

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАРЧЕНКО ВАЛЕРИЯ СТАНИСЛАВОВНА

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА
МАГНИИ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ: МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ И
АКТИВНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор РАН
Гнеденков А.С.

Владивосток – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Сплавы системы Mg–Ca.....	14
1.2 Базовые защитные покрытия на поверхности магния и его сплавов	20
1.2.1 Кальций-фосфатные и гидроксиапатитсодержащие покрытия	20
1.2.2 Покрытия, полученные методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО).....	23
1.3 Композиционные покрытия на базе ПЭО-слоев	26
1.3.1 8-оксихинолинсодержащие покрытия.....	26
1.3.2 Стеаратсодержащие покрытия	28
1.3.3 Церийсодержащие покрытия	30
1.4 Защитные покрытия, модифицированные поликапролактоном.....	31
1.5 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования....	32
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	34
2.1 Характеристика материалов. Подготовка образцов.....	34
2.2 Гибридные защитные ингибитор- и полимерсодержащие покрытия	34
2.2.1 Формирование базового кальций-фосфатного ПЭО-слоя	34
2.2.2 Формирование самозалечивающихся покрытий, содержащих стеариновую кислоту	35
2.2.3 Формирование церийсодержащих покрытий.....	35
2.3 Методы исследования состава и свойств защитных покрытий.....	36
2.3.1 Исследование микроструктуры, морфологии и элементного состава образцов	36
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	36
2.3.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	36
2.3.4 Конфокальная рамановская микроспектроскопия.....	37
2.3.5 Исследование электрохимических свойств образцов	37
2.3.6 Локальные сканирующие электрохимические методы исследования	38
2.3.7 Волюметрические и гравиметрические исследования	40
2.3.8 Атомно-силовая микроскопия сканирующим зондом Кельвина	40

ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg–Ca.....	41
3.1 Коррозионное поведение сплава Mg–0,8Ca в физиологических растворах.....	41
3.1.1 Микроструктура сплава.....	41
3.1.2 Локальное электрохимическое поведение сплава Mg–0,8Ca	41
3.1.3 Распределение локального Вольта-потенциала	53
3.1.4 Химический состав коррозионной пленки, образующейся на сплаве Mg–0,8Ca в MEM	54
3.1.5 Электрохимические свойства сплава Mg–0,8Ca	59
3.1.6 Скорость коррозионной деградации сплава Mg–0,8Ca.....	64
3.1.7 Механизм коррозии сплава Mg–0,8Ca в физиологических растворах	67
3.2 Модификация поверхности сплава Mg–0,8Ca методом ПЭО.....	69
3.2.1 Электрохимические свойства сплава Mg–0,8Ca с ПЭО-покрытием	72
3.2.2 Механизм коррозионной деградации и особенности химического состава продуктов коррозии	79
ГЛАВА 4 БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ И ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИЕЙ АКТИВНОЙ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА БАЗЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПЭО-СЛОЯ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ.....	84
4.1 Стеаратсодержащие защитные покрытия с функцией самозалечивания	84
4.1.1 Морфология и химический состав покрытий	85
4.1.2 Электрохимические свойства гибридных стеаратсодержащих покрытий на сплаве магния МА8	91
4.1.3 Анализ морфологии и скорости коррозионной деградации образцов со стеаратсодержащими покрытиями на магниевом сплаве при долговременной выдержке в коррозионной среде	104
4.2 Церийсодержащие smart-покрытия на поверхности сплава МА8.....	108
4.2.1 Морфология и химический состав покрытий	109
4.2.2 Электрохимическая активность сплава МА8 с церийсодержащими защитными покрытиями.....	118
4.2.3 Скорость коррозионной деградации церийсодержащих гибридных покрытий на магниевом сплаве МА8.....	126

4.3 Церийсодержащие smart-покрытия на поверхности сплава Mg–0,8Ca	128
4.4 Сравнительный анализ антикоррозионных свойств гибридных покрытий	131
4.5 Механизм антикоррозионной защиты гибридных покрытий	134
ВЫВОДЫ.....	138
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	143
БЛАГОДАРНОСТИ.....	160

ВВЕДЕНИЕ

Магний и его сплавы являются перспективными материалами для широкого использования в современной промышленности. Области его применения охватывают медицину (магний является жизненно важным микроэлементом и компонентом препаратов), металлургию (легкие сплавы магния используются в авиации и машиностроении), энергетику (разрабатываются магниевые батареи и аккумуляторы). Изучение магния и магниевых сплавов особенно актуально в контексте развития новых материалов с улучшенными характеристиками и биосовместимых медицинских имплантатов. Изготовление биорезорбируемых имплантатов для остеосинтеза из магния и его сплавов представляет перспективное направление в современной ортопедии и науке о материалах. На сегодняшний день различными научными коллективами по данному направлению исследуется множество способов создания безвредных для человеческого организма биodeградируемых материалов и конструкций, способствующих регенерации костной ткани при нарушении ее целостности, с последующим выведением растворенных веществ из организма. Ключевым преимуществом применения биodeградируемых имплантационных материалов является отсутствие необходимости повторного хирургического вмешательства, увеличивающего период реабилитации пациента.

Механические и физико-химические свойства магния и его сплавов делают их перспективным материалом для остеосинтеза. Они обладают высокой биосовместимостью и механическими характеристиками, близкими к натуральной костной ткани. К тому же магний участвует в метаболизме, является значимым микроэлементом человеческого тела, кофактором многих ферментов, а также стабилизирует структуры ДНК и РНК [1,2]. Было показано, что магний способствует заживлению поврежденных участков костей, участвуя в процессах иммуномодулирования, ангиогенеза, остеогенеза и регуляции функции остеокластов [3]. Благодаря близости модуля упругости магния и магниевых сплавов к показателям естественной кости при использовании имплантатов, изготовленных из этих материалов, существенно снижается экранирование нагрузки на кость (stress shielding effect), характерное для применяемых в настоящее время металлических имплантатов.

Особый акцент при исследовании биodeградируемых магниевых сплавов сделан на сплавах системы Mg–Ca [4–8]. В первую очередь это обусловлено составом сплава,

включающим только безвредные для организма элементы. Более того, легирование магния кальцием в небольших количествах приводит к уменьшению размера зерна и повышению удельной прочности сплава [6,9,10]. Следует отметить, что электрохимические свойства материала не только влияют на его функциональность, но и являются одним из основных критериев, определяющих биосовместимость изделия в целом. Более того, продукты коррозионных процессов металлических имплантатов могут оказывать различное воздействие на организм, в частности на поведение и метаболизм клеток [2].

Широкое применение магния в биомедицине затруднено в связи с высокой скоростью его деградации. Коррозия материала может привести к преждевременной потере механической целостности имплантата, в результате чего фиксация травмированного участка в течение необходимого периода заживления не будет осуществляться. Повышение pH среды и значительное выделение водорода при коррозии магния могут привести к существенному снижению адгезии и пролиферации клеток формирующейся костной ткани и вызвать локальное воспаление [11,12].

Одним из способов снижения коррозии магниевых сплавов является формирование антикоррозионных биосовместимых покрытий, эффективно защищающих имплантационный материал от преждевременной деструкции. В настоящее время активно разрабатываются ингибиторсодержащие покрытия, обладающие свойством самозалечивания при повреждении защитного слоя и выдержке материала в агрессивной среде. Для создания таких покрытий необходимо применение комплексного подхода к детальному изучению коррозионной деградации магния, включая установление взаимосвязи морфологии, состава и физико-химических свойств материала с особенностями протекания электрохимических процессов в физиологических растворах. Без этого невозможна разработка методов антикоррозионной защиты, позволяющих снизить электрохимическую активность биodeградируемого имплантационного материала. В связи с вышеупомянутыми особенностями коррозионного поведения магния и его сплавов в организме человека, расширение области их применения в медицине возможно только благодаря тщательному подбору легирующих элементов для обеспечения надлежащего уровня механической прочности и выбору способа поверхностной обработки, обеспечивающего надежную противокоррозионную защиту на протяжении всего периода срастания костного перелома.

Актуальность темы исследования. Актуальность исследования обусловлена необходимостью всестороннего изучения физико-химических процессов, происходящих на магниевых сплавах, перспективных для использования в медицинской практике, и установления свойств биосовместимых гибридных покрытий, нанесенных на магниевые сплавы, с целью повышения их функциональности в имплантационной хирургии. Установление влияния состава, морфологии и свойств поверхностных гибридных слоев на электрохимическое поведение металла/сплава в средах, имитирующих биологические жидкости, позволит проводить направленный подбор материалов для биомедицины и прогнозировать их коррозионное поведение при имплантации. Выбор темы диссертации обусловлен необходимым на данном этапе поиском эффективных способов поверхностной обработки магния и его сплавов, направленных на достижение регулируемой скорости коррозии, биосовместимости имплантата и стимуляции остеогенеза на его поверхности. Повышение коррозионной стойкости таких композиционных материалов в физиологической среде не только расширит возможности их клинического использования, но и устранил потребность в повторном хирургическом вмешательстве благодаря полной биodeградации имплантата в ходе регенерации костной ткани.

Степень разработанности темы исследования. Анализ доступных нам научных публикаций свидетельствует об отсутствии работ по формированию на биорезорбируемых магниевых сплавах самовосстанавливающихся биосовместимых гетерооксидных покрытий комбинированного типа, сочетающих в своем составе полимерные материалы с ингибирующими добавками. Следует отметить, что на текущий момент не существует универсальных, надежных и эффективных методов снижения коррозионной деградации магниевых сплавов. Комплексный подход, предлагаемый в данном исследовании, представляется перспективным, поскольку разработка оптимального метода поверхностной модификации позволит осуществлять контролируемое растворение имплантационного материала и, следовательно, существенно расширить возможности его медицинского применения. Предлагаемый в работе способ функционализации поверхности магниевых сплавов направлен на минимизацию потенциального токсического воздействия после имплантации, а также способствует ускоренной регенерации костной ткани благодаря включению биоактивных компонентов в состав формируемого гибридного покрытия.

Целью диссертации является установление и изучение взаимосвязи состава, структуры и физико-химических свойств защитных слоев, формируемых на поверхности сплавов магния, с особенностями развития коррозионных процессов в агрессивных средах различного состава, включая физиологические растворы, а также разработка биосовместимых smart-покрытий на поверхности магниевых сплавов, позволяющих повысить функциональность, эффективность и ресурс их использования в промышленности и медицине.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

1. Установить влияние фазового состава, микроструктуры сплава и распределения потенциала по поверхности на особенности развития процесса коррозии биорезорбируемого магний-кальциевого сплава, изучить механизм и скорость коррозионной деградации сплава в биологических средах.
2. С применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов изучить влияние биосовместимых кальций-фосфатных ПЭО-покрытий на антикоррозионные свойства Mg-Ca-сплава на мезо- и микроуровне, а также определить механизм антикоррозионной защиты сформированного слоя.
3. Провести оценку эффективности ингибиторов коррозии и установить их совместимость с материалом подложки и пористой матрицей ПЭО-покрытия.
4. Разработать оптимальные режимы загрузки пор базовых ПЭО-слоев ингибиторами коррозии, найти оптимальный способ запечатывания микроконтейнеров с ингибитором полимерным материалом с целью предотвращения преждевременного выхода защитного агента из пор покрытия, а также оценить эффективность введения полимерной компоненты для повышения уровня антикоррозионной защиты сформированного гибридного слоя.
5. Установить влияние ингибиторов коррозии на механизм процесса самозалечивания сформированных гибридных smart-покрытий.

Научная новизна

- С использованием комплекса физико-химических методов (SVET, SIET) впервые установлена взаимосвязь между составом, микроструктурой сплава Mg–0,8Ca и кинетикой развития коррозионного процесса на мезо- и микроуровне.

- Установлены механизмы протекания электрохимических процессов на поверхности магниевых сплавов в различных коррозионных средах, включая физиологические растворы (0,9 масс.% раствор NaCl, среда для культивирования клеток млекопитающих minimum essential medium).
- Впервые предложен способ улучшения защитных свойств магния и его сплавов, обеспечивающий активную защиту материала от коррозии, путем функционализации ПЭО-покрытий обработкой ингибитором коррозии и полимерным материалом в различных комбинациях.
- Разработана новая методика проведения локальных электрохимических испытаний, позволяющая на микроуровне зафиксировать изменение коррозионной активности образца (активация процесса коррозии / пассивация образца), а также установить вклад ингибитора коррозии в процесс самозалечивания посредством мониторинга физико-химических параметров в заданной области гетерогенного пространства (предварительно искусственно созданного точечного поверхностного дефекта).

Теоретическая значимость. На основании результатов исследований, проведенных в ходе выполнения работ по теме диссертации, были расширены теоретические представления о развитии коррозионных процессов на поверхности функциональных биорезорбируемых сплавов магния; конкретизированы механизмы взаимодействия используемых в работе ингибиторов коррозии с материалом подложки в ходе процесса самозалечивания; установлен механизм реализации эффекта активной антикоррозионной защиты сформированных гибридных smart-покрытий, который расширяет теоретические представления о процессе самозалечивания композиционных структур.

Практическая значимость

- Установленная эффективность введения ингибиторов в состав полученных поверхностных слоев позволит обеспечить прогнозируемый процесс деградации магниевых сплавов *in vivo* за счет эффекта самозалечивания для последующего применения в медицинской практике.
- Предложенная методика проведения локальных электрохимических испытаний позволит получать достоверные данные об изменении во времени параметров, отражающих коррозионную активность материала на микроуровне, для различных

поверхностных слоев, включая гибридные ингибиторсодержащие самозалечивающиеся покрытия.

- На основе установленного механизма коррозионной деградации материала разработаны научно обоснованные подходы создания антикоррозионных покрытий с регулируемым уровнем защитных свойств, для использования изделий в персонализированной медицине и различных сферах промышленности.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе использованы методы оценки химического состава, морфологии, микроструктуры поверхностных слоев магния и его сплавов, такие как оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), конфокальная Рамановская микроспектроскопия. Для изучения влияния электрохимической активности материала на микро- и мезоуровне, а также барьерных свойств функциональных покрытий использованы методы потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии, методы гравиметрии и волюмометрии, метод сканирующего ионоселективного зонда, метод сканирующего вибрирующего электрода, атомно-силовая микроскопия сканирующим зондом Кельвина. В работе представлены новые способы формирования гибридных и композиционных покрытий на основе ПЭО-слоя, содержащих нетоксичные ингибиторы коррозии и биорезорбируемый полимерный материал. Разработана новая методика проведения локальных электрохимических испытаний.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния состава и микроструктуры сплава системы Mg–Ca, а также ионного состава среды для культивирования клеток млекопитающих minimum essential medium (MEM) на кинетику развития коррозионных процессов на мезо- и микроуровне *in vitro*.

2. Механизм антикоррозионной защиты биорезорбируемых кальций-фосфатных покрытий, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности сплава Mg–0,8Ca, а также влияние ПЭО-слоя на изменение антикоррозионных барьерных свойств материала в среде MEM.

3. Способ формирования на базе кальций-фосфатного ПЭО-слоя на поверхности магния и его сплавов защитных ингибитор- и полимерсодержащих покрытий, включающих в свой состав стеарат-, церийсодержащие компоненты, поликапролактон и обладающих свойством самозалечивания при контакте материала с коррозионной средой различного состава.

4. Новая методика проведения локальных электрохимических испытаний, позволяющая определить на микроуровне механизм коррозионной деградации образцов с различными типами поверхностной обработки в различных агрессивных средах, включая физиологические растворы, имитирующие плазму крови человека.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием сертифицированных измерительных приборов и утвержденных методик; применением взаимодополняющих физико-химических методов исследования; соблюдением принципа комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных; воспроизводимостью результатов; применением статистических методов оценки погрешностей при обработке данных эксперимента; обсуждением полученных результатов на международных и всероссийских профильных конференциях и симпозиумах.

Результаты экспериментов, полученные в ходе выполнения работ по теме диссертации, были представлены в устных докладах на следующих научных и научно-технических конференциях: 1st Corrosion and Materials Degradation Web conference, Switzerland (online) (2021); XII научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН, Владивосток (2021); 2nd Corrosion and Materials Degradation Web Conference, Switzerland (Online) (2022); The Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok (2022); Конгресс по Регенеративной медицине, Москва (2022); Первая научно-практическая школа-конференция Института наук о жизни и биомедицине, Владивосток (2022); Будущее биомедицины: IV форум молодых ученых. Владивосток, (2023); XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, Томск (2023); Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра, Москва (2024); X Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва (2024); XIII научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН, приуроченная к 300-

летнему юбилею Российской академии наук, Владивосток (2024); Химия и химическая технология в XXI веке: XXV Юбилейная Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского, Томск (2024); XI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва (2025); XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2025); Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO NANOMAT), Владивосток (2025).

Связь работы с государственными программами и НИР. Диссертационная работа является результатом исследований, выполняемых в соответствии с плановой тематикой Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН по темам: «Фундаментальные исследования физико-химических проблем направленного формирования металлоксидных гетероструктур как перспективных функциональных материалов во взаимосвязи с изучением их состава и свойств, а также процессов переноса заряда на фазовых границах раздела», FWFN-2022-0001, FWFN-2025-0001, № гос. регистрации 122041900005-8; «Разработка научных подходов в изучении коррозионной деградации перспективных конструкционных материалов при использовании передовых локальных сканирующих электрохимических и синхротронных методов исследования для развития физико-химических основ направленного формирования многофункциональных гибридных покрытий нового поколения, усиления технологического суверенитета РФ и укрепления промышленного потенциала Дальневосточного региона», FWFN-2024-0001, № гос. регистрации 125012900981-2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00078 «Процесс биodeградации имплантационных материалов на основе магний-кальциевого сплава для персонализированной медицины: контроль (SVET, SIET), защита» (2019–2021 гг.); проект № 20-13-00130 «Ингибиторсодержащие биоактивные композиционные покрытия на магниевых сплавах для имплантационной хирургии» (2020–2024 гг.), проект № 21-73-10148 «Многофункциональные биodeградируемые покрытия нового поколения для контроля процессов резорбции материалов на основе

магния: механизм самозалечивания, персонализированная медицина» (2021–2024 гг.); проект № 24-73-10008 «Дизайн и функциональные свойства биodeградируемых гибридных смарт-систем противовоспалительного действия для имплантационной хирургии» (2024 г. – н.в.).

Публикации по теме. По результатам проведенных исследований опубликованы 33 печатные работы, в том числе 2 монографии (в соавторстве), 14 статей в журналах из списка ВАК, 12 материалов конференций, 5 патентов РФ.

Личный вклад автора. Вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме исследования, подготовке образцов, проведении основной части экспериментов, обработке и анализе экспериментальных данных. Автор также участвовал в обсуждении и оформлении полученных результатов, написании статей и монографий, подготовке заявок на получение патентов, подготовке материалов конференций, выступлении с устными докладами. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН (РФА, РФЭС, конфокальная рамановская микроспектроскопия), а также в центре коллективного пользования Национального научного центра морской биологии имени А.В. Жирмунского (СЭМ-ЭДС анализ) и Дальневосточном геологическом институте ДВО РАН (АСМ сканирующим зондом Кельвина).

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 5 («Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях»), 12 («Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 160 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 72 рисунка. Список литературы включает 190 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Коррозионная деградация магниевых сплавов и принципы формирования защитных покрытий нового поколения

1.1 Сплавы системы Mg–Ca

Среди многообразия сплавов магния большой интерес для применения в качестве биорезорбируемых имплантатов представляют сплавы системы Mg–Ca [10,13]. Они характеризуются хорошей биосовместимостью и нетоксичностью. Кальций и магний являются биологически значимыми элементами, что дает кальцию неоспоримое преимущество перед другими легирующими элементами [14–18].

В работе [14] исследовали процесс деградации образцов сплава Mg–0,8Ca с различной формой и шероховатостью поверхности в бедренных костях новозеландских белых кроликов. Для всех имплантируемых образцов наблюдалось формирование костной мозоли на третьей неделе постоперационного периода, что свидетельствует о биосовместимости и остеогенности исследуемого материала. Стоит упомянуть, что для многих образцов была зафиксирована питтинговая коррозия, образование вокруг имплантата газовых пузырей и, в отдельных случаях, диффузное накопление газа в окружающих мягких тканях (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Рентгенограмма нового костного образования в области надмыщелка бедренной кости: проксимально-дистальное (ПД) и латеральное (Л) расширение (а). Пузырь газа под кожей около места имплантации (б) [14]

Авторами [15] были изучены механические и электрохимические свойства магний-кальциевых сплавов с различным содержанием кальция с помощью тестов *in vitro* и *in vivo*. Отмечено существенное влияние содержания кальция и микроструктуры сплава на коррозионное поведение образцов в SBF (simulated body fluid, раствор с концентрацией ионов, близкой к концентрации ионов в плазме крови человека). Оценка цитотоксичности с использованием фибробластов мыши показала, что Mg-Ca-сплавы не токсичны для клеток. Помимо прочего, при имплантации образцов магний-кальциевого сплава в бедренные кости кролика наблюдалась высокая активность остеобластов и остеоцитов и формирование костной ткани после 3 мес. имплантации, сопровождающееся деградацией металлического штифта. При этом существенного повышения содержания магния в сыворотке крови не отмечено.

Авторы работы [16] изучали влияние сплавов Mg-Ca на функцию дендритных клеток и обнаружили высокую биосовместимость материала. В исследовании [18] показана перспективность Mg-0,8Ca для нужд имплантационной хирургии с точки зрения биологической активности и совместимости с клеточными линиями человека HEK 293. При проведении коррозионных испытаний в среде HBSS (Hanks' Balanced Salt Solution, сбалансированный солевой раствор Хэнкса) на поверхности материала было выявлено формирование игольчатого карбонат-замещенного гидроксиапатита, схожего с биологическим костным апатитом (рисунок 1.2). Тем не менее отмечается, что скорость резорбции сплава Mg-0,8Ca примерно в 3 раза выше, чем у чистого Mg ($1,08 \pm 0,38$ мм/год для Mg-0,8Ca и $0,35 \pm 0,17$ мм/год для технически чистого Mg) [19]. Высокая склонность к деградации, антибактериальные свойства, биосовместимость и остеогенная активность трех сплавов Mg-Ca установлены в работе [17]. Доказано, что Mg-Ca-имплантаты обладают остеокондуктивностью, обеспечивают хорошую клеточную адгезию и стимуляцию роста клеток на поверхности материала [20]. В процессе деградации совместное высвобождение ионов магния и кальция благотворно влияет на процесс заживления и регенерации кости [15].

Спорным на сегодняшний день вопросом является оптимальная концентрация кальция в бинарных сплавах на основе магния. Варьирование концентрации кальция в процессе легирования магния приводит к формированию различных зеренных структур, влияющих, в частности, на особенности коррозионной деградации (рисунок 1.3). Различные научные группы [6,8,9,15,21,22] при изучении свойств сплавов Mg-xCa в

широком диапазоне концентраций кальция ($x = 0\text{--}16,2$ масс.%) выявили значительное снижение коррозионной стойкости материала с увеличением количества кальция.

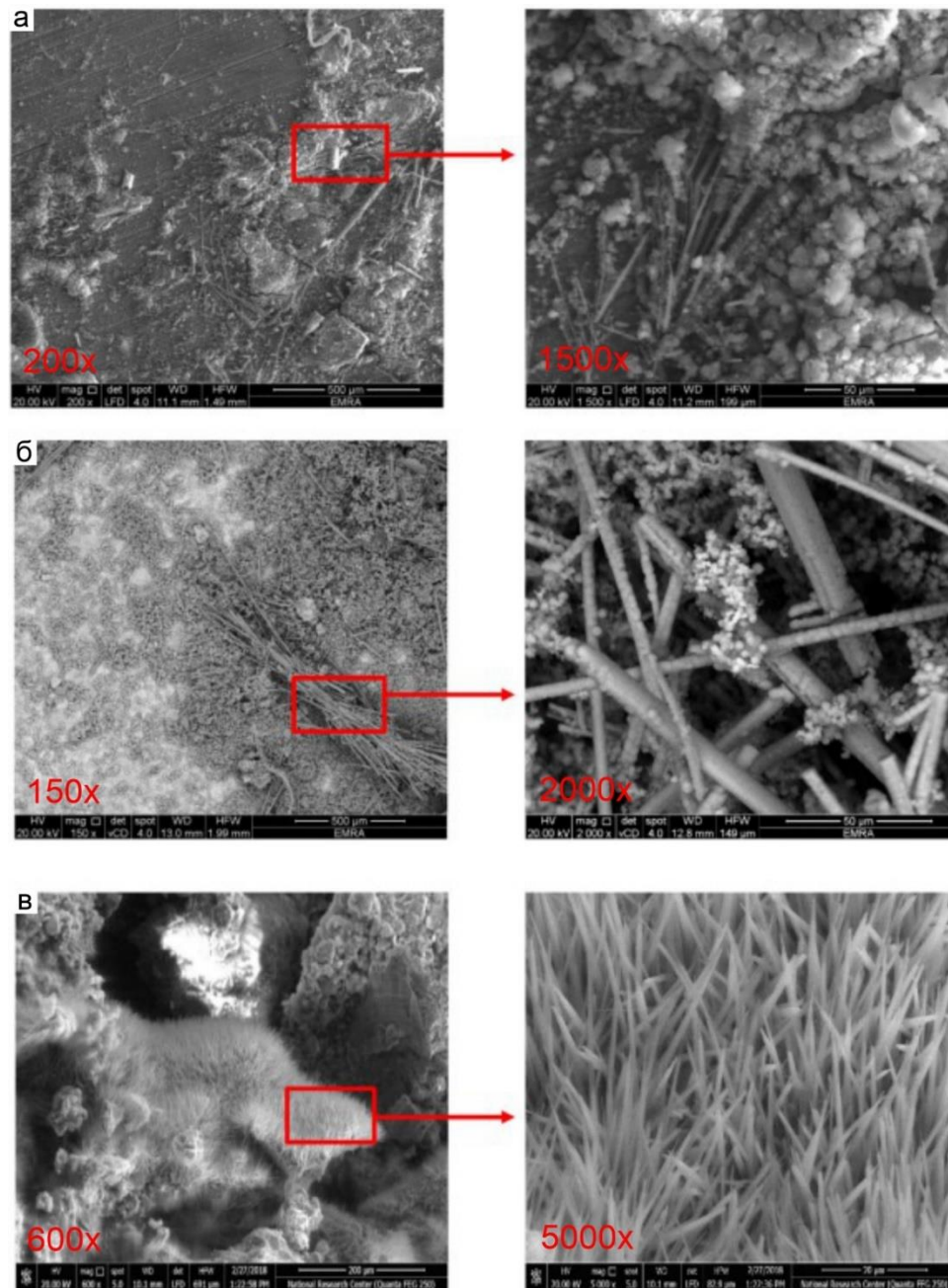


Рисунок 1.2 – СЭМ-изображения, показывающие влияние времени выдержки в HBSS на зародышеобразование и рост гидроксиапатита на сплаве Mg–0,8Ca после: 1 (а), 7 (б), 60 (в) суток [18]

В работе [23] в среде SBF скорость деградации сплава Mg–0,8Ca со временем снижалась за счет равномерно растущего слоя продуктов коррозии, в то время как образец сплава Mg–1,8Ca разрушался более интенсивно, что негативно сказывается на процессе заживления при имплантации. Учитывая приведенные ранее данные различных исследований, можно сделать вывод, что наилучшая коррозионная стойкость

обеспечивается при концентрации кальция ниже 1 масс.%. В работе [24] показано, что легирование магния кальцием в количестве 1–3 масс.% приводит к снижению предела прочности и относительного удлинения при растяжении. Было также установлено, что при высокой концентрации Са механические свойства материала не обеспечивают необходимый ресурс для его использования в качестве имплантата.

