

Научная статья

УДК 621.794;620.193;536.49;661.846

DOI: 10.37102/0869-7698_2023_232_06_7

EDN: DGOAGA

Антикоррозионные покрытия на магниевом сплаве МА8, содержащие карбонат-замещенный гидроксипатит

М.В. Сидорова✉, А.Б. Подгорбунский, А.Г. Завидная, В.С. Филонина,
Г.А. Зверев, А.С. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

Марина Владимировна Сидорова

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sidorova-01-02@rambler.ru
<http://orcid.org/0000-0003-3606-4682>

Анатолий Борисович Подгорбунский

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
defrag_2008@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0764-391X>

Александра Григорьевна Завидная

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
zavidnaya@ich.dvo.ru

Валерия Станиславовна Филонина

младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
filonina.vs@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Григорий Александрович Зверев

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
zverev@ich.dvo.ru

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>

© Сидорова М.В., Подгорбунский А.Б., Завидная А.Г., Филонина В.С., Зверев Г.А., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., 2023

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. Представлены результаты исследований, направленных на оптимизацию контроля скорости резорбции магния и его сплавов в коррозионной среде. Покрытия на сплавах магния, полученные методами плазменного электролитического оксидирования, позиционируются как биоактивные и используются в качестве антикоррозионных, обеспечивая контролируемое растворение металлического (магниевого) имплантата в среде организма человека. В качестве подложки для формируемых защитных слоев в работе использовали сплав магния системы Mg–Mn–Se. Исследованы морфология, фазовый и элементный состав защитных слоев, сформированных на поверхности металла. Сравнительный анализ физико-химических свойств образцов с покрытиями указывает на возможность варьирования защитных характеристик и коррозионного разрушения материала подложки за счет использования карбонат-замещенного гидроксиапатита, характеризующегося повышенной растворимостью.

Ключевые слова: магний, гидроксиапатит, плазменное электролитическое оксидирование, биорезорбируемые имплантаты, электрохимическая импедансная спектроскопия

Для цитирования: Сидорова М.В., Подгорбунский А.Б., Завидная А.Г., Филонина В.С., Зверев Г.А., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Антикоррозионные покрытия на магниевом сплаве MA8, содержащие карбонат-замещенный гидроксиапатит // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 6. С. 76–91. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2023_232_06_7.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00915).

Original article

Anticorrosive coatings on magnesium MA8 alloy containing carbonate-substituted hydroxyapatite

M.V. Sidorova, A.B. Podgorbunskiy, A.G. Zavidnaya, V.S. Filonina,
G.A. Zverev, A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov

Marina V. Sidorova
Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sidorova-01-02@rambler.ru
<http://orcid.org/0000-0003-3606-4682>

Anatoly B. Podgorbunskiy
Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
defrag_2008@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0764-391X>

Aleksandra G. Zavidnaya
Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zavidnaya@ich.dvo.ru

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

Grigoriy A. Zverev
Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zverev@ich.dvo.ru

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>

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 results of the optimization of the method for formation of bioactive calcium-phosphate coatings on bioresorbable magnesium substrate are presented. The coatings obtained by plasma electrolytic oxidation are positioned as bioresorbable and are used as anticorrosive, providing the controlled dissolution of a metal (magnesium) implant in the human body environment. A magnesium alloy of the Mg–Mn–Ce system was used as a substrate for the formed protective layers. The morphology, phase and elemental composition of the protective layers formed on the metal surface have been studied. The comparative analysis of the physicochemical properties of coated samples indicates the possibility of varying the protective characteristics and corrosion damage of the substrate material due to the use of carbonate-substituted hydroxyapatite, which is characterized by increased solubility.

Keywords: magnesium, hydroxyapatite, plasma electrolytic oxidation, bioresorbable implants, electrochemical impedance spectroscopy

For citation: Sidorova M.V., Podgorbunskiy A.B., Zavidnaya A.G., Filonina V.S., Zverev G.A., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Anticorrosive coatings on magnesium MA8

Funding. This work was supported by the Grant of Russian Science Foundation, Russia (grant no. № 22-23-00915).

Введение

Исследования и разработка технологий использования биоактивной керамики и биосовместимых материалов для костного инжиниринга и остеосинтеза активно развиваются в последние десятилетия [1, 2]. Биокерамика на основе ортофосфатов кальция (Са–Р) наиболее подходит для этих целей благодаря значительному сходству с минеральной составляющей зубной и костной ткани млекопитающих [3]. Одними из основных свойств большинства кальций-фосфатных материалов являются их остеокондуктивность и остеоинтеграция. Постепенно растворяясь в организме, подобные материалы интенсифицируют процессы остеогенеза. Элементы Са и Р, входящие в их состав, принимают активное участие в формировании новой костной ткани. Более того, в последние годы активно развивается направление по переработке биологических природных материалов, таких как кораллы, перламутр, рыба кость, яичная скорлупа и т.д., в полезные биоматериалы – гидроксиапатит (ГА) и его производные [4–6]. Наиболее распространена керамика с соотношением кальция и фосфора 1,5–1,67, что соответствует элементному составу трикальцийфосфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Сама по себе керамика на основе ГА не считается биорезорбируемой, и, хотя остеокласты эффективно прилипают к таким поверхностям, им трудно растекаться и образовывать резорбционные выемки [7]. При этом известно, что неорганические компоненты костей и зубов человека отличаются от стехиометрического ГА наличием в их составе замещающих анионов, таких как карбонат и фторид, а также катионов магния, стронция и других элементов. При этом карбонат-замещенный гидроксиапатит (КГА) является наиболее распространенным соединением (~8 масс.%) [8].

Таким образом, в области дизайна Са–Р-биокерамики можно выделить два наиболее перспективных направления. Во-первых, разработка двухфазных соединений, в частности керамики гидроксиапатит / β -трикальцийфосфат (β -ТКФ), скорость резорбции которой можно регулировать путем изменения доли более растворимой фазы. Во-вторых, использование нестехиометрических нанокристаллических апатитов: нанокристаллы апатита могут проявлять различные физико-химические характеристики в зависимости от условий их формирования, чем объясняют различия в скорости резорбции *in vivo*. В работе использовались наночастицы (т.е. нанокристаллы) гидроксиапатита, которые могут играть большую роль в растворимости формируемых слоев. Кроме того, как показано при анализе ИК-, КР-спектров, порошки включают фазу β -ТКФ, т.е. в будущем возможно получение ГА/ β -ТКФ керамики.

