

06.5;13.1

Микродуговое оксидирование как способ снижения биodeградации сплава Mg–Ca–Zn

© А.А. Шишелова, Е.С. Марченко, П.И. Бутягин, А. Ахмадиева

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
E-mail: arina.sh9906@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 мая 2023 г.

В окончательной редакции 24 мая 2023 г.

Принято к публикации 8 июня 2023 г.

Исследуется влияние времени выдержки в электролите при микродуговом оксидировании сплава Mg–Ca–Zn на структурно-фазовый состав и биodeградацию. Результаты испытаний показали, что времени выдержки 5 min недостаточно для формирования однородного покрытия. Покрытие является аморфным и состоит из элементов O, P, Mg с включениями на основе F. Установлено, что сформированные покрытия успешно снижают биodeградацию сплава Mg–Ca–Zn, о чем свидетельствует существенное снижение потери массы в условиях *in vitro*.

Ключевые слова: магниевые сплавы, покрытие, микродуговое оксидирование, структура, рентгеноструктурный анализ, биodeградация.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.16.55963.19638

Магний является привлекательным материалом для медицины из-за способности к биоразложению и стимуляции образования костной ткани [1]. Однако низкая коррозионная стойкость и высокая скорость деградации чистого магния приводят к быстрой потере механической целостности изделия до того, как успеет сформироваться новая костная ткань [2,3]. Легирование магниевых сплавов кальцием и цинком позволяет добиться повышения прочности, жесткости и коррозионной стойкости магниевых сплавов [3,4]. По результатам исследований сплава Mg–Ca–Zn было выявлено, что легирование магниевым сплавом не приводит к значительному снижению скорости биodeградации [5,6]. Поэтому необходимость комбинирования методов снижения биodeградации и улучшения механических характеристик магниевых сплавов остается актуальной задачей. Метод микродугового оксидирования (МДО) является перспективным методом получения покрытий для биорезорбируемых материалов на основе магния. Процесс нанесения покрытия осуществляется в ванне с растворами солей, что не будет приводить к локальному перегреву магниевым сплавом и позволит получить стабильное покрытие. Помимо этого МДО-покрытие снижает скорость коррозии сплава Mg, обеспечивает лучшую основу для адгезии клеток и демонстрирует хорошую биосовместимость [7,8].

Целью настоящей работы является исследование влияния времени выдержки в электролите при микродуговом оксидировании сплава Mg–Ca–Zn на структурно-фазовый состав и биodeградацию.

Для исследования в качестве подложки выбран тройной сплав Mg–Ca–Zn со следующим процентным соотношением масс: Mg — 98%, Ca — 0.5%, Zn — 1.5%. На образцы полученного сплава Mg–Ca–Zn размером

$2 \times 10 \times 10$ mm наносили МДО-покрытие в ванне из нержавеющей стали объемом 10 l с барботажем для перемешивания электролита и применением змеевиков для его охлаждения. Температура электролита поддерживалась в интервале 20–25°C. Для покрытия использовали слабощелочной фосфатно-боратный электролит Manel-W (pH = 8–9), разработанный и запатентованный АО „МАНЭЛ“. Были использованы следующие режимы формирования покрытий: напряжение 450 V, длительность импульса 150 μ s, частота следования импульса 50 Hz. Для дальнейшего определения оптимального фазового состава и свойств поверхности образцы выдерживали в электролите в течение 5, 10 и 20 min (образцы № 1, 2 и 3 соответственно).

Изучение фазового состава и структурных параметров образцов осуществлялось на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Japan) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Качественный анализ проводился с использованием программного обеспечения POWDER CELL 2.4 и базы данных кристаллических структур PDF4+. Микроструктура, морфология поверхности и сплошность покрытий характеризовались растровым электронным микроскопом Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific, USA) с микроанализатором элементного состава.

Для оценки биоразложения образцы в асептических условиях погружали в синтетическую культуральную среду DMPI-1840 с низким содержанием питательных микроэлементов: 5.9 g/l NaCl, 0.4 g/l KCl, 0.8 g/l $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.1 g/l $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.049 g/l MgSO_4 , аминокислоты и витамины (Sigma-Aldrich, USA) при 37°C (использовали 1 ml среды на каждый образец согласно ISO 10993-6). Образцы были извлечены через 21 день и высушены на воздухе при температуре 22°C в течение