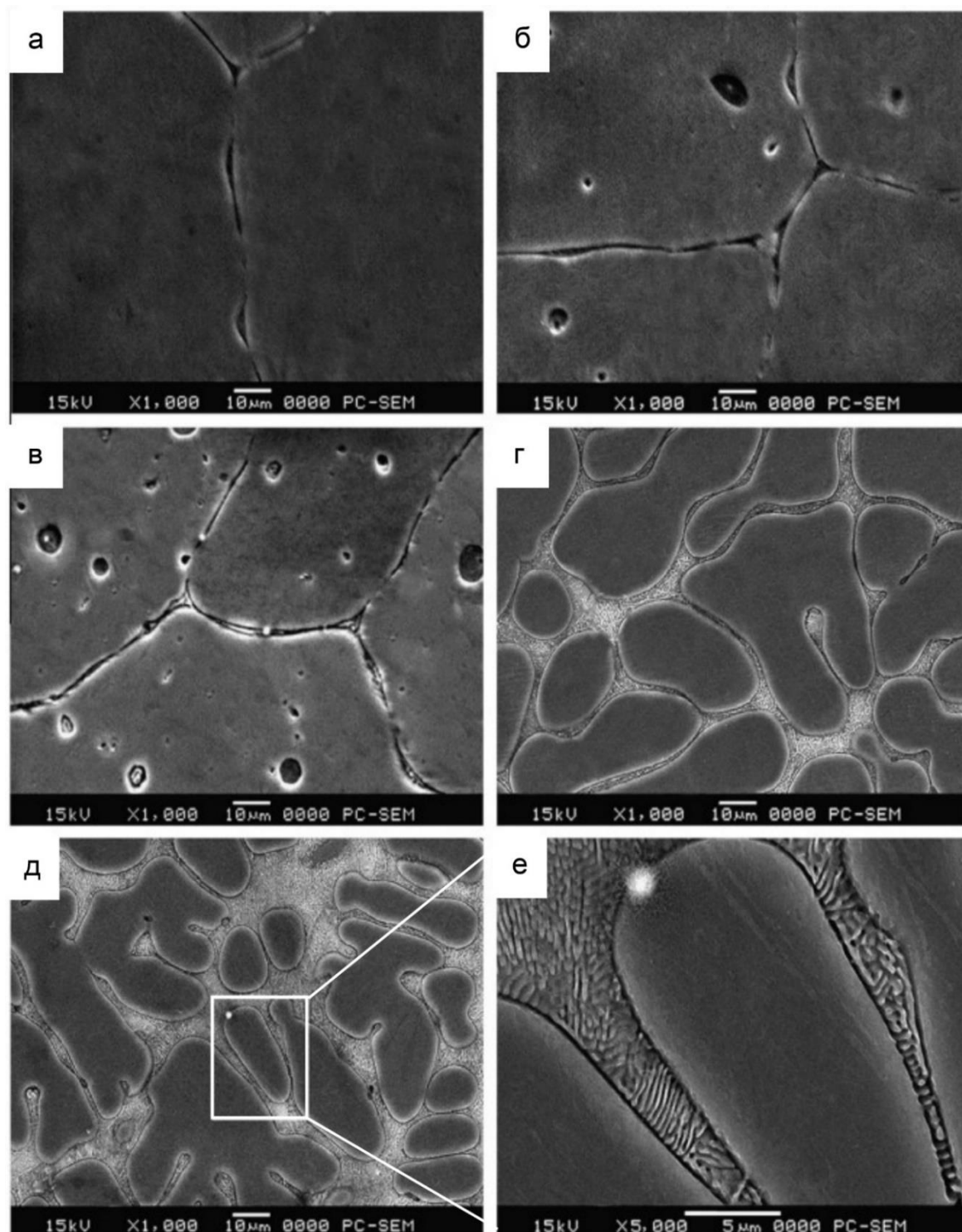


Рисунок 1.3 – СЭМ-изображения сплавов Mg–Ca с различным содержанием кальция, масс.‰: (а) 0,5, (б) 1,25, (в) 2,5, (г) 5, (д) 10. (е) Увеличение выделенной на рисунке (д) области [8]

На основе обзора литературных данных по теме исследования можно сделать вывод, что среди прочих магний-кальциевых сплавов Mg–0,8Ca обладает наиболее оптимальным комплексом механических и коррозионных свойств, что повышает актуальность его дальнейшего и более детального изучения. Авторы работы [25] сравнили коррозионную активность сплава Mg–0,8Ca и технически чистого магния в различных растворах *in vitro* и установили, что сходство коррозионного поведения материалов в SBF и MEM (minimum essential medium) объясняется образующимися продуктами коррозии, формирование которых контролируется неорганическими компонентами электролита. Более того, помимо испытаний *in vitro* были проведены тесты в условиях *in vivo*, подтвердившие не только высокую биосовместимость, но и удовлетворительный уровень механических и коррозионных свойств сплава Mg–0,8Ca [14,24,26,27].

Особый интерес для исследователей перспективных в биомедицине магний-кальциевых сплавов представляет сравнение стационарного значения скорости их коррозии (оцененного по потере массы образца) с действительной скоростью деградации высокочистого магния в концентрированном растворе хлорида натрия (~0,3 мм/год) [25].

Например, скорость коррозии, установленная в испытаниях на потерю массы для различных кальцийсодержащих сплавов Mg в среде для культивирования клеток MEM, была значительно выше, чем действительная скорость разрушения для чистого магния при выдержке в той же среде (1,8 мм/год в течение 24 ч) [21]. Авторы работы [28] произвели высококоррозионностойкий Mg путем микролегирования кальцием. Полученные сплавы Mg–Ca демонстрировали более низкую скорость коррозии (~0,1 мм/год) при выдержке в 3,5% растворе NaCl, в сравнении с действительной скоростью деградации высокочистого магния.

В исследовании [29] были смоделированы условия протекания гальванической коррозии в растворе Хэнкса между высокочистым магнием и магний-кальциевым сплавом, представленным одной интерметаллидной фазой Mg₂Ca. Было выявлено, что Mg₂Ca является анодом по отношению к магнию, что выражалось более высокой плотностью анодного тока, а также повышенными значениями концентрации ионов Mg²⁺ и pH относительно высокочистого магния, фиксируемыми над областью сплава (рисунок 1.4). Приведенные выше исследования направлены в основном на изучение электрохимических свойств сплава на макроуровне при помощи методов, отражающих совокупность протекающих на исследуемой поверхности процессов (использованы волюмометрия, традиционные электрохимические методы и т.д.).

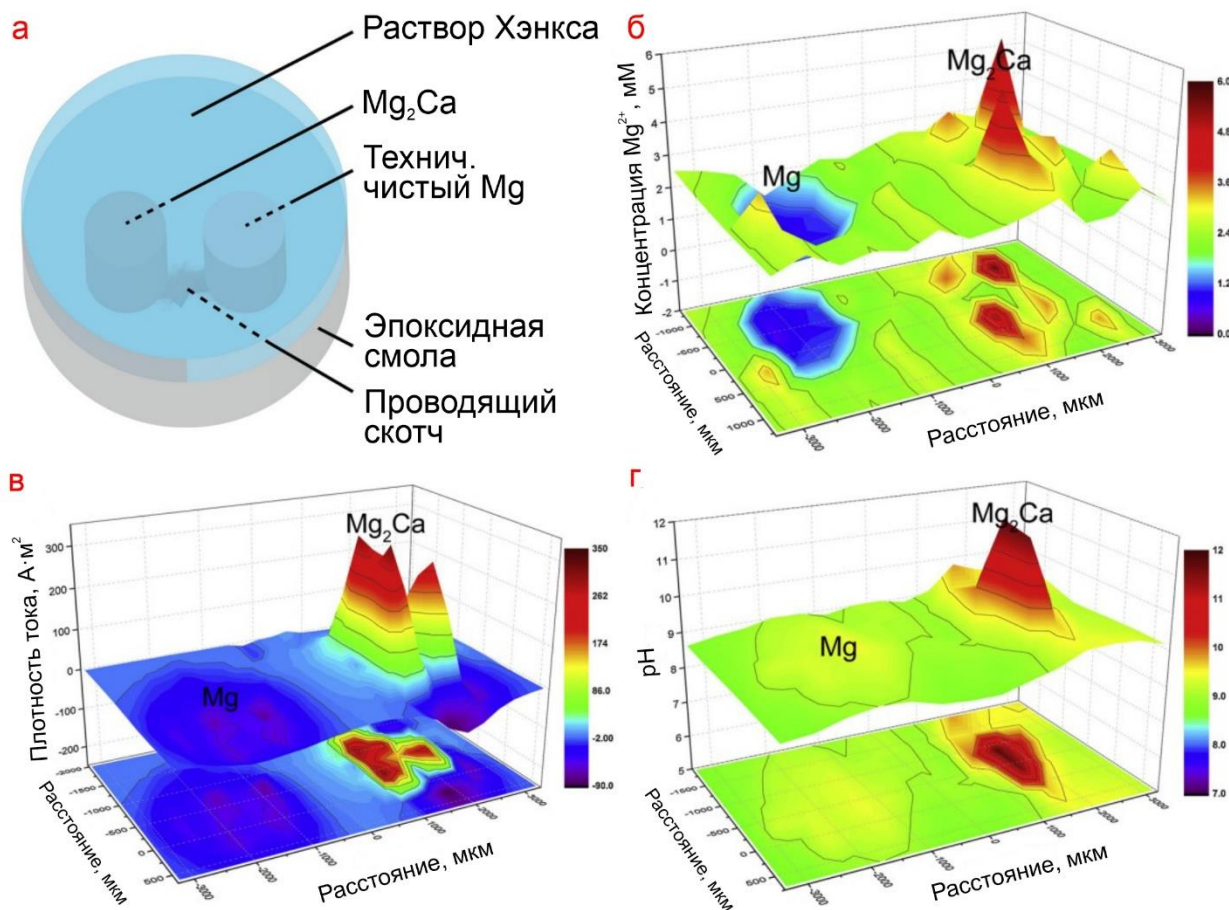


Рисунок 1.4 – Схема сборки электрохимической ячейки с гальванической парой Mg – Mg₂Ca (а), распределение концентрации ионов Mg²⁺ (б), карты распределения локальной плотности тока (в) и значений водородного показателя (г) [29]

Для более точного понимания процессов биodeградации сплава Mg–0,8Ca необходимо исследование локальных зон, детально отображающих структуру материала. Это позволит идентифицировать очаги и последовательность формирования коррозионных разрушений, а также выявить зоны наиболее высокой электрохимической активности.

На основании приведенных данных можно выявить необходимость дальнейшего всестороннего изучения коррозионной активности сплава Mg–0,8Ca на макро- и микроуровне в различных средах, имитирующих жидкости человеческого тела. Цель такого изучения – выявление участков инициации и развития коррозионных процессов, влияния состава среды на скорость коррозионной деградации; определение состава образующихся продуктов коррозии, а также возможности формирования на поверхности материала защитных биосовместимых и биорезорбируемых покрытий для снижения коррозионной активности.

1.2 Базовые защитные покрытия на поверхности магния и его сплавов

Способ поверхностной обработки биорезорбируемых материалов оказывает существенное влияние на процесс заживления, адгезию клеток и остеогенез. Учитывая, что временный имплантат должен обладать надлежащей механической прочностью и надежно фиксироваться, а также полностью резорбироваться и замещаться новой костной тканью [30], модификация поверхности магния должна обеспечить материалу необходимые механические и электрохимические характеристики, а также биоактивность и нетоксичность. Более того, покрытие должно обладать хорошей химической стойкостью и адгезией к материалу подложки, чтобы избежать проникновения и скопления водорода у поверхности металла и в окружающих мягких тканях, способствующих снижению адгезии и пролиферации остеогенных клеток [31]. Одним из наиболее эффективных методов снижения электрохимической активности магния является нанесение биорезорбируемых покрытий. Данные покрытия не только способствуют повышению уровня защиты обрабатываемого материала, но и обеспечивают ускорение процесса заживления благодаря содержанию и высвобождению ионов биологически значимых элементов.

На сегодняшний день известны различные способы нанесения таких защитных слоев, например: золь-гель технология [32], «послойное» нанесение (полиэлектролитные мультислои) [33–35], гидротермальное осаждение [36,37], плазменное напыление [38–41], электрохимическое [42–44] и химическое [45,46] осаждение и др. Однако вышеперечисленные способы имеют такие недостатки, как длительность процесса, необходимость многократного нанесения, в некоторых случаях усадка конечного покрытия, а также использование большого количества растворителей. Более того, состав таких покрытий может включать вещества, токсичные для организма человека.

1.2.1 Кальций-фосфатные и гидроксиапатитсодержащие покрытия

Наилучшую биоактивность и остеоинтеграцию для формируемых покрытий могут обеспечить неорганические компоненты человеческой кости, включая гидроксиапатит (НА) [47,48]. По данным работы [49], магний оказывает положительное влияние на активность остеобластов и остеокластов и, как следствие, на рост костной ткани. В свою очередь, высвобождение ионов кальция и фосфат-ионов из соединений, входящих в состав поверхностного слоя, образует на границе раздела насыщенный ионный раствор. Высокая концентрация ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} способствует миграции к поверхности материала мезенхимальных стволовых клеток, которые впоследствии дифференцируются

в остеобласты и формируют коллагеновые волокна для дальнейшего отложения кристаллов костного матрикса (рисунок 1.5).

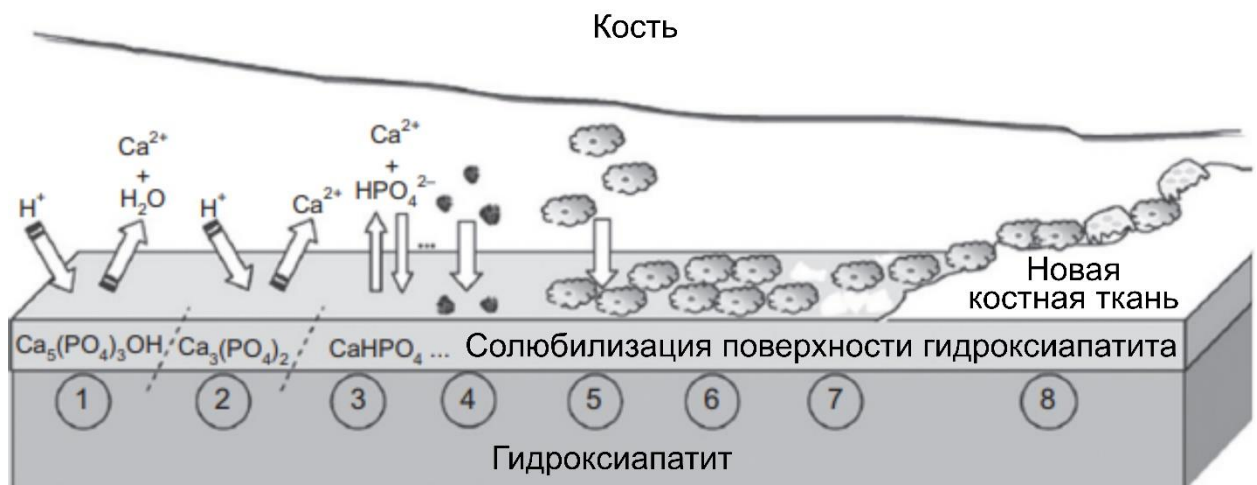


Рисунок 1.5 – Схематическое представление процессов, протекающих на поверхности гидроксиапатита после имплантации. (1) Начало процедуры имплантации, растворение гидроксиапатита. (2) Продолжение растворения гидроксиапатита. (3) Достижение равновесия между физиологическими растворами и модифицированной поверхностью гидроксиапатита. (4) Адсорбция белков и органического материала. (5 и 6) Адгезия и пролиферация клеток. (7) Начало формирования новой кости. (8) Формирование новой кости и естественный метаболизм кости [49]

При этом между имплантатом и костью пациента происходит обмен ионами, часть из которых участвует в формировании межклеточного вещества, образуя новую костную ткань. Анализ литературных данных, посвященных формированию кальций-фосфатных покрытий, подтверждает их биосовместимость и положительное влияние на адгезию и дифференциацию клеток как *in vitro*, так и *in vivo* [50]. В литературе представлены различные способы создания кальций-фосфатных покрытий на поверхности нерезорбируемых и резорбируемых имплантационных материалов.

В работе [51] формировали подобное покрытие на титане при помощи импульсного электроосаждения. На поверхности металла образовались пластинчатые и нитевидные структуры фосфата кальция, основными фазами которых были октакальцийфосфат и брушит. В результате проведенных *in vitro* исследований была обнаружена высокая адгезия остеобластоподобных клеток человека SaOS-2.

В работе [52] кальций-фосфатный слой наносили на поверхность магниевого сплава AZ60 методом химической конверсии. Выявлено снижение скорости биodeградации материала *in vivo* в сравнении с материалом без покрытия. Для образца с кальций-фосфатным покрытием, имплантированного в бедренную кость новозеландского

белого кролика, уже через месяц наблюдалось формирование костной трабекулы на граничном слое. Через 3 мес. имплантации поверхность образца была практически полностью покрыта вновь сформированной остеонидной тканью и костной трабекулой. Для образца без покрытия такие образования были нехарактерны, что подтверждает повышенную биологическую активность Ca-P-покрытий.

Авторами [53] предложен метод двухэтапного формирования кальций-фосфатных слоев на поверхности биомедицинского сплава JDBM системы Mg–Nd–Zn–Zr. На первом этапе формируется слой брусита методом химического осаждения. Далее образцы обрабатывались в щелочном растворе, содержащем кальций-динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $((C_{10}H_{12}N_2O_8)CaNa_2)$ и дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 , при $pH = 8,2$. Затем образцы подвергали низкотемпературной гидротермальной обработке в автоклаве при $70\text{ }^{\circ}C$ в течение 20 мин, 1, 3, 6 и 12 ч. Для всех образцов, подвергнутых гидротермальной обработке, количество клеток существенно увеличилось после 3 сут культивирования. Для образца, полученного при 1 ч гидротермальной обработки, характерна удлиненная форма клеток, прикрепленных к краям элементов микроструктуры покрытия. Клетки же, культивированные на образцах после 3 и 12 ч гидротермальной обработки, демонстрируют равномерную дифференциацию с видимым рядом филоподий [53] (динамических узких выступов клеточной плазматической мембраны, заполненных связанными актиновыми филаментами), позволяющих принимать и передавать внеклеточные сигналы [54]).

В работе [55] формировали слой фторированного гидроксиапатита на титане при помощи суспензионного плазменного распыления и изучали влияние мощности распыления на микроструктуру и свойства покрытий. Выявлено, что повышение мощности сопровождается увеличением количества разложившихся фаз, кристалличности и размера кристаллов гидроксиапатита. После выдержки образцов в растворе SBF в течение 5 дней обнаружено формирование костеподобных апатитов на поверхности материала.

В статье [56] описан способ нанесения на биомедицинский титановый сплав TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr) гидроксиапатита из спиртовой суспензии методом электрофоретического осаждения. В результате эксперимента с серыми крысами *Rattus norvegicus* было выявлено, что слой гидроксиапатита на поверхности титанового имплантата способствует повышению активности остеобластов и образованию новой костной ткани. После двух недель эксперимента на поверхности имплантата

образовались хондроциты. На образце без покрытия обнаружена грануляционная ткань, которая свидетельствует о протекании воспалительных процессов.

Представленные в работе [57] гидроксиапатитсодержащие слои были сформированы на образцах из титанового сплава (Ti-6Al-4V) плазменным распылением и холодным осаждением порошка гидроксиапатита. Имплантация в эксперименте с новозеландскими белыми кроликами показала, что нанесение слоя гидроксиапатита значительно улучшало остеоинтеграцию образцов.

1.2.2 Покрyтия, полученные методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО)

Среди различных способов формирования кальций-фосфатных покрытий наиболее перспективным для магния и его сплавов является плазменное электролитическое оксидирование [58], позволяющее формировать многофункциональные керамикоподобные слои на поверхности вентильных металлов. Преимущество метода ПЭО состоит в его технологичности, экологичности и универсальности. В отличие от прочих методов нанесения биоактивных покрытий, рост защитного ПЭО-слоя происходит в двух направлениях на границе раздела фаз электрод/электролит, что обеспечивает повышенную адгезию формируемого покрытия к металлической подложке [59].

Состав и свойства покрытий напрямую зависят от состава электролита и режима обработки образца (рисунок 1.6.). Например, в работе [60] описан способ получения гидроксиапатитсодержащих покрытий оксидированием в глицерофосфат-фторидном электролите в диапазоне pH равном 10,9–11,3. Научным коллективом [61] исследовано влияние параметров режима оксидирования на состав и морфологию, а следовательно, и свойства полученных поверхностных слоев. Установлено, что изменение параметров режима позволяет не только контролировать скорость деградации покрытий, но и повышать их биологическую активность.

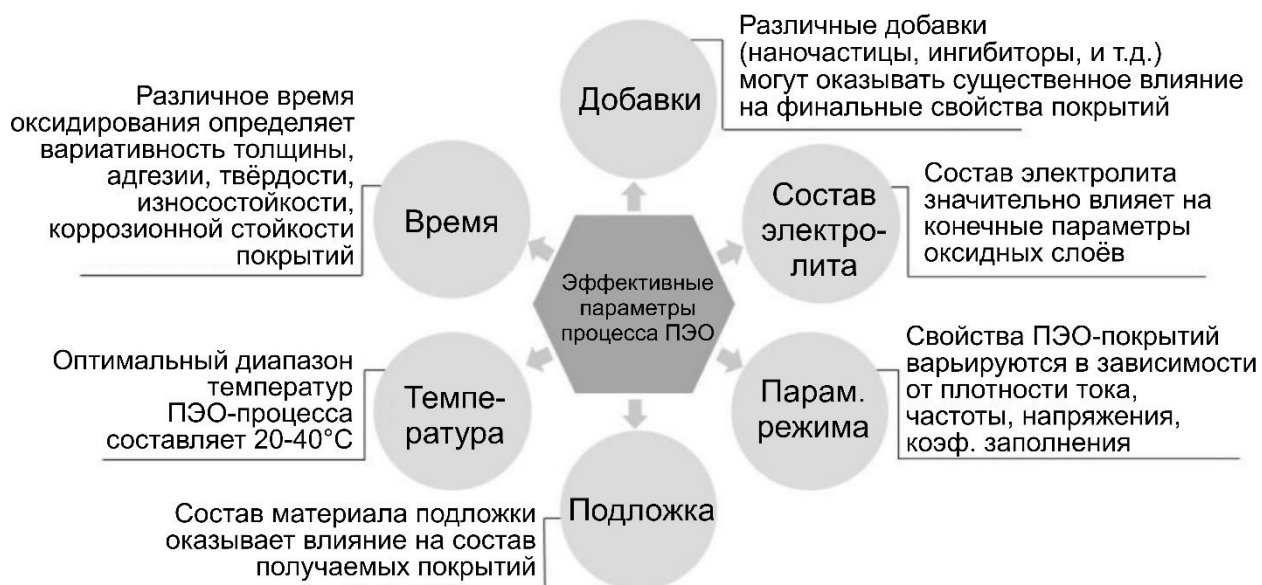


Рисунок 1.6 – Эффективные параметры процесса ПЭО [58]

Авторами [62] получено кальций-фосфатное ПЭО-покрытие путем оксидирования магниевого сплава ZK60 в электролите, содержащем ацетат кальция $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, гидрофосфат кальция CaHPO_4 , бифторид аммония NH_4HF_2 и глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. В результате были улучшены защитные свойства образцов. ПЭО-покрытие, имеющее наибольшую толщину и наименьшую пористость, обладало наилучшей коррозионной стойкостью. Данные экспериментов свидетельствуют о нетоксичности полученных покрытий для живых организмов.

Волластонит-кальций-фосфатные покрытия на поверхности технически чистого титана и титанового сплава Ti40Nb были сформированы в работе [63] методом ПЭО. Обработка осуществлялась в суспензии порошков гидроксиапатита и волластонита в 30% ортофосфорной кислоте при $\text{pH} = 1-2$. Было выявлено существенное влияние параметров режима ПЭО на структуру и свойства формируемых поверхностных слоев, а также фиксировались высокая жизнеспособность и подвижность клеточных культур, инкубированных на поверхности Ca-P-покрытия.

В работе [64] представлен способ формирования ПЭО-покрытий на биорезорбируемом сплаве Mg–0,8Ca в щелочных электролитах, содержащих гидроксид калия KOH, ортофосфат натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, оксид кальция CaO, фторид натрия NaF, метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в различных количествах. Сообщается, что для всех ПЭО-покрытий было характерно формирование биосовместимых соединений, таких как гидроксиапатит и фторапатит. Установлено, что исключение фтора и включение кремния

в состав электролитов для формирования покрытий методом ПЭО существенно улучшают их биоактивные свойства.

Авторами [65] представлен способ формирования ПЭО-слоев на технически чистом магнии, а также сплавах систем Mg–Ca и Mg–Ca–Zn в электролите, содержащем цитрат кальция $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 \cdot 4H_2O$, ортофосфат натрия Na_3PO_4 , гидроксид калия KOH, гидрофторид аммония NH_4HF_2 , глицерин $C_3H_8O_3$, триэтаноламин $N(CH_2CH_2OH)_3$ и перекись водорода H_2O_2 . В результате формирования ПЭО-покрытий наблюдалось повышение коррозионной стойкости всех исследуемых материалов подложки в среде SBF.

Представленный в работе [66] способ формирования биоактивных покрытий на поверхности технически чистого титана осуществлялся в два этапа. На первом этапе образец оксидировали в электролите, содержащем ацетат кальция $Ca(CH_3COO)_2$, метасиликат натрия Na_2SiO_3 , дигидроортофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$, EDTA-2Na и гидроксид натрия NaOH. Второй этап заключался в ПЭО-обработке образца в том же электролите с добавлением нитрата натрия $NaNO_3$ при изменении концентрации гидроксида натрия NaOH. Сформированное таким образом ПЭО-покрытие содержало кальций, фосфор, кремний и натрий. Было выявлено, что на потерю массы образцов, морфологию поверхности и концентрацию элементов в конечном покрытии существенно влияет концентрация NaOH.

Исследование [67] посвящено модификации поверхности магниевых сплавов AZ31 в электролите, содержащем дигидроортофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$, метасиликат натрия Na_2SiO_3 и гидроксид натрия NaOH. В результате проведения испытаний *in vitro* и *in vivo* было выявлено существенное улучшение коррозионной стойкости образцов после модификации их поверхности методом ПЭО. Для образцов с ПЭО-покрытиями при имплантации в течение 8 недель отмечены более низкие значения концентрации магния в сыворотке крови в сравнении с образцом без покрытия. Тем не менее, согласно представленным данным, концентрация ионов магния для всех образцов в среднем превышала допустимый диапазон значений (0,73–1,06 ммоль/л). На основании представленных данных можно предположить, что поверхность исследуемых образцов нуждается в дополнительной обработке, позволяющей снизить скорость коррозионной деградации и, как следствие, скорость высвобождения ионов Mg^{2+} .