Микроволновый синтез кальций-фосфатных продуктов, примененный в данной работе, имеет преимущества перед традиционными мокрым, твердофазным и гидротермальным способами. Нагрев по всему объему и эффективное преобразование энергии при микроволновой обработке сокращают трудозатраты и время получения целевого продукта. При этом полученные образцы имеют сопоставимые

рентгенограммы, что позволяет контролировать и проводить сравнение состава получаемых материалов [9].

В настоящем исследовании показана возможность контроля скорости резорбции магниевого сплава путем формирования защитного биоактивного антикоррозионного покрытия. Поверхностный слой в работе формировали методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [10, 11]. Показано, что варьирование скорости коррозии материала достигается за счет изменения типа частиц, добавляемых в электролит в процессе формирования оксидного слоя при сохранении фазового состава.

Материалы и методы эксперимента

В качестве биоактивной составляющей формируемых на металле слоев в настоящей работе использованы порошки исходного и карбонат-замещенного гидроксиапатита. Синтез гидроксиапатита осуществляли осаждением из раствора, сопровождаемым микроволновым облучением [12]. Карбонат-замещенный гидроксиапатит получали посредством замещения части гидроксида кальция на карбонат кальция (CaCO_3 , чистота «х.ч.», Нева-реактив) в количестве 8–20 мол.% (порошки КГА8, КГА10, КГА20) способом, аналогичным описанному в [12]. В процессе нагрева смеси часть воды и аммиак испарялись, образуя на выходе беловато-розовую пасту. Полученную кашу подвергали центрифугированию (4700 об/мин) и промывали деионизированной водой до достижения нейтрального pH. Осадок высушивали при 70 °С до постоянной массы; часть материала отжигали при 900 °С в течение 3 ч. Полученный порошок просеивали на ситовой машине (Cisa RP 200 N, Испания) с последовательным уменьшением размера ячеек (100→75→32 мкм) для формирования однородного гранулометрического состава.

В качестве подложки для нанесения защитных слоев, содержащих наночастицы гидроксиапатита, использовали пластины магниевое деформируемого сплава МА8. Этот сплав средней прочности относится к системе Mg–Mn–Se, отличается повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с другими магниевыми сплавами*. Методика подготовки образцов описана в [13].

Состав электролита для нанесения ПЭО-слоев включал в себя $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (20 г/л), NaF (5 г/л) и исходный/карбонат-замещенный гидроксиапатит. В качестве стабилизатора электролита при добавлении гидроксиапатита использовали анионное поверхностно-активное вещество – додецилсульфат натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) в концентрации 0,25 г/л. Концентрация нанопорошка в электролите была выбрана на основе проведенных ранее исследований [12], она составила 20 г/л для всех типов частиц. После нанесения ПЭО-слоев образцы промывали деионизированной водой для удаления остатков электролита и высушивали на воздухе. Также для сравнения были подготовлены образцы, обработанные в базовом силикатно-фторидном электролите без додецилсульфата натрия и без добавления наночастиц (табл. 1).

Фазовый состав исходных реагентов и сформированных оксидных слоев определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре

* ГОСТ 14957-76. Сплавы магниевые деформируемые. Марки. М.: Изд-во стандартов, 1976.

Типы покрытий, формируемых методом ПЭО в силикатно-фторидном электролите с различными типами гидроксиапатита

Образец	Биоактивная добавка в электролит	Содержание CaCO_3 в исходной смеси прекурсоров, мол. %
ПЭО	–	–
ПЭО-ГА	Гидроксиапатит	0
ПЭО-КГА8	Карбонат-замещенный гидроксиапатит	8
ПЭО-КГА10		10
ПЭО-КГА20		20

D8 Advance (Bruker, Германия) по геометрии Брега–Брентано (источник излучения $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$). Анализ рентгенограмм проводили с помощью программы поиска EVA с банком данных PDF-2 для порошковых образцов.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на конфокальном Раман-микроскопе Alpha500 (WiTec, Германия), длина волны лазера 532 нм, время накопления сигнала 10 с, усреднение по 60 измерениям. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре марки EQUINOX 55/S (Bruker, Германия).

Морфологию поверхности ПЭО-покрытий и поперечных шлифов, а также их элементный анализ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи растрового электронного микроскопа Zeiss EVO 40 и Merlin (Carl Zeiss Group, Германия) с применением Silicon Drift Detector X-Max N 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США) и ПО AZtec 3.0 SP2. Характеризацию наночастиц гидроксиапатита проводили с привлечением оборудования Центра коллективного пользования «Визуализация высокого разрешения» Сколковского института науки и технологий (Россия). Для этого использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Titan Themis Z (Thermo Fisher Scientific, Нидерланды). Картирование химических элементов и сбор спектров методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (X-ray Energy Dispersive spectroscopy, EDX) осуществлены в режиме темнопольной сканирующей ПЭМ (СПЭМ) с использованием системы из 4 широкоугольных рентгеновских детекторов Super-X.

Электрохимические свойства покрытий исследовали методами потенциодинамической поляризации (ПДП) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с применением измерительного комплекса VersaSTAT MC (PAR, США). Подробное описание методик измерений и расчета электрохимических параметров: потенциала коррозии (E_c), плотности тока коррозии (I_c), поляризационного сопротивления (R_p), модуля импеданса ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$) – приведено в [14]. Тестирование минимум 3 образцов каждого типа обеспечило воспроизводимость полученных экспериментальных данных.

Для определения скорости коррозии применяли метод волюмометрии, основанный на определении объема водорода, выделившегося в процессе коррозии магния. Были подготовлены образцы магниевых сплавов МА8 без покрытия, а также с различными типами покрытий (ПЭО, ПЭО-ГА, ПЭО-КГА8, ПЭО-КГА10) (табл. 1) в количестве 4 шт. для каждого вида образцов (суммарная площадь составила 28 см^2). Образцы помещали в коррозиметр (арт. № 2591-10-500 от Neubert-Glas, Германия) и выдерживали в 0,9%-м растворе хлорида натрия (500 мл) в течение 7 сут. Эксперимент проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании. После завершения эксперимента образцы извлека-

ли из раствора, очищали в ультразвуковой ванне и высушивали. Достоверность полученных данных была оценена путем трехкратного проведения экспериментов. Разница в объеме выделившегося водорода для каждого вида образцов не превышала 10 %.

Пористость ПЭО-слоев определяли посредством анализа СЭМ-изображений образцов, полученных с помощью BSE-детектора с использованием программного обеспечения ImageJ 1.48v (National Institutes of Health, США).

