гидроксида кальция постепенно добавляли водный раствор гидрофосфата аммония до соотношения 1 : 1. Взаимодействие происходит по схеме:



Значение pH раствора не опускалось ниже 10. Старение суспензии проводили с использованием СВЧ-излучения (800 Вт) в течение 11 мин и затем 6 мин с паузой в 1 мин. При этом общая продолжительность синтеза не превышает 1–1,5 ч, позволяя получить на выходе за одну загрузку до 10 г порошка. Данный способ отличается более высокой повторяемостью и производительностью. В последующем процессе отжига морфология кристаллов изменяется от изометрической до игольчатой и стержневидной. Для снижения агломерации после промывки, осаждения и сушки порошок подвергался просеву через сито (диаметр ячейки 75 мкм) с последующим диспергированием с использованием ультразвукового гомогенизатора в среде этанола. Далее этанол выпаривался при 70 °С до полного удаления. Детальное описание способов получения гидроксиапатита приведено в работах [13, 16–18].

В качестве объектов исследования был использован магниевый сплав МА8 (масс.%): 1,5–2,5 Mn, 0,15–0,35 Се, остальное Mg. Образцы из сплава в виде пластин размером 20 × 15 × 2 мм были механически обработаны шлифовальной бумагой различной

зернистости (600→800→1000) для очистки и удаления оксидного слоя и получения однородной поверхности. Затем полученные пластины подвергались очистке в ультразвуковой ванне последовательно в деионизированной воде и этиловом спирте (по 2 мин) с последующей сушкой на воздухе.

Композитные материалы на основе магния и гидроксиапатита получали методом искрового плазменного спекания (ИПС). Для этого использовалась смесь порошка магния (чистота $\geq 99,9\%$, размер ≤ 40 мкм, Merck) и гидроксиапатита (50–80 нм), полученного предварительно с помощью вышеуказанной методики микроволнового синтеза. Смесь порошков Mg-ГА в весовых соотношениях 97 : 3 и 93 : 7 подвергалась диспергированию в этаноле с последующим его выпариванием в вакуумной печи. ИПС образцов проводили на установке SPS-515S (Dr. Sinter-LABTM, Япония) при температуре 550 °С под постоянным давлением прессования 25 МПа со скоростью нагрева 100 °С/мин. Спекание проводили в графитовой пресс-форме в вакууме (10^{-5} атм.); образцы выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали 45 мин до комнатной температуры.

В качестве подложки использовались также пористые магниевые образцы, полученные методом порошковой металлургии. Для их синтеза спекались порошки магния и карбамида (мочевина) – последний выступал в роли порообразователя. Смесь порошков прессовалась при давлении 200 МПа в таблетки, которые затем подвергались двустадийному отжигу. В ходе нагрева в вакууме при 250 °С в течение 4 ч происходит плавление и разложение мочевины с последующим выгоранием; при повышении температуры отжига до 400 °С в течение 2 ч полученные пористые магниевые матрицы консолидируются и приобретают прочность. Сформированный в ходе отжига пористый материал характеризуется наличием различного типа пор: открытые взаимопроникающие макропоры (200–400 мкм) и небольшие изолированные поры (10–50 мкм), распределенные внутри стенок макропор.

Формирование покрытий на магниевых подложках (за исключением пористого магния) осуществляли на установке плазменного электролитического оксидирования с использованием биполярного режима в силикатно-фторидном электролите ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 15 г/л; NaF – 5 г/л; ГА – 0–30 г/л) согласно методике, описанной в работах [1, 11, 18]. В качестве стабилизатора электролита при добавлении наночастиц гидроксиапатита использовали анионное поверхностно-активное вещество (додecilсульфат натрия) в концентрации 0,5 г/л. Для формирования исходного ПЭО-покрытия (без наночастиц гидроксиапатита) додецилсульфат натрия не применялся. Частота поляризующих импульсов при ПЭО составляла 300 Гц, коэффициент заполнения 50 %.

Обработка образцов сплава МА8 происходила в двух режимах. В режиме № 1 на первой стадии анодная составляющая фиксировалась гальваностатически при плотности тока 0,35 А/см², катодная фаза задавалась потенциостатически на уровне –30 В. Длительность первой стадии ПЭО составляла 200 с, анодное напряжение при этом достигало 300–350 В. Во время второй стадии в течение 600 с анодная составляющая изменялась потенциодинамически от текущего значения напряжения до 200 В ($dU/dt = 0,17$ В/с), а катодная – от –30 до –10 В ($dU/dt = 0,03$ В/с). В режиме № 2 анодная составляющая фиксировалась гальваностатически на всем протяжении процесса при плотности тока 0,35 А/см², катодная фаза на первой стадии задавалась потенциостатически на уровне –30 В. Длительность первой стадии ПЭО составляла 200 с. На второй стадии в течение 600 с катодная составляющая изменялась от –30 до –10 В ($dU/dt = 0,03$ В/с).