Имеющиеся на сегодняшний день исследования посвящены формированию биоактивных ПЭО-покрытий на поверхности как нерезорбируемых имплантационных материалов (например, титана и его сплавов), так и магниевых сплавов, обработанных в

сложносоставных электролитах. Однако, как показал наш анализ, отсутствуют публикации об исследованиях, в которых материал подложки и сформированное покрытие состояли бы исключительно из элементов, входящих в состав костной ткани: Mg, Ca, P. Помимо прочего, учитывая период полного восстановления костной ткани (14–17 недель), уровня защитных свойств кальций-фосфатных ПЭО-покрытий недостаточно для обеспечения необходимой коррозионной стойкости в течение всего периода реабилитации. Это обусловлено тем, что проникновение коррозионной среды к металлической подложке через имеющиеся в структуре покрытия поры и микродефекты (участки инициирования коррозионных процессов) может привести к существенному повышению электрохимической активности сплава и дальнейшей потере механической целостности имплантата.

Снизить коррозионную активность материала способны ингибиторы коррозии – химические вещества, которые используются при формировании самозалечивающихся покрытий [68]. Согласно данным работы [69], эффективность процесса самовосстановления покрытия определяется свойствами поверхностных структур, выступающих в роли «резервуаров» для ингибирующего агента. Наиболее важными из этих свойств являются химическая и механическая стабильность, достаточная емкость (вместимость), способность к удержанию ингибитора, а также контролируемость его высвобождения при необходимости. На основании представленных в литературе результатов можно сделать вывод о возможности дальнейшей модификации пор базового слоя различными защитными агентами, способствующими существенному снижению электрохимической активности материала, что позволит пролонгировать сохранение механической целостности имплантата в процессе остеосинтеза и снизить концентрацию ионов магния в крови.

1.3 Композиционные покрытия на базе ПЭО-слоев

1.3.1 8-оксихинолинсодержащие покрытия

Результаты работ различных научных коллективов свидетельствуют о возможности формирования ингибиторсодержащих покрытий на базе многофункциональных гетерооксидных микропористых слоев. Включение веществ, подавляющих процесс коррозии, в состав покрытия на изделиях биомедицинского назначения из магния и его сплавов обеспечивает длительный период защиты от питтингообразования, часто являющегося причиной потери механической целостности

имплантата, позволяет снизить уровень зашлачивания окружающей среды и тканей, свойственного процессу деградации материала, а также избежать образования газовых полостей, связанных с особенностями коррозии магния. Обеспечение активной коррозионной защиты путем формирования самозалечивающихся покрытий будет способствовать беспрепятственной адгезии и пролиферации клеток костной ткани, а также позволит достичь требуемого уровня механической стабильности изделия для создания условий надлежащего протекания процесса остеосинтеза.

В большинстве случаев в качестве ингибиторов коррозии используются различные комплексообразователи и хелатирующие агенты, способные образовывать на поверхности металла защитные пленки из малорастворимых соединений [70]. Среди хелатирующих агентов известным ингибитором коррозии магния является 8-оксихинолин (8HQ, 8-OX). Это гетероциклическое соединение образует комплексы более чем с 40 элементами Периодической системы и часто используется на практике в качестве антибактериального и антикоррозионного агента.

Например, в работе [71] представлен процесс импрегнирования 8-оксихинолином слоистых двойных гидроксидов на сплаве магния. Ингибиторсодержащие покрытия показали более высокую коррозионную стойкость даже после 30 сут выдержки в 3,5% растворе NaCl в сравнении с покрытием, не содержащим ингибитор.

Авторами исследования [72] обнаружено положительное влияние гибридного золь-гель покрытия с внедренным в его состав ингибитором коррозии 8HQ на устойчивость к коррозии магниевых сплавов AZ31. Данный эффект, как и в предыдущем исследовании, объясняется образованием малорастворимого устойчивого комплексного соединения 8-оксихинолината магния $Mg(8HQ)_2$, существенно замедляющего протекание коррозионного процесса в областях микродефектов и микропор в золь-гель пленке.

Сравнительный анализ свойств ПЭО-слоев, сформированных на магниевом сплаве AZ31 в щелочно-силикатном электролите без добавления и с добавлением наночастиц ZrO_2 , показал, что при выдержке в течение 72 ч данных покрытий в 0,05 М растворе 8-оксихинолина на поверхности ПЭО-покрытия без добавления наночастиц образуются цветковидные кристаллические структуры 8-оксихинолината магния ($Mg(8HQ)_2$). В результате формирования таких структур существенно улучшается коррозионная стойкость магния. На образцах с ПЭО-слоем, полученным в ZrO_2 -содержащем электролите, подобные структуры в результате выдержки не формируются [73]. Это объясняется тем, что в результате введения наночастиц однородность морфологии

поверхности повышается и адсорбция ионов $C_9H_6NO^-$ при выдержке образцов в растворе ингибитора затруднена.

В ходе проведения экспериментов в [74] были исследованы образцы из магниевого сплава с покрытиями, полученными плазменным электролитическим оксидированием и обработкой 8-оксихинолином. Образцы с ПЭО-покрытием погружали при комнатной температуре в этанольный раствор 8-оксихинолина с концентрацией 0,05 М и 0,1 М и выдерживали в этой среде в течение 1 и 2 сут. Установлено, что с увеличением концентрации 8НQ и времени выдержки образца существенно улучшалась коррозионная стойкость образцов, что вызвано повышением уровня защитных свойств покрытий за счет взаимодействия входящих в него органических и неорганических компонентов.

Целью исследования [75] было определение электрохимических и фотокаталитических свойств поверхностных слоев, полученных с помощью ПЭО в электролитах с добавлением наночастиц TiO_2 и SnO_2 и последующей выдержкой образцов в течение 1 сут при 298 К в различных ингибирующих этанольных растворах, содержащих 0,05 М 8НQ; 0,05 М 8НQ / 0,01 М 2-аминопиридина; 0,05 М 8НQ / 0,01 М 2-аминофенола. По экспериментальным данным, введение ингибирующих агентов способствует снижению электрохимической активности покрытий.

Ингибирующее воздействие додецилбензенсульфоната и 8НQ на коррозионное поведение магниевого сплава AZ91D в коррозионно-активном растворе было исследовано методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации [76]. Установлено, что среди выбранных ингибиторов только 8НQ эффективно защищает магниевый сплав от коррозии.

Влияние 8НQ на свойства покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО) на поверхности магниевого сплава AZ91, показано в работе [7]. 8НQ добавляли в состав электролита для МДО. Различными физико-химическими методами установлено включение 8НQ в состав формируемых МДО-слоев и, как следствие, увеличение коррозионного сопротивления анодных покрытий на поверхности магниевого сплава.

1.3.2 Стеаратсодержащие покрытия

Биологически совместимым и безопасным защитным агентом, замедляющим процесс коррозии магния, помимо 8НQ является стеариновая (октадекановая) кислота (СК), которая относится к наиболее распространенным в природе насыщенным жирным кислотам, входящим в состав жиров животного происхождения. Стеариновая кислота

применяется в косметической промышленности, а также в фармацевтике и биомедицине в качестве химического агента доставки лекарственных препаратов. Более того, жирные кислоты, в частности стеариновая, используются в качестве потенциальных антиоксидантов, противосудорожных и противораковых средств [77,78]. Широкий спектр исследований СК в качестве аддитивного вещества для различных применений в фармакологии, фармацевтике и биомедицине [79] позволяет заключить, что данное соединение не оказывает вредного воздействия на человеческий организм и является подходящим и безопасным защитным агентом для повышения коррозионной стойкости имплантатов на основе магния и его сплавов.

Существуют работы по применению стеариновой кислоты при формировании защитных покрытий на различных металлах и сплавах с целью повышения их коррозионной стойкости и придания поверхности супергидрофобных, а также антифрикционных свойств. Например, в работе [80] СК использована в качестве модификатора цинкового нанослоя, полученного путем электроосаждения на углеродистой стали Х65. Ингибитор наносился из этанольного раствора с концентрацией 0,05 М. Результатом данной комплексной обработки было уменьшение поверхностной энергии изделия и, как следствие, смачиваемости.

Авторами [81] предложен способ формирования двухслойного покрытия, содержащего стеариновую кислоту и оксид церия и придающего поверхности магниевого сплава AZ31В супергидрофобные свойства. Слой диоксида церия наносился методом электроосаждения, а импрегнирование стеариновой кислотой осуществлялось методом погружения и дальнейшей выдержки полученных образцов в 0,05 М растворе этанола. Данная поверхностная обработка позволила сформировать на поверхности магниевого сплава иерархическую микроструктуру, обеспечивающую покрытие супергидрофобные свойства в широком диапазоне pH – от 1 до 13.

Авторами [82] разработан метод формирования биополимерных композитных пленок с мицеллярной структурой и повышенной износостойкостью. В работе [83] представлен способ формирования гидрофобных слоев на технически чистом магнии путем анодирования и последующего погружения образцов в этанольные растворы стеариновой кислоты различной концентрации (0,05; 0,1 и 0,15 М) с целью ингибирования коррозии. В работе [84] предложен способ формирования на магниевом сплаве AZ31 композиционных покрытий, содержащих фторид магния, полидопамин и стеариновую кислоту для придания биоактивности, антибактериальных свойств и

коррозионной стойкости. Стеариновая кислота наносилась погружением в 0,05 М этанольный раствор в течение 1 ч.

Таким образом, согласно анализу литературных данных, стеариновая кислота является ингибитором коррозии магниевых сплавов и оказывает положительное влияние на уровень защитных свойств различных типов покрытий. При этом в ходе поиска релевантных работ по теме исследования не было обнаружено публикаций, посвященных формированию стеаратсодержащих покрытий на базе биосовместимых ПЭО-слоев, полученных на поверхности биорезорбируемых изделий из магния и его сплавов.

1.3.3 Церийсодержащие покрытия

Соединения церия в качестве ингибитора коррозии используются различными научными коллективами. Так, в состав защитных покрытий включают нитрат церия. Катионы церия Ce^{3+} , окисляясь на поверхности металла, обеспечивают высокий уровень коррозионной защиты благодаря осаждению пленок оксида или гидроксида церия [85]. Работа [86] посвящена формированию гидрофобных поверхностных пленок на основе стеарата церия методом электроосаждения на поверхность алюминиевого сплава 1060. Сообщается о положительном влиянии таких покрытий на уровень коррозионной стойкости исследуемого материала. Величина плотности тока коррозии снизилась, а поляризационное сопротивление увеличилось на 4–5 порядков (в зависимости от типа покрытия) в сравнении с материалом без покрытия. Эффективность действия ингибитора для всех типов исследуемых покрытий превысила 99 %.

В работе [87] представлен способ повышения коррозионной стойкости магниевого сплава AZ31 при помощи композиционных покрытий с нитратом церия и полиакриламидом, полученных на базе ПЭО-слоев. Результаты испытаний в камере соляного тумана образцов с предварительно нанесенным дефектом подтвердили способность покрытий к самозалечиванию.

Авторами [88] описан способ повышения коррозионной стойкости магниевого сплава AZ31 с помощью Mg-Ce слоистых двойных гидроксидов. Плотность тока коррозии в результате модификации магниевого сплава снизилась на 1–3 порядка в зависимости от соотношения $\text{Mg}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$.

Широко распространен синтез ингибиторсодержащих полимерных микрокапсул. Исследование [85] посвящено изучению влияния размера полимерных микрокапсул, содержащих нитрат церия, на коррозионные свойства стали. Сообщается, что осаждение на поверхности стали церийсодержащих микрокапсул в целом положительно влияет на

коррозионные свойства материала, а микрокапсулы диаметром 7–8 мкм демонстрируют наилучшую эффективность в предотвращении коррозии стальных изделий.

1.4 Защитные покрытия, модифицированные поликапролактоном

Одним из распространенных на сегодняшний день методов снижения скорости деградации биорезорбируемых магниевых сплавов является модификация поверхности биodeградируемыми полимерными материалами [89]. Такие материалы по многим аспектам отличаются от своих неорганических аналогов с точки зрения обеспечения защитных функций. Биodeградируемые полимеры применяются в биомедицине, например, в качестве составляющих антибактериальных покрытий, хирургических нитей, систем доставки лекарственного вещества к участку действия, устройств фиксации и компонентов тканей [90,91]. Полимерные материалы считаются перспективными средствами управления адгезией, пролиферацией и дифференциацией клеток [92]. Таким образом, дальнейшее изучение свойств и способов нанесения биodeградируемых полимерных материалов, а также возможностей их комбинирования с другими защитными технологиями позволит существенно расширить применение магния и его сплавов в медицине.

Среди прочих синтетических биополимеров поликапролактон (ПКЛ) отличается превосходными физико-химическими свойствами, включая биоразлагаемость [93], биосовместимость [94], структурную стабильность [95], низкую температуру плавления и эластичность [96].

В научной литературе приводится описание различных способов нанесения поликапролактона, в частности, на изделия биомедицинского назначения. В работе [97] на покрытия, полученные плазменным электролитическим оксидированием технически чистого магния в силикатно-фторидном электролите, наносили поликапролактон двукратно методом погружения в 4% и 7% раствор поликапролактона в дихлорметане с дальнейшей сушкой при комнатной температуре в течение 10 мин. В результате выдержки образцов в растворе Хэнкса выявлено положительное влияние полимерного материала на коррозионную стойкость магния. Авторами [98] на обработанном плавиковой кислотой сплаве магния AZ31 получено двухслойное покрытие, состоящее из поликапролактона, модифицированного наночастицами гидроксиапатита, нанесенного на тонкий слой полиэфиримида. Обнаружено, что присутствие в составе покрытия гидроксиапатита влияет как на коррозионную стойкость магниевых сплавов, так и на поведение клеток, способствуя дифференциации остеобластов.

Разработан способ формирования наноразмерных нитей поликапролактона методом электроспиннинга [99]. Для приготовления раствора ПКЛ в качестве растворителя использовалась смесь дихлорметана и *N,N*-диметилформамида в соотношении 1 : 1. Концентрация полимера в растворе составила 12 % [99]. Авторами работы [100] представлен способ получения полимерного покрытия, оптимизированного для биорезорбируемых сосудистых стентов из магниевых сплавов AZ31. Защитный слой получен послойным нанесением методом ультразвукового распыления 5% раствора поликапролактона и полилактида в тетрагидрофуране. В работе [101] покрытия были получены методом распыления при давлении воздуха 276 кПа и температуре 37 °С. Концентрация ПКЛ в растворах дихлорметана составила 3,33 и 2,5 %. Авторы заключают, что модификация поверхности сплава магния AZ91 полимерным материалом способствует снижению коррозионного разрушения биорезорбируемого материала. В работе [102] предложен способ нанесения на поверхность технически чистого магния пленки поликапролактона методом центрифугирования (*spin-coating*). ПКЛ наносили трехкратно из 2,5% раствора в хлороформе. Сообщается о положительном воздействии обработки биополимером на коррозионные свойства и цитосовместимость. Авторы [103] анализировали свойства покрытий, сформированных на образцах из магниевых сплавов AM50 и обработанных растворами поликапролактона в дихлорметане, тетрагидрофуране и *N,N*-диметилформамиде. Каждый из растворов использовался в двух концентрациях: 5 и 10 %. Установлено, что полученные структуры способствуют высокой адгезии и пролиферации остеобластов.

Таким образом, формирование дополнительного слоя из поликапролактона на поверхности ингибиторсодержащих ПЭО-покрытий повышает уровень защитных свойств биорезорбируемого материала, а также пролонгирует функцию самозалечивания.

1.5 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования

Анализ литературных данных по теме исследования показал, что разработка способов создания покрытий, обладающих свойствами самозалечивания (самовосстановления) после коррозионного и/или механического повреждения, является современным перспективным направлением в сфере защиты материалов от разрушения. Один из возможных механизмов реализации таких свойств защитных слоев заключается в активации ингибитора коррозии, находящегося в составе покрытия, за счет изменения pH в результате протекания коррозионных процессов и последующем подавлении

интенсивной деградации материала. Создание слоя, надежно защищающего материал от коррозионной деградации, с учетом уникальных функциональных свойств сплавов магния (высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес), может существенным образом расширить их использование в различных отраслях промышленности. Отметим, что в научной литературе мало исследований, направленных на создание самозалечивающихся защитных слоев с использованием метода плазменного электролитического оксидирования.

Для разработки новых способов формирования покрытий с функцией активной защиты от коррозии магниевового сплава с целью их реализации в различных сферах промышленности и медицины необходимо:

- установить влияние фазового состава, микроструктуры сплава и распределения потенциала по поверхности на особенности развития процесса коррозии биорезорбируемого магниев-кальциевого сплава, изучить механизм коррозионной деградации сплава в биологических средах, а также определить влияние продуктов коррозии на изменение скорости процесса деструкции материала;
- с применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов изучить влияние формирования биосовместимых кальций-фосфатных ПЭО-покрытий на антикоррозионные свойства Mg-Ca-сплава на мезо- и микроуровне и определить механизм антикоррозионной защиты сформированного слоя;
- провести скрининг безопасных для человека эффективных ингибиторов коррозии и установить их совместимость с материалом подложки и пористой гетерооксидной матрицей ПЭО-покрытия;
- разработать наиболее оптимальные режимы заполнения пор базовых ПЭО-слоев ингибиторами коррозии, подобрать способ запечатывания микроконтейнеров с ингибитором полимерным материалом с целью предотвращения преждевременного выхода защитного агента из пор покрытия, а также оценить эффективность введения полимерной компоненты для повышения уровня антикоррозионной защиты сформированного гибридного слоя;
- установить влияние ингибиторов коррозии на процесс самозалечивания по результатам мониторинга динамики изменения электрохимических характеристик сплавов с защитными функциональными слоями, определить механизм процесса самозалечивания сформированных гибридных покрытий.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика материалов. Подготовка образцов

Для проведения экспериментов в качестве образцов использовались прямоугольные пластины из сплавов магния Mg–0,8Ca (масс. %: Ca – 0,8; Mg – остальное) и МА8 (масс. %: Mn 1,5 до 2,5; Se 0,15 до 0,35; Mg – остальное). Размер пластин для всех исследуемых материалов составил $15 \times 20 \times 1,5$ мм.

Перед проведением плазменного электролитического оксидирования образцы были механически обработаны с целью удаления поверхностных дефектов и обеспечения однородности поверхности. Обработка осуществлялась путем шлифовки образцов на станке Twinprep 5x (Allied high tech products, inc., США) с применением абразивных карбид-кремниевых (Si-C) кругов с постепенным уменьшением диаметра зерна абразива от 120 мкм (P600) до 14 мкм (P1000) в соответствии со стандартом FEPA-P (The Federation of the European Producers of Abrasives, paper-based)). После шлифовки образцы были промыты изопропиловым спиртом и высушены в сушильном шкафу.

2.2 Гибридные защитные ингибитор- и полимерсодержащие покрытия

2.2.1 Формирование базового кальций-фосфатного ПЭО-слоя

Кальций-фосфатные защитные слои на поверхности образцов из сплавов магния МА8 и Mg–0,8Ca формировали с применением технологии плазменного электролитического оксидирования. Электролитом служил трехкомпонентный водный раствор глицерофосфата кальция ($C_3H_7CaO_6P$) – 25 г/л, фторида натрия (NaF) – 5 г/л и ортосиликата натрия (Na_2SiO_3) – 7 г/л. Поляризовали образцы в составном биполярном режиме. Анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при напряжении 380 В. Катодная составляющая изменялась гальванодинамически от 1,3 до 0,8 А/см² со скоростью развертки 0,045 А/с.

Для оценки видимой пористости покрытий полученные СЭМ-изображения обрабатывались с помощью программного обеспечения ImageJ (National Institutes of Health, США). Пористость сформированных покрытий была ~15 %, диаметр пор в среднем равен 14 мкм.

2.2.2 Формирование самозалечивающихся покрытий, содержащих стеариновую кислоту

Для стеаратсодержащих покрытий на магниевом сплаве МА8 ингибитор загружали посредством обработки образцов с ПЭО-покрытиями в растворе стеариновой кислоты (СК). В качестве растворителей использовали этанол, дихлорметан и смесь этанола с водой. Концентрация СК в растворах на основе этанола и дихлорметана составила 0,1 М. Водно-этанольный раствор стеариновой кислоты готовили в два этапа: растворение в этиловом спирте с последующим добавлением деионизированной воды при температуре 52 °С и медленном перемешивании для предотвращения пенообразования. Соотношение этанола и деионизированной воды составило 1:1. Формирование ингибиторсодержащих слоев осуществлялось методом погружения с выдержкой образца с ПЭО-покрытием в растворах СК в течение 60 мин. Далее образцы были плавно извлечены, высушены в сушильном шкафу при температуре 40 °С в течение 15 мин.

Полимерный слой с целью предотвращения преждевременного выхода ингибитора из пор покрытия наносили двукратно методом погружения в раствор поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане. Для удаления содержащегося в порах ПЭО-покрытия воздуха и лучшего проникновения защитных агентов в пористую часть использовали аппарат вакуумной импрегнации Еrovac (Struers, Дания). В процессе обработки в растворах на основе дихлорметана для исключения кипения растворителя давление в камере поддерживали около 10–20 кПа. Далее образцы плавно извлекали из раствора и высушивали в сушильном шкафу в течение 42 ч до полного удаления растворителя.

2.2.3 Формирование церийсодержащих покрытий

Для повышения уровня защитных свойств Са-Р гетерооксидного слоя в состав покрытия на базе магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Са вводился ингибитор коррозии – нитрат церия. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в деионизированной воде в концентрации 0,05 М и 0,1 М при постоянном перемешивании. Водородный показатель полученного раствора доводили до нейтральных значений (7,0–7,3). Для наилучшего проникновения ингибирующего агента в поры ПЭО-покрытия первичная обработка осуществлялась с использованием аппарата вакуумной импрегнации Еrovac (Struers, Дания). Дальнейший процесс обработки включал выдержку образцов в растворе ингибитора в течение 60 мин при постоянном перемешивании без вакуумирования. После этого образцы плавно извлекли из раствора и высушили при $t = 40$ °С.

С целью запечатывания ингибиторсодержащих микроконтейнеров полимером образцы двукратно погружали в раствор поликапролактона (6 масс.%) в дихлорметане в соответствии с методикой, описанной в п. 2.2.2.

2.3 Методы исследования состава и свойств защитных покрытий

2.3.1 Исследование микроструктуры, морфологии и элементного состава образцов

Исследования микроструктуры сплава Mg–0,8Ca проводили при помощи металлографического микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss Group, Германия).

Морфология и элементный состав сплава Mg–0,8Ca, а также образцов магниевых сплавов с защитными покрытиями изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием прибора Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Для исследования морфологии и состава покрытия по толщине были подготовлены металлографические шлифы исследуемых образцов. Подготовка поперечных шлифов осуществлялась холодной заливкой образца в эпоксидную смолу EpoxySet #145-20005 (Allied High Tech Products, inc., США). Диаметр формы для заливки FixiForm (Struers A/S, Дания) составил 30 мм. После отверждения поверхность полученных металлографических шлифов была обработана с помощью шлифовально-полировального станка Tegramin-25 (Struers A/S, Дания). Вначале образцы шлифовали с использованием абразивного круга с размером зерна 30 мкм (P500), далее применяли полировальные круги и сукна для тонкого полирования, а также алмазные суспензии 9, 3 и 1 мкм.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов с ПЭО-покрытиями на различных материалах подложки, а также композиционными ингибиторсодержащими покрытиями был изучен при использовании дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Запись спектра проводили в диапазоне $2\theta = (4-90)^\circ$ с шагом $0,01^\circ$ при комнатной температуре, токе генератора 140 мА и напряжении 42 кВ.

2.3.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) была использована для установления химического состава образцов с различными композиционными

ингибиторсодержащими покрытиями. Измерения проводили на спектрометрическом комплексе для исследования поверхности (SPECS, Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором PHOIBOS-150 в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовалось монохроматическое излучение AlK_{α} с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C1s) с энергией связи 285,0 эВ. Для установления химического состава более глубоких слоев покрытия и очистки исследуемой области осуществлялась ионная (Ar^{+}) бомбардировка в течение 10 мин при энергии 5000 эВ. В результате ионного травления был удален слой толщиной 5–10 нм.

2.3.4 Конфокальная рамановская микроспектроскопия

Распределение ингибитора коррозии в составе исследуемых покрытий исследовали методом конфокальной рамановской микроспектроскопии на конфокальном спектрометре Alpha 500 (WITec, Germany). Спектры комбинационного рассеяния (КР) записывались в диапазоне от 100 до 1450 cm^{-1} при использовании программного обеспечения WITec Control в течение 10 мин (60 накопленных спектров), лазер с длиной волны 532 нм мощностью 40 мВ. В режиме сканирования время интегрирования при записи спектра было равно 1 с.

2.3.5 Исследование электрохимических свойств образцов

Электрохимические исследования проводились методами потенциодинамической поляризации (PDP), электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и измерения потенциала разомкнутой цепи (ОСР) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). EIS-измерения проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 0,9% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности составляла 1 cm^2 . Противоеlectродом служила платинированная ниобиевая сетка, электродом сравнения – хлоридсеребряный ($Ag/AgCl$) электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода составлял 0,197 В). Перед проведением измерений для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживали в электролите 60 мин. Импедансные спектры записывали при потенциале разомкнутой цепи после 1 ч выдержки образца в электролите и каждые последующие 2 ч в течение 24 ч в диапазоне частот от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Потенциодинамические измерения проводились при скорости развертки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне

потенциалов от $E_C - 0,25$ В до $E_C + 0,5$ В, где E_C – потенциал коррозии. Величины потенциала коррозии E_C и плотности тока коррозии I_C рассчитывали по алгоритму Левенберга–Марквардта. Данный подход является наиболее подходящим для описания коррозионных параметров металлов с поверхностным оксидным слоем, в частности магния и его сплавов. Дополнительно поляризационная кривая записывалась после съемки финального импедансного спектра (после 22 ч выдержки образца) для оценки способности покрытий к сохранению защитных свойств.

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) оценивали на основе расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических исследований, в соответствии с уравнением (2.1):

$$\text{ЭИ} = (I_{C0} - I_C) / I_{C0} \times 100 \%, \quad (2.1)$$

где I_{C0} и I_C – плотность тока коррозии для покрытий без ингибитора коррозии и с ингибитором соответственно.

2.3.6 Локальные сканирующие электрохимические методы исследования

Электрохимическое поведение полученных образцов на микро- и мезоуровне изучали локальными сканирующими методами – сканирующего ионоселективного зонда (scanning ion-selective technique, SIET) и сканирующего вибрирующего электрода (scanning vibrating electrode technique, SVET). Данные технологии позволяют фиксировать, соответственно, локальные изменения концентрации различных ионов, в зависимости от типа используемой мембраны (например, Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+), и локальную плотность тока на границе раздела фаз электрод/электролит. Полученные результаты позволяют оценить влияние состава и микроструктуры материала на динамику развития процесса коррозии. Измерения проводили квазисовременно методами SVET–SIET в среде MEM (minimum essential medium) и 0,3 масс.% растворе NaCl.