Результаты и обсуждение

Характеризация биоактивной составляющей, представленной в данном исследовании гидроксиапатитом и карбонат-замещенным гидроксиапатитом, является важным аспектом оптимизации и воспроизводимости формируемых оксидных слоев, а также контроля механизма формирования покрытий. В связи с этим особое внимание было уделено изучению состава и морфологии синтезируемых частиц исходного и карбонат-замещенного ГА. Достоверная идентификация замещения в кальций-фосфатных соединениях требует комплексного подхода, включающего как локальные, так и хорошо себя зарекомендовавшие спектральные методы анализа. Одним из основополагающих методов характеристики кальций-фосфатных соединений является инфракрасная и Раман-спектроскопия [15].

На примере КР-спектра порошка КГА20 (рис. 1, а) показано наличие пика при 1077 см^{-1} , что соответствует замещению карбонат-ионами позиций фосфатных группировок (тип замещения В $(\text{Ca}_{(10-x/2)}(\text{PO}_4)_{(6-x)}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2)$ для ГА) [16]. Также можно отметить наличие пика при 1047 см^{-1} , соответствующего октакальций-фосфату $(\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$. Большинство остальных пиков соответствуют гидроксиапатиту; при этом после отжига часть пиков разрешается, обнаруживая полосы, соответствующие α -ТКФ (450 см^{-1}) и β -ТКФ (611 см^{-1}).

ИК-спектры порошков КГА8, КГА10 и КГА20 представлены на рис. 1, б. Все образцы демонстрируют колебательные моды, соответствующие фосфатным, гидроксильным и карбонатным группам. Гидроксильные связи наблюдаются при 3571 см^{-1} ; для образцов КГА10, КГА20 происходит снижение их интенсивности, что может быть связано с увеличением карбонатного замещения гидроксильных групп (тип замещения А $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x)$ для ГА) [16]. Ярко выраженный пик в области 1000 см^{-1} представлен в виде триплета и для исходного ГА идентифицируется как хорошо разрешенные полосы при $1091\text{ (}v_3\text{)}$, $1032\text{ (}v_3\text{)}$ и $963\text{ см}^{-1}\text{ (}v_1\text{)}$ [17]. Однако в образце с максимальным содержанием карбонат-аниона третья мода (v_3), соответствующая 1091 см^{-1} , не идентифицируется, что характерно для карбонат-замещенного апатита. Хорошо разрешенный триплет, свойственный исходному ГА (фосфатные связи для v_4 : 631 , 601 и 570 см^{-1}), трансформируется в дублет со значительным снижением интенсивности полос – что предполагает замещение карбонатом позиций фосфат-иона ГА, т.е. образование карбонатного апатита В-типа [18]. Непосредственно моды колебаний, характерные для карбонат-ионов, четко проявляются при $1454\text{ см}^{-1}\text{ (}v_3\text{)}$ и при $874\text{ см}^{-1}\text{ (}v_2\text{)}$ – на рис. 1, б они отмечены штриховыми линиями.

Таким образом, анализ КР- и ИК-спектров порошков допированного гидроксиапатита позволяет говорить о замещении АВ-типа: когда карбонат-ионы замещают и гидроксильные, и фосфатные группы; преимущественно имеет место замещение карбонатом В-типа (особенно для больших концентраций карбонат-ионов).

Анализ СЭМ-изображений материалов, полученных микроволновым синтезом, указывает на формирование частиц нанометрового размера, имеющих округлую форму. Более подробно морфология частиц была проанализирована с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Светлопольные ПЭМ-изображения на рис. 2, а, б наглядно иллюстрируют наиболее типичную морфологию образца КГА20, частицы которого имеют овальную, округлую или продолговатую форму, ширину порядка 15–17 нм и длину до 40–60 нм. На рис. 2, а представлено изображение макро-размерных агломератов, в которые соединяются наночастицы, на рис. 2, в – изображение электронной дифракции (ЭД), полученное с одного из таких агломератов и проиндексированное в примитивной гексагональной ячейке гидроксиапатита с параметрами элементарной ячейки $a \sim 9,4 \text{ \AA}$ и $c \sim 6,9 \text{ \AA}$. Кольцевая форма рефлексов указывает на поликристаллический характер частиц в области наложения селекторной апертуры; хорошо различимы рефлексы вблизи центрального пучка, соответствующие межплоскостным расстояниям $\sim 8,2 \text{ \AA}$, $5,3 \text{ \AA}$ и $4,1 \text{ \AA}$ и семействам плоскостей (100), (101) и (200) соответственно. Элементы Са и Р присутствуют в образце и равномерно распределены в его объеме (рис. 2, г). По совокупности данных ЭД, ПЭМ высокого разрешения и элементного анализа можно заключить, что образец представляет собой гидрокси- или оксиапатит,