Для формирования покрытий методом ПЭО на композитных образцах Mg-ГА использовался режим № 1. Полимерный слой наносили на пористый магний (30 %). Формирование покрытий методом центрифугирования осуществлялось посредством двустадийного нанесения поликапролактона, растворенного в хлороформе. Раствор поликапролактона в хлороформе в концентрации 8 масс.% получали добавлением рассчитанного количества гранул поликапролактона (ПКЛ) к растворителю. Расчет количества полимера в растворителе проводили по формуле

$$\omega = \frac{m}{m + \rho V} \times 100 \%, \quad (2)$$

где ω – массовая доля растворенного вещества (%), m – масса растворенного вещества (г), ρ – плотность растворителя (г/мл), V – объем растворителя. 1 мл раствора приготавливаемого полимера покапельно наносили на поверхность образца, вращающегося со скоростью 400 об/мин, в течение 50 с. Затем раствор повторно наносили на образец, вращающийся со скоростью 4000 об/мин, в течение 60 с. Образец с нанесенным покрытием помещался в печь при температуре 60 °С на 30 мин для удаления остатков растворителя. Исследуемые образцы обозначены в работе следующим образом:

МА8 – сплав МА8 без покрытия;

ПЭО.0_1 и ПЭО.0_2; ПЭО.10_1 и ПЭО.10_2; ПЭО.30_1 и ПЭО.30_2 – сплав МА8 с покрытием, сформированным в электролите с разной концентрацией ГА (0, 10 и 30 масс.%) методом ПЭО, режим № 1 и № 2 соответственно;

Mg.p.30 – пористый магний, 30 %, без покрытия и Mg.p.30_ПКЛ – с полимерным покрытием, spin-coating;

Mg-ГА.3, Mg-ГА.7, Mg-ГА.3_ПЭО, Mg-ГА.7_ПЭО – композиты Mg-ГА, спеченные методом ИПС, с концентрацией ГА 3 и 7 масс.%, без ПЭО-покрытия и обработанные ПЭО, режим № 1.

Фазовый состав исходных реагентов и полученных покрытий был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия), CuK_α -излучение. Электронные микрофотографии поверхности образцов и элементный анализ выполнены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронных микроскопах EVO 40 и Merlin (CarlZeiss, Германия) с использованием Silicon Drift Detector X-Max N 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, USA) и ПО AZtec 3.0 SP2.

Электрохимические свойства образцов изучены методами потенциодинамической поляризации (ППП) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с использованием системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Исследования проводили в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 0,9%-м растворе NaCl. Противозлектродом служила покрытая платиной ниобиевая сетка. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод. Для проведения электрохимических исследований вся поверхность, исключая площадь 1 см², покрывалась лаком. Для установления стационарных условий перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в электролите в течение 10 мин. При анализе поляризационных кривых для расчета значений потенциала и плотности тока коррозии использовано уравнение Левенберга–Марквардта $I = I_c (10^{(E-E_c)/\beta_a} + 10^{-(E-E_c)/\beta_c})$, которое позволяет рассчитать значения потенциала коррозии E_c , плотности тока коррозии I_c , катодной β_c и анодной β_a тафелевских констант. Поляризационное сопротивление R_p было определено в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в области потенциалов $\Delta E = E_c \pm 20$ мВ со скоростью развертки 0,167 мВ/с, при наблюдении линейной зависимости $I = f(E)$. Расчет значений R_p выполнен по формуле $R_p = \Delta E / \Delta I$. При импедансных измерениях использовался синусоидальный сигнал амплитудой 10 мВ. Спектр записывался в диапазоне частот от 1 МГц до 0,1 Гц при логарифмической развертке 10 точек на декаду. Измерения и обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программного обеспечения CorrView/ZView. Воспроизводимость и достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивались тестированием минимум трех образцов каждого типа.

Скорость коррозионной деградации композитных образцов Mg-ГА и пластин МА8 (исходных и с нанесенным ПЭО-покрытием) была определена методом волюмометрии (на основании выделившегося в результате коррозии магния водорода) с использованием эвдиометров (Neubert-Glas, Германия). Образцы были выдержаны в 0,9%-м растворе NaCl в течение 7 дней (для магниевых композитов, исходных образцов пористого Mg-ГА и с

полимерным слоем) и 14 дней (для образцов исходного сплава МА8 и с нанесенными покрытиями). В ходе эксперимента раствор перемешивали со скоростью (400 ± 100) об/мин. Испытания проводили при комнатной температуре, трижды для достоверности полученных результатов. Погрешность измерения не превышала 10 %.

Результаты и обсуждение

Покрyтия на сплаве МА8

Для получения покрытий методом ПЭО применялся как отожженный, так и неотожженный порошок гидроксиапатита. Существенных различий между ними на данном этапе исследований не выявлено, как и в случае использования порошков ГА, полученных различными методами. Согласно данным рентгенофазового анализа, в составе покрытий, сформированных методом плазменного электролитического окисления на сплаве МА8 при концентрациях ГА 0–10 г/л, характерно наличие магния (от подложки, вследствие низкой отражающей способности покрытия) и оксида магния. В случае обработки пластин из магниевого сплава в электролите с наибольшей концентрацией ГА (обр. ПЭО.30_1 и ПЭО.30_2) на поверхности помимо оксида магния также зафиксирован гидроксиапатит с гексагональной решеткой (P63/m $a = 9,42400$, $b = 9,42400$, $c = 87\,900$) (рис. 1, а). Для образцов с концентрацией ГА 10 г/л характерно наличие пиков ортофосфата ($Mg_3(PO_4)_2$) и пирофосфата ($Mg_2P_2O_7$) магния.