При измерениях методом SVET использовался платиново-иридиевый зонд, имеющий сферический наконечник диаметром 10 мкм, покрытый платиновой чернью. Вибрация зонда осуществлялась в горизонтальном (ось X) и вертикальном направлении (ось Z) при амплитуде 20 мкм и частоте 128 Гц (X) и 325 Гц (Z). При расчете величины плотности тока учитывали вертикальную Z-компоненту [104]. Калибровка SVET-зонда осуществлялась перед проведением испытаний в исследуемой среде с фиксированным значением проводимости электролита (MEM – 2,5 мСм/см, 0,3% раствор NaCl –

2,6 мСм/см). Расстояние электрода от поверхности исследуемого образца составляло (100 ± 5) мкм.

Исследование методом SIET осуществлялось с помощью ионоселективной (H^+) мембраны. Для фиксации изменения локальной концентрации ионов применяли микроэлектрод, состоящий из цилиндрического стеклянного капилляра (внешний диаметр 1,5 мм, диаметр конического наконечника $2,0 \pm 0,5$ мкм) и помещенной в него серебряной проволоки, покрытой хлоридом серебра ($Ag/AgCl$). Кончик капилляра (длина колонки 60–70 мкм) был заполнен ионоселективной мембраной Hydrogen ionophore II - cocktail A (Selectophore, Honeywell Fluka, США), остальное пространство капилляра заполнялось внутренним раствором (0,01 М KH_2PO_4 в 0,1 М KCl). Помимо установленных микроэлектродов SVET/SIET система включает в себя внешний хлоридсеребряный ($Ag/AgCl$) электрод сравнения. Калибровали SIET-микроэлектрод в исследуемой среде с фиксированными значениями pH в соответствии с уравнением Нернста. Значение нернстовского угла наклона составило 58 ± 1 мВ/pH. Сканирование осуществляли при помощи программного обеспечения ASET-2 (ScienceWares, США). Расстояние электрода от поверхности исследуемого образца составило 50 ± 5 мкм. Чтобы исключить возможное перемешивание электролита и выход из строя стеклянного SIET-электрода из-за разнонаправленных колебаний SVET-зонда, его положение относительно ионоселективного микроэлектрода описывалось координатами 50, 25 и 50 мкм по осям X, Y и Z соответственно. Дрейф потенциала в ходе эксперимента учитывался при помощи pH-метра Sentron-SI pH-meter с электродом MiniFET (pH-electrode, #9202-010, SENTRON Europe B.V., Нидерланды). Частичное обновление раствора производили каждые 6 ч для восполнения компонентов MEM, расходуемых в процессе коррозии, и стабилизации проводимости среды.

Исследование коррозионного процесса локальными сканирующими электрохимическими методами было также проведено в фиксированной точке поверхности – в области искусственно созданного дефекта. Дефект формировали на сверлильном станке СС-13С/350 (Калибр, Россия) путем сверления до момента достижения сверлом материала подложки. Диаметр сверла составлял 400 мкм. С целью повышения точности измерений и устранения побочных электрохимических процессов, реализуемых вне области сканирования, остальная поверхность была изолирована пчелиным воском. Съемка образцов методами SVET/SIET осуществлялась каждый час в течение 24 ч. Время одного сканирования составляло 40 мин, количество точек в пределах одного скана было 1681.

2.3.7 Волюметрические и гравиметрические исследования

Определение объема выделившегося в процессе коррозии магниевого сплава водорода и скорости коррозии исследуемых образцов осуществлялось волюметрическим методом при использовании эвдиометров Neubert-Glas (Германия). Эксперимент включал в себя погружение образцов с общей площадью поверхности 28 см^2 (в количестве 4 шт для каждого типа покрытий) с различными типами поверхностной обработки в 0,9% раствор NaCl объемом 500 мл с дальнейшей выдержкой в течение 7 сут при комнатной температуре [105] и постоянном перемешивании (350 ± 100) об/мин. Все эксперименты проведены трижды для оценки воспроизводимости результатов.

Скорость коррозии образцов была оценена также методом гравиметрии. Потеря массы на единицу площади поверхности вычислялась в соответствии с ГОСТ 9.908-85 (п.2.1.1) [106].

2.3.8 Атомно-силовая микроскопия сканирующим зондом Кельвина

Для анализа распределения Вольта-потенциала на поверхности между матрицей α -Mg и β -фазой сплава магния использовали сканирующий атомно-силовой микроскоп с зондом Кельвина (Scanning Kelvin probe force microscopy, SKPFM) (Dimension Icon, Bruker Nano Inc., США). Перед SKPFM-измерениями сплав был отполирован алмазной пастой (0,1 мкм), промыт деионизированной водой и очищен ультразвуком в этаноле. Полированные образцы исследовали сразу же во избежание окисления. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре и контролируемой относительной влажности 45–55 %, частота сканирования – 0,8 Гц, разрешение – 512×512 пикселей.

Для одновременного получения информации о топографии поверхности и поверхностном потенциале применялся полуконтактный режим съемки с последующим поднятием зонда (tapping/lift mode) на высоту 100 нм от поверхности. Использовали кремниевый наконечник с Pt-покрытием толщиной 20 нм (SCM-PIT) (постоянная жесткости кантилевера = 3,0 Н/м, Bruker Nano Inc., США). Результаты анализировали с помощью программного обеспечения NanoScope Analysis 1.5.

ГЛАВА 3 ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg–Ca

3.1 Коррозионное поведение сплава Mg–0,8Ca в физиологических растворах

3.1.1 Микроструктура сплава

Микроструктура сплава (рисунок 3.1) представлена удлинёнными в направлении прокатки зёрнами α -магния. Установлено [5,107–109], что в силу низкой растворимости кальция в магнии в основном на границе зёрна формируется фаза Mg_2Ca . Согласно микроструктурным исследованиям, данная фаза распределена не только по границам зёрен, но и в виде небольших вкраплений. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности образца подтверждают присутствие кальция на границах зёрен и в виде вкраплений (рисунок 3.1). Более низкая концентрация магния в соответствующих областях (темные участки на рисунок 3.1), в сравнении с матрицей α -магния, говорит о присутствии кальция в виде интерметаллидной фазы Mg_2Ca .

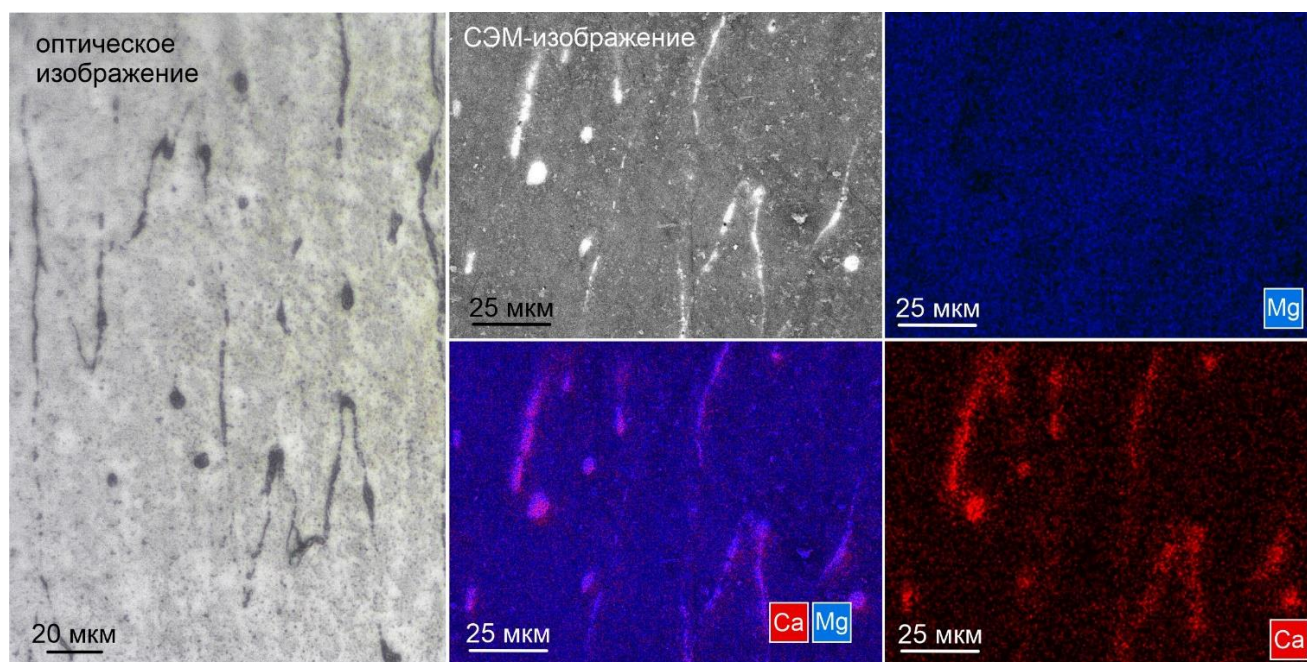


Рисунок 3.1 – Оптическое и СЭМ-изображения микроструктуры сплава Mg–0,8Ca и распределение элементов (Mg+Ca, Mg, Ca) по поверхности образца

3.1.2 Локальное электрохимическое поведение сплава Mg–0,8Ca

Для испытаний SVET/SIET были механически подготовлены образцы сплава Mg–0,8Ca размером $4 \times 1 \times 4$ мм. Далее они были обработаны в соответствии с методикой подготовки металлографических шлифов, указанной в разделе 2.3.1.

Локальные электрохимические SVET/SIET-измерения осуществляли с помощью системы SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США) согласно методике, представленной в разделе 2.3.6., в 0,3% растворе NaCl, а также в среде MEM [110]. Для установления электрохимической активности сплава Mg–0,8Ca в процессе выдержки, а также с целью выявления стадий деградации материала в различных агрессивных средах анализировали изменение интегральных (общих) анодных и катодных токов. Общие токи ($I_{\text{анод}}$, $I_{\text{катод}}$) были рассчитаны при интегрировании значений плотности тока, установленных методом SVET при сканировании исследуемой области.

С целью выбора и отработки режимов сканирования исследовались образцы с разной площадью изучаемой области – 5, 1 и 0,005 мм². Значение площади 0,005 мм² было достигнуто путем изолирования остальной поверхности образца пчелиным воском. Локальные коррозионные характеристики определяли при заданных значениях числа шага микроэлектрода в плоскости X–Y в определенных временных интервалах. Съемка локальными электрохимическими методами осуществлялась непрерывно в течение всего времени выдержки образца в исследуемой среде. Обобщенная информация по режимам сканирования методами SVET/SIET представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Входные параметры различных режимов сканирования

Площадь сканирования, мм ²	Общее время выдержки в среде, ч	Длительность одного сканирования, мин	Количество шагов сканирования (в плоскости X–Y)	Размер шага при сканировании (X; Y), мкм	Электролит
5	38,5	105	55 × 55	77; 21	0,3% NaCl
1	22	60	41 × 41	28; 22	0,3% NaCl
0,005	2,0	12	35 × 10	3; 5	MEM

Коррозионная деградация сплава в 0,3% растворе NaCl

На рисунке 3.2 представлены SVET-диаграммы, полученные при сканировании сплава в течение 38,5 ч в 0,3% растворе хлорида натрия, который в качестве электролита обеспечивает наиболее оптимальное соотношение параметров сигнал/шум. Это позволяет точно зафиксировать изменение локальной плотности тока. На картах SVET отмечены анодно-катодные зоны, наиболее четкая локализация которых наблюдается в первый час выдержки образца. Отмечается высокая электрохимическая активность материала (рисунок 3.2), о чем свидетельствуют высокие пиковые локальные значения плотности тока в анодных (представлены красным цветом) и катодных зонах (синий цвет).

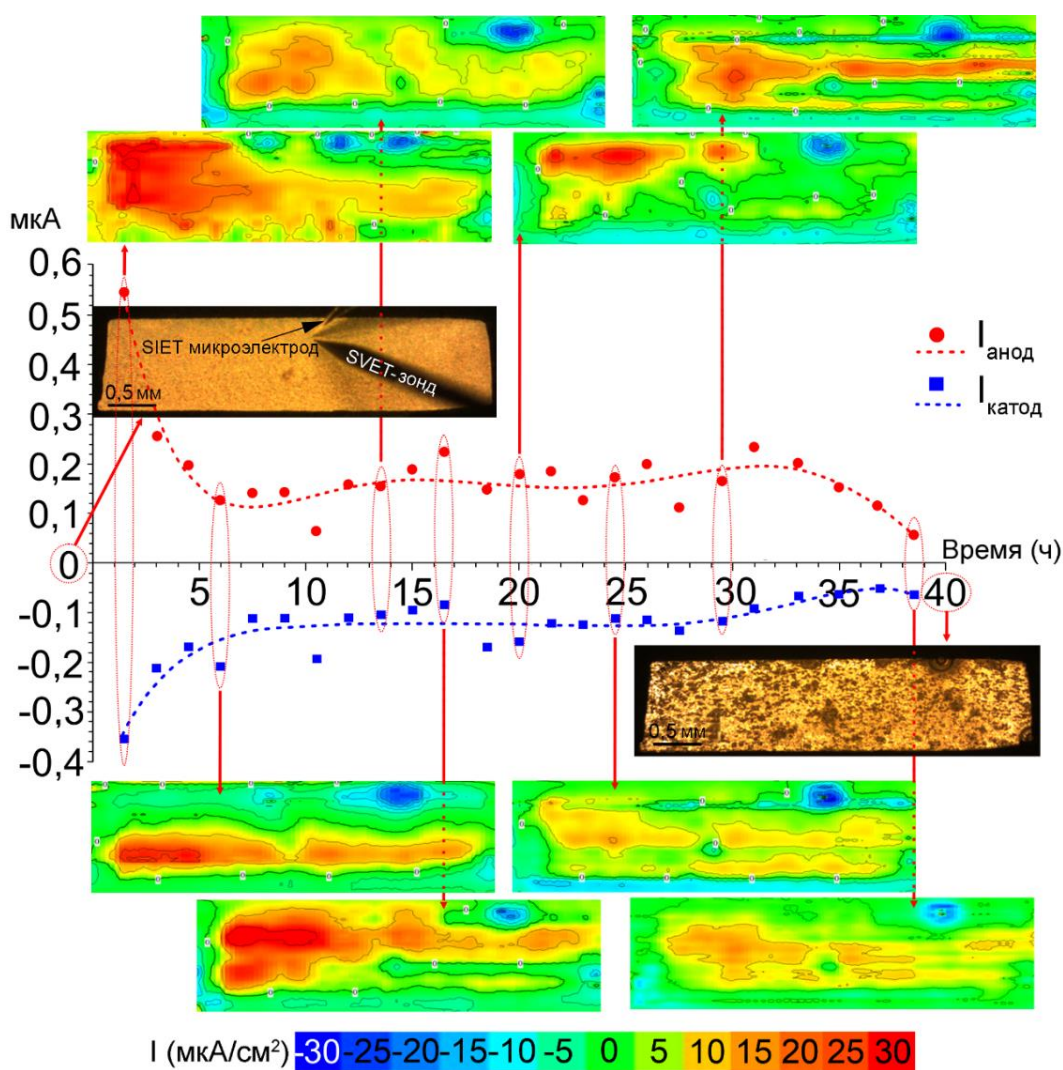


Рисунок 3.2 – Оптические изображения образца с исследуемой площадью 5 мм² до и после SVET/SIET-испытаний и соответствующие карты распределения локальной плотности тока через 1,5 ч; 6; 13,5; 16,5; 20; 24,5; 29,5 и 38,5 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl. График показывает изменение общих анодных ($I_{\text{анод}}$) и катодных ($I_{\text{катод}}$) токов, установленных с помощью метода SVET, при выдержке образцов в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч

С увеличением времени выдержки образца в растворе наблюдается тенденция к уменьшению максимальной разницы плотности тока, зафиксированной в анодной и катодной областях сплава ($\Delta i_{\text{max}} = |I_{\text{катод}}| + I_{\text{анод}}$): 140 мкА/см² (1,5 ч), 63 мкА/см² (6 ч), и стабилизация ее при значении 45 мкА/см² (10,5–38,5 ч). Высокие значения анодной и катодной плотности тока являются результатом высокой коррозионной активности образца в 0,3% растворе NaCl.

Эволюция общих анодных и катодных токов, установленных с использованием метода SVET, подтверждает тенденцию снижения скорости коррозионных процессов на поверхности материала при выдержке образца в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч

(график на рисунке 3.2). Изменения общих токов, в совокупности с уменьшением интенсивности окраски и сужением площади гетерогенных электрохимически активных участков на SVET-картах, указывают на постепенную и частичную пассивацию материала за счет формирования поверхностной пленки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в соответствии с уравнениями реакций (3.1, 3.2, 3.3, 3.4).



(обобщенная реакция формирования продукта коррозии)

Защитные свойства пленки гидроксида магния недостаточны для защиты материала от деградации в агрессивной среде. В связи с этим в процессе выдержки образца в растворе хлорида натрия продолжается процесс его коррозионной деградации. Об этом свидетельствуют высокие значения локальных плотностей тока на завершающем этапе эксперимента (рисунок 3.2). Кроме того, расположение активных точек на SVET-картах не изменяется, что указывает на низкую скорость пассивации сплава в растворе NaCl.

Анализ изменения состояния поверхности образцов в процессе выдержки (оптические изображения на рисунке 3.2) подтверждает интенсивную деградацию материала. Области с наибольшим количеством дефектов и питтингов хорошо согласуются с участками высокой анодной активности на картах SVET.

Эволюция распределения локальных значений pH во времени по поверхности сплава (карты) и максимального значения локального pH (график) представлена на рисунке 3.3. Методом SIET по всей исследуемой поверхности образца была зафиксирована щелочная область (значение pH достигает 11), обусловленная интенсивным протеканием катодных реакций восстановления воды с выделением водорода (реакция 3.2) и восстановления растворенного в электролите кислорода (реакция 3.3). Несмотря на большую площадь образца и высокую длительность проведения одного полного сканирования, SVET-карты показали неоднородное распределение цвета в анодных зонах (желто-красные участки), связанное с вероятным влиянием структурной гетерогенности материала, а также присутствием анодной фазы вокруг катодной области в правой части исследуемой зоны (рисунок 3.2). Полученные данные свидетельствуют о влиянии структурных особенностей сплава Mg–0,8Ca на его

коррозионную активность. Однако методом SIET в результате интенсивного подщелачивания среды не было зафиксировано четких границ электрохимически активных областей сплава.

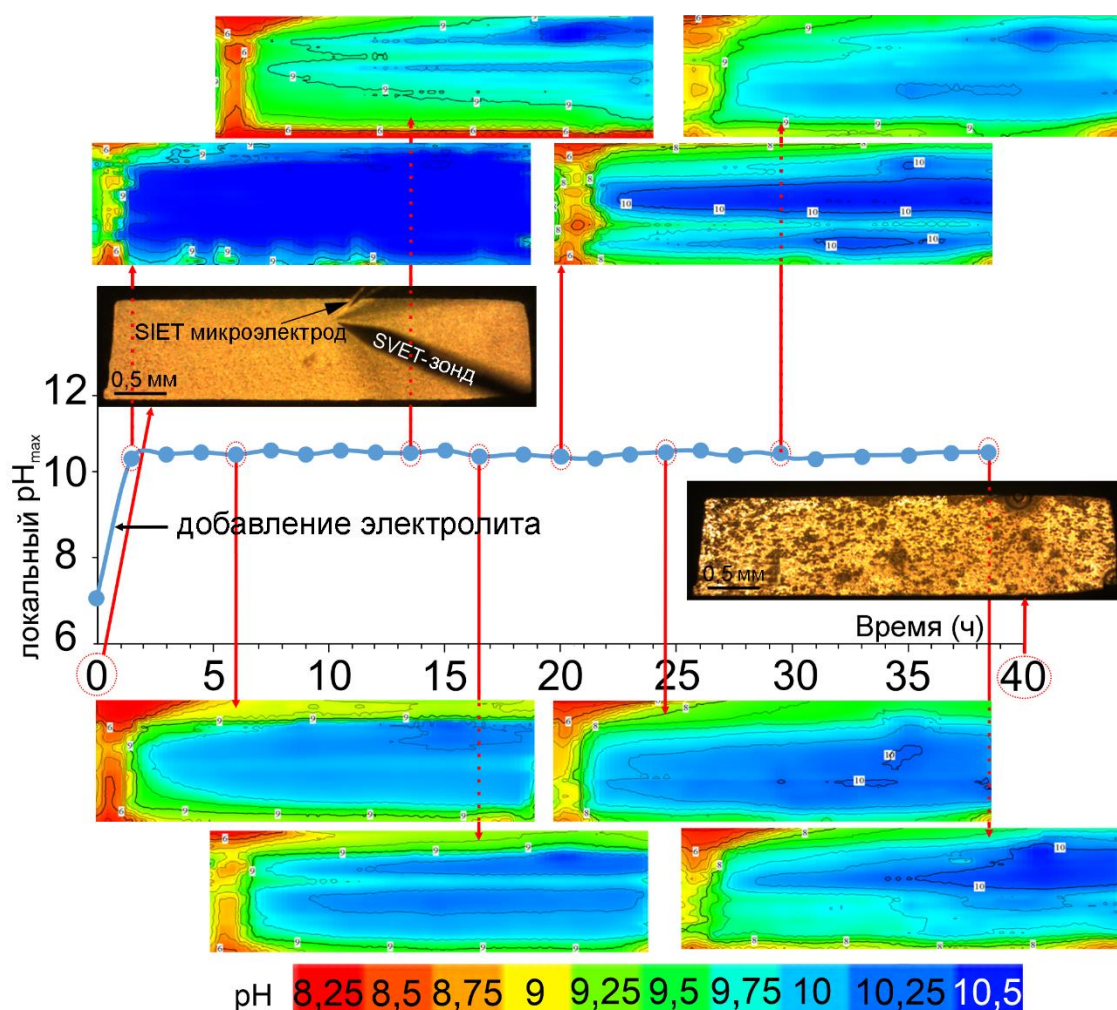


Рисунок 3.3 – Оптические изображения образца с исследуемой площадью 5 мм² до и после SVET/SIET-испытаний и соответствующие карты распределения локальных значений pH через 1,5 ч; 6; 13,5; 16,5; 20; 24,5; 29,5 и 38,5 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl. График показывает изменение максимальных локальных значений pH при выдержке образцов в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч

Для более точного установления влияния микроструктуры материала на интенсивность протекания электрохимических процессов необходимо уменьшить площадь исследуемой области и шаг сканирования SVET/SIET-микроэлектродами. Применение менее коррозионной среды также может повысить степень локализации, поскольку процесс коррозии образца будет протекать медленнее.

Для реализации поставленной задачи был использован образец сплава магния площадью 1 мм². Результаты исследования локальной электрохимической активности

материала отражены на рисунках 3.4, 3.5. Разница в расположении карт SVET и SIET на оптическом изображении исследуемой области соответствует расстоянию между микроэлектродами. Методом SVET были установлены анодно-катодные участки поверхности и снижение электрохимической активности в ходе эксперимента, о чем свидетельствует эволюция параметра $\Delta i_{\max}$ с 54 до 24 мкА/см². Метод SIET ввиду интенсивного защелачивания среды (максимальное значение pH достигает 10,8) не позволяет выявить четкие границы электрохимически активных участков сплава. Тем не менее степень локализации (рисунок 3.4) увеличилась в сравнении с ранее полученными SIET-данными (рисунок 3.3). Изменения состояния поверхности образца в процессе выдержки (рисунок 3.4 а, б, в) подтверждают интенсивную деградацию материала.

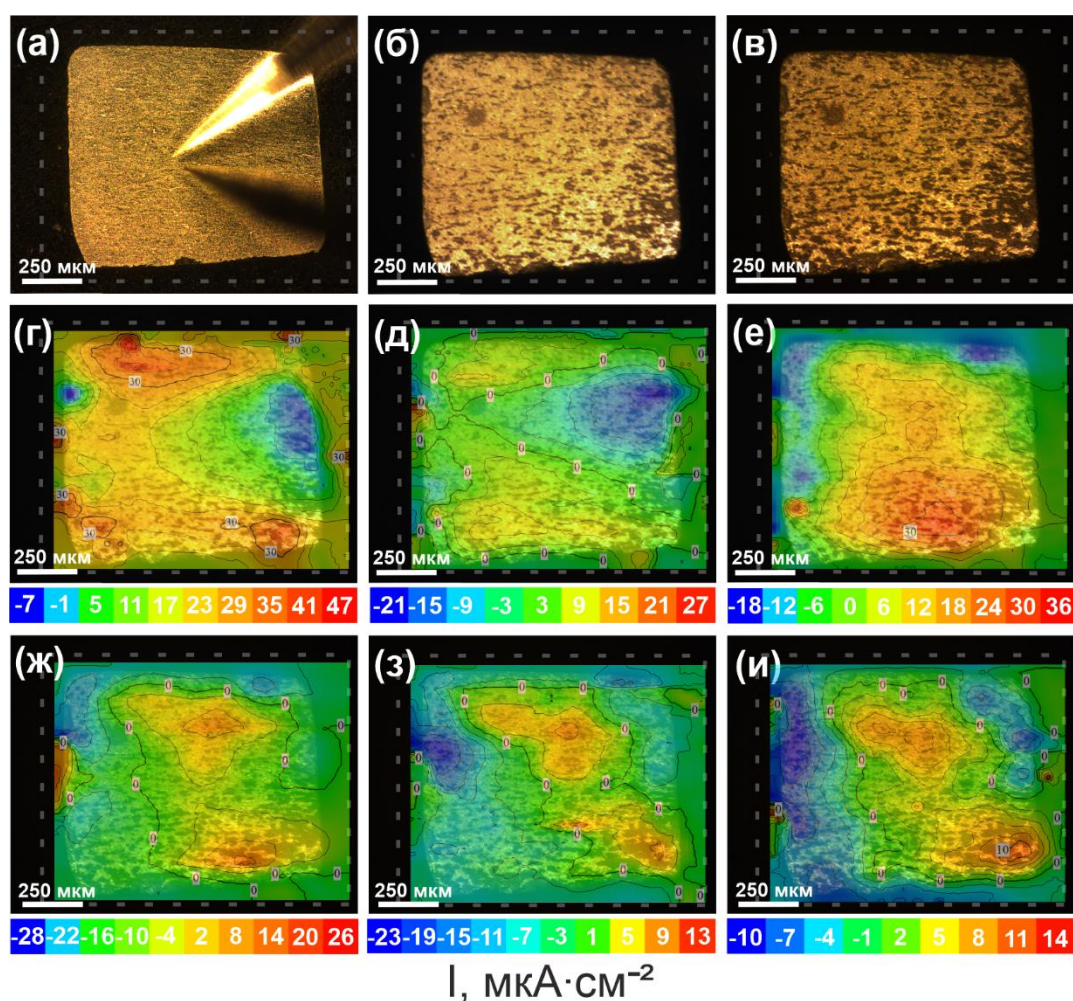


Рисунок 3.4 – Фотографии исследуемой поверхности образца площадью 1 мм² до SVET/SIET-испытаний (а), после 13 ч (б) и после 19 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl (в). Соответствующие карты распределения локальной плотности тока после 1 ч (г), 2 (д), 5 (е), 7 (ж), 15 (з), 19 ч (и) выдержки. Здесь и далее на рисунках область сканирования отмечена рамкой