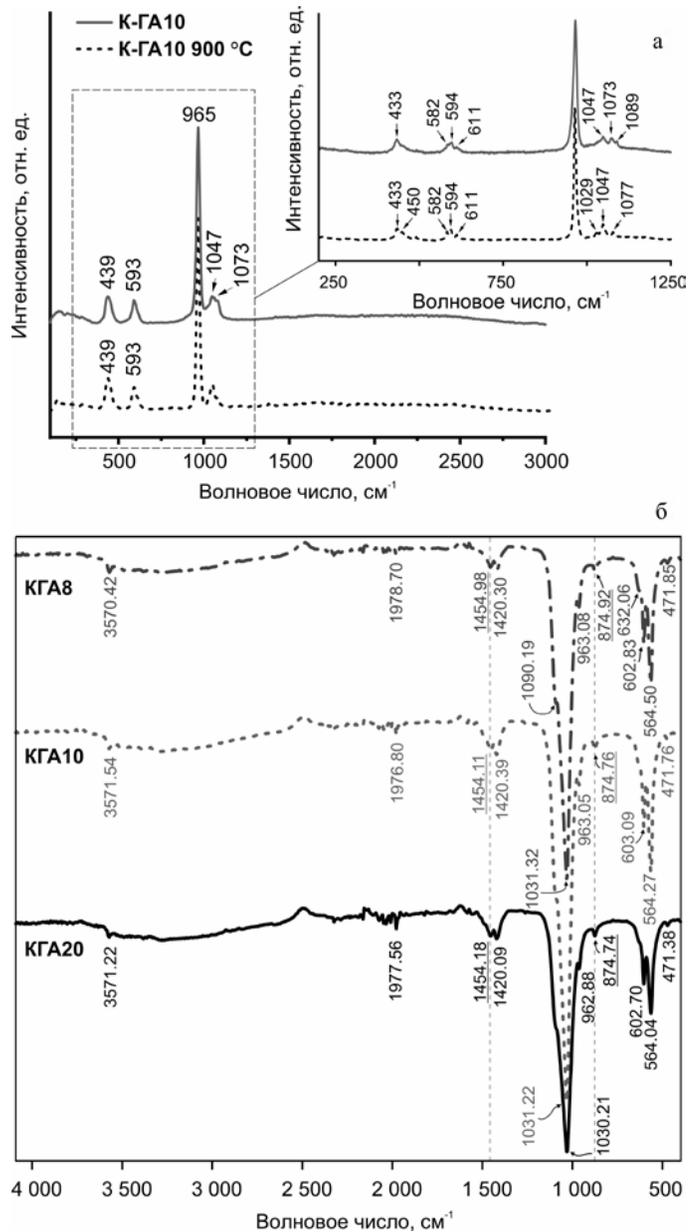


Рис. 1. КР-спектры порошка КГА10 до и после отжига (а); ИК-спектры порошков КГА8, КГА10 и КГА20 с указанием полос, соответствующих наличию углерода в составе (б)

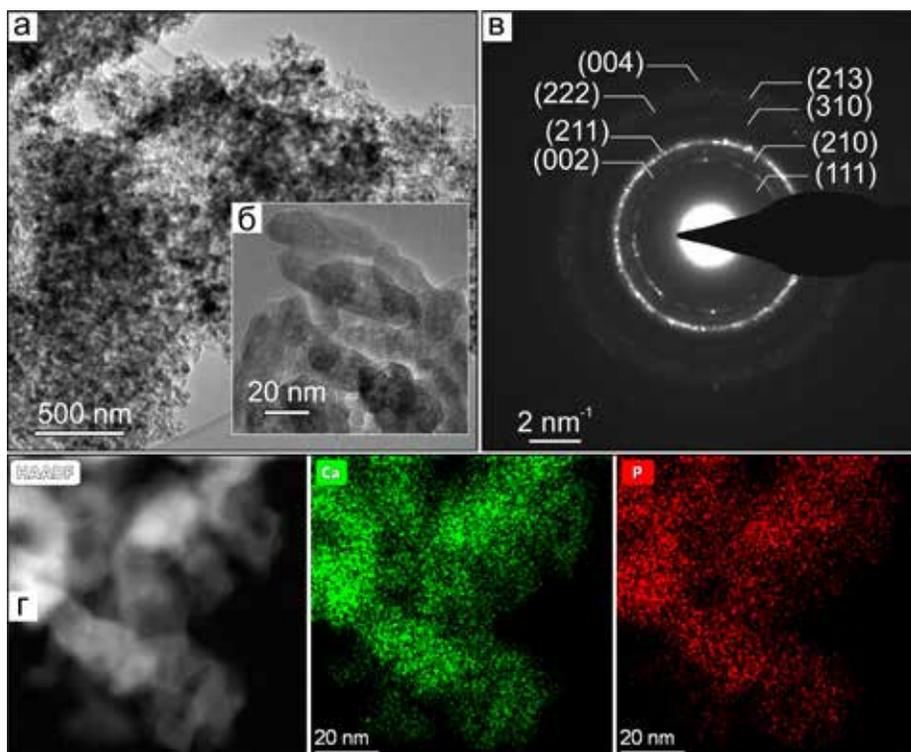


Рис. 2. Изображения просвечивающей электронной микроскопии порошка карбонат-замещенного ГА (*а, б*); изображение кольцевой электронной дифракции, проиндексированное в гексагональной ячейке гидроксиапатита с параметрами $a \sim 9,4 \text{ \AA}$ и $c \sim 6,9 \text{ \AA}$ (*в*); СПЭМ-изображение области картирования, а также EDX-карты распределения Ca и P (*г*)

кристаллизующийся в гексагональной сингонии. В силу перекрывания К-линии углерода и L-линии кальция ввиду их близких энергий (0,28 и 0,30 кэВ соответственно) сложно однозначно говорить о наличии углерода в образце.

Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированный порошок гидроксиапатита кристаллизуется в форме гексагональной решетки с параметрами ячейки $a = 9,4180$, $c = 6,8840 \text{ \AA}$ Р6₃/m (PDF 09-0432). Карбонат-замещенные соединения идентифицируются со значительным смещением основных пиков, характерных для данного типа кристаллов гидроксиапатита (рис. 3, *а*). Наличие значительного гало на рентгенограммах, особенно в области малых углов рассеяния (рис. 3, *а*), свидетельствует о нанокристаллической природе исследуемого материала, что подтверждается данными СЭМ и СПЭМ. Кроме того, это не исключает наличие аморфной фазы Са-Р, β -трикальцийфосфата и октакальцийфосфата (триклинной структуры).

Основываясь на данных, полученных методом рентгенофазового анализа порошков карбонат-замещенного гидроксиапатита до и после отжига, можно утверждать, что отношение Са/Р в соединениях находится в пределах от 1,50 (β -ТКФ) до 1,67 (чистый ГА). Подвергнутые отжигу при 900 °С порошки КГА8, КГА10, КГА20 (рентгенограммы не приведены) демонстрируют пик вблизи 31,027°, соответствующий β -ТКФ, причем межплоскостное расстояние изменяется вместе с увеличением степени замещения (2,8542 \rightarrow 2,8738 \AA). Согласно прецизионной методике определения отношения Са/Р с помощью РФА (международный

стандарт ISO 13779), нестехиометрические апатиты нестабильны и разлагаются при нагревании при 900–1100 °С в зависимости от соотношения Са и Р. Если отношение Са/Р ниже 1,67, образец после температурного воздействия состоит из β -ТКФ и стехиометрического ГА. Если отношение Са/Р выше 1,67, наблюдается смесь стехиометрического апатита и оксида кальция. При отношении Са/Р, равном 1,67, разложения не наблюдается. Исходя из вышесказанного, полученные в настоящей работе соединения являются карбонат-замещенным гидроксиапатитом с возможной примесью β -трикальцийфосфата либо октакальцийфосфата в количестве, не регистрируемом рентгенофазовым анализом.