Судя по фотографиям поперечных шлифов, полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии, в обоих режимах формируемые слои демонстрируют классическую для ПЭО-покрытий морфологическую структуру (рис. 2, а, б): плотный внутренний подслой, как правило состоящий из фторида магния (отмечен пунктирной линией), и внешний пористый слой. Анализ данных показывает, что толщина покрытий,

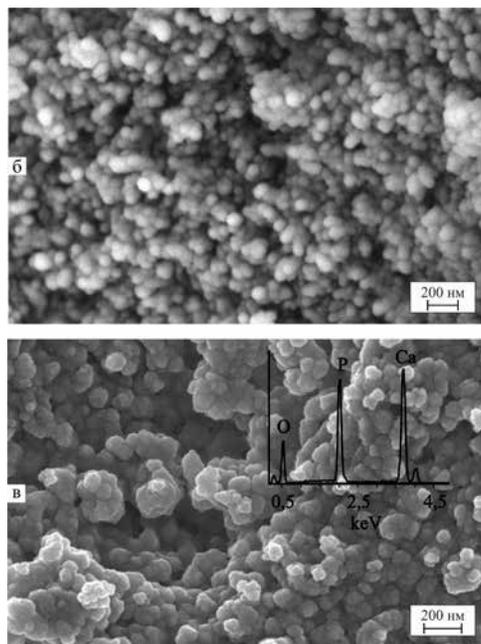
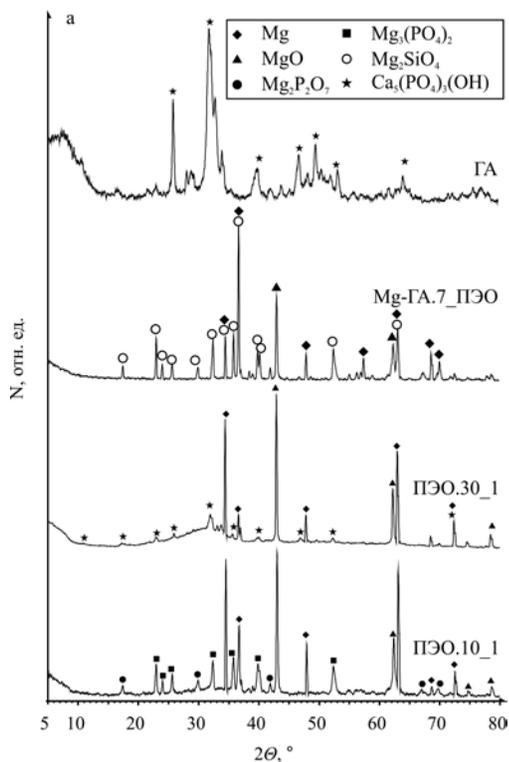


Рис. 1. Рентгенограммы порошка гидроксиапатита и образцов с ПЭО-покрытием (а, слева); микрофотографии порошка гидроксиапатита до отжига (б) и после отжига (в) (справа)

сформированных на сплаве МА8 при различных условиях, может значительно варьировать. В режиме № 1 с ростом концентрации оксидный слой растет незначительно: от 20 мкм для образца ПЭО.10_1 до 25 мкм для ПЭО.30_1. Режим № 2 позволяет формировать на поверхности металла покрытие толщиной до 57 мкм, при средней толщине более 44 мкм – что в два раза превышает толщину ПЭО-слоя на образцах, полученных в режиме № 1 (рис. 2, а). Анализ СЭМ-изображений поперечных шлифов позволяет сделать вывод о значительных различиях в соотношении объемов пористых и беспористых зон в зависимости от используемого режима формирования покрытия.

Данные ЭДС указывают на повышенное содержание элементов кальция и фосфора вблизи внешней части покрытия (рис. 2, б). По всей видимости, при использовании режима № 2 менее пористый приповерхностный слой, формируемый на последней стадии процесса оксидирования, состоит преимущественно из гидроксиапатита (образец ПЭО.30_2, рис. 2, а). Это подтверждает тот факт, что при концентрации ГА 30 г/л в электролите на рентгенограмме удастся идентифицировать гидроксиапатит, в то время как пики, соответствующие фосфатам магния, отсутствуют. Предположительно, подобный приповерхностный слой может формироваться в ходе электрофоретического осаждения частиц гидроксиапатита одновременно с процессом образования основного ПЭО-слоя.

Анализ микрофотографий поверхности образцов указывает на наличие ГА в глубине пор и на поверхности оксидного слоя (рис. 3, а, б). Часть образовавшихся расплавленных соединений, в основном MgO , MgF_2 , при проведении процесса ПЭО застывают в порах покрытия и закрывают незначительную часть его объема. При этом вследствие градиента температуры происходит более быстрое образование твердой фазы в части объема поры,