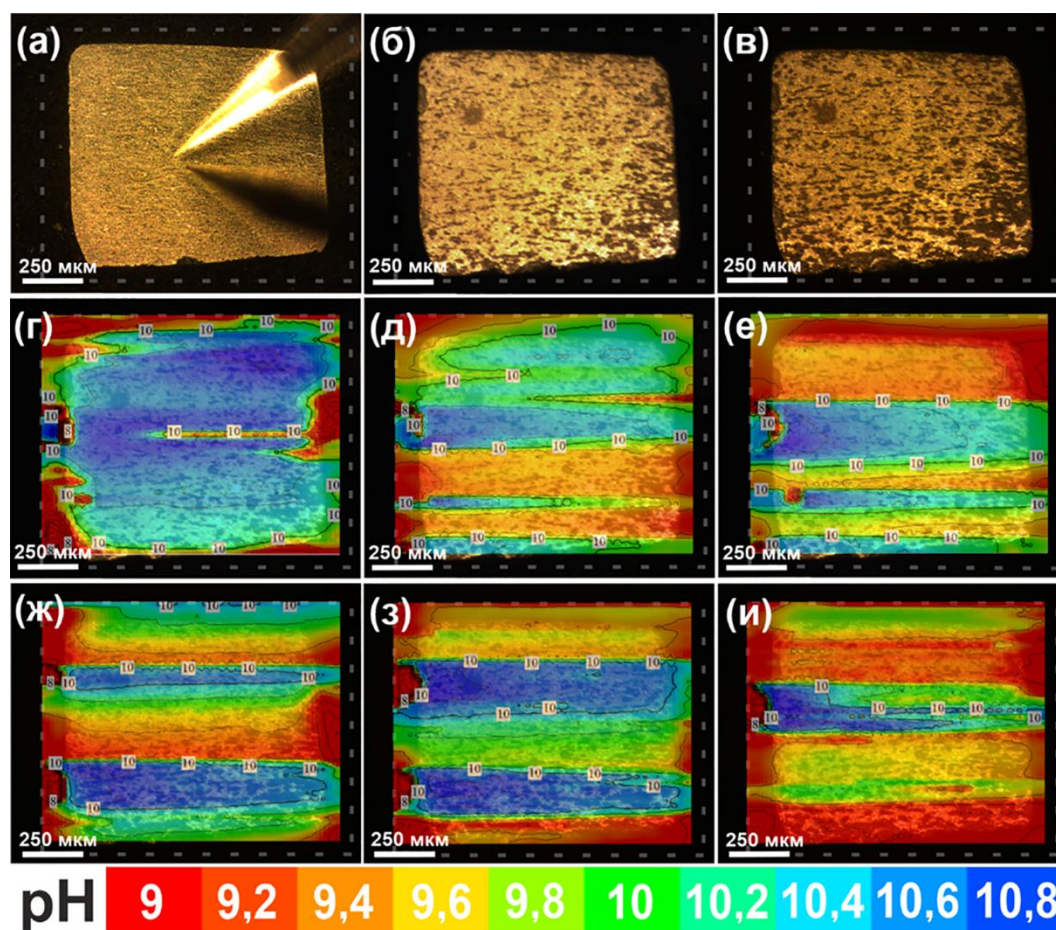


Рисунок 3.5 – Фотографии исследуемой поверхности образца площадью 1 мм² до SVET/SIET-измерений (а), после 13 ч выдержки в растворе (б) и после 19 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl (в). Соответствующие карты распределения локального pH после 1 ч (г), 2 (д), 5 (е), 7 (ж), 15 (з), 19 ч (и) выдержки

Для понимания особенностей протекания процесса коррозии материала методом СЭМ–ЭДС был изучен состав поверхностной пленки, образованной при 22 ч выдержки образцов Mg–0,8Ca в 0,3% растворе NaCl (рисунок 3.6). В составе продуктов коррозии отмечена высокая концентрация магния и кислорода (рисунок 3.6). В процессе выдержки на поверхности сплава образуется слой $Mg(OH)_2$ согласно уравнению (3.4). Длительная выдержка образца приводит к растрескиванию поверхностной оксидно-гидроксидной пленки магния. Наличие кальция (рисунок 3.6) связано с коррозией вторичной фазы Mg_2Ca . В соответствии с [28] из-за карбонизации электролита в результате растворения CO_2 из атмосферы карбонат кальция может быть одним из компонентов, участвующих в формировании поверхностной пленки при коррозии Mg–Ca-сплава в среде NaCl. Присутствие кальция на ЭДС-карте может быть также результатом проникновения электронного луча сквозь слой продуктов коррозии до находящейся под ним вторичной фазы (с последующим рентгеновским излучением через этот слой).

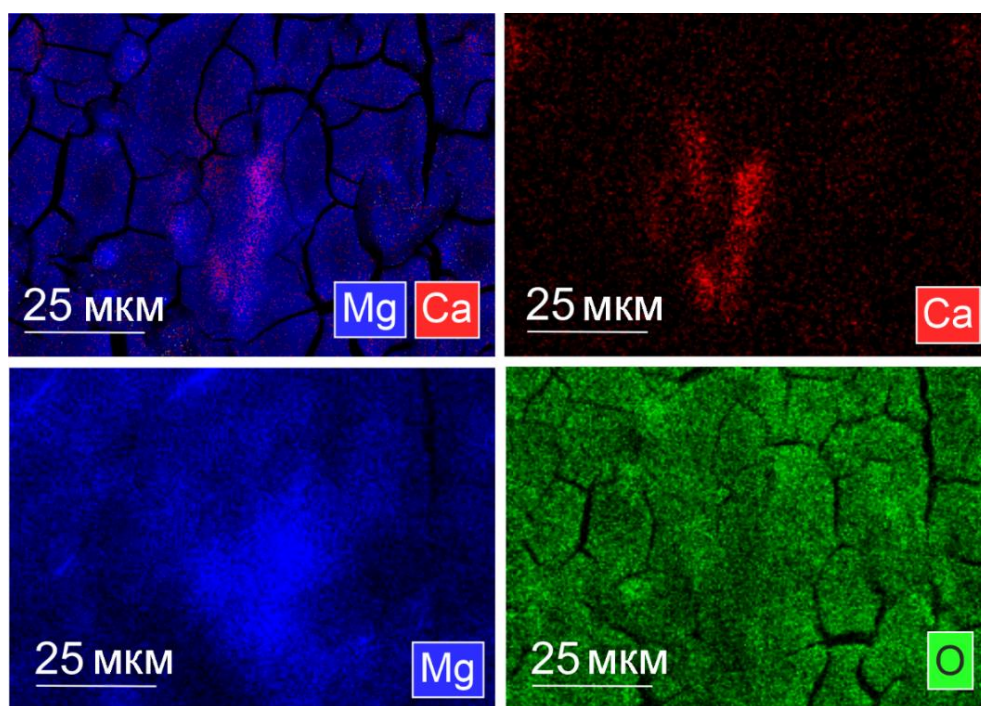


Рисунок 3.6 – СЭМ–ЭДС карты распределения элементов по поверхности образца после 22 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl

Коррозионная деградация сплава в среде MEM

Для установления механизма протекания коррозионных процессов на имплантационных материалах необходимо проводить исследования в растворе, близком по ионному составу к плазме человеческой крови. В данном разделе в исследованиях *in vitro* локальной электрохимической активности сплава магния использована культуральная среда клеток млекопитающих MEM (minimum essential medium).

Для изучения особенности процесса деградации материала на ранней стадии его выдержки площадь сканирования была существенно уменьшена (ограничена воском): $S = 0,005 \text{ мм}^2$ (рисунок 3.7, 3.8). Данный способ позволяет минимизировать время сканирования, уменьшить шаг микроэлектродов и повысить точность SVET/SIET-измерений. Передвижение микроэлектродов осуществлялось с шагом 3–5 мкм для точной регистрации влияния микроструктуры сплава на процесс коррозии, при этом время одного полного сканирования по всей исследуемой площади составило 12 мин.

Интенсификация процесса деградации материала наблюдается в первые 12 мин выдержки, о чем свидетельствует высокое значение $\Delta i_{\max} = 40 \text{ мкА/см}^2$. С течением времени оно снижается до 3 мкА/см^2 (рисунок 3.7). Было зафиксировано формирование и миграция на поверхности анодно-катодных областей. Анализ эволюции интегральных анодных и катодных токов указывает на быструю пассивацию материала в течение первого часа выдержки образца в MEM (график на рисунке 3.7). Уровень интегральных

токов свидетельствует о существенно более низкой коррозионной активности материала в среде MEM, в сравнении с деградацией сплава в 0,3% растворе NaCl (рисунок 3.4). Несмотря на более высокую концентрацию хлорида натрия в среде для культивирования клеток по сравнению с раствором NaCl (0,9 % против 0,3 %), присутствие в MEM различных соединений (преимущественно неорганических) препятствует коррозионной деградации сплава.

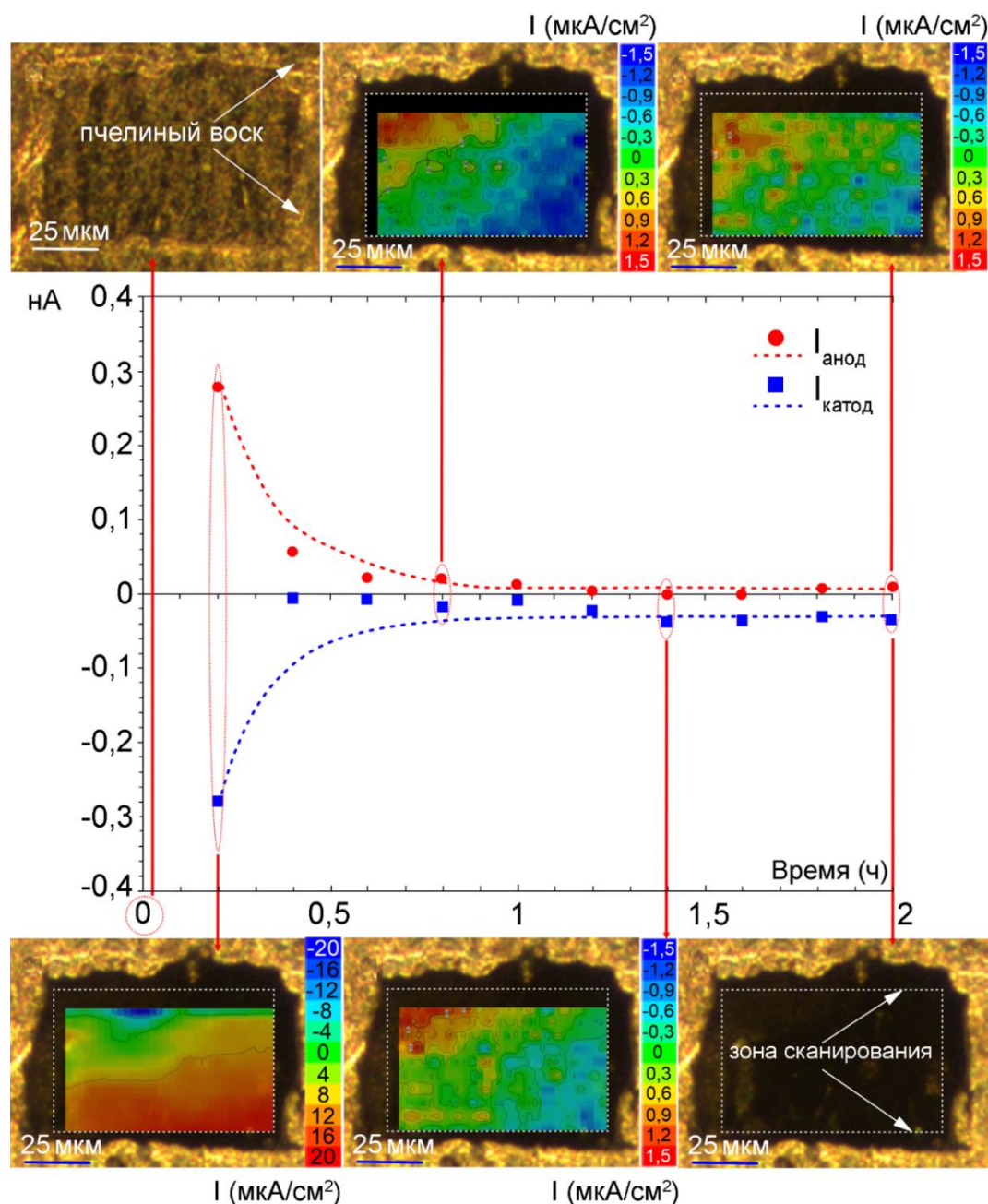


Рисунок 3.7 – Оптические изображения образца до и после 2 ч выдержки в MEM. Изменение распределения локальной плотности тока по поверхности образца площадью 0,005 мм² после 12, 48, 84, 120 мин выдержки в MEM (карты). На графике изменение общих анодных ($I_{\text{анод}}$) и катодных ($I_{\text{катод}}$) токов, установленных с помощью метода SVET, при выдержке образцов в MEM в течение 2 ч

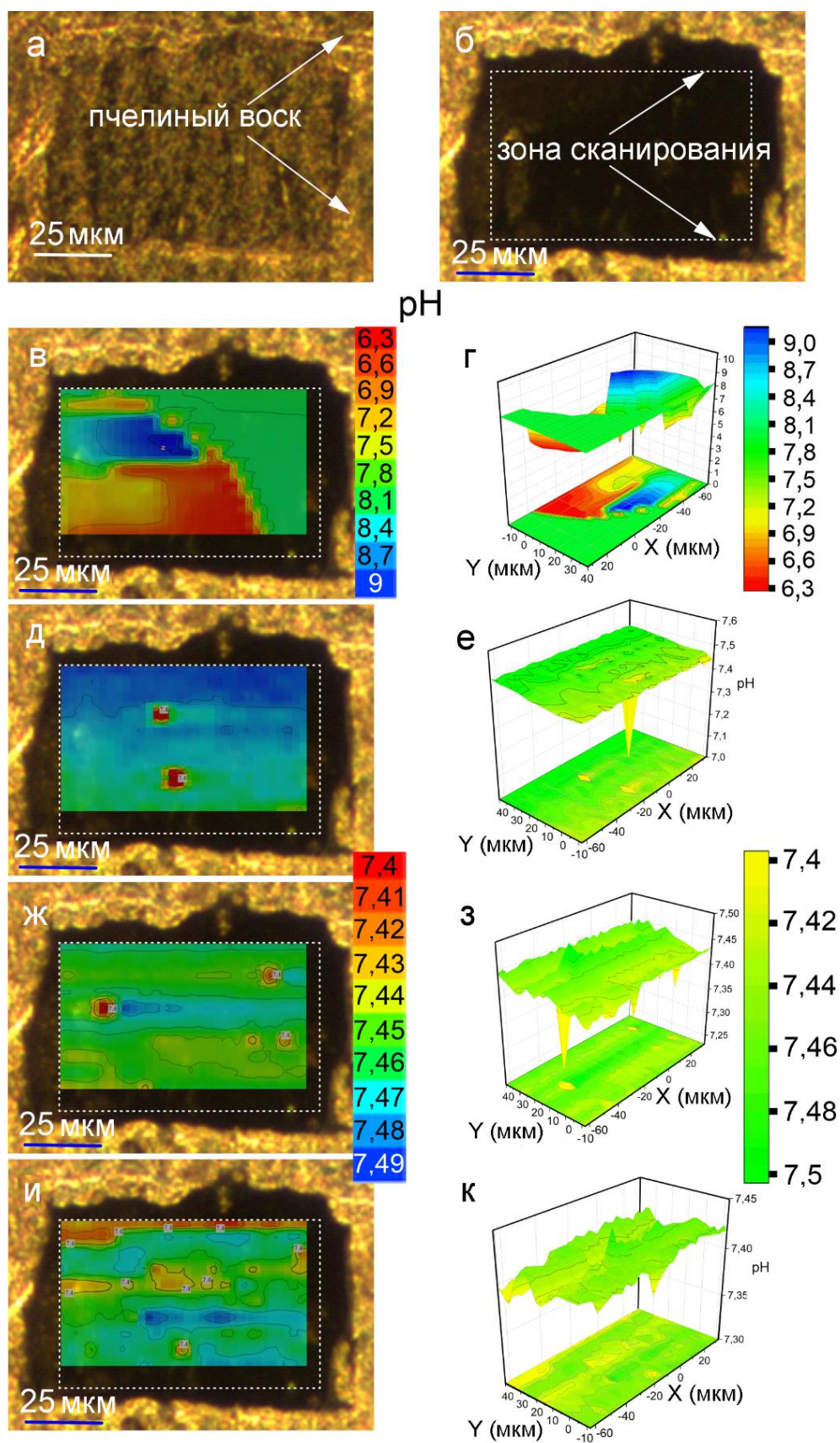
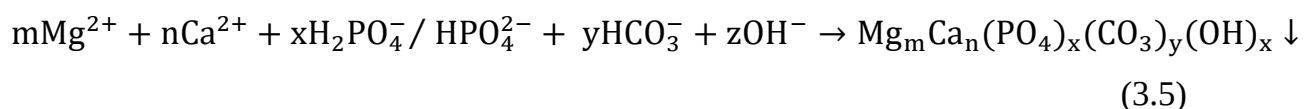


Рисунок 3.8 – Оптические изображения образца до (а) и после (б) 2 ч выдержки в МЕМ. Изменение распределения локального рН (на 2D- и 3D-картах) по поверхности образца площадью 0,005 мм² после 12 мин (в, г), 48 (д, е), 84 (ж, з), 120 (и, к) мин выдержки в МЕМ

Методом SIET была установлена быстрая смена коррозионной картины в ходе выдержки образца в течение 2 ч (рисунок 3.8). На поверхности исследуемой области наблюдается формирование микрогальванических пар и характерных анодных зон. При этом отмечается активная миграция анодных и катодных участков, что указывает на быструю пассивацию участков инициации коррозионных процессов. Локальное значение pH изменялось в узком слабощелочном диапазоне от 7,4 до 7,5, что подтверждает установленную методом SVET невысокую интенсивность деградации сплава. Исключение составляет более широкий диапазон локальных значений pH, от 6,3 до 9,0, наблюдаемый во время первого сканирования образца (рисунок 3.8в). Это соответствует максимальной электрохимической активности материала в первые 12 мин выдержки, установленной методом SVET.

Более низкие значения локального pH в исследуемом участке сплава в MEM по сравнению со значением этого параметра для образца в растворе NaCl объясняются формированием слоя гидроксиапатита (НА) на поверхности материала в MEM согласно реакции (3.5) [111].



Ионы OH^- , образующиеся при коррозии магния (реакция 3.2), расходуются на образование $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, поэтому высокие значения pH, как правило наблюдаемые при коррозии магния и его сплавов в растворе хлорида натрия, не были отмечены при выдержке в среде для культивирования клеток млекопитающих. Более того, учитывая, что НА является малорастворимым соединением ($K_s = 1,6 \cdot 10^{-58}$), включение его в формирующийся поверхностный слой замедляет коррозию магниевых сплавов, что обуславливает низкие значения локальной плотности тока при выдержке образца в коррозионной среде.

На SIET-картах отмечаются участки с отчетливо локализованным минимумом pH, что является признаком вероятного интенсивного образования НА. В результате питтинговой коррозии сплава (растворение анодной фазы) высвобождающиеся ионы участвуют в связывании OH^- в соответствии с реакцией (3.5), что значительно снижает локальное значение водородного показателя. Расположенные в непосредственной близости анодные и катодные зоны (синие и красные области на SIET-картах, рисунок 3.8) представляют собой микрогальванические пары, обусловленные разнородной структурой сплава.

3D-изображения на рисунке 3.8 наглядно демонстрируют резкое уменьшение со временем диапазона значений локального pH, свидетельствующее о снижении интенсивности протекания коррозионных процессов. Это происходит вследствие пассивации поверхности материала и формирования пленки кальций-фосфатных продуктов коррозии и соосаждения.

Стоит отметить, что питтинги, зафиксированные методом SIET (рисунок 3.8 в, д, ж, и), согласуются с активными участками на поверхности материала на оптическом изображении исследуемой области после завершения эксперимента (рисунок 3.8б). Это подтверждает взаимосвязь электрохимической активности сплава с его составом и особенностями микроструктуры (влиянием вторичной фазы).

Более того, экспериментальные данные указывают на корреляцию анодных областей, распределенных по поверхности магниевого сплава на границе зерна и в точечных вкраплениях, зафиксированных методом SIET, с кальцийсодержащей фазой в сплаве магния, установленной с использованием оптической микроскопии и СЭМ–ЭДС-анализа (рисунок 3.1). Как было сказано выше, в результате формирования вторичной фазы в магний-кальциевом сплаве вдоль границ зерен и внутри матрицы α -Mg формируется интерметаллидное соединение Mg_2Ca . Присутствие фазы Mg_2Ca существенно влияет на электрохимическое поведение сплава. Коррозия преимущественно происходит в области вторичной фазы, Mg_2Ca растворяется в первую очередь. Полученный результат демонстрирует большие возможности локальных электрохимических методов в исследовании коррозионного поведения материала на микроуровне.

Для подтверждения полученных результатов и установления наиболее полной картины процессов, протекающих на микроуровне, необходимо провести дополнительные эксперименты, показывающие разность потенциалов между магниевой матрицей и интерметаллидной фазой Mg_2Ca . Измерения SKPFM (Вольта-потенциала, который непосредственно влияет на электрохимические свойства металлов в водных растворах) на поверхности образца на микроуровне позволяют определить роль интерметаллидов в инициации и развитии коррозионных процессов, а также предрасположенность к коррозионной деградации различных элементов микроструктуры материала.

3.1.3 Распределение локального Вольта-потенциала

SKPFM является мощным инструментом для изучения слабого взаимодействия атомов на поверхности исследуемого сплава, которое отражает поверхностный потенциал образца в корреляции с его структурой [112–118].

С помощью метода SKPFM можно определить локальную пассивность/активность различных компонентов в микроструктуре сплава. Анализ распределения Вольта-потенциала позволяет прогнозировать значение потенциалов катодных и анодных участков сплава, которые могут образоваться при воздействии на образец агрессивной среды. Поэтому SKPFM-измерения были проведены для дальнейшего подтверждения приведенных выше SVET/SIET-результатов в отношении анодного поведения (относительно матрицы α -Mg) вторичной фазы сплава Mg–Ca, в результате чего инициирование коррозии происходит преимущественно по фазе Mg₂Ca.

На рисунке 3.9 представлены топография поверхности и карта распределения потенциала по поверхности сплава Mg–0,8Ca (55 × 65 мкм). Отмеченная на рисунке 3.9б линия сканирования проходит по α -Mg и фазе Mg₂Ca. Перепад пиковых высот между зерном и вторичной фазой составляет около 300 нм (рисунок 3.9а). Исходя из данных, представленных на рисунке 3.9б, вторичная фаза сплава имеет отличные от магниевой матрицы значения Вольта-потенциала. При проведении SKPFM-измерений в режиме работы выхода светлые области обозначают зоны с более положительным Вольта-потенциалом, а темные – с более отрицательным.

Согласно распределению Вольта-потенциала по линии сканирования (А–Б на рисунке 3.9в), средние значения потенциала фазы Mg₂Ca изменяются примерно от –40 до –85 мВ, что ниже, чем потенциал α -Mg (0–15 мВ). Следовательно, Mg₂Ca вторичная фаза выступает как микроанод по отношению к α -Mg, что обуславливает процесс гальванической коррозии в агрессивной среде.

Анодная по отношению к α -матрице вторичная фаза создает локализованную микрогальваническую ячейку, которая способствует растворению Mg₂Ca на границах зерен (и внутри зерен α -Mg матрицы) в ходе коррозионного процесса до тех пор, пока данные включения не отделятся от матрицы. Это обеспечивает более быструю деградацию, более высокую вероятность образования питтингов и, следовательно, повышенную коррозию сплава Mg–0,8Ca по сравнению с чистым магнием. Таким образом, результаты локального электрохимического *in situ* анализа (SVET/SIET-тесты) подтверждены SKPFM-измерениями.

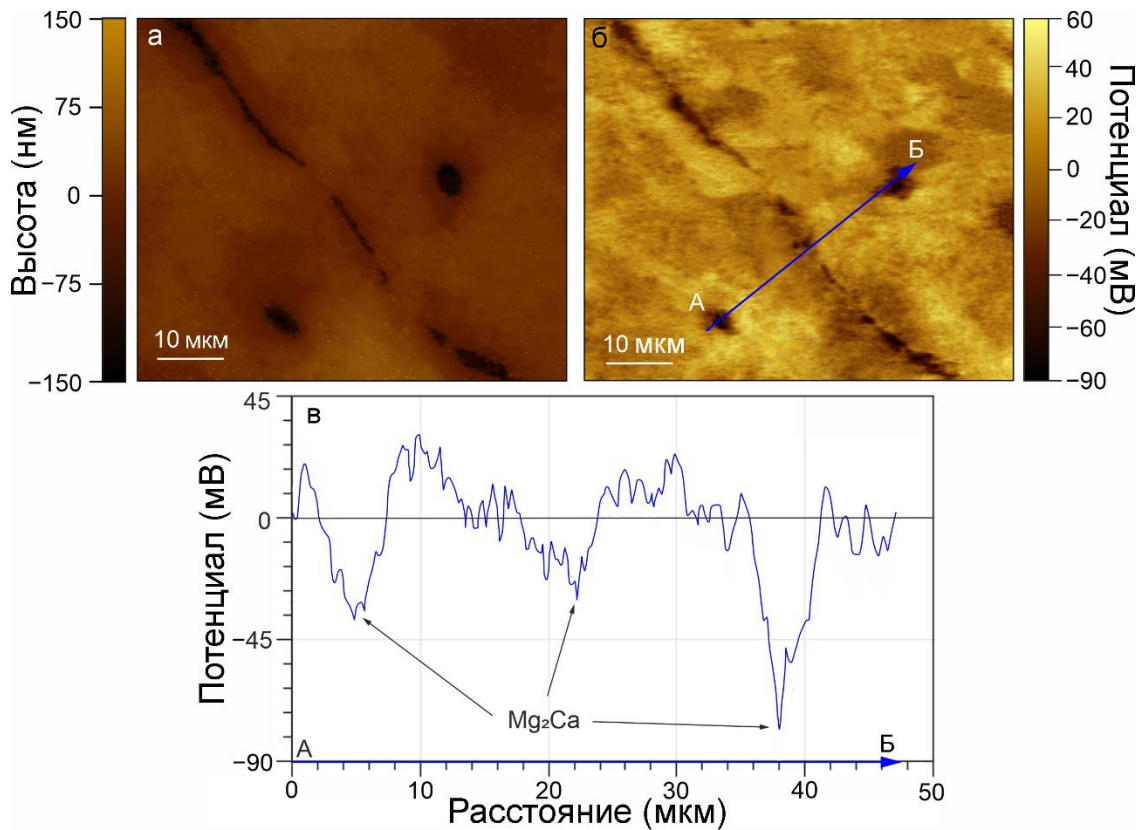


Рисунок 3.9 – Рельеф поверхности (а) и карта распределения Вольта-потенциала (б) для сплава Mg–0,8Ca. Распределение Вольта-потенциала по линии сканирования (А–Б) через фазы Mg₂Ca и α-Mg матрицу (в)

3.1.4 Химический состав коррозионной пленки, образующейся на сплаве Mg–0,8Ca в MEM

СЭМ–ЭДС-анализ (рисунок 3.10) использован для определения состава продуктов коррозии, образовавшихся на магниевом сплаве после 24 ч выдержки в MEM, на участке, исследованном методами SVET/SIET (рисунки 3.7, 3.8). Данные по морфологии и распределению элементов на поверхности образца свидетельствуют о формировании кальций-фосфатного слоя продуктов коррозии и сосаждении поверх оксидно-гидроксидной пленки. Как сказано выше, образованные Ca-P-соединения включают магний- и карбонатзамещенный гидроксиапатит согласно обобщенной реакции (3.5) [119]. Согласно результатам СЭМ–ЭДС-анализа, гидроксиапатитсодержащие продукты коррозии более активно формируются на участках повышенной электрохимической активности (установленных с помощью SVET/SIET). Кальций-фосфатные соединения образуются преимущественно на поверхности анодных зон (круглые области на SIET-диаграмме рисунка 3.8 и СЭМ–ЭДС-изображениях) за счет их более интенсивного растворения и участия в высвобождении ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} (рисунок 3.10), а также

близости к анодному участку катодного, на котором образуются гидроксид-ионы. Более того, элементный анализ также подтвердил, что анодные области представляют собой фазы Mg_2Ca , зарегистрированные с помощью метода SIET.