Результаты РФА ПЭО-покрытий (рис. 3, б) показали, что в слоях, сформированных в электролитах, содержащих гидроксиапатит в различной модификации и без него, присутствует ортосиликат (PDF № 84-1402) и оксид магния (PDF № 45-0946). Наличие на рентгенограммах пиков металлического магния (PDF № 35-0821) свидетельствует о низкой отражающей способности покрытия. Согласно результатам анализа рентгенограмм исходных порошков и ПЭО-слоев, пики, отвечающие за гидроксиапатит, ортофосфат и магний (23, 32, 40, 48°), совпадают, но перекрываются сигналами большей интенсивности – это позволяет предположить, что гидроксиапатит, вероятно, входит в состав покрытий. Авторами [12] было показано, что наночастицы гидроксиапатита в составе ПЭО-слоя идентифицируются на рентгенограммах начиная с концентрации их в электролите 30 г/л. Покрытия ПЭО-КГА20 в нашей работе продемонстрировали неудовлетворительное качество поверхности, не отвечающее требованиям защитных оксидных слоев, вследствие чего указанный вид покрытия не исследовался.

О вхождении кальций- и фосфатсодержащих компонентов из электролита в состав покрытий свидетельствуют также изменение морфологии поверхности ПЭО-слоев (рис. 4) и результаты энергодисперсионной спектроскопии (рис. 5).

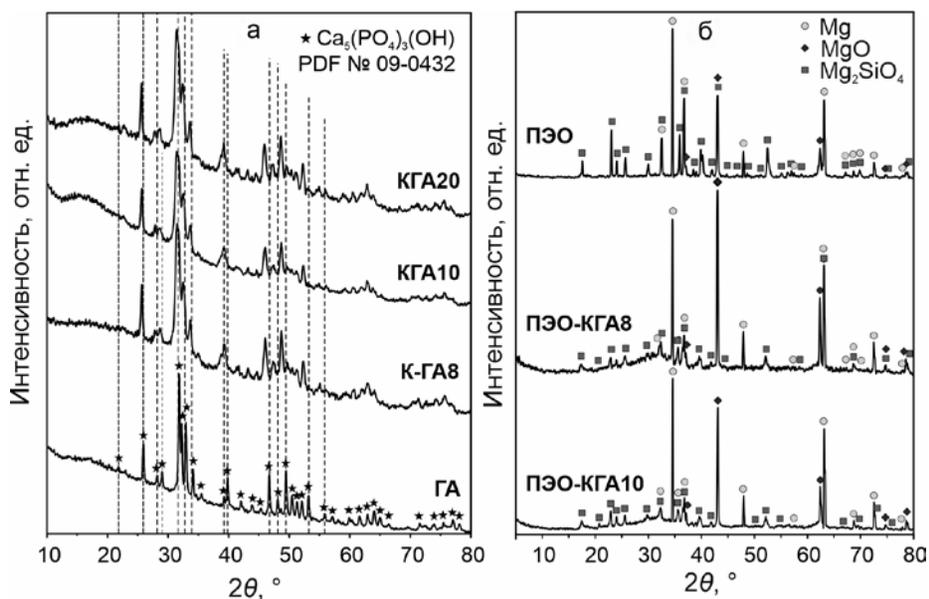


Рис. 3. Рентгенограммы порошков исходного и карбонат-замещенного ГА (а); пунктиром отмечены основные пики, характерные для исходного соединения, и их смещение на спектрах замещенного ГА. Фазовый состав покрытий, полученных в электролите с наночастицами ГА (б)

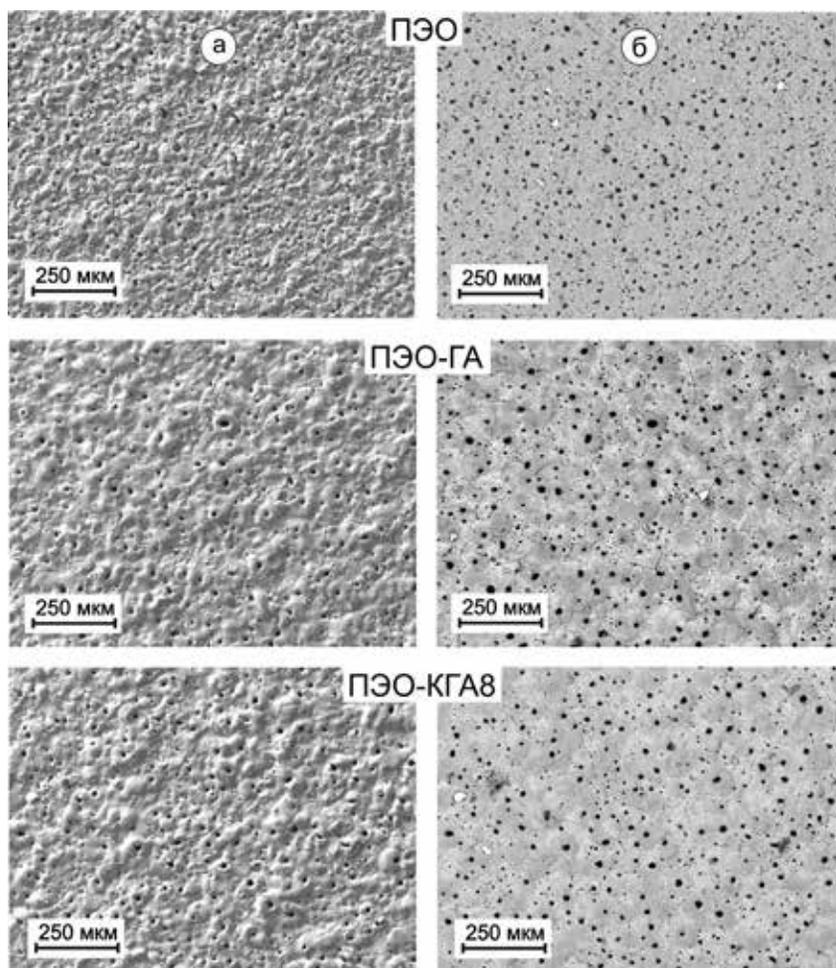


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов из сплава МА8, обработанных в электролитах с различными типами биоактивных частиц, снятые в режиме вторичных электронов (а) и в режиме обратно-рассеянных электронов (б)