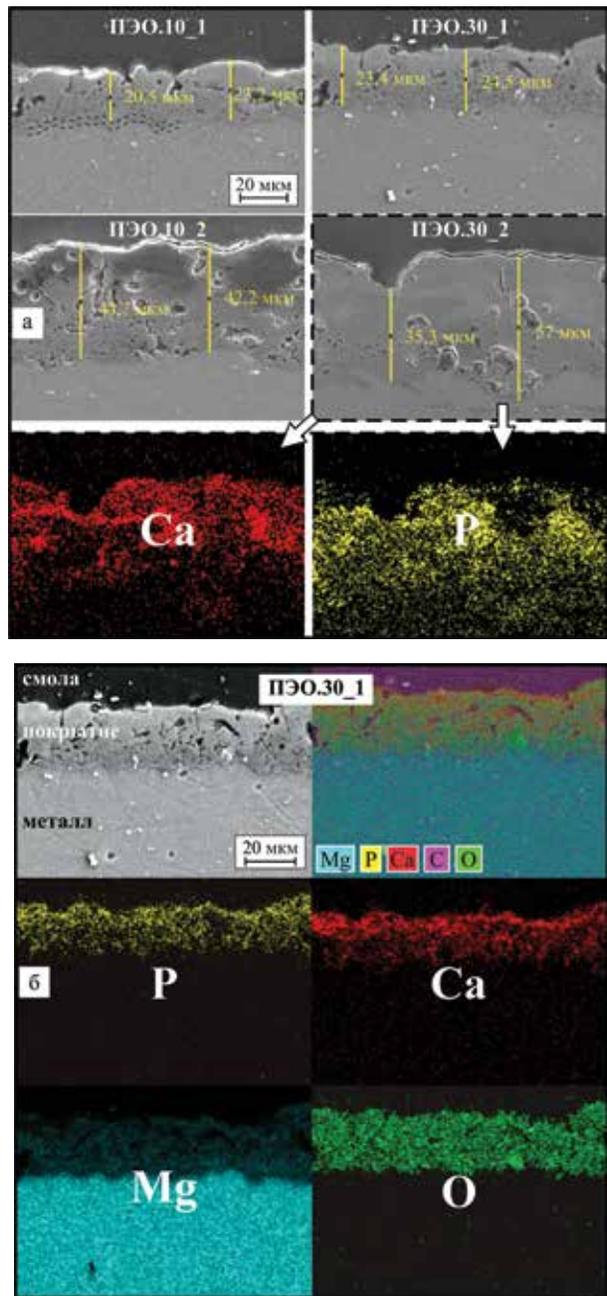


Рис. 2. Микрофотографии поперечных шлифов образцов с нанесенными покрытиями, сформированными в различных условиях (а); ниже приведено распределение элементов Са и Р в толщине покрытия для образца ПЭО.30_2; б – карта распределения элементов Mg, P, Ca, C, O для поперечного шлифа образца ПЭО.30_1

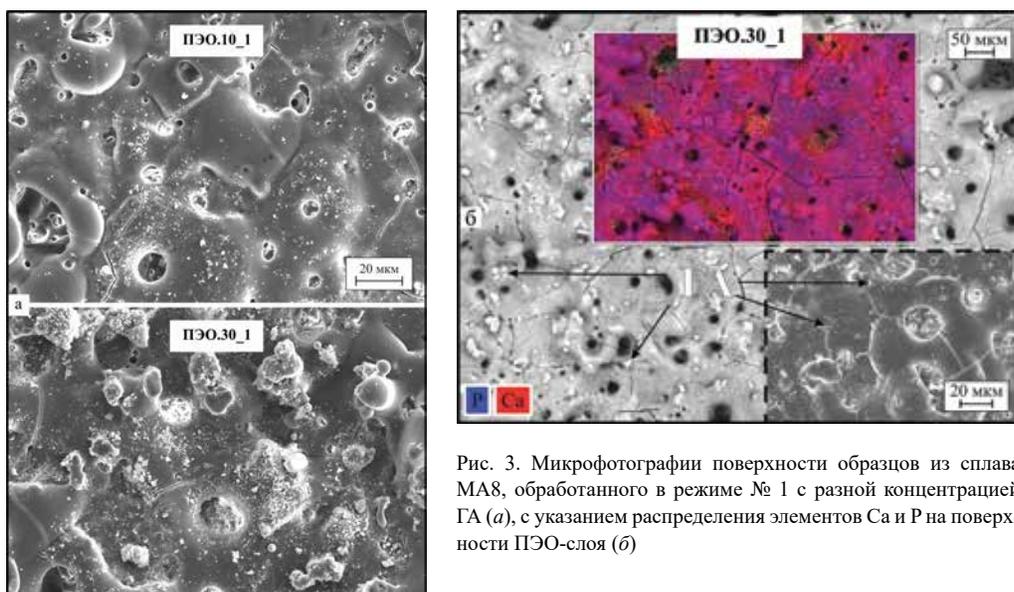


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образцов из сплава МА8, обработанного в режиме № 1 с разной концентрацией ГА (а), с указанием распределения элементов Са и Р на поверхности ПЭО-слоя (б)

находящейся вблизи или контактирующей с водным раствором. Таким образом, частицы гидроксиапатита, распределенные в электролите, мгновенно осаждаются на застывшем расплаве оксида и в его объеме. С ростом концентрации биоактивного компонента в электролите его количество на поверхности кратно возрастает (рис. 3, а); гидроксиапатит распределен в виде агломератов и наночастиц (рис. 3, б). Поры, образованные выходом расплавленного оксида в процессе роста покрытия, частично запечатываются при увеличении концентрации гидроксиапатита в электролите до 30 г/л.