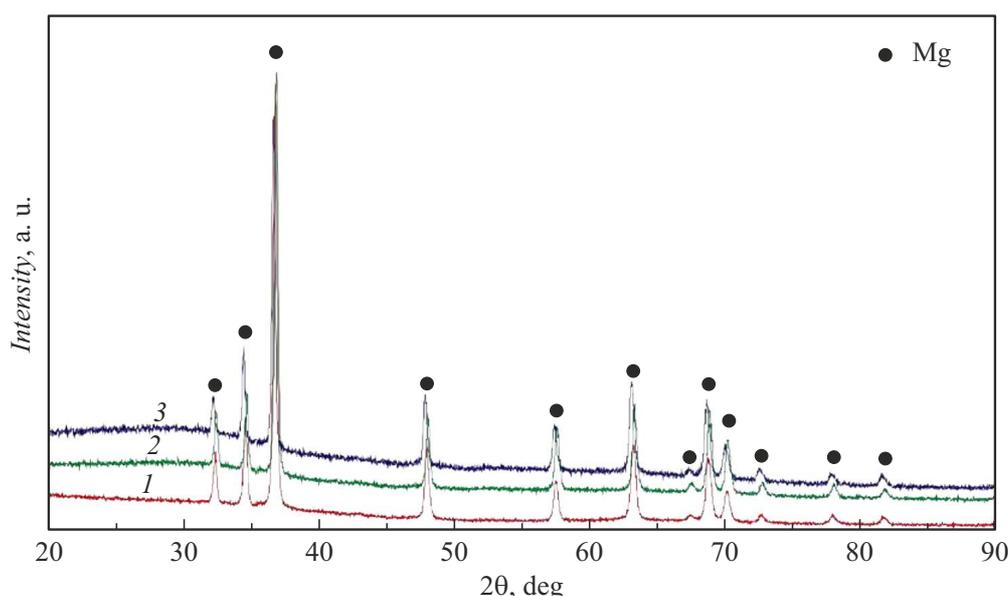


Рис. 1. Дифрактограммы образцов сплава Mg–Ca–Zn с покрытиями, полученными при разном времени выдержки в электролите. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

Таблица 1. Количественный энергодисперсионный анализ образцов Mg–Ca–Zn с МДО-покрытием

Номер образца	Концентрация элемента, at. %					
	Mg	P	O	F	Ca	Zn
1	25.9	6.9	62.5	3.9	0.2	0.6
2	22.2	8.9	65.7	2.6	0.2	0.4
3	22.5	9.1	67.1	0.9	0.2	0.2

14 дней. После этого проводилась регистрация изменения массы образцов на аналитических весах ВМ-II.

Были получены рентгенограммы в симметричной геометрии съемки Брэгга–Брентано для трех образцов Mg–Ca–Zn с различным временем выдержки в электролите (рис. 1). На основе расшифровки рентгеновских спектров установлено наличие фазы Mg, принадлежащей подложке. Нелинейное поведение дифрактограммы в интервале углов $2\theta = 20\text{--}40^\circ$ свидетельствует об аморфном состоянии покрытия. С ростом времени выдержки растет величина аморфной составляющей, что свидетельствует о росте толщины покрытия.

Методом растровой электронной микроскопии были изучены поверхности сплава Mg–Ca–Zn с временем выдержки 5, 10 и 20 min (рис. 2, a–c). На всех образцах сформированное покрытие имеет пористую структуру, характерную для микродугового оксидирования. Выдержка образцов в электролите в течение 5 min оказалась недостаточной для формирования однородного покрытия (рис. 2, a).

Из энергодисперсионного анализа следует, что покрытие преимущественно состоит из элементов O, P, Mg (рис. 2, d). Также были обнаружены области, обогащенные F. С увеличением времени выдержки в электролите растет концентрация P и O, что свидетельствует об увеличении толщины покрытия (табл. 1). Наряду с этим концентрация включений на основе F снижается с увеличением времени выдержки в электролите.

Проведены количественные измерения потери массы методом погружения в агрессивный раствор для оценки коррозионного поведения и биodeградации сплавов. В табл. 2 представлены значения начальной массы и конечной массы спустя 21 день после погружения в культуральную среду DMPI-1840. По сравнению с контрольным образцом все образцы Mg–Ca–Zn с покрытием показали медленную скорость деградации. Следовательно, сформированное покрытие успешно защищает сплавы Mg–Ca–Zn от биodeградации.