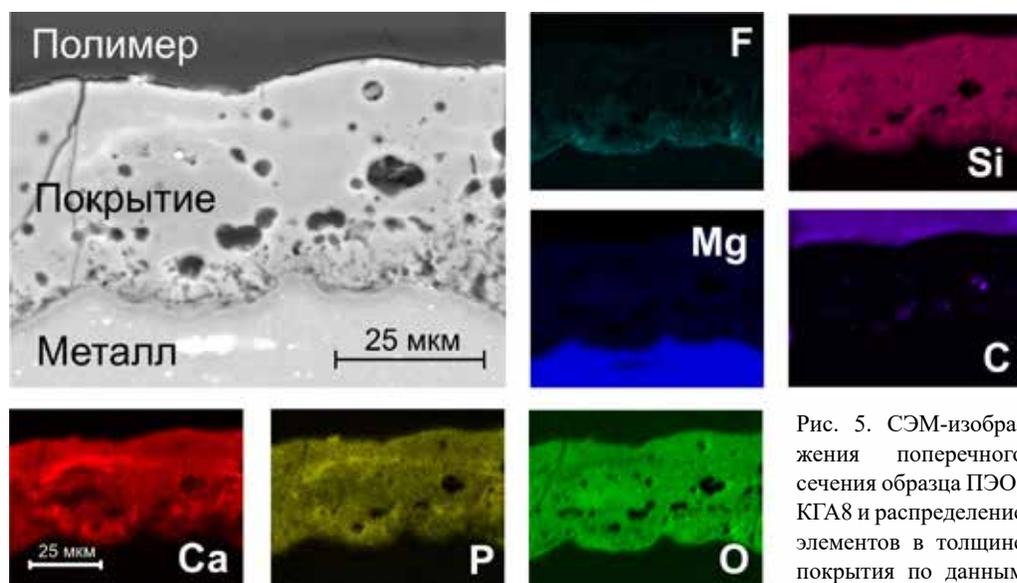


Рис. 5. СЭМ-изображения поперечного сечения образца ПЭО-КГА8 и распределение элементов в толщине покрытия по данным ЭДС

На поверхности базового ПЭО-покрытия присутствует большое количество мелких пор, рельеф поверхности рыхлый, шероховатый. Добавление в электролит соединений гидроксиапатита приводит к формированию более сглаженной, однородной поверхности, количество пор заметно снижается (в 1,5 раза для ПЭО-ГА и в 2,2 раза для ПЭО-КГА8). Несмотря на соизмеримую по значениям толщину слоев: $50,6 \pm 2,2$ мкм (ПЭО), $48,3 \pm 5,2$ мкм (ПЭО-ГА), $44,8 \pm 6,1$ мкм (ПЭО-КГА8) и $46,7 \pm 5,2$ мкм (ПЭО-КГА10), соотношение площади «пористых» и «беспористых» зон, судя по СЭМ-изображениям поперечных шлифов оксидных покрытий, различно. В базовом ПЭО-покрытии в большом количестве присутствуют достаточно глубокие поры (рис. 6), тогда как как покрытия с исходным гидроксиапатитом демонстрируют поры преимущественно в приповерхностном слое небольшой толщины. В то же время толщина внешнего беспористого слоя для оксидных слоев с гидроксиапатитом и карбонат-замещенным гидроксиапатитом может составлять половину и более от толщины всего ПЭО-покрытия. Это может быть обусловлено тем, что поры, образованные в процессе роста оксидного слоя, частично запечатываются наночастицами. Предположительно, герметизация пор может происходить также в ходе электрофоретического осаждения частиц гидроксиапатита одновременно с процессом образования основного ПЭО-слоя [12]. Кроме того, стоит отметить, что для оксидных слоев с карбонат-замещенным гидроксиапатитом характерна высокая концентрация кальция и фосфора в нижней части внешнего пористого слоя, вблизи металла и тонкого барьерного слоя (рис. 5).

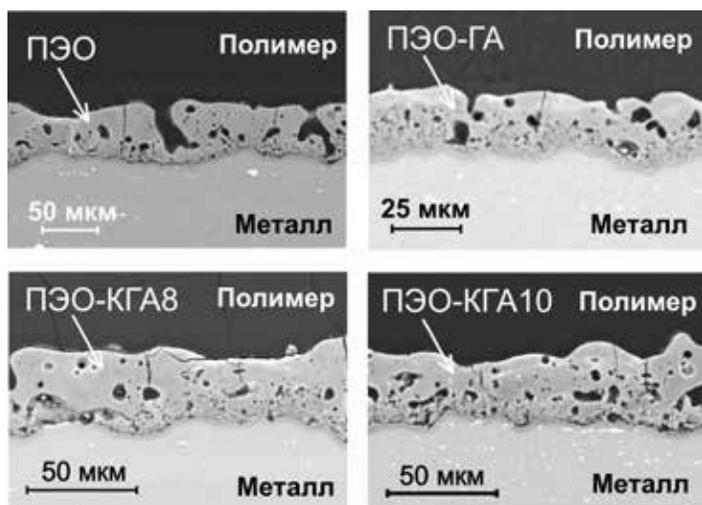


Рис. 6. Микрофотографии поперечного сечения образцов из сплава МА8, обработанных в базовом электролите (ПЭО) и содержащем различные типы частиц

Результаты электрохимических испытаний и последующий анализ поляризационных кривых и диаграмм Боде свидетельствуют о некотором снижении антикоррозионных свойств кальций-фосфатных покрытий по сравнению с базовым ПЭО-слоем, однако ГА-покрытия продолжают выполнять защитную функцию, не допуская быстрой деградации магниевого сплава в активных средах (рис. 7, табл. 2). По данным потенциодинамической поляризации, покрытия, сформированные в базовом электролите и содержащем гидроксиапатит, показывают близкие

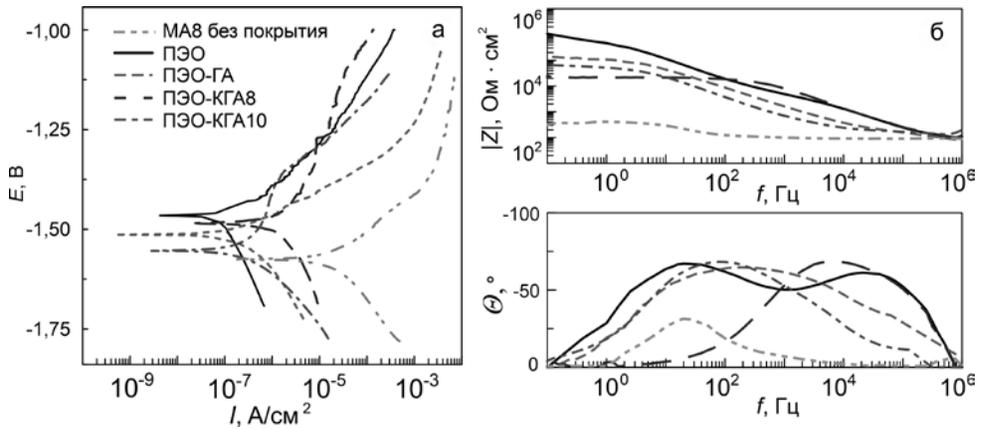


Рис. 7. Поляризационные кривые (а) и диаграммы Боде (б) образцов, обработанных в электролитах, содержащих различные типы частиц