Испытания образцов в растворе 0,9 % NaCl позволяют сделать вывод об увеличении защитных свойств сплава по сравнению с необработанным материалом. Анализ данных потенциодинамической поляризации (см. таблицу) указывает на положительное влияние покрытия, формируемого в процессе обработки в обоих режимах. Поляризационное сопротивление увеличивается более чем в 3 раза по сравнению с исходным ПЭО-покрытием и на 2 порядка по сравнению со сплавом без покрытия. Нанесение ПЭО/ГА покрытия позволяет уменьшить ток коррозии на 2 порядка по сравнению с необработанной подложкой, модуль импеданса при этом возрастает до $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ (см. таблицу). С увеличением концентрации наночастиц при обработке сплава в режиме № 2 защитные характеристики также повышаются, покрытие лучше противостоит коррозии и растворению подложки. Поляризационное сопротивление увеличивается на 3 порядка по сравнению со сплавом без покрытия. Сравнительный анализ магниевого сплава без покрытия и с

Электрохимические параметры магниевых образцов исходных и с нанесенными покрытиями, сформированными в различных условиях

Образец	$E_c, \text{ В}$	$I_c, \text{ А/см}^2$	$R_p, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$ Z _{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
МА8	-1,56	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$
ПЭО.0_1	-1,51	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$6,91 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^4$
ПЭО.0_2	-1,45	$6,70 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$
ПЭО.10_1	-1,52	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$2,47 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$
ПЭО.10_2	-1,59	$1,94 \cdot 10^{-7}$	$1,31 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$
ПЭО.30_1	-1,43	$3,11 \cdot 10^{-8}$	$5,21 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$
ПЭО.30_2	-1,61	$9,30 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^5$
Mg.p.30	-1,57	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^3$	$0,9 \cdot 10^3$
Mg.p.30_ПКЛ	-1,68	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$9,30 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$
Mg-ГА.3	-1,55	$5,09 \cdot 10^{-5}$	$3,78 \cdot 10^2$	$0,4 \cdot 10^3$
Mg-ГА.3_ПЭО	-1,56	$7,88 \cdot 10^{-8}$	$3,28 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^5$
Mg-ГА.7	-1,55	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$9,10 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$
Mg-ГА.7_ПЭО	-1,50	$1,05 \cdot 10^{-8}$	$2,01 \cdot 10^6$	$6,8 \cdot 10^5$

покрытием ПЭО/ГА (30 г/л) показал, что ток коррозии у последних снижается более чем на 2 порядка, модуль импеданса при этом возрастает до $0,5 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$.

Скорость деградации сплава с покрытием, сформированным в потенциодинамическом режиме, несколько ниже по сравнению с покрытиями, полученными в условиях гальваностатического режима, что согласуется с данными потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Для образцов ПЭО.30_1 и ПЭО.10_1 объем выделившегося водорода после 2 недель выдержки составил $0,16$ и $0,11 \text{ мл/см}^2$ соответственно. Это отвечает скорости коррозии $0,024$ и $0,016 \text{ мм/год}$. Для образцов ПЭО.30_2 и ПЭО.10_2 после 2 недель выдержки объем выделившегося водорода $0,9$ и $1,13 \text{ мл/см}^2$ соответственно. Такие значения соответствуют скорости коррозии $0,13$ и $0,17 \text{ мм/год}$, в то время как исходный сплав за это же время корродирует со скоростью $0,42 \text{ мм/год}$.

Покрyтия на пористом магнии

Использование в медицине поликапролактона в качестве покрытия, которое, с одной стороны, препятствует быстрой коррозии магния в физиологических средах, а с другой, само способно к медленному растворению в физиологических средах, весьма перспективно. Указанный полиэфир широко применяется для создания шовных материалов в хирургии как материал для получения волоконных тканеинженерных конструкций и в качестве саморассасывающихся имплантатов пролонгированного действия.

На рис. 4, а–в приведено СЭМ-изображение поперечного сечения синтезированного образца пористого магния (Mg.p.30_ПКЛ) при различном увеличении. В объеме образца имеются открытые макропоры размером от 100 до 400 мкм и изолированные поры меньшего диаметра.

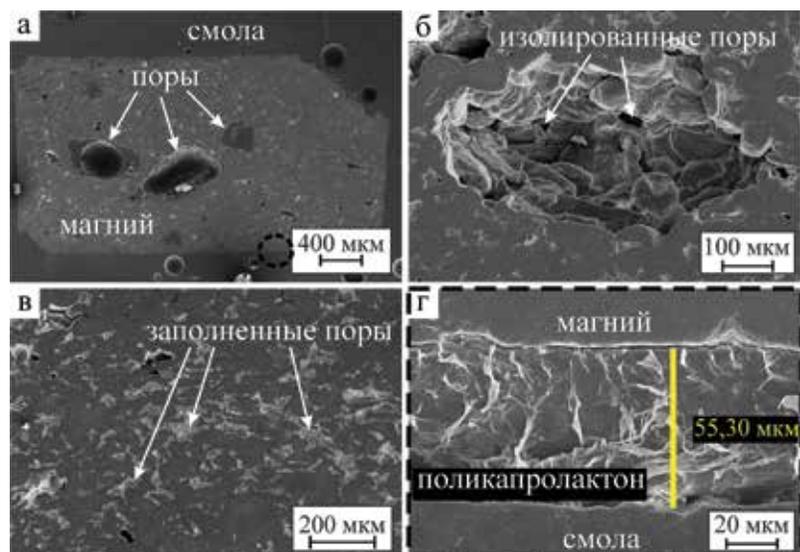


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного сечения образца Mg.p.30_ПКЛ при различном увеличении (а–в) и границы раздела магний–полимер (г). Внизу приведены поляризационные кривые для образцов с полимерным покрытием и без покрытия