Таким образом, методом микродугового оксидирования при выдержке в электролите в течение 5, 10 и 20 min было получено покрытие для сплава Mg–Ca–Zn. Покрытие является аморфным и состоит из элементов O, P, Mg с включениями на основе F. С увеличением времени выдержки в электролите растет концентрация P и O, что свидетельствует об увеличении толщины покрытия. Наиболее однородными являются покрытия, полученные при выдержке образца Mg–Ca–Zn в электролите в течение 10 и 20 min. Установлено, что 5 min выдержки в электролите недостаточно для формирования однородного и сплошного покрытия. Установлено, что сформированные покрытия успешно снижают биodeградацию сплава Mg–Ca–Zn, о чем свидетельству-

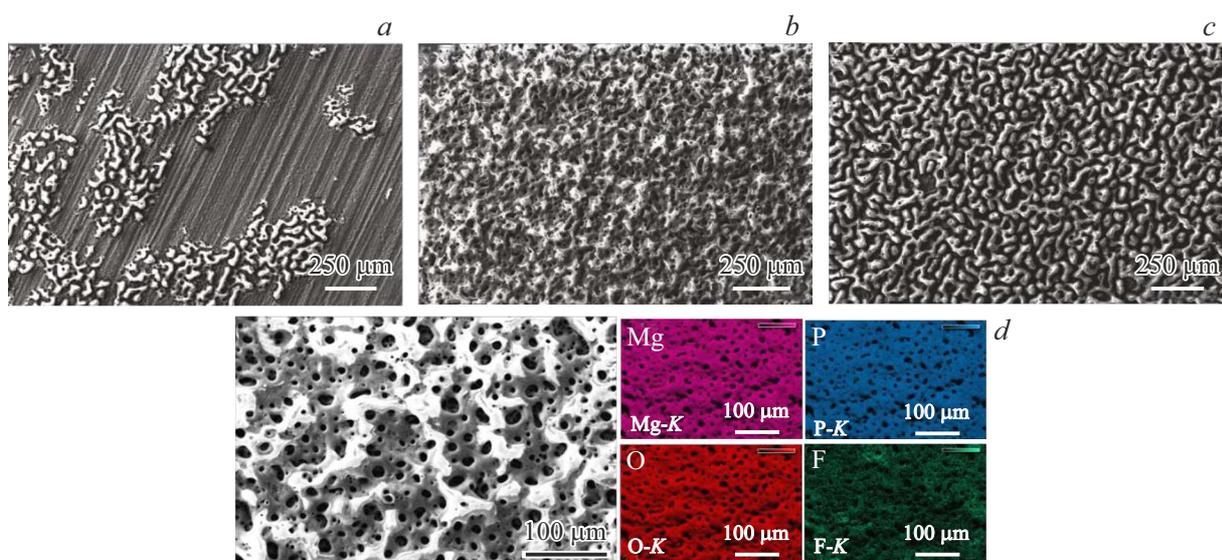


Рис. 2. Морфология поверхности покрытий образцов № 1 (a), 2 (b, d), 3 (c). Справа на части d представлен энергодисперсионный анализ поверхности образца № 2.

Таблица 2. Результаты оценки биodeградации образцов Mg–Ca–Zn с покрытием и контрольного образца без покрытия

Образец	Начальная масса образца, g	Масса через 21 день, g	Потеря массы, g
№ 1	0.496	0.456	0.04
№ 2	0.551	0.520	0.03
№ 3	0.559	0.519	0.04
Без покрытия	0.459	0.298	0.16

ет существенное снижение потери массы в условиях *in vitro*.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (проект № FSWM-2020-0022).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Antoniac, M. Miculescu, V. Manescu, A. Stere, P.H. Quan, G. Paltanea, A. Robu, K. Earar, *Materials*, **15** (3), 1148 (2022). DOI: 10.3390/ma15031148
- [2] S. Kumar, P. Katyal, *Mater. Today Proc.*, **52**, 1092 (2022). DOI: 10.1016/j.matpr.2021.10.499
- [3] B. Zhang, Y. Hou, X. Wang, Y. Wang, L. Geng, *Mater. Sci. Eng. C*, **31** (8), 1667 (2011). DOI: 10.1016/j.msec.2011.07.015
- [4] H.R. Bakhsheshi-Rad, M.H. Idris, M.R. Abdul-Kadir, A. Ourdjini, M. Medraj, M. Daroonparvar, E. Hamzah, *Mater. Des.*, **53**, 283 (2014). DOI: 10.1016/j.matdes.2013.06.055
- [5] G. Baigonakova, E. Marchenko, I. Zhukov, A. Vorozhtsov, *Vacuum*, **207**, 111630 (2023). DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111630
- [6] T. Kraus, S.F. Fischerauer, A.C. Hänzli, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, A.M. Weinberg, *Acta Biomater.*, **8** (3), 1230 (2012). DOI: 10.1016/j.actbio.2011.11.008
- [7] W. Yao, L. Wu, J. Wang, B. Jiang, D. Zhang, M. Serdechnova, T. Shulha, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, F. Pan, *J. Mater. Sci. Technol.*, **118**, 158 (2022). DOI: 10.1016/j.jmst.2021.11.053
- [8] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, L. Tayebi, D. Vashaei, *Materials*, **13** (6), 1315 (2020). DOI: 10.3390/ma13061315