

УДК 620.197.2

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.В. ПОСПЕЛОВ, А.А. ШИРВЕЛЬ, А.А. КАСАЧ, Е.О. БОГДАН, И.И. КУРИЛО

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, Республика Беларусь)

Аннотация. Разработаны составы растворов электролитов и режимы химического фосфатирования легированного редкоземельными элементами сплава магния WE43. Методами линейной вольтамперометрии изучены особенности процесса коррозии исследуемого сплава и защитные свойства сформированных на его поверхности конверсионных фосфатсодержащих покрытий. Установлено, что покрытия на основе гидрофосфата кальция обеспечивают наиболее высокий защитный эффект (93%) и позволяют снизить скорость коррозии сплава WE43 в физиологическом растворе Хэнка практически в 10 раз, что обусловлено формированием однородной мелкозернистой бездефектной структуры конверсионного слоя.

Ключевые слова: сплав магния WE43, химическое фосфатирование, конверсионные покрытия, фазовый состав, структура, адгезия, коррозия, защитный эффект.

OBTAINING BIOCOMPATIBLE CONVERSION COATINGS ON MAGNESIUM ALLOYS FOR MEDICAL PURPOSE

ANDREY V. POSPELOV, ARTEM A. SHIRVEL, ALIAKSANDR A. KASACH,
EKATERINA O. BOGDAN, IRINA I. KURILO

Belarussian State Technological University (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Compositions of electrolyte solutions and chemical phosphating regimes for magnesium alloy WE43 alloyed with rare earth elements have been developed. Using linear voltammetry methods, the corrosion features of the alloy under study and the protective properties of phosphate-containing coatings formed on its surface were studied. It has been established that coatings based on calcium hydrogen phosphate provide the highest protective effect (93%) and can reduce the corrosion rate of WE43 alloy in Hank's physiological solution by almost 10 times, which is caused by the formation of a homogeneous, fine-grained, defect-free structure of the conversion layer.

Keywords: magnesium alloy WE43, chemical phosphating, conversion coatings, phase composition, structure, adhesion, corrosion, protective effect.

Введение

В настоящее время в травматологии и ортопедии весьма перспективно применение биоразлагаемых металлических имплантатов, которые при внедрении в костную ткань сначала выполняют опорную функцию, а в дальнейшем – резорбируются в физиологических средах организма, замещаясь нативной костью, что исключает необходимость повторных хирургических вмешательств для извлечения имплантатов [1-2]. Среди биоразлагаемых металлов наибольший интерес представляют магний и его сплавы благодаря их высокой биосовместимости, низкой плотности и механическим свойствам, сходным со свойствами нативной кости. Кроме того, магний является одним из важнейших микроэлементов в организме человека, участвующим в качестве кофактора более чем в 300 различных ферментативных реакциях и играющим важную роль в энергетическом обмене. Установлено, что ионы магния, мигрирующие из имплантатов, способствуют регенерации костной ткани и ускоряют процессы заживления при заболеваниях костей. Водород, являющийся основным продуктом разложения магниевых сплавов, также может оказывать положительное влияние на организм, поскольку обладает антиоксидантной активностью, является селективным поглотителем гидроксильных радикалов и пероксинитрита [1-5].

Однако, несмотря на огромный потенциал магния и его сплавов как материала для получения биоразлагаемых имплантатов, существует ряд нерешенных вопросов, ограничивающих их широкое применение: быстрая и неконтролируемая деградация в биологических средах, сопровождающаяся высвобождением водорода, а также неоднородная степень разрушения с образованием локальных дефектов. Вышеописанные проблемы могут оказывать негативное влияние на ткани организма и приводить к нарушению механической целостности имплантата до того, как произойдет заживление костной ткани [4, 5, 6].

Для снижения скорости коррозии магниевых сплавов и улучшения их биологических свойств используются различные методы, например, легирование кальцием, марганцем, цинком, цирконием и другими элементами, а также нанесение функциональных покрытий на основе гидроксиапатита, хитозана, β -трикальцийфосфата и др. [3-7].

Целью настоящей работы являлось получение фосфатных конверсионных покрытий на сплаве магния WE43 и изучение их фазового состава, структуры, адгезионных и защитных свойств.

Методика проведения эксперимента

Для проведения исследований использовали сплав магния WE43, номинальный состав которого представлен следующими химическими элементами, мас. %: Y – 4,8; Zr – 0,7; Nd – 2,9; Gd – 0,4; Dy – 0,3; Mg – баланс.

Перед нанесением покрытий образцы сплава размером 20×20×5 мм подвергали полировке и шлифовке на шлифовально-полировальном станке METAPOL 2000P (Laizhou Lyric Testing Equipment, Китай) с последующим обезжириванием в этиловом спирте (99 %) в течение 60 с при температуре 20 °С.

Формирование конверсионных фосфатсодержащих покрытий на поверхности образцов сплава WE43 осуществляли в течение 30 мин при температуре 50 °С в растворах следующих составов, моль/дм³: H_3PO_4 – 0,2; $\text{Me}(\text{NO}_3)_2$ (где Me – Mg, Ca и Zn) – 0,4; 2M NaOH – до pH 2,8.