Полимерный слой равномерно покрывает как поверхность образца, так и внутреннее пространство поверхности пор. На границе раздела магний–поликапролактон слой биоразлагаемого полиэфира образует плотное непористое однородное покрытие толщиной более 50 мкм (рис. 4, з). Исследование электрохимических свойств образца с нанесенным слоем поликапролактона демонстрирует значительное улучшение антикоррозионных свойств материала: уменьшение плотности тока коррозии более чем в 6 раз ($1,59 \cdot 10^{-5} \rightarrow 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) (рис. 4) и увеличение модуля импеданса на низкой частоте $|Z|_{0,1 \text{ Гц}}$ с $0,9 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ до $6,2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для образца с полимерным покрытием по сравнению с необработанным пористым магнием. Об этом же свидетельствуют и расчетные значения поляризационного сопротивления (см. таблицу). Скорость коррозии образцов с полимерным слоем при выдержке в 0,9%-м растворе NaCl в течение суток ниже в 5 раз ($2,0 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{сут}$) по сравнению с образцами без ПКЛ слоя ($9,8 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{сут}$). При дальнейшей выдержке до 7 сут различие в скорости растворения образцов снижается: пористый материал с ПКЛ-покрытием растворяется в 1,5 раза медленнее исходного образца ($9,5$ и 14 мл/см^2 соответственно). Таким образом, в первые сутки скорость коррозии образцов Mg.p.30_ПКЛ и Mg.p.30 достаточно высока ($4,18$ и $20,46 \text{ мм/год}$ соответственно) и неуклонно растет в течение 4 сут. После чего активное растворение прекращается, дефекты пассивируются, а скорость коррозии выходит на плато: $2,83 \text{ мм/год}$ для Mg.p.30_ПКЛ и $4,18 \text{ мм/год}$ для образца Mg.p.30 после недельной выдержки.

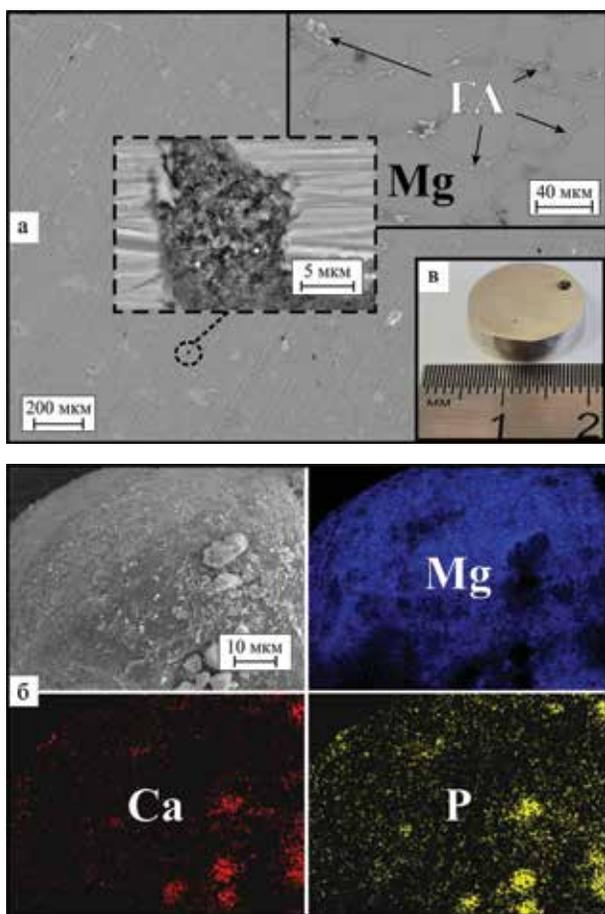


Рис. 5. Микрофотографии поверхности готового композита Mg-GA.7, спеченного методом искрового плазменного спекания (а), и исходной смеси порошка магния с гидроксиапатитом (б); на вставке изображена фотография образца (в)

Покрyтия на композитах Mg-ГА

Композитные материалы на основе магния и гидроксиапатита, полученные методом искрового плазменного спекания, характеризуются равномерным распределением керамической составляющей в объеме материала (рис. 5, а). Об этом также свидетельствует распределение гидроксиапатита на поверхности частиц магния на стадии подготовки смеси (рис. 5, б).

Подобная структура позволяет максимально сохранить высокую эластичность магния в сравнении с керамикой, в то же время улучшив его прочностные характеристики и наделив биоактивными свойствами. Сформированные беспористые композитные материалы однородные и прочные, имеют металлический блеск после полировки, не отличаясь от спеченного магния (рис. 5, в). Благодаря равномерному распределению неметаллических включений возможна обработка материала методом плазменного электролитического оксидирования.

Покрытие, сформированное методом ПЭО (режим № 1) на данной подложке, характеризуется как пористое со средней толщиной 50 мкм (рис. 6, а). Пористость ПЭО-слоя, рассчитанная по СЭМ-фотографиям поперечного шлифа с использованием программы ImageJ, достигает 5–6 %, что несколько выше по сравнению с покрытиями, полученными на сплаве магния МА8 (4 %). При этом ПЭО-слой, формируемый на Mg-ГА компози-тах, характеризуется хорошими защитными характеристиками (см. таблицу). Одной из возможных причин повышенных антикоррозионных свойств покрытий в данном случае может служить ярко выраженный беспористый подслои фторида магния, формируемый в процессе плазменного электролитического оксидирования на начальном этапе вблизи