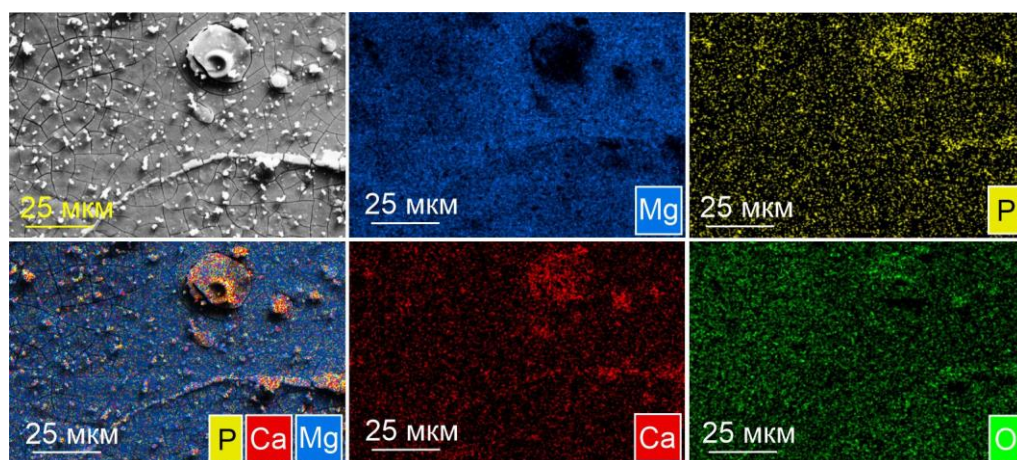


Рисунок 3.10 – СЭМ-изображение микроструктуры поверхности образца после 24-часового воздействия MEM и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности

РФЭС-анализ. Для понимания механизма деградации сплава в физиологическом растворе необходимо всестороннее исследование состава поверхностной пленки, сформированной на поверхности образца в результате выдержки в агрессивной среде. Для химического анализа продуктов коррозии, образующихся на сплаве $Mg-Ca$ в среде MEM, применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Анализ спектров, полученных до Ag^+ -травления на поверхностной пленке образца, образовавшейся после 30 сут выдержки в MEM (рисунок 3.11a), обнаружил большое количество алифатического углерода (42,7 ат.%, таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.%, в скобках) поверхностной пленки, образовавшейся после 30 сут выдержки образца в MEM

Исследуемая поверхность	O (1s)	N (1s)	Ca (2p)	C (1s)	P (2p)	Mg (2p)
До травления	532,0; 530,4 (33,9)	399,9 (4,1)	347,6 (5,7)	290,2; 288,5; 286,6; 285,0 (42,7)	134,1 (6,2)	51,7 (7,4)
После Ag^+ травления (5 мин)	532,4; 531,3 (46,2)	399,3 (3,3)	348,4 (13,1)	290,3; 288,6; 286,5; 285,0 (15,7)	135,3 (12,1)	52,5 (9,5)

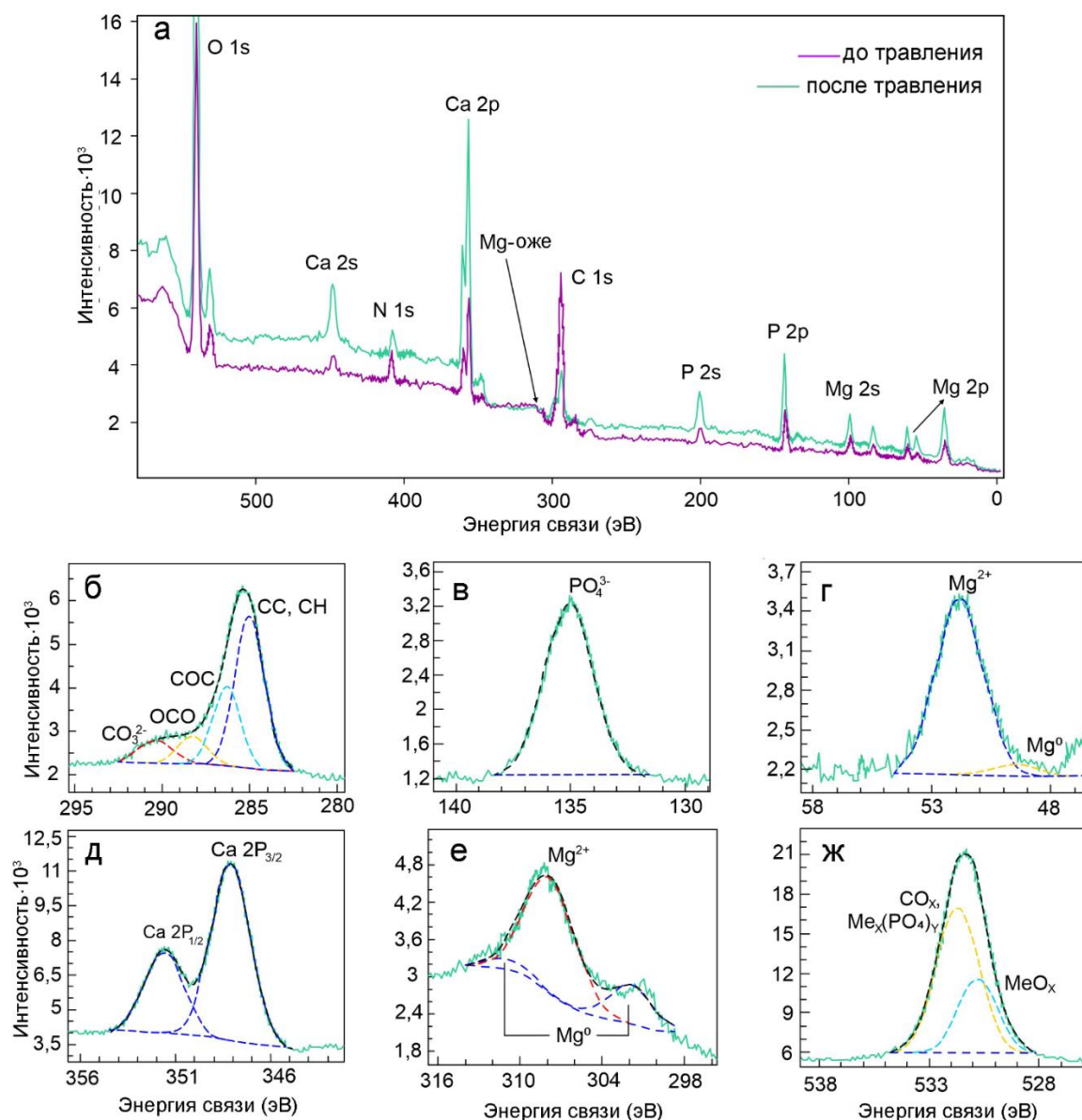


Рисунок 3.11 – Обзорные РФЭС-спектры образца Mg–0,8Ca после выдержки в среде MEM в течение 30 сут до и после Ag^+ -травления в течение 5 мин (а). Спектры высокого разрешения: C 1s (б), P 2p (в), Mg 2p (г), Ca 2p (д), Mg-оже (е), O 1s (ж)

Существенное уменьшение пика C 1s (15,7 ат.%, таблица 3.2) после аргонного травления говорит прежде всего о загрязнении исследуемой поверхности. Детальный анализ спектра высокого разрешения C 1s показывает, что около половины углерода находится в окисленном состоянии (рисунок 3.11б): CO_3^{2-} , O–C–O, C=O. Это свидетельствует о том, что наличие углерода связано не только с поверхностным загрязнением образца, но и с составом формируемой пленки. Фосфор, наблюдаемый в слое коррозионных продуктов, входит в состав фосфатов кальция и магния, на что указывает характерная энергия связи P 2p-электронов (рисунок 3.11в). В поверхностной пленке содержание фосфора составляет около 12 ат.%. Анализ спектров высокого

разрешения Mg 2p, Ca 2p (рисунок 3.11 г, д) показывает, что Mg и Ca присутствуют в коррозионной пленке в виде фосфатов $Mg_3(PO_4)_2$ и $Ca_3(PO_4)_2$, а также в окисленном состоянии: MgO, CaO, что следует из сопоставления общего количества Ca (13,1 ат.%) и Mg (9,5 ат.%) с количеством P (12,1 ат.%). Возможно, что часть магния находится в металлической форме (вследствие отклика подложки сплава), о чем свидетельствует спектр оже-электронов Mg (рисунок 3.11е). Спектры O 1s (рисунок 3.11ж) отражают присутствие углерода и металлов (Mg и Ca) в окисленном состоянии при 532 и 531 эВ соответственно (MeO_x , Me – металл). Компонента при 532 эВ указывает также на наличие в слое продуктов коррозии фосфатов металлов $Me_x(PO_4)_y$.

Наличие азота (3,3 ат.%) в поверхностном слое связано с адсорбцией органических веществ на поверхности образца при выдержке в MEM. До травления концентрация азота была выше (4,1 ат.%), что свидетельствует о сорбции органических соединений, представляющих самый верхний слой пленки.

Углерод, фосфор, магний и кальций в указанном выше состоянии также подтверждают вероятное образование Mg^{2+} - и CO_3^{2-} -замещенного гидроксиапатита.

Конфокальная рамановская спектроскопия применялась для подтверждения наличия гидроксиапатита в составе коррозионной пленки, образовавшейся на сплаве Mg–0,8Ca после 30 сут выдержки в среде MEM. Был использован рамановский спектрометр Alpha 500, оснащенный лазером 532 нм (мощность 20 мВт) и микроскопом Zeiss EC «Epiplan». Для получения микрорамановских спектров в точках поверхности образца использовали объектив 100х и спектральный диапазон для съемки от 100 до 1200 cm^{-1} . Микрорамановские спектры накапливались в течение 50 мин (50 спектров).

2D-карта распределения компонентов в коррозионной пленке построена в режиме сканирования. Спектры сняты с площади 40×34 мкм с выделенной на рисунке 3.12а рамкой области, в количестве 40×40 микрорамановских спектров. Время интегрирования 1 с. Для работы с полученными спектрами и построения 2D-карты использовалась программа WITec Control. Карта распределения по исследуемой поверхности гидроксиапатита (рисунок 3.12б) построена по характеристической линии 959 cm^{-1} НА [120,121].

Анализ оптического изображения свидетельствует о сложной морфологии коррозионной пленки и наличии множества трещин, образовавшихся в результате коррозионной деградации при длительной выдержке в агрессивной среде (рисунок 3.12а).

2D-карта интенсивности (рисунок 3.12б) показывает области повышенной концентрации гидроксиапатита в составе пленки. Неоднородное распределение НА

соответствует микродефектам поверхностной пленки, образовавшимся в результате ее деградации. Наибольшее содержание апатитной фазы обнаружено в центре исследуемой зоны (плотная и бездефектная часть пленки, точка 1), а наименьшее – в трещинах пленки (точка 2).

Два микрорамановских спектра, полученные в точках 1 и 2, представлены на рисунке 3.12в. Спектр низкой интенсивности в точке 2 приведен только для сравнения. На высокоинтенсивном спектре установлено наличие характеристических полос, относящихся к колебаниям фосфатной группы PO_4^{3-} при 432 и 583 см^{-1} . Указанные пики соответствуют изгибным колебаниям ν_2 и ν_4 связи O-P-O . Пик при 959 см^{-1} характеризует невырожденные симметричные валентные колебания ν_1 НА [121–124]. Полоса около 1061 см^{-1} отвечает за вырожденные асимметричные валентные колебания ν_3 фосфатной группы (связи P-O) [125,126].

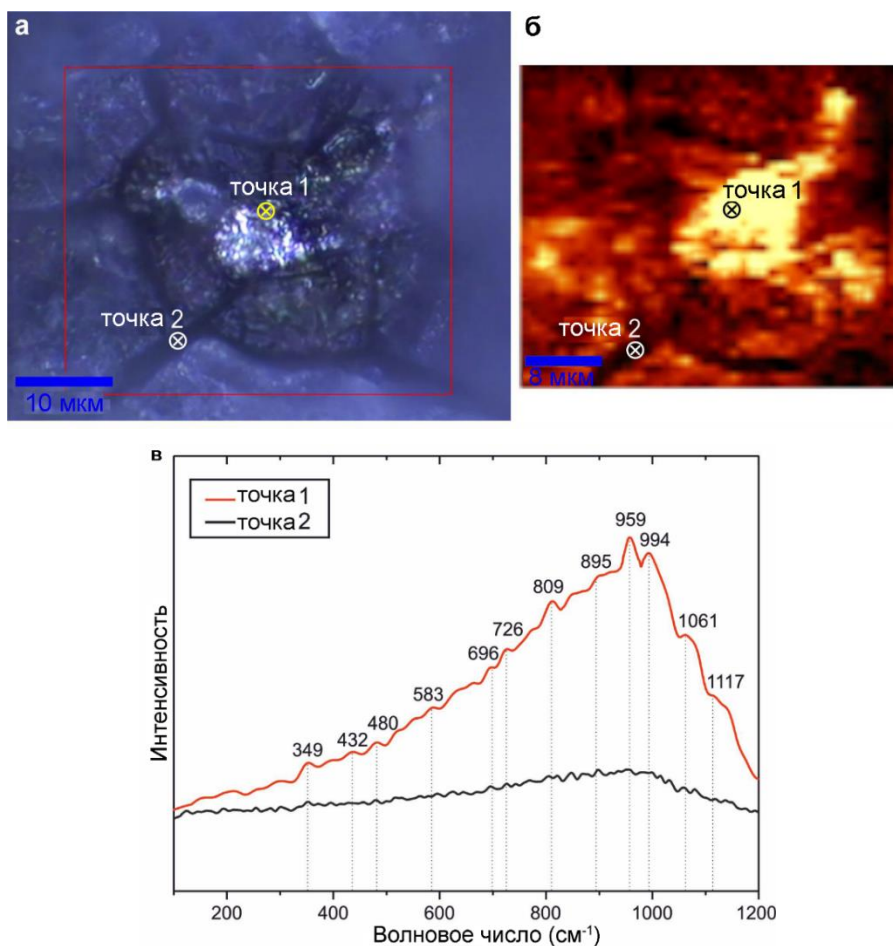


Рисунок 3.12 – Оптическое изображение исследуемой области образца (а) и 2D-карта распределения НА на исследуемой поверхности (б). Точками 1 и 2 отмечены места на поверхности, где были записаны спектры, представленные на рисунке (в)

Пик $\sim 895 \text{ см}^{-1}$ подтверждает наличие колебаний P-O-H в гидрофосфатной фазе (HPO_4^{2-}). Пик, наблюдаемый около 809 см^{-1} , относится к фазе брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [127].

Установлено два пика – около 349 и 480 см^{-1} , обусловленные образованием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [128–134]. Спектры КР указывают на наличие симметричных валентных колебаний при 1117 см^{-1} и деформационных колебаний при 726 , 696 и 400 см^{-1} карбонатной группы, для которой характерны данные пики [135]. Это может быть связано с присутствием магний/карбонатзамещенного гидроксиапатита в качестве продуктов коррозии сплава [18,122,129,136,137].

Полученные результаты подтверждают данные РФЭС и СЭМ–ЭДС-анализа.

3.1.5 Электрохимические свойства сплава Mg–0,8Ca

В разделе 3.1.2 приведены результаты изучения коррозионного поведения образца сплава магния Mg–0,8Ca в агрессивной среде локальными электрохимическими методами. Помимо локальных электрохимических исследований рост и деградацию защитных свойств поверхностного слоя изучали методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) в среде для культивирования клеток млекопитающих и физиологическом растворе – 0,9 масс.% NaCl.

В процессе выдержки образца в среде для культивирования клеток МЕМ (рисунок 3.13а) наблюдается рост потенциала разомкнутой цепи (ОСР) в течение 20 ч от значения $-1,720$ до $-1,475\text{ В}$, что обусловлено процессом формирования Ca-P-пленки. После 30 ч выдержки сплава наблюдается снижение значения потенциала в связи с частичной деградацией поверхностного слоя.

Эволюция импедансных спектров, представленная в виде 3D-изображений диаграмм Найквиста (зависимости мнимой составляющей импеданса от реальной, рисунок 3.14а) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f , рисунки 3.14б, 3.14в соответственно), наглядно отражает изменение барьерных свойств продуктов коррозии на поверхности сплава Mg–0,8Ca в процессе выдержки в среде МЕМ. Полученные данные указывают на рост защитных свойств пленки, обусловленный процессом формирования Ca-P-слоя. В течение первых 30 ч выдержки образца наблюдается рост диаметра полуцикла на комплексной плоскости (рисунок 3.14а), а также значения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}}$, рисунок 3.13а, 3.14а). При дальнейшем увеличении времени экспонирования образца в МЕМ данные параметры снижаются. Это вызвано деструкцией пленки продуктов коррозии вследствие отсутствия обновления среды и пополнения ее такими ионами, как Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , расходуемыми в процессе формирования слоя гидроксиапатитоподобных продуктов [138].

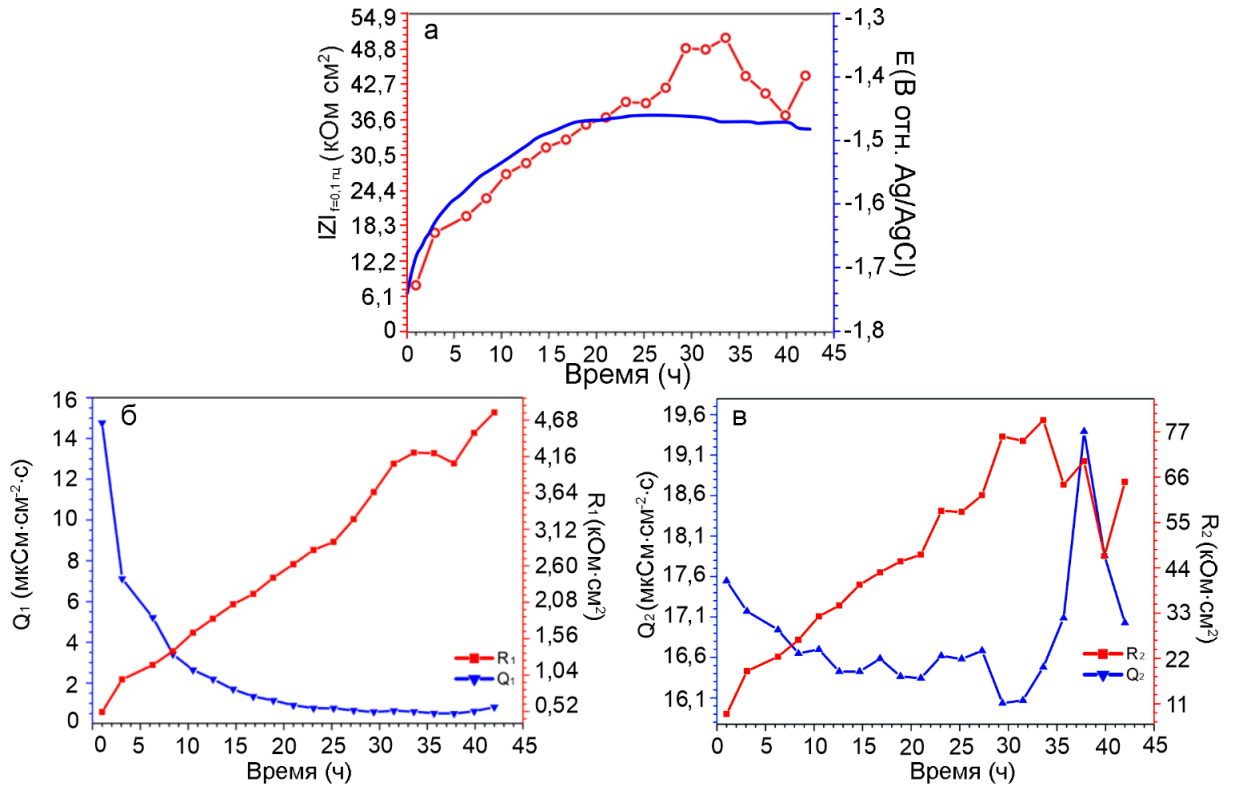


Рисунок 3.13 – Изменение значений ОСР и модуля импеданса, измеренного при частоте $f = 0,1$ Гц $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, в течение 42 ч выдержки образца в МЕМ (а). Динамика изменения расчетных параметров элементов ЭЭС, используемой для описания процессов переноса заряда на границе раздела электрод/электролит (таблица 3.3), при выдержке в МЕМ (б, в)

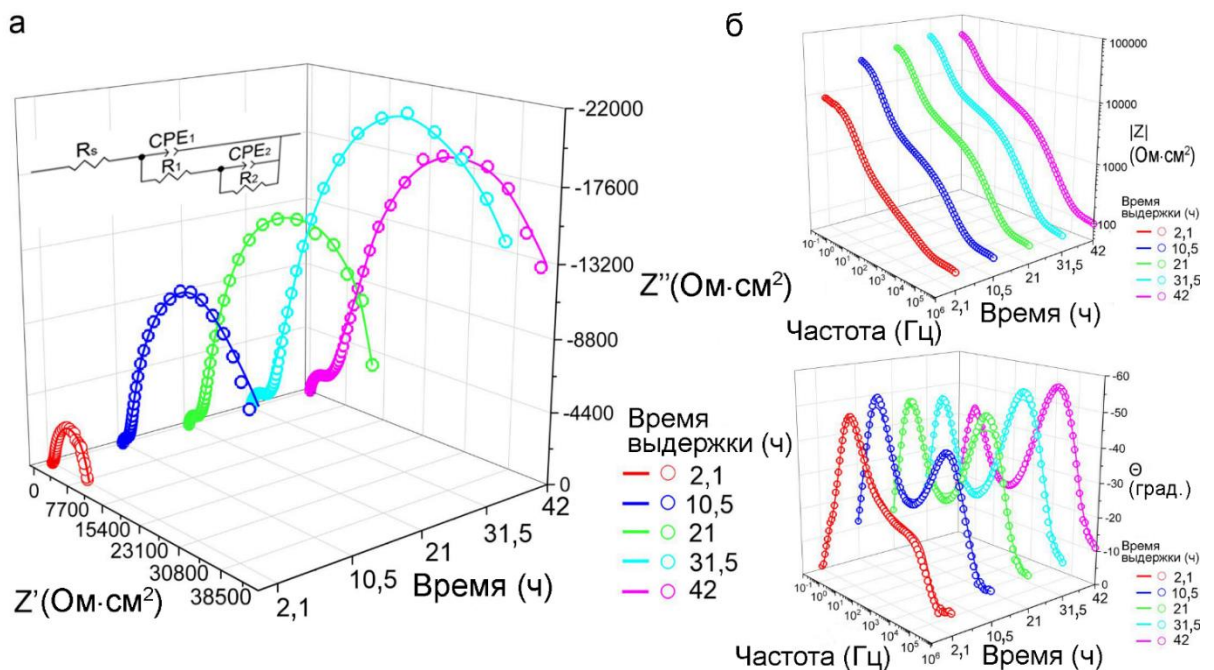


Рисунок 3.14 – Эволюция спектров импеданса, представленная в виде 3D-изображений диаграммы Найквиста (а) и Боде при выдержке образцов в МЕМ в течение 42 ч. На вставке рисунка (а) – ЭЭС, используемая для моделирования экспериментальных импедансных спектров, полученных при исследовании образцов

На рисунке 3.14 и далее символами представлены экспериментальные импедансные спектры, а сплошными линиями – теоретические расчетные кривые. Моделирование EIS-спектров для образца в среде МЕМ, учитывая ранее установленную двухслойную структуру поверхностной пленки [138], осуществлялось с помощью эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ -цепочек (вставка на рисунке 3.14а).

Данная схема ЭЭС включает сопротивление электролита R_s , элементы R_1-CPE_1 , являющиеся резистивной и емкостной компонентами первой временной константы, отвечающей за внешний слой продуктов коррозии, и элементы R_2-CPE_2 , компоненты второй временной константы, описывающей внутренний беспористый слой. Элемент CPE ($Z = 1 / (Q \cdot (j \cdot 2\pi \cdot f)^n$, где Q – предэкспоненциальный множитель CPE , j – мнимая единица, f – частота, n —показатель степени, обозначающий фазовое отклонение ($1 \leq n \leq 1$)) использован вместо идеального конденсатора с учетом гетерогенности исследуемой поверхности [139–141]. Критерий соответствия предложенной модели экспериментальным данным характеризуется высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$).

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС представлено в таблице 3.3 и на рисунке 3.13 б, в. Анализ данных подтверждает рост толщины внешнего и внутреннего слоя продуктов коррозии в течение 30 ч выдержки образца, о чем свидетельствуют снижение предэкспоненциального множителя элементов CPE (Q_1 и Q_2) и рост сопротивления пористого и беспористого слоев (R_1 и R_2).

После 30 ч пребывания образца в среде МЕМ наблюдаются колебания расчетных параметров с тенденцией падения сопротивления и роста емкостной составляющей CPE . Эта тенденция обусловлена частичной деструкцией коррозионного слоя. В процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде наблюдаются заметный рост амплитуды первой временной константы фазового угла и соответствующее повышение модуля импеданса в этой области на диаграмме Боде (рисунок 3.14 б, в), определяющие эволюцию внешнего Са-Р-слоя.

Эволюция первой временной константы не столь выражена вследствие низкой скорости образования и деградации $Mg(OH)_2$ – внутреннего слоя продуктов коррозии (слой с повышенной концентрацией Mg и O на рисунке 3.10). Этот слой образуется на начальной стадии выдержки образца, о чем свидетельствуют высокие значения pH (рисунок 3.8 в, г) в первые 12 мин пребывания образца в среде МЕМ. Несмотря на то что слой $Mg(OH)_2$ также растет во времени в результате постепенной деградации Са-Р-слоя и проникновения агрессивных компонентов среды к подложке материала, но этот процесс

не является интенсивным и не может существенно изменить коррозионное поведение образца [142].