Фазовый анализ полученных покрытий определяли с использованием рентгенофазового анализа (РФА) при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS. Обработку дифрактограмм осуществляли в программном обеспечении Match с использованием эталонной базы COD (Crystallography Open Database).

Оценку защитных свойств полученных покрытий проводили в растворе Хэнка (pH=7,4) следующего состава, г/дм³: NaCl – 8,0; KCl – 0,4; NaHCO_3 – 0,07; $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,10; CaCl_2 – 0,14; NaH_2PO_4 – 0,07; KH_2PO_4 – 0,07. Электрохимические исследования коррозии полученных образцов проводили на потенциостате / гальваностате AUTOLAB PGSTAT 302, оснащенный модулем импеданса. Рабочим электродом служили фосфатированные образцы сплава WE43, в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, противозлектродом являлся платиновый точечный электрод. Поляризационные кривые снимали в потенциостатическом режиме. Диапазон измерений поляризационных кривых составил от –200 до 300 мВ относительно бестокового потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Время установления бестокового потенциала – 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в растворах фосфатирования, содержащих $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, образуются покрытия на основе гидрофосфатов $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MgP) и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CaP), а в растворах, содержащих $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, – на основе $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ZnP).

Структуру покрытий, синтезированных на магниевом сплаве WE43, изучали методом оптической микроскопии (рис. 1). Установлено, что наиболее однородной и мелкозернистой структурой характеризуются покрытия CaP и MgP. Покрытия ZnP имеют игольчатую и крупнокристаллическую структуру и характеризуются наличием большого количества трещин и отслоений. Невысокие адгезионные свойства покрытий на основе фосфата цинка, по-видимому, обусловлены высокой разностью стандартных электродных потенциалов магния (–2,38 В) и цинка (–0,76 В). В этом случае происходит контактное осаждение цинка на

поверхности магниевой подложки и, как следствие, неравномерное растворение сплава при формировании конверсионного покрытия ZnP.

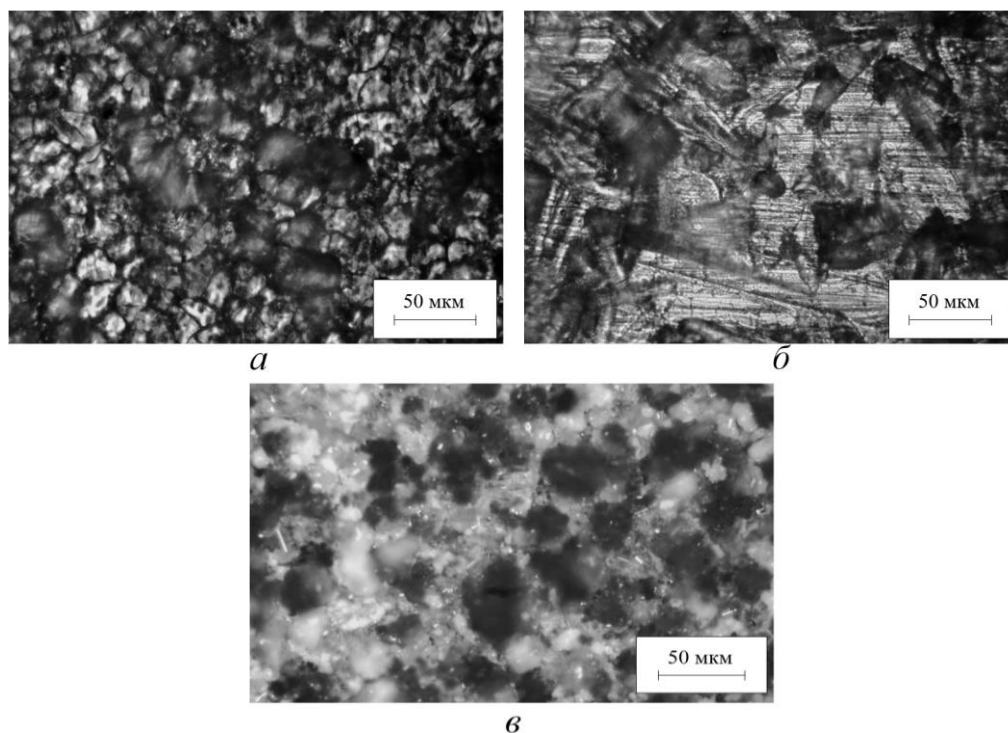


Рис. 1. Оптические микрофотографии образцов покрытий: *a* – MgP; *б* – CaP; *в* – ZnP

Результаты электрохимических исследований коррозии сплава магния WE43 без покрытий и с нанесенными фосфатсодержащими конверсионными покрытиями представлены на рис. 2. Электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов, рассчитанные по данным поляризационных измерений, приведены в табл. 1.