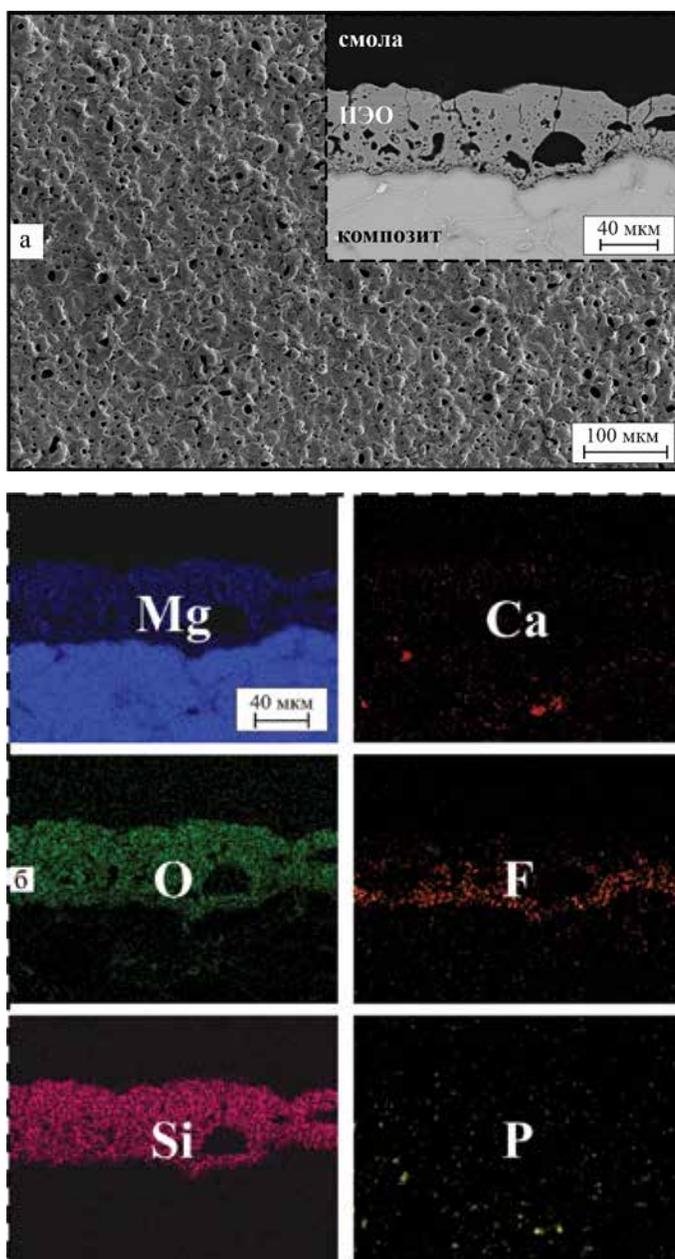


Рис. 6. Микрофотография образца Mg-ГА.7_ПЭО: поверхность и поперечный шлиф (а, вставка); распределение элементов по толщине покрытия (б)

поверхности металла (рис. 6, б – распределение фтора). Кроме того, в толщине покрытия равномерно распределен кремний, что предполагает наличие ортосиликата магния (Mg_2SiO_4) в количестве, достаточном для обнаружения методом РФА (рис. 1, а, рис. 6, б).

За неделю выдержки в 0,9%-м растворе NaCl скорость растворения композитов на основе магния и гидроксиапатита достигла 4,2 мм/год (выделилось 14 мл/см² водорода) для образцов без покрытия. При нанесении ПЭО-слоя скорость коррозии снижается более чем в 6 раз – 0,65 мм/год (2,2 мл/см² водорода), выходя на плато после 4 сут выдержки в физрастворе.

Заключение

Разработаны способы формирования защитных покрытий на различных типах магниевой подложки: сплав магния МА8, пористая магниевая матрица и беспористый композит на основе магния. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что во всех случаях антикоррозионные характеристики образцов, обработанных методом ПЭО либо методом центрифугирования, существенно выше, чем у незащищенного материала.

Формирование на сплаве магния ПЭО-слоев в различных режимах позволяет получить защитные слои, содержащие значительную концентрацию частиц гидроксиапатита. Толщина получаемых покрытий в ряде случаев превышает 60 мкм, а защитные свойства улучшаются по сравнению с ПЭО-слоем без наночастиц ГА. Нанесение ПЭО-слоев, содержащих гидроксиапатит, позволяет снизить ток коррозии исходного материала на два порядка. Нанесение покрытия из поликапролактона на магниевые пористые каркасы приводит к снижению тока коррозии более чем в 6 раз, что свидетельствует о значительном улучшении антикоррозионных свойств материала. Показано, что синтезированная методом искрового плазменного спекания структура композита магний/гидроксиапатит аналогична литейному сплаву и исключает крупные грубые неметаллические включения. Это позволило сформировать однородный ПЭО-слой на поверхности композита, значительно улучшающий коррозионные характеристики материала. В ходе долговременной выдержки образцов в физрастворе установлено, что нанесение исследуемых покрытий способно снизить скорость коррозионной деградации образцов от 1,5 до 6 раз по сравнению с незащищенным материалом.

В результате проведенных исследований получены материалы, существенно расширяющие арсенал биodeградируемых материалов для замещения костной ткани и обладающие значительной перспективой для применения в медицине. Биodeградируемый матрикс со значительным содержанием биоактивной составляющей на поверхности, пористые магниевые каркасы и композиты на основе магния и гидроксиапатита максимально близки к свойствам костной ткани с точки зрения морфологической структуры (пористости, способствующей пролиферации) и наполненности кальций-фосфатным соединением.