Таблица 3.3 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем, полученные при моделировании импедансных спектров, записанных при выдержке магний-кальциевого сплава в среде MEM

Время выдержки*, ч	CPE_1		R_1 , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		R_2 , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$
	Q_1 , $\text{См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		Q_2 , $\text{См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2	
1,0	$1,48\cdot 10^{-5}$	0,59	512	$1,74\cdot 10^{-5}$	0,81	8 499
6,3	$5,21\cdot 10^{-6}$	0,63	1184	$1,69\cdot 10^{-5}$	0,80	22 383
12,6	$2,19\cdot 10^{-6}$	0,67	1845	$1,64\cdot 10^{-5}$	0,80	34 838
18,9	$1,14\cdot 10^{-6}$	0,71	2430	$1,63\cdot 10^{-5}$	0,77	45 522
25,2	$7,62\cdot 10^{-7}$	0,73	2941	$1,65\cdot 10^{-5}$	0,75	57 553
31,5	$6,40\cdot 10^{-7}$	0,73	4055	$1,61\cdot 10^{-5}$	0,74	74 755
37,8	$5,03\cdot 10^{-7}$	0,75	4060	$1,91\cdot 10^{-5}$	0,66	69 859
42,0	$8,21\cdot 10^{-7}$	0,70	4789	$1,70\cdot 10^{-5}$	0,70	64 832

* Нецелочисленные значения являются результатом включения времени записи импедансного спектра в общую продолжительность эксперимента.

Для сравнения защитных параметров пленки, сформированной в MEM и 0,9% растворе NaCl, были проведены PDP-тесты и изучены импедансные спектры.

При анализе полученных поляризационных кривых (рисунок 3.15) была выявлена более низкая плотность тока коррозии для образца в MEM ($9,5 \text{ мкА/см}^2$) в сравнении со значением, полученным для сплава в 0,9% растворе NaCl (110 мкА/см^2). Более низкий потенциал коррозии для образца в MEM обусловлен более сложным составом данной среды по сравнению с раствором NaCl и, как следствие, изменением потенциалоопределяющей реакции, реализуемой в процессе деградации образца и роста толщины поверхностного слоя.

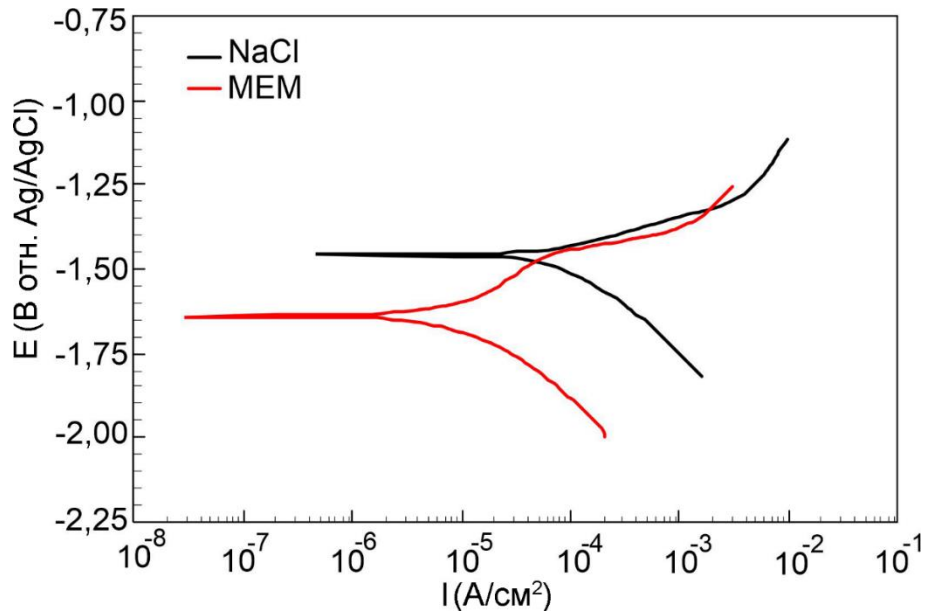


Рисунок 3.15 – Поляризационные кривые, полученные после 1 ч выдержки образца Mg–0,8Ca в MEM и 0,9% растворе NaCl

Результаты электрохимической импедансной спектроскопии (рисунок 3.16) подтверждают более низкую скорость деградации для образца в среде MEM, чем для образца в 0,9% растворе хлорида натрия. Обобщенные результаты анализа PDP- и EIS-экспериментов представлены в таблице 3.4.

Модуль импеданса образца на низкой частоте при выдержке в MEM был зафиксирован в 45 раз выше, чем при выдержке в среде NaCl. Для спектра образца в NaCl наблюдаются две временные константы, обусловленные формированием пленки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в результате реакций (3.1, 3.2, 3.3, 3.4) (высокочастотный диапазон) и протеканием фарадеевских процессов переноса заряда (низкочастотный диапазон). Данный спектр был описан с использованием ЭЭС (рисунок 3.16б), содержащей R_s , R_1 – CPE_1 и R_L – L – сопротивление и индуктивность, описывающие сорбционные и десорбционные процессы на границе раздела электрод/электролит при коррозии сплава согласно реакции (3.1). Получены следующие расчетные параметры элементов ЭЭС: CPE_1 ($Q_1 = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$; $n_1 = 0,91$); $R_1 = 217,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $R_L = 78,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; $L = 555,2 \text{ Гн} \cdot \text{см}^2$. Полное сопротивление ($R_1 + R_2$) поверхностной пленки, сформированной в результате пребывания образца в MEM в течение 1 ч, было равно $9,01 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, что в 41 раз выше значения данного параметра для слоя продуктов коррозии образца в NaCl ($0,22 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$).

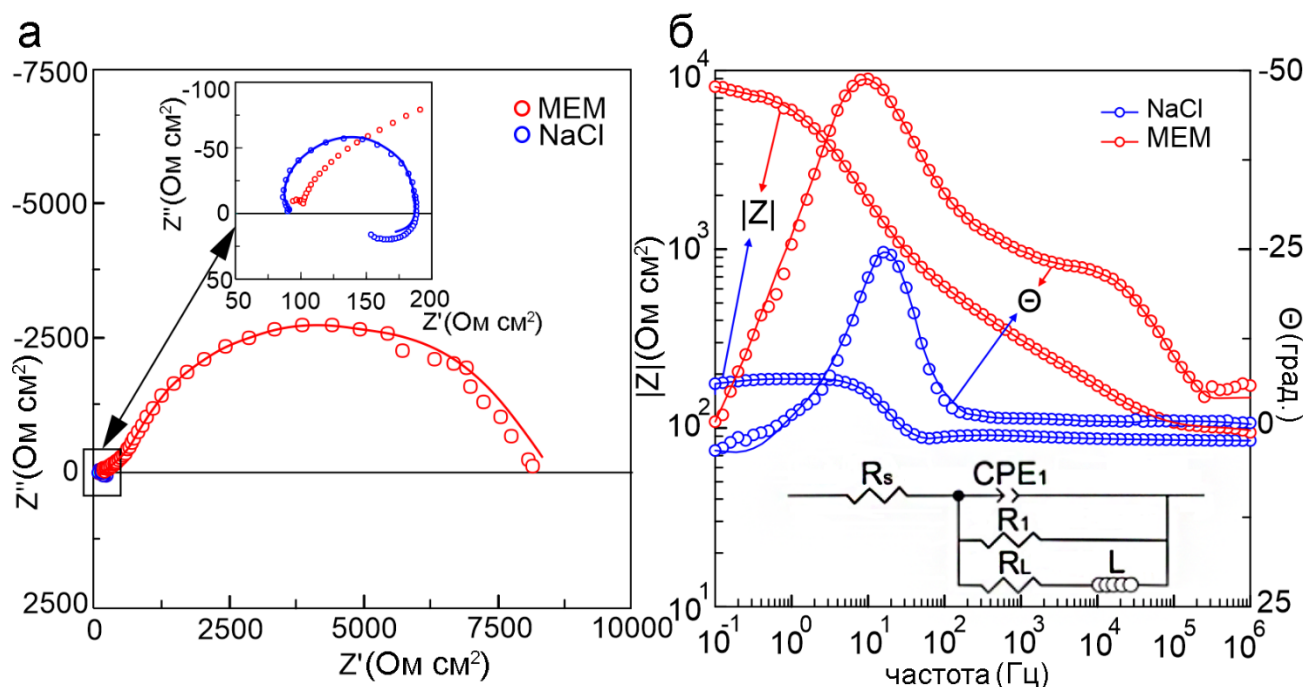


Рисунок 3.16 – Импедансные спектры, представленные в виде диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), записанные после 1 ч выдержки образцов в MEM и 0,9% растворе NaCl.

Приведенную на рисунке (б) ЭЭС использовали для моделирования спектра, полученного при исследовании образцов в 0,9% растворе NaCl

Таблица 3.4 – Основные электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч выдержки в среде MEM и в 0,9% растворе NaCl

Тип электролита	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А/см ²	E_c , В (отн. Ag/AgCl)	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
MEM	217	215	$9,5 \cdot 10^{-6}$	-1,64	$8,1 \cdot 10^3$
NaCl	106	274	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-1,45	$1,8 \cdot 10^2$

3.1.6 Скорость коррозионной деградации сплава Mg-0,8Ca

Известно, что скорость коррозии магниевых сплавов, измеренная с помощью электрохимических тестов, часто не совпадает с результатами весовых измерений [143,144]. Определение скорости коррозии магниевых сплавов по потере массы образца является прямым методом [25]. Поэтому для оценки перспектив использования материала в качестве имплантационного необходимо дополнительно измерить скорость его коррозионной деградации в физиологическом растворе гравиметрическим методом.

Потерю массы образцов после 7 сут выдержки в среде MEM и 0,9% растворе NaCl определяли взвешиванием образцов до и после выдержки в коррозионной среде на аналитических весах (Shimadzu AUW120D, Япония). Все образцы подвергались воздействию агрессивной среды при комнатной температуре с ежедневным контролем

pH. Такая температура была выбрана в соответствии с работой [105], где исследовалось влияние температуры и скорости потока раствора DMEM (dubbecco's modified eagle medium) на коррозионное поведение технически чистого магния. Было установлено, что повышение температуры (от комнатной до 37 °C) лишь незначительно влияет на коррозионное поведение Mg. Для удаления продуктов коррозии использовали раствор хромовой кислоты (200 г/л CrO_3 + 10 г/л AgNO_3). Скорость коррозии (P_w , мм/год) рассчитывали по методике, представленной в разделе 2.3.7. Частичное обновление коррозионной среды проводили каждые 12 ч (для снижения скорости роста бактерий в MEM). Для сопоставимости полученных результатов раствор хлорида натрия также обновляли. Исходные значения pH для 0,9% раствора NaCl и MEM составляли 7,2 и 7,3 соответственно. Тесты повторяли трижды для обеспечения воспроизводимости данных.

Рисунок 3.17 отражает результаты проведения гравиметрических испытаний магниевых сплавов Mg–0,8Ca после 7 дней выдержки в 0,9% растворе NaCl и MEM. P_w сплава Mg–0,8Ca в MEM была в два раза ниже, чем в растворе NaCl ($1,44 \pm 0,15$ и $2,83 \pm 0,49$ мм/год соответственно). Оба значения P_w превышали скорость коррозии высокочистого магния в концентрированном растворе хлорида натрия (0,3 мм/год), что свидетельствует о невысокой вероятности применения сплава Mg–0,8Ca без защитного покрытия в имплантационной хирургии.

Эти результаты согласуются с данными EIS и PDP, которые показали более высокие защитные свойства поверхностной пленки, сформированной на сплаве в MEM, по сравнению с пленкой, сформированной в растворе хлорида натрия. Скорость коррозии, рассчитанная по PDP-кривым, составляла 2,5 и 0,2 мм/год для образцов в растворе NaCl и MEM соответственно. Образующаяся при выдержке сплава в MEM Ca-P-пленка значительно замедляет скорость коррозии сплава магния, что подтверждается оптическими снимками образцов после 7 сут воздействия агрессивной среды (меньшее количество продуктов коррозии после выдержки образцов в MEM и более гладкая поверхность после травления по сравнению с образцами в растворе NaCl).

Поскольку уровень примесей может существенно влиять на коррозионное поведение сплава в агрессивных средах, необходимо сравнить полученные результаты с данными аналогичных исследований скорости деградации чистого Mg в среде MEM. Анализ публикаций показывает противоречивую информацию. В работах [145] и [21] с помощью волюмометрических и весовых измерений установили после 24 ч выдержки технически чистого магния в MEM значение P_w , равное 1,8 мм/год, что соответствует результату, полученному в нашем исследовании. В [146], по данным гравиметрических

измерений, скорость коррозии в MEM высокочистого Mg составила 2 мм/год (после 7 сут выдержки), что в 1,3 раза больше данных, полученных нами для Mg–0,8Ca в MEM. Однако авторы работ [19] и [147] сообщают о меньшей (в 2,05 и 2,6 раза соответственно) скорости коррозии (оцененной с помощью теста на потерю массы) чистого магния после 7 сут выдержки в MEM – 0,73 и 0,57 мм/год соответственно. В [148] скорость деградации на основе анализа потери массы чистого Mg после 1 недели выдержки в DMEM составила $0,75 \pm 0,45$ мм/год, что в 2 раза ниже рассчитанной нами скорости коррозии сплава Mg–0,8Ca в MEM. Такие несоответствия в значениях P_w могут быть связаны с различным качеством используемого Mg и его сплавов, а также с различным содержанием примесей и условиями эксперимента.

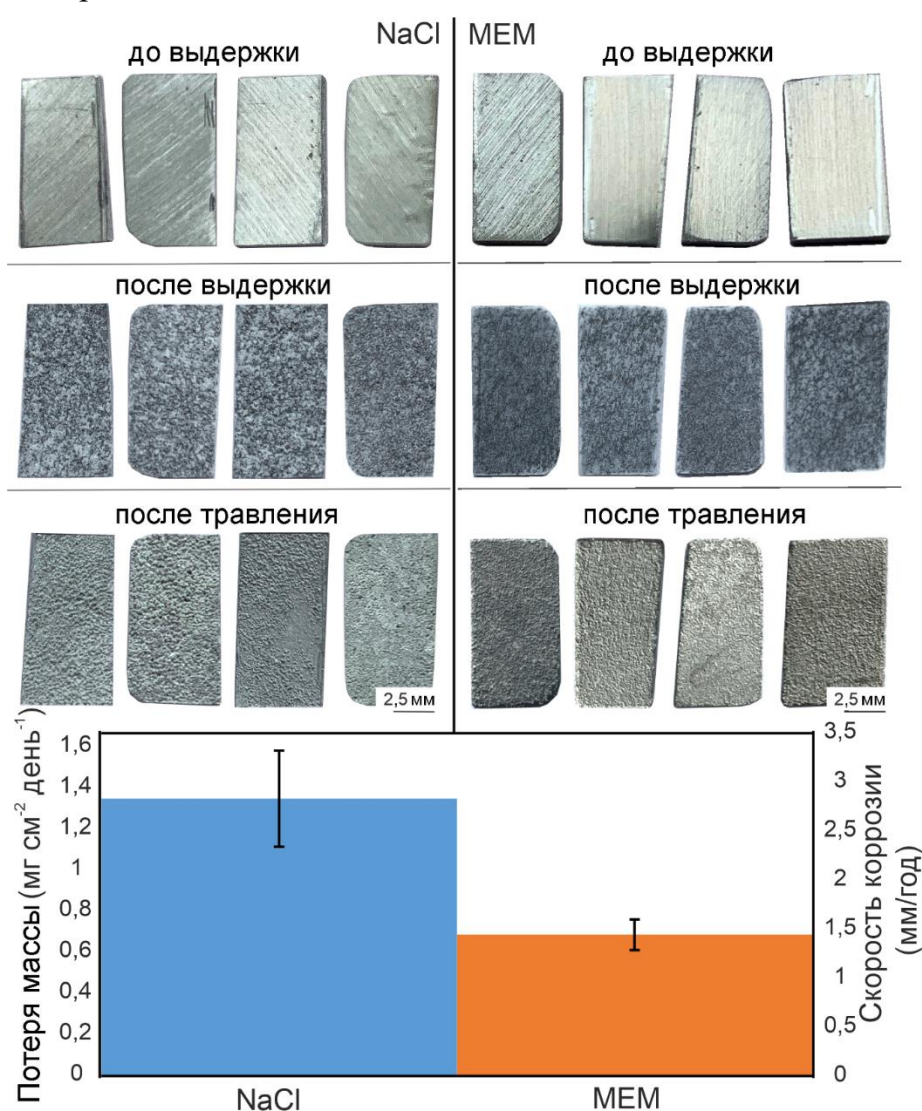


Рисунок 3.17 – Оптические изображения образцов сплава Mg–0,8Ca до выдержки в 0,9% растворе NaCl и в MEM, после 7 сут выдержки и после травления. Потеря массы и скорость коррозии сплава после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl и MEM

3.1.7 Механизм коррозии сплава Mg–0,8Ca в физиологических растворах

На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм коррозии сплава Mg–0,8Ca в двух средах [149,150].

При выдержке образца в MEM происходит рост слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и Ca-P-соединений. Этот слой включает магний- и карбонатзамещенный гидроксиапатит, образованный за счет синергетического взаимодействия ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$, согласно реакции (3.5) (рисунок 3.18а). Стоит отметить, что ионы Ca^{2+} , участвующие в формировании НА, являются компонентами среды MEM и также образуются при коррозии анодной фазы Mg_2Ca . После 30 ч выдержки образца происходит частичная деструкция Ca-P-слоя и пленка $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ начинает интенсивно формироваться в качестве внутреннего подслоя, что согласуется с результатами анализа электрохимического поведения сплава магния МА8 в MEM [138].

В 0,9% растворе NaCl (рисунок 3.18б) слой продуктов коррозии на поверхности образца включает $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ (по данным СЭМ–ЭДС-анализа). Анодная фаза (рисунок 3.18) представлена эвтектической микроструктурой $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Ca}$ в соответствии с работой [18], согласно которой интерметаллидная фаза Mg_2Ca размером $1,8 \pm 0,6$ мкм расположена в объеме $\alpha\text{-Mg}$ на границе более крупного зерна магния. Образуемый на поверхности сплава оксидно/гидроксидный слой (рисунок 3.18б) начинает растрескиваться, в результате чего коррозионный процесс в среде NaCl имеет более активное и пролонгированное действие, чем в среде MEM, для которой более высокие защитные свойства образца обусловлены формированием поверхностной Ca-P-пленки гидроксиапатитоподобных продуктов. Возможное образование CaCO_3 в составе коррозионной пленки на сплаве Mg–0,8Ca в растворе NaCl в результате растворения CO_2 из окружающего воздуха в настоящей модели не учитывалось.

Таким образом, с использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов проведен детальный анализ процесса коррозии и установлено влияние элементов микроструктуры Mg–Ca-сплава на общую тенденцию его коррозионной деградации. Методами SVET/SIET впервые показано, что интерметаллидная фаза Mg_2Ca , которая образуется на границах зерен и в $\alpha\text{-Mg}$, является анодной по отношению к α -фазе магния. С помощью электрохимических тестов *in vitro*, выполненных в физиологических растворах (MEM, 0,9% раствор NaCl), продемонстрированы более быстрая деградация фазы Mg_2Ca и более высокая склонность к точечной коррозии сплава Mg–0,8Ca по сравнению с чистым магнием. SKPFM-измерениями установлено, что эта вторичная фаза обладает более отрицательным Вольта-потенциалом, чем фаза $\alpha\text{-Mg}$.

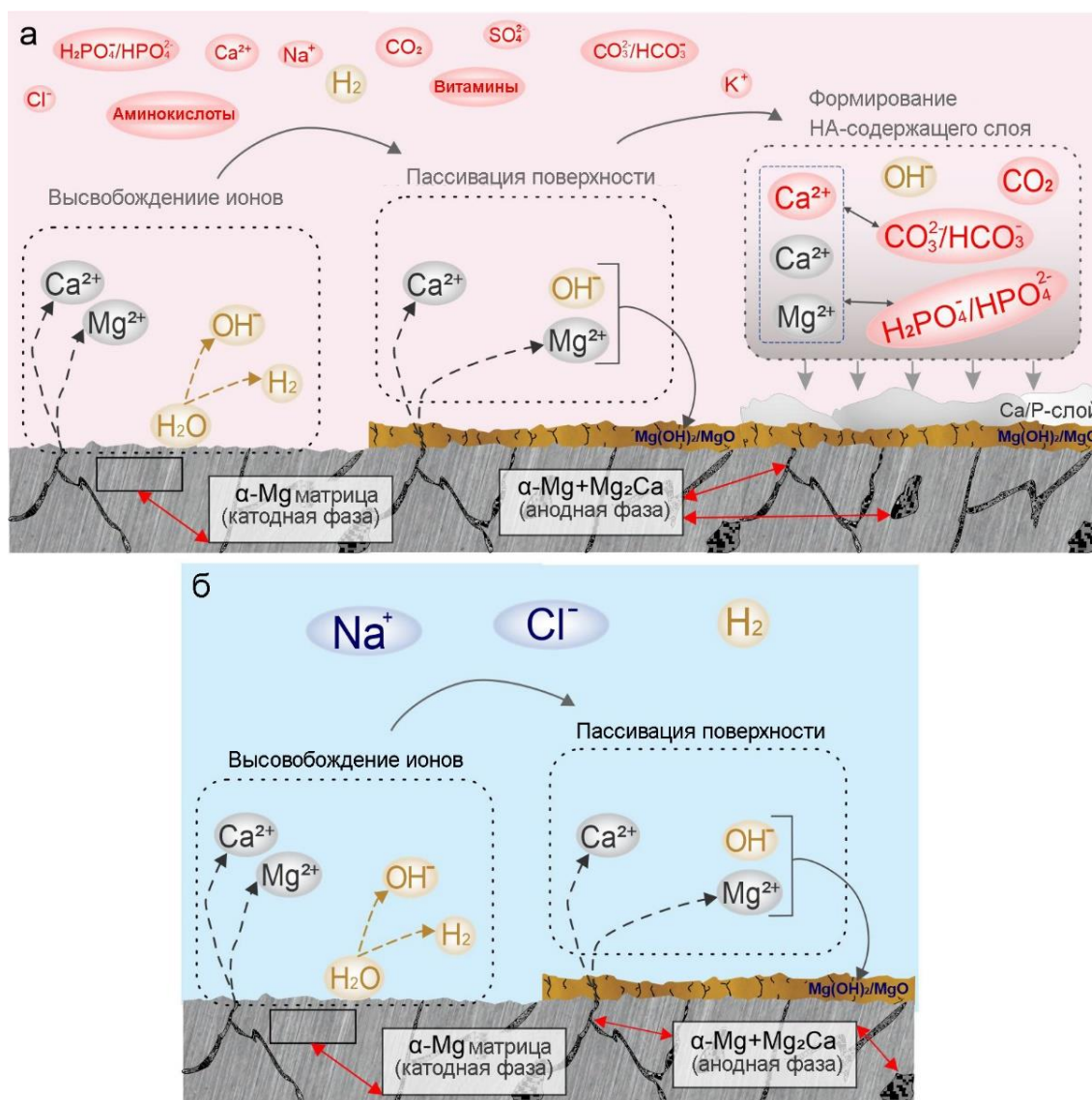


Рисунок 3.18 – Механизм коррозии сплава Mg–0,8Ca при выдержке образца в среде MEM (а) и 0,9% растворе NaCl (б)

Получен полный сценарий развития коррозии, включая установление влияния продуктов коррозии, образующихся на поверхности материала, на скорость его биodeградации. На основании полученных данных установлен механизм биорезорбции сплава *in vitro*.

Полученные в условиях *in vitro* результаты, несмотря на более низкую коррозионную активность образца сплава Mg–0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих по сравнению с 0,9% раствором хлорида натрия, свидетельствуют о том, что коррозионная стойкость этого сплава недостаточна для использования изделий из него в качестве временных имплантатов, предназначенных для надежной фиксации костных фрагментов в период их заживления. Необходимы антикоррозионные биоактивные покрытия на поверхности резорбируемых биоматериалов.

Исследования, представленные в следующих разделах данной главы, направлены на разработку физико-химических основ и методов формирования многофункциональных композиционных защитных биоактивных покрытий на поверхности сплавов магния, снижающих скорость биодеградации Mg-содержащих материалов и обеспечивающих их контролируемую резорбцию для персонализированной ортопедии.

3.2 Модификация поверхности сплава Mg–0,8Ca методом ПЭО

С целью повышения уровня защитных свойств и биоактивности на поверхности магниевого сплава Mg–0,8Ca методом плазменного электролитического оксидирования было сформировано защитное кальций-фосфатное покрытие в соответствии с разделом 2.2.1 [151–153].

Представленные на рисунках 3.19, 3.20 СЭМ-изображения поверхности и поперечного шлифа образца с ПЭО-покрытием (содержащим по ЭДС: Ca, P, O, Mg) свидетельствуют о развитой морфологии поверхности, наличии большого количества пор и микродефектов. Сформированный рельеф обеспечивает образцам увеличение площади удельной поверхности, способствующей адгезии, пролиферации, дифференциации и миграции клеток [50].

По данным рентгенофазового анализа (РФА), в состав ПЭО-покрытия, сформированного в ходе исследования, входят кристаллические фазы периклаз (MgO) и стехиометрический гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, являющиеся основными компонентами защитного слоя (рисунок 3.21). Пики, отвечающие за фазу магния, не отмечены на дифрактограмме, поскольку не входят в состав покрытия, а обусловлены проникновением рентгеновских лучей к магниевой подложке за счет низкой отражательной способности ПЭО-слоя.

Для установления химического состава по толщине ПЭО-слоя применялась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). С помощью спектрометра Alpha 500 и программного обеспечения WITec Control были получены спектры микрорамановского рассеяния в диапазоне от 100 до 1200 см^{-1} . Спектры записывались в течение 1 ч (60 накопленных спектров) при использовании лазера с мощностью излучения 30 мВ и длине волны 532 нм. С целью подтверждения данных РФА и получения взаимонезависимых дополняющих результатов, позволяющих установить содержание и распределение апатитовой фазы по толщине защитного покрытия, были построены 2D-карты с использованием микрорамановского анализа поперечного шлифа ПЭО-слоя.