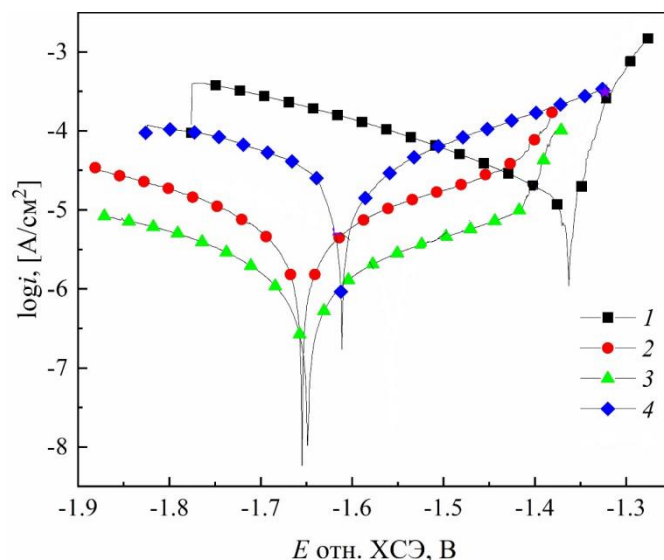


Рис. 2. Поляризационные кривые в растворе Хэнка образцов сплава магния WE43 без покрытия (1) и с синтезированными покрытиями: MgP (2); CaP (3); ZnP (4)

Согласно полученным поляризационным кривым наименьшей коррозионной устойчивостью в растворе Хэнка обладает образец сплава магния WE43 без покрытия. Сформированное на поверхности покрытие ZnP не оказывает существенного влияния на скорость коррозии исследуемого сплава. Плотности токов коррозии при этом составляют

$1,74 \cdot 10^{-5}$ и $1,61 \cdot 10^{-5}$ А/см². Покрытия MgP и CaP способствуют снижению скорости коррозии сплава WE43 практически в 10 раз.

Таблица 1. Электрохимические параметры процесса коррозии исследуемых образцов

Образец	$a_a, В$	$b_a, В$	$a_k, В$	$b_k, В$	$i_{кор}, А/см^2$	$E, В$	$Z, \%$
WE43 без покрытия	-1,21	0,03	-2,61	-0,26	$1,74 \cdot 10^{-5}$	-1,36	–
MgP	-0,04	0,31	-2,80	-0,21	$4,83 \cdot 10^{-6}$	-1,67	72
CaP	-0,05	0,27	-2,84	-0,20	$1,16 \cdot 10^{-6}$	-1,66	93
ZnP	-0,76	0,18	-2,21	-0,13	$1,61 \cdot 10^{-5}$	-1,61	7

Установлено, что защитный эффект синтезированных фосфатсодержащих покрытий уменьшается в ряду CaP (93 %) > MgP (72 %) > ZnP (7 %). Наиболее высокий защитный эффект покрытия на основе гидрофосфата кальция обусловлен однородной и бездефектной структурой сформированного конверсионного слоя. Более низкое значение защитного эффекта покрытия MgP, вероятно, обусловлено незначительным присутствием в их структуре микротрещин. Практически полное отсутствие защитной способности покрытий ZnP вызвано неоднородной и рыхлой структурой конверсионного слоя.

Заключение

На основании результатов проведенных исследований показана перспективность модифицирования поверхности магниевое сплава WE43 фосфатсодержащими соединениями магния и кальция. Установлено, что покрытия на основе гидрофосфата кальция обеспечивают наиболее высокий защитный эффект (93%) и позволяют снизить скорость коррозии исследуемого сплава в растворе Хэнка практически в 10 раз. Высокие антикоррозионные свойства синтезированных покрытий обуславливаются формированием однородной мелкозернистой бездефектной структуры конверсионного слоя.

Выполнение исследований финансировалось в рамках гранта Президента Республики Беларусь на 2024 год и в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», рег. № 20240861.

Список литературы

1. Ding W. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials. *Regen Biomater* 2016; 3(2): 79–76. doi.org/10.1093/rb/rbw003.
2. Kannan M.B., Raman R.K. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium containing magnesium alloy in modified simulated body fluid. *Biomaterials* 2008; 29: 2306–2314, doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.02.003.
3. Lukyanova E., Anisimova N., Martynenko N., Kiselevsky M., Dobatkina S., Estrin Yu. Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43. *Mater Lett* 2018; 215: 308–311, doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.125.
4. Urban R.M., Jacobs J.J., Gilbert J.L., Galante J.O. Migration of corrosion products from modular hip prosthesis. Particle microanalysis and histopathological findings. *J Bone Joint Surg* 1994; 76(9): 1345–1359. doi.org/10.2106/0004623-199409000-00009.
5. Kiselevsky M.V., Anisimova N.Yu., Polotsky B.E., Martynenko N.S., Lukyanova E.A., Sitdikova S.M., Dobatkin S.V., Estrin Yu.Z. Biodegradable Magnesium Alloys as Promising Materials for Medical Applications (Review). *Sovremennye tehnologii v medicine* 2019; 11(3): 146, https://doi.org/10.17691/stm2019.11.3.18.
6. Lu, J. Biological properties of calcium phosphate biomaterials for bone repair: a review / J. Lu, H. Yu, C. Chen // *RSC Advances*. 2018. V.8. P. 2015-2033.
7. Staiger MP, Pietak AM, Huadmai J, Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*. 2006 Mar;27(9):1728-34. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.10.003.