Авторы выражают благодарность О.О. Шичалину (Институт химии ДВО РАН) за синтез композитных образцов Mg-ГА методом искрового плазменного спекания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маштальер Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 35–46.
2. Смирнов А.В., Румянцев А.Ш. Строение и функции костной ткани в норме и при патологии. Сообщение I // Нефрология. 2014. Т. 18, № 6. С. 9–25.
3. Хлусов И.А., Карлов А.В., Суходоло И.В. Генез костной ткани на поверхности имплантатов для остеосинтеза // Гений ортопедии. 2003. № 3. С. 16–26.

4. Шаркеев Ю.П., Псахье С.Г., Легостаева Е.В. и др. Биокomпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых бионертных металлов, их биосовместимость и биодеградация. Томск: Томский гос. ун-т, 2014. 579 с.
5. Armentano I., Dottori M., Fortunati E., Mattioli S., Kenny J.M. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. Vol. 95 (11). P. 2126–2146.
6. Benson J.S., Boretos J.W. Biomaterials and the future of medical devices // *Medical Device and Diagnostic Industry*. 1995. Vol. 17 (4). P. 32–37.
7. Boretos J.W. Advances in Bioceramics // *Advanced Ceramic Materials*. 1987. Vol. 2 (1). P. 15–22.
8. Clarke B. Normal bone anatomy and physiology // *Clinical J. Amer. Soc. Nephrology : CJASN*. 2008. 3 (Suppl 3). P. 131–139.
9. Czerwinski F. (ed.) *Magnesium Alloys – Corrosion and Surface Treatments*. 2011. DOI: 10.5772/1427
10. Dang J.M., Leong K.W. Natural polymers for gene delivery and tissue engineering // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2006. Vol. 58 (4). P. 487–499.
11. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorin V.S., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Nikitin A.I., Subbotin E.P., Gnedenkov A.S. Magnesium fabricated using additive technology: Specificity of corrosion and protection // *J. Alloy Comp.* 2019. Vol. 808. P. 151629.
12. Khlusov I.A., Mitrichenko D.V., Prosolov A.B., Nikolaeva O.O., Slepchenko G.B., Sharkeev Y.P. Short review of the biomedical properties and application of magnesium alloys for bone tissue bioengineering // *Bull. Siberian Med.* 2019. Vol. 18 (2). P. 274–286.
13. Meejoo S., Maneeprakorn W., Winotai P. Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating // *Thermochimica Acta*. 2006. Vol. 447 (1). P. 115–120.
14. Navarro M., Michiardi A., Castaño O., Planell J.A. Biomaterials in orthopaedics // *J. Royal Soc. Interface*. 2008. Vol. 5 (27). P. 1137–1158.
15. Onuma Y., Serruys P.W. Bioresorbable scaffold: The advent of a new era in percutaneous coronary and peripheral revascularization? // *Circulation*. 2011. Vol. 123 (7). P. 779–797.
16. Osaka A., Miura Y., Takeuchi K., Asada M., Takahashi K. Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid // *J. Materi. Sci.: Materials in Medicine*. 1991. Vol. 1(2). P. 51–55.
17. Podgorbunsky A.B., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation on magnesium alloy MA8 bioactive coatings containing nanosized hydroxyapatite // *J. Physics: Conf. Ser.* 2018. 1092, 012117.
18. Podgorbunsky A.B., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. PEO coated porous mg/hap implant materials impregnated with bioactive components // *Solid State Phenomena*. 2020. Vol. 312, SSP. P. 366–371.
19. Raghavendra G.M., Varaprasad K., Jayaramudu T. Biomaterials: Design, development and biomedical applications // *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*. Elsevier, 2015. P. 21–44.
20. Ridzwan M.I.Z., Shuib S., Hassan A.Y., Shokri A.A., Mohammad Ibrahim M.N. Problem of stress shielding and improvement to the hip implant designs: A review // *J. Medical Sci.* 2007. Vol. 7 (3). P. 460–467. DOI: 10.3923/jms.2007.460.467.
21. Serruys P.W., Onuma Y., Garg S., Vranckx P., De Bruyne B., Morice M.C., Colombo A., Macaya C., Richardt G., Fajadet J., Hamm C., Schuijjer M., Rademaker T., Wittebols K., Stoll H.P. 5-Year clinical outcomes of the ARTS II (Arterial Revascularization Therapies Study II) of the sirolimus-eluting stent in the treatment of patients with multivessel de novo coronary artery lesions // *J. Amer. College Cardiology*. 2010. Vol. 55 (11). P. 1093–1101.
22. Sezer N., Evis Z., Koç M. Additive manufacturing of biodegradable magnesium implants and scaffolds: Review of the recent advances and research trends // *J. Magnes. Alloy*. 2021. Vol. 9 (2). P. 392–415.
23. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // *J. Magnes. Alloy*. 2018. Vol. 1(6). P. 23–43.
24. Stuart B.W., Murray J.W., Grant D.M. Two step porosification of biomimetic thin-film hydroxyapatite/alpha-tri calcium phosphate coatings by pulsed electron beam irradiation // *Scientific Rep.* 2018. Vol. 8 (1). P. 14530.
25. Taki N., Tatro J.M., Nalepka J.L., Togawa D., Goldberg V.M., Rinnac C.M., Greenfield E.M. Polyethylene and titanium particles induce osteolysis by similar, lymphocyte-independent, mechanisms // *J. Orthopaedic Res.* 2005. Vol. 23 (2). P. 376–383.
26. Zhou J., Lin H., Fang T., Li X., Dai W., Uemura T., Dong J. The repair of large segmental bone defects in the rabbit with vascularized tissue engineered bone // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31 (6). P. 1171–1179.