значения плотности тока коррозии и поляризационного сопротивления, однако значение модуля импеданса, измеренного на предельно низкой частоте ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$), свидетельствует о лучших защитных свойствах базового оксидного слоя. Поляризационное сопротивление покрытий с КГА снижается почти на порядок для ПЭО-КГА8 и в 2,5 раза для ПЭО-КГА10 по сравнению с покрытием без гидроксиапатита. Значение $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ ниже относительно ПЭО-слоя на два порядка для ПЭО-КГА8 и на порядок для ПЭО-КГА10. По сравнению же с образцом без ПЭО-обработки защитные свойства ПЭО-КГА8-слоя увеличиваются почти в 8 раз, а ПЭО-КГА10 – более чем на 2,5 порядка. Модуль импеданса на низких частотах для этих покрытий возрастает в 10–30 раз по сравнению с образцом без покрытия.

Зависимость фазового угла от частоты на диаграмме Боде для ГА-покрытий демонстрирует сглаживание перегибов, отвечающих за пористый и беспористый слои, по сравнению с базовым ПЭО-покрытием, что хорошо согласуется с предположением, сделанным на основе данных поперечных шлифов (рис. 6), об уменьшении пористости и увеличении однородности гидроксиапатитсодержащих слоев.

Таблица 2
Электрохимические параметры образцов из сплава МА8 без ПЭО-обработки и с ПЭО-покрытиями, сформированными в различных электролитах

Образец	E_c , В	I_c , А/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
МА8 без покрытия	-1,57	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^3$	$0,33 \cdot 10^3$
ПЭО	-1,47	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$2,14 \cdot 10^5$	$1,08 \cdot 10^6$
ПЭО-ГА	-1,51	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^5$	$1,08 \cdot 10^5$
ПЭО-КГА8	-1,46	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^4$	$2,11 \cdot 10^4$
ПЭО-КГА10	-1,55	$6,99 \cdot 10^{-7}$	$8,35 \cdot 10^4$	$7,07 \cdot 10^4$

Образцы магниевого сплава без покрытия характеризуются наибольшей скоростью выделения водорода в электролите. Объем выделившегося водорода, нормированный на площадь, для данного типа образцов составил 1000 мкл/см².

Формирование на поверхности магниевом сплава ПЭО-покрытия способствует существенному повышению коррозионной стойкости образца. Для ПЭО-ГА объем выделившегося водорода уменьшился в 3,5 раза по сравнению с материалом без покрытия – 286 мкл/см². Образцы ПЭО-КГА8 и ПЭО-КГА10 демонстрируют близкие значения объема выделившегося водорода и значения скорости коррозии материала спустя 7 сут. выдержки. Наиболее устойчивы к коррозии образцы ПЭО-ГА. Для образцов с данным типом покрытий характерно наименьшее количество выделившегося водорода – 89 мкл/см², что более чем на порядок ниже значений данного параметра для образцов из сплава МА8 без покрытия.

Таким образом, в настоящей работе подтверждена возможность реализации контролируемой скорости резорбции защитных оксидных слоев на магниевой подложке. Традиционный подход к формированию защитных слоев на магнии и его сплавах подразумевает создание многослойного либо же композиционного покрытия, замедляющего коррозию биодegradируемой подложки. Однако зачастую компоненты, входящие в состав оксидных слоев, сформированных в силикат-фторидных электролитах (силикатные и/или фосфатные соединения магния, оксиды магния/кремния), характеризуются крайне низкой растворимостью. В статье продемонстрировано развитие подходов, позволяющих формировать многофункциональные слои, содержащие значительную концентрацию кальций-фосфатных соединений, обладающие антикоррозионными свойствами – и при этом характеризующиеся повышенной резорбцией в изотоническом растворе. Это открывает возможности по усовершенствованию концепции «тонкой» настройки скорости резорбции защитных слоев на поверхности имплантационных материалов, органично вписываясь в рамки подходов, используемых в области персонализированной медицины.

Заключение

Впервые на магниевом сплаве получены оксидные слои, содержащие наночастицы карбонат-замещенного гидроксиапатита. Разработанный способ позволяет формировать на сплаве магния МА8 защитные биоактивные покрытия с контролируемой пористостью, структурой и скоростью резорбции. Показано, что во всех случаях антикоррозионные характеристики образцов, обработанных методом ПЭО, существенно выше, чем у незащищенного материала. Поляризационное сопротивление покрытий с карбонат-замещенным гидроксиапатитом снижается почти на порядок для ПЭО-КГА8 и в 2,5 раза для ПЭО-КГА10 по сравнению с ПЭО-покрытием без гидроксиапатита. Формирование на сплаве магния ПЭО-слоев позволяет получить защитные слои, содержащие значительную концентрацию наночастиц модифицированного гидроксиапатита. При этом толщина получаемых покрытий в ряде случаев достигает 50 мкм.

Применение подобного подхода позволит сформировать «буферную зону» между имплантатом и живой тканью как своего рода продолжение композита по составу, с развитой морфологией, облегчая связь между ними и способствуя ускоренному началу остеосинтеза и облегчению прорастания в имплантат соединительной ткани. Кроме того, представленные результаты могут быть использованы для развития способов получения биоактивной керамики и биосовместимых материалов для костного инжиниринга и остеосинтеза.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Liang Y., Luan X., Liu X. Recent advances in periodontal regeneration: A biomaterial perspective // *Bioact. Mater.* 2020. N 5. P. 297–308.
2. Dorozhkin S. Calcium Orthophosphate-Based Bioceramics // *Materials (Basel)*. 2013. N 6. P. 3840–3942.
3. Legros R., Balmain N., Bonel G. Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone // *Calcif. Tissue Int.* 1987. N 41. P. 137–144.
4. Kumar G.S., Thamizhavel A., Girija E.K. Microwave conversion of eggshells into flower-like hydroxyapatite nanostructure for biomedical applications // *Mater. Lett.* 2012. N 76. P. 198–200.
5. Guo Y.P., Zhou Y., Conversion of nacre powders to apatite in phosphate buffer solutions at low temperatures // *Mater. Chem. Phys.* 2007. N 106. P. 88–94.
6. Kannan S., Rocha J.H.G., Agathopoulos S., Ferreira J.M.F. Fluorine-substituted hydroxyapatite scaffolds hydrothermally grown from aragonitic cuttlefish bones // *Acta Biomater.* 2007. N 3. P. 243–249.
7. Redey S.A., Razzouk S., Rey C., Bernache-Assollant D., Leroy G., Nardin M., Cournot G. Osteoclast adhesion and activity on synthetic hydroxyapatite, carbonated hydroxyapatite, and natural calcium carbonate: Relationship to surface energies // *J. Biomed. Mater. Res.* 1999. N 45. P. 140–147.
8. Driessens F.C.M., Verbeeck R.M.H., Kiekens P. Mechanism of substitution in carbonated apatites // *ZAAC – J. Inorg. Gen. Chem.* 1983. N 504. P. 195–200.
9. Liu J., Li K., Wang H., Zhu M., Yan H. Rapid formation of hydroxyapatite nanostructures by microwave irradiation // *Chem. Phys. Lett.* 2004. N 396. P. 429–432.
10. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.
11. Chaharmahali R., Fattah-Alhosseini A., Babaei K. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca–P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review // *J. Magnes. Alloy.* 2021. N 9. P. 21–40.
12. Подгорбунский А.Б., Имшинецкий И.М., Машталяр Д.В., Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Использование синтетического наноразмерного гидроксиапатита для формирования биоактивных антикоррозионных покрытий на магнии // *Вестн. ДВО РАН.* 2021. № 5. С. 43–55.
13. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkova S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // *J. Magnes. Alloy.* 2021. N 10. P. 37–55.
14. Gnedenkova A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Yu., Sukhoverkhov A.S., Gnedenkova S.V. New polycaprolactone-containing self-healing coating design for enhance corrosion resistance of the magnesium and its alloys // *Polymers.* 2023. N 15 (1). P. 202. <https://doi.org/10.3390/polym15010202>
15. Rey C., Combes C., Drouet C., Grossin D. Bioactive ceramics: Physical chemistry // *Comprehensive Biomaterials.* Elsevier, 2011. P. 187–221. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-055294-1.00178-1>
16. Penel G., Leroy G., Rey C., Bres E. MicroRaman spectral study of the PO₄ and CO₃ vibrational modes in synthetic and biological apatites // *Calcif. Tissue Int.* 1998. N 63. P. 475–481.
17. Jha L.J., Best S.M., Knowles J.C., Rehman I., Santos J.D., Bonfield W. Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites // *J. Materials Sci.: Materials in Medicine.* 1997. N 8. P. 185–191.
18. Young R.A. Implications of atomic substitutions and other structural details in apatites // *J. Dental Res.* 1974. N 53(2). P. 193–203.

REFERENCES

1. Liang Y., Luan X., Liu X. Recent advances in periodontal regeneration: A biomaterial perspective. *Bioact. Mater.* 2020;5:297–308.
2. Dorozhkin S. Calcium orthophosphate-based bioceramics. *Materials (Basel)*. 2013;6:3840-3942.
3. Legros R., Balmain N., Bonel G. Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone. *Calcif. Tissue Int.* 1987;41:137-144.
4. Kumar G.S., Thamizhavel A., Girija E.K. Microwave conversion of eggshells into flower-like hydroxyapatite nanostructure for biomedical applications. *Mater. Lett.* 2012;76:198-200.

5. Guo Y.P., Zhou Y. Conversion of nacre powders to apatite in phosphate buffer solutions at low temperatures. *Mater. Chem. Phys.* 2007;106:88-94.
6. Kannan S., Rocha J.H.G., Agathopoulos S., Ferreira J.M.F. Fluorine-substituted hydroxyapatite scaffolds hydrothermally grown from aragonitic cuttlefish bones. *Acta Biomater.* 2007;3:243-249.
7. Redey S.A., Razzouk S., Rey C., Bernache-Assollant D., Leroy G., Nardin M., Cournot G. Osteoclast adhesion and activity on synthetic hydroxyapatite, carbonated hydroxyapatite, and natural calcium carbonate: Relationship to surface energies. *J. Biomed. Mater. Res.* 1999;45:140-147.
8. Driessens F.C.M., Verbeeck R.M.H., Kiekens P. Mechanism of substitution in carbonated apatites. *ZAAC – J. Inorg. Gen. Chem.* 1983;504:195-200.
9. Liu J., Li K., Wang H., Zhu M., Yan H. Rapid formation of hydroxyapatite nanostructures by microwave irradiation. *Chem. Phys. Lett.* 2004;396:429-432.
10. Gnedenkov S.V., Sinebryuhov S.L., Sergienko V.I. Composite multifunctional coatings formed on the metals and alloys by plasma electrolytic oxidation. Vladivostok: Dal'nauka; 2013. 460 p. (In Russ.).
11. Chaharmahali R., Fattah-alhosseini A., Babaei K. Surface characterization and corrosion behavior of calcium phosphate (Ca-P) base composite layer on Mg and its alloys using plasma electrolytic oxidation (PEO): A review. *J. Magnes. Alloy.* 2021;9:21-40. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.07.004>
12. Podgorbunsky A.B., Imshinetskiy I.M., Mashtalyar D.V., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Anticorrosive bioresorbable coatings with synthetic nanosized hydroxyapatite prepared on magnesium. *Vestnik of the FEB RAS.* 2021;5:43-55. (In Russ.).
13. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers. *J. Magnes. Alloy.* 2021;10:37-55.
14. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Uy., Sukhoverkhov A.S., Gnedenkov S.V. New polycaprolactone-containing self-healing coating design for enhance corrosion resistance of the Magnesium and its alloys. *Polymers.* 2023;15(1):202. <https://doi.org/10.3390/polym15010202>
15. Rey C., Combes C., Drouet C., Grossin D. Bioactive ceramics: Physical chemistry. In: *Comprehensive Biomaterials. Elsevier*; 2011. P. 187-221.
16. Penel G., Leroy G., Rey C., Bres E. MicroRaman spectral study of the PO₄ and CO₃ vibrational modes in synthetic and biological apatites. *Calcif. Tissue Int.* 1998;63:475-481.
17. Jha L.J., Best S.M., Knowles J.C., Rehman I., Santos J.D., Bonfield W. Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites. *J. Materials Sci.: Materials in Medicine.* 1997;(8):185-191.
18. Young R.A. Implications of atomic substitutions and other structural details in apatites. *J. Dental Res.* 1974;53(2):193-203.