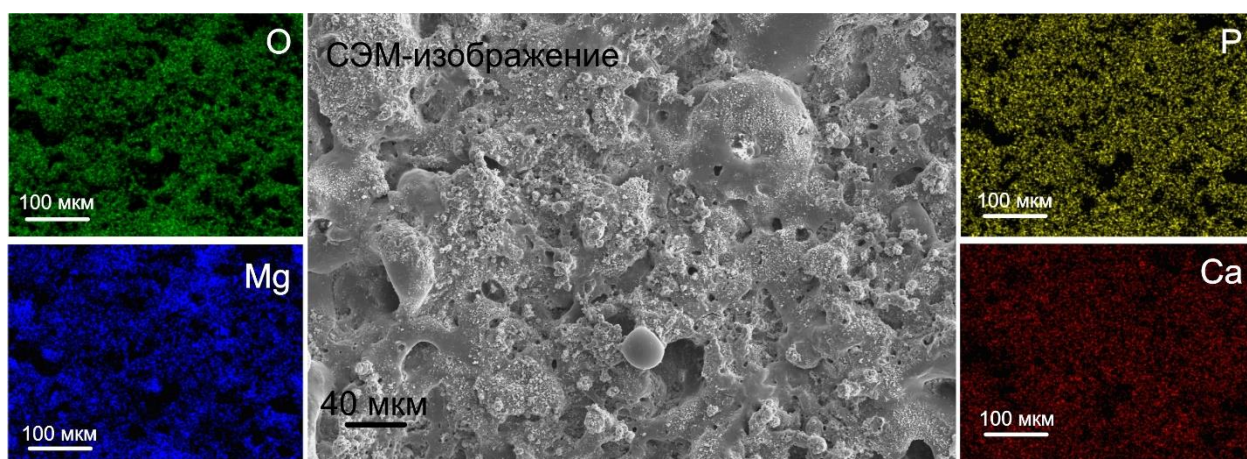


Рисунок 3.19 – СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве Mg–0,8Ca

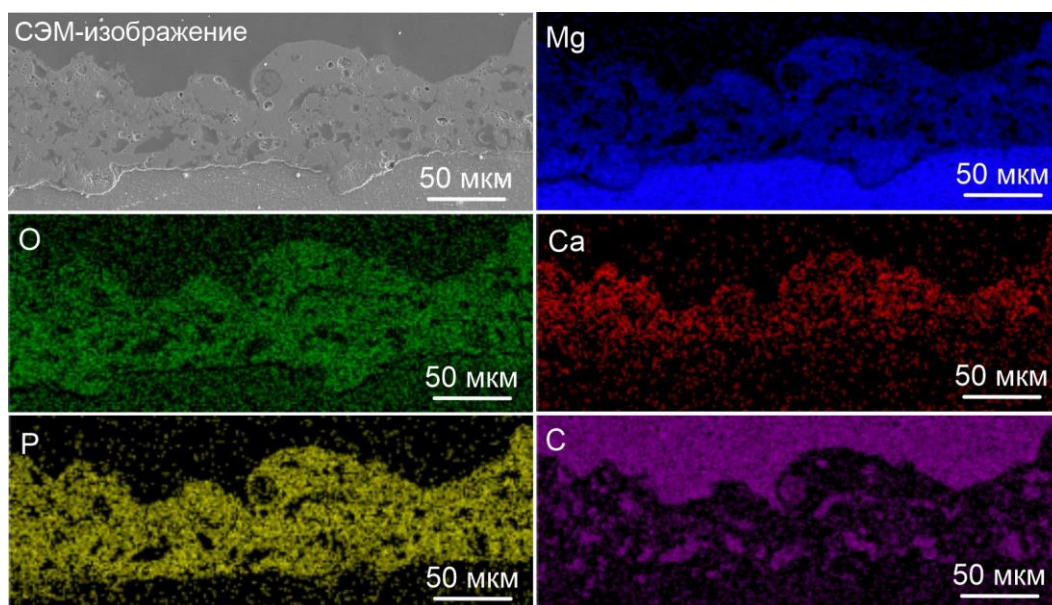


Рисунок 3.20 – СЭМ-изображение поперечного шлифа и ЭДС-карты распределения элементов по толщине ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве Mg–0,8Ca

Карты интенсивности распределения апатитовой фазы по поверхности ПЭО-покрытия получены в режиме сканирования областей площадью 60×65 и 35×35 мкм, содержащих 60×60 и 35×35 спектров микрорамановского рассеяния соответственно, записанных при времени интегрирования 1 с. Данные получены при анализе спектров микрорамановского рассеяния в диапазоне $940\text{--}980\text{ см}^{-1}$, соответствующем характеристическому пику для гидроксиапатита (полоса при 959 см^{-1} отвечает за симметричные валентные колебания (ν_1) группы PO_4^{3-} апатитовой фазы) [39].

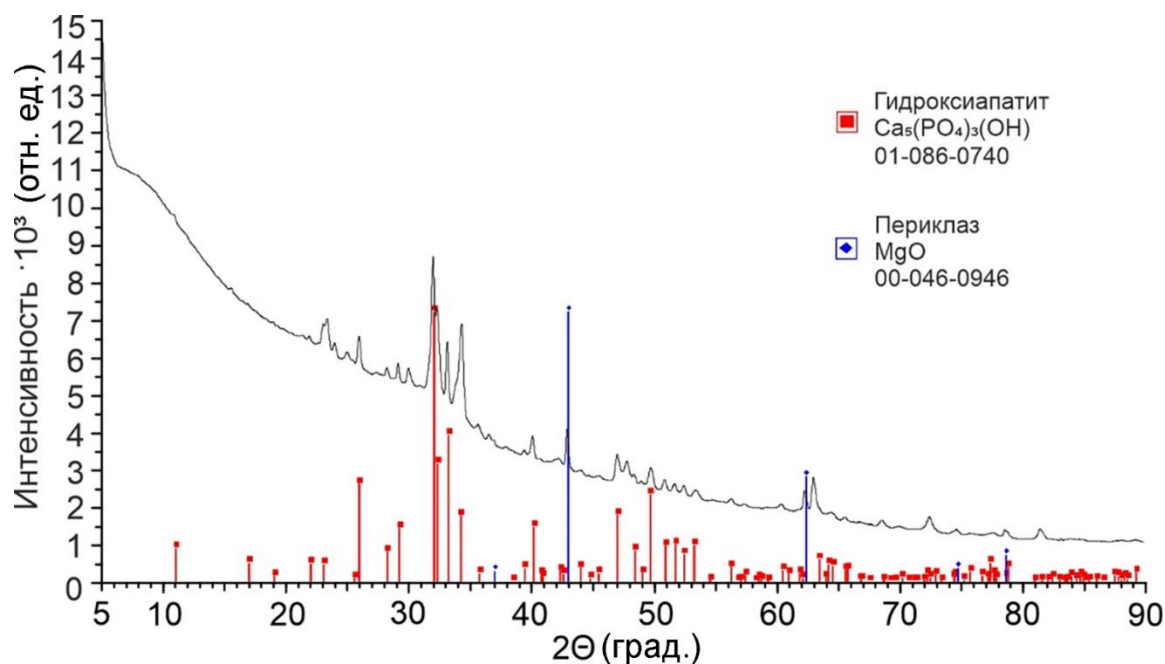


Рисунок 3.21 – Дифрактограмма ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве Mg–0,8Ca

На рисунках 3.22а–г представлены оптические изображения поперечного шлифа ПЭО-слоя. Карты (вставки на рисунке 3.22б, г) показывают равномерное распределение гидроксиапатита по толщине покрытия. Следует отметить, что интенсивность пика апатитовой фазы повторяет рельеф ПЭО-слоя: области меньшей интенсивности совпадают с порами и дефектами в структуре покрытия; участки, заполненные эпоксидной смолой, также не содержат гидроксиапатита по данным микрорамановского анализа (темные области на картах).

Анализ спектра (д), снятого в области наибольшей интенсивности (светлая область на рисунке 3.22г, отмеченная символом «+»), подтверждает наличие ярко выраженной полосы комбинационного рассеяния при 963 см^{-1} , отвечающей за присутствие гидроксиапатита в ПЭО-слое. Полосы при 406 см^{-1} (изгибные колебания ν_2), 596 см^{-1} (внеплоскостные, поперечные, изгибные колебания ν_4) и 1060 см^{-1} (антисимметричные валентные колебания ν_3) относятся к колебаниям HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} функциональных групп.

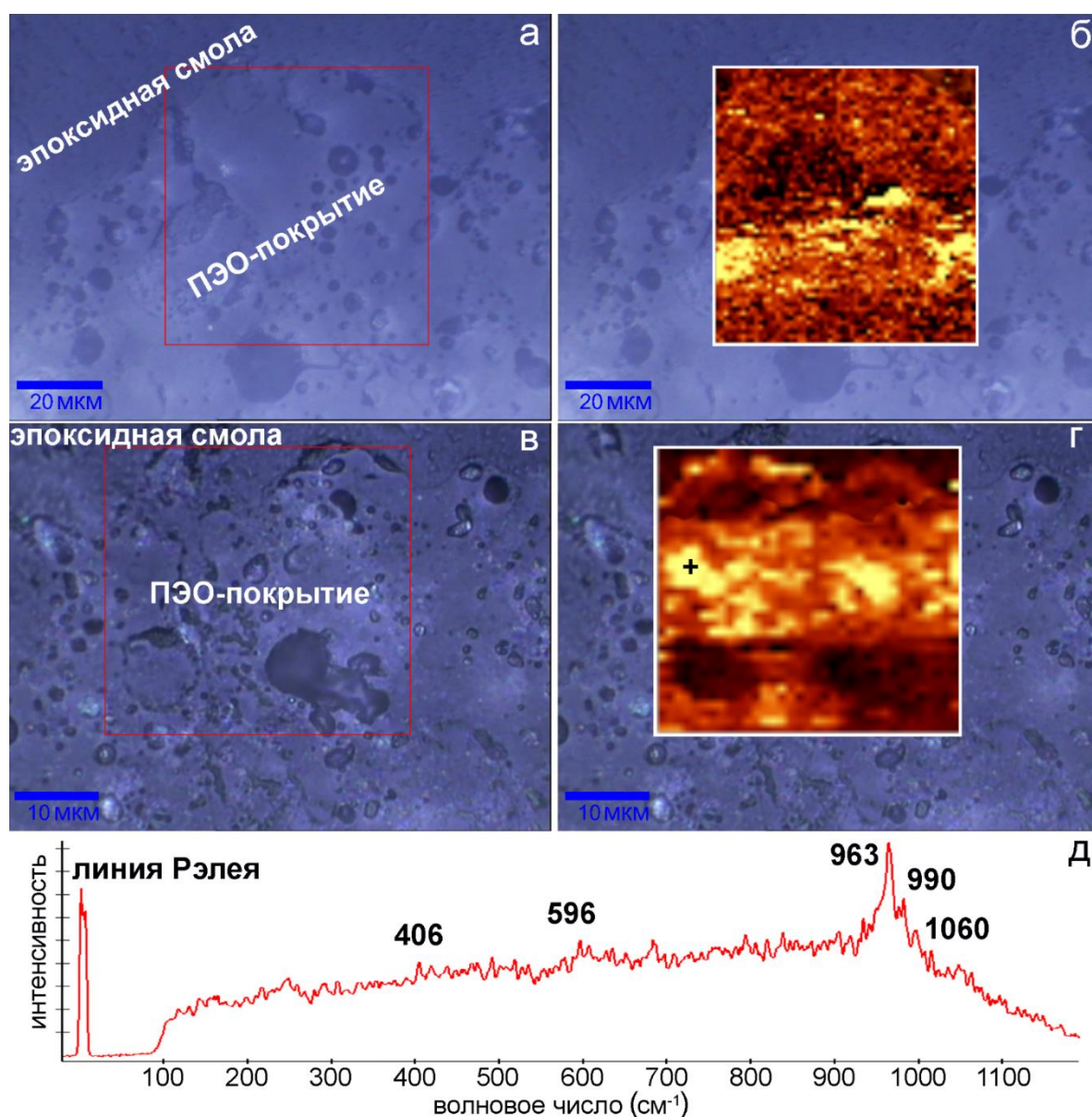


Рисунок 3.22 – Оптические изображения поперечного шлифа ПЭО-слоя (а–г) со вставками 2D-карт интенсивности распределения апатитовой фазы по толщине покрытия (б, г) и спектр комбинационного рассеяния (д), записанный в области, отмеченной символом «+» (г). Рамкой выделена исследуемая область

3.2.1 Электрохимические свойства сплава $Mg-0,8Ca$ с ПЭО-покрытием

Уровень защитных свойств образцов $Mg-0,8Ca$ с ПЭО-покрытием был оценен с помощью различных электрохимических методов. Длительность экспериментов соответствовала ранее проведенным испытаниям для магний-кальциевого сплава без покрытия – 42 ч (раздел 3.1.5). Изменение значений электродного потенциала (ОСР) во времени в процессе выдержки образцов без покрытия и с ПЭО-покрытием представлено на рисунке 3.23. Более низкие значения ОСР для образца с ПЭО-покрытием в течение всего процесса выдержки свидетельствуют об изменении потенциалопределяющей

реакции. Она представляет собой суперпозицию нескольких сложноопределяемых реакций, обусловленных электрохимическими процессами, протекающими на поверхности образца, сорбцией/десорбцией ионов, растворением кальций-фосфатного ПЭО-покрытия с выходом ионов в электролит.

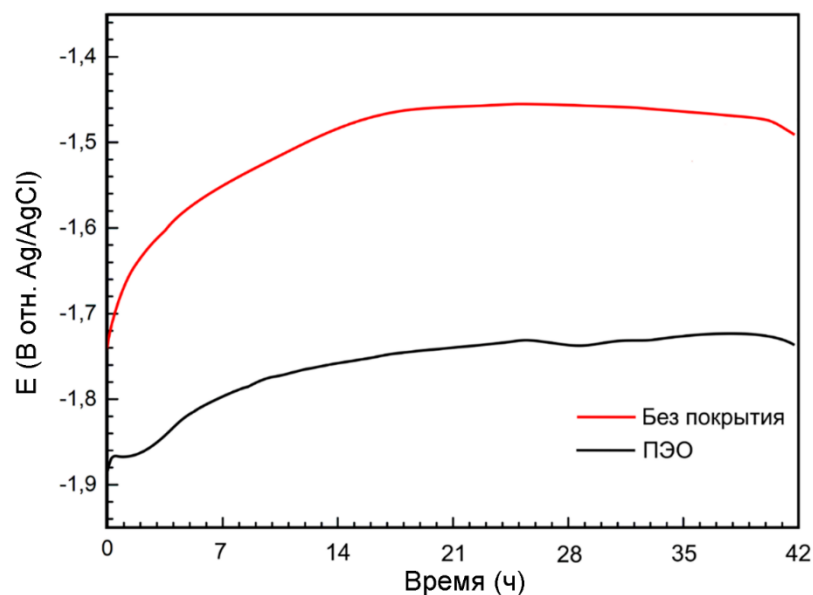


Рисунок 3.23 – Эволюция значений электродного потенциала в процессе выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca в среде MEM в течение 42 ч

Электрохимические исследования методом потенциодинамической поляризации (таблица 3.5; рисунок 3.24) показали, что обработка поверхности методом ПЭО способствует повышению коррозионной стойкости обработанного материала. Образец с ПЭО-покрытием характеризовался меньшей плотностью тока коррозии ($I_C = 2,8 \cdot 10^{-6}$ А/см²) в сравнении с образцом сплава без покрытия ($I_C = 9,5 \cdot 10^{-6}$ А/см²).

Таблица 3.5 – Основные электрохимические параметры для магний-кальциевого сплава, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров во время выдержки в среде MEM (1 ч)

Образец	β_a , мВ/ декада	$-\beta_c$, мВ/ декада	I_C , А/см ²	E_C , В (Ag/AgCl)	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
Без покрытия	217	215	$9,5 \cdot 10^{-6}$	-1,64	$8,1 \cdot 10^3$
С ПЭО- покрытием	334	256	$2,8 \cdot 10^{-6}$	-1,83	$1,7 \cdot 10^4$

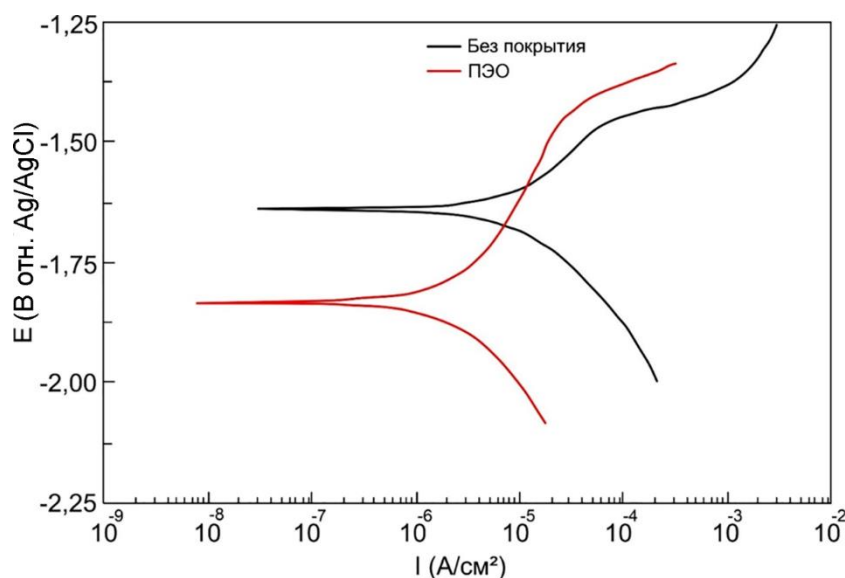


Рисунок 3.24 – Поляризационные кривые, полученные в результате проведения электрохимических испытаний после 1 ч выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca в среде MEM

Данные электрохимической импедансной спектроскопии также подтверждают более высокую коррозионную стойкость образца сплава Mg–0,8Ca с ПЭО-покрытием в сравнении с материалом без защитного слоя. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ при выдержке в среде MEM, для образца с ПЭО-слоем более чем в 2 раза превышает значение для сплава без покрытия (таблица 3.5, рисунок 3.25).

Для образца с покрытием в течение всего времени выдержки наблюдается рост диаметра полуокружности на комплексной плоскости и значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (рисунок 3.25, 3.26). Это обусловлено формированием Са-Р-пленки из продуктов коррозии образца и компонентов MEM-среды, что приводит к запечатыванию пор ПЭО-слоя. Для материала без покрытия характерно увеличение данных параметров только в течение первых 30 ч выдержки, после чего электроизоляционные свойства поверхностного слоя начинают заметно снижаться в связи с интенсификацией коррозионного процесса, приводящего к деструкции пленки из Са-Р-соединений. На диаграмме Боде для образца без покрытия наблюдаются две временные константы (рисунок 3.25). Это обусловлено формированием слоя гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и Са-Р-соединений, образованных в результате взаимодействия компонентов среды MEM с продуктами коррозии магний-кальциевого сплава.

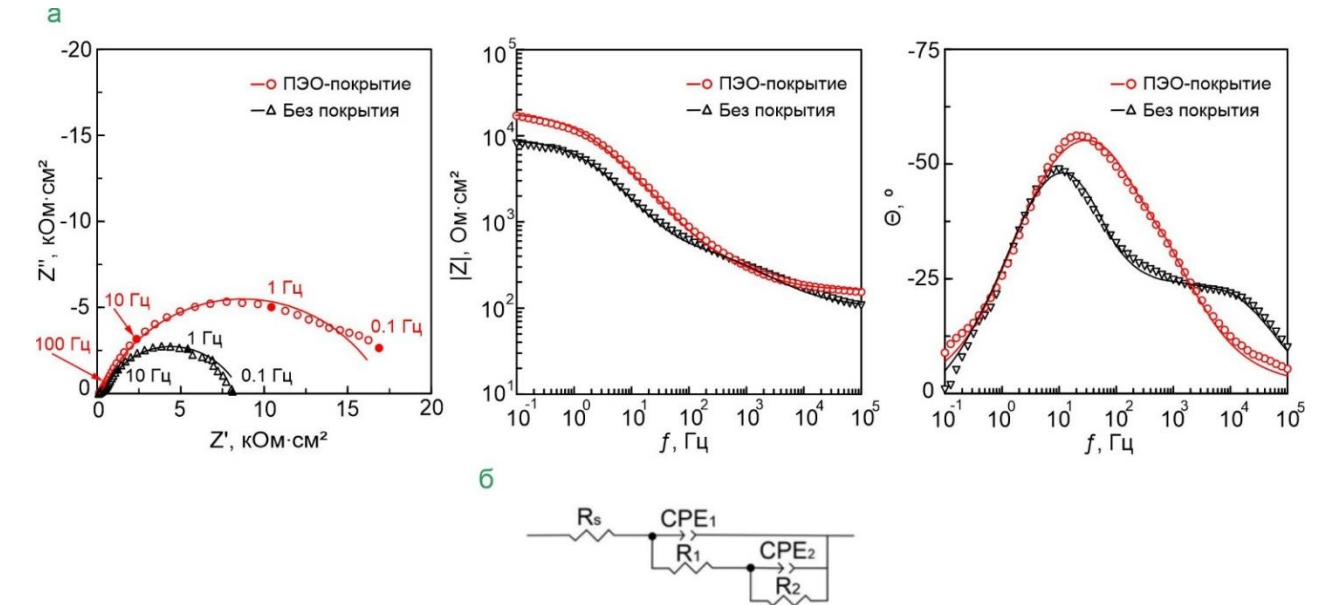


Рисунок 3.25 – Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста – зависимости мнимой составляющей импеданса от действительной и Боде – зависимости модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты (а) после 1 ч выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca в среде MEM, а также ЭЭС, используемая для расчета полученных спектров (б)

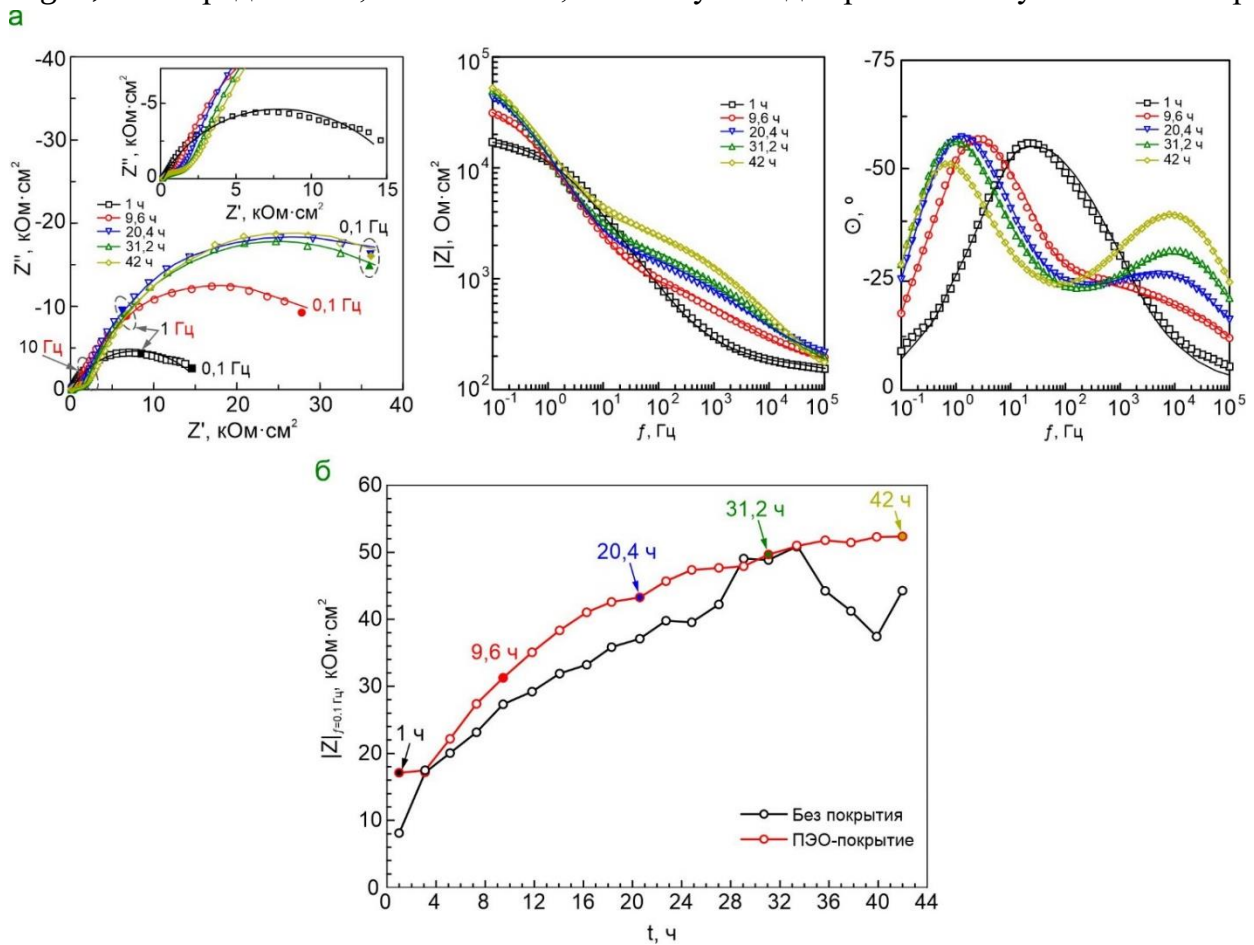


Рисунок 3.26 – Эволюция во времени импедансных спектров, измеренных для сплава Mg–0,8Ca с ПЭО-покрытием (а), и модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 Гц}$ (б), в течение 42 ч выдержки образцов сплава без-покрытия и с ПЭО-слоем в среде MEM

Импедансный спектр, описывающий образец с ПЭО-покрытием (после 1 ч выдержки в среде MEM), не имеет двух четко разделенных временных констант, описывающих внутренний беспористый и внешний пористый слой (рисунок 3.25). Это объясняется тем, что при малом количестве времени пребывания образца в исследуемой среде идентификация структуры ПЭО-покрытия затруднительна. При дальнейшей выдержке образца в MEM (в течение 42 ч) наблюдается разделение двух временных констант, характеризующих слои ПЭО-покрытия (рисунок 3.26, таблица 3.6).

EIS-спектры для образца без покрытия и с ПЭО-покрытием были описаны с использованием эквивалентных электрических схем с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ -цепочек (таблица 3.6). Элемент R_1-CPE_1 характеризует резистивную и емкостную составляющую внешнего пористого слоя (или геометрическую емкость всего покрытия), а R_2-CPE_2 описывает внутренний беспористый слой покрытия. Элемент CPE использован вместо идеальной емкости с учетом гетерогенности исследуемых поверхностных слоев [139,140].

Таблица 3.6 – Расчетные параметры элементов ЭЭС, используемые при описании импедансных спектров, полученных в процессе выдержки образца с ПЭО-покрытием в среде MEM

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
1	$5,94 \cdot 10^{-6}$	0,70	177	$1,20 \cdot 10^{-5}$	0,74	17155
6,3	$7,11 \cdot 10^{-6}$	0,68	420	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0,77	25151
12,6	$8,06 \cdot 10^{-6}$	0,59	1112	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,86	38430
18,9	$8,13 \cdot 10^{-6}$	0,56	1385	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,87	45021
25,2	$7,24 \cdot 10^{-6}$	0,55	1835	$1,13 \cdot 10^{-5}$	0,87	52064
31,5	$6,41 \cdot 10^{-6}$	0,55	2113	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,86	57025
37,8	$4,69 \cdot 10^{-6}$	0,57	2737	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,84	56408
42	$3,95 \cdot 10^{-6}$	0,58	3575	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,84	55984

Оптические изображения области сканирования до и после проведения локальных электрохимических исследований, а также SVET-карты распределения локальных плотностей токов и SIET-карты распределения локальных значений pH на поверхности образца с ПЭО-покрытием после 1 ч, 48 и 72 ч представлены на рисунок 3.27.

Для материала без покрытия наибольшая электрохимическая активность была зафиксирована в первые 12 мин выдержки в растворе MEM (рисунки 3.7, 3.8) – максимальная разность плотности тока Δi_{max} составила 40 мкА/см². На поверхности образца с ПЭО-слоем коррозионных процессов не выявлено после 1 ч выдержки в среде

MEM (рисунок 3.27б, в). А появление первых питтингов зафиксировано через 48 ч выдержки (рисунок 3.27д). Было установлено небольшое повышение величины локальной плотности токов в анодной и катодной областях – увеличение Δi_{max} составило $1,8 \text{ мкА/см}^2$ (с 3,6 до $5,4 \text{ мкА/см}^2$). На карте распределения локальных значений pH (рисунок 3.27е) наблюдается более четкая локализация коррозионной активности – установлено формирование микрогальванических пар в соответствующей области, подтверждающее инициацию коррозионного процесса. Следует отметить, что на участке с установленной анодной плотностью тока было также зарегистрировано более щелочное значение локального pH, что указывает на сопоставимость результатов SVET- и SIET-испытаний (рисунок 3.27д, е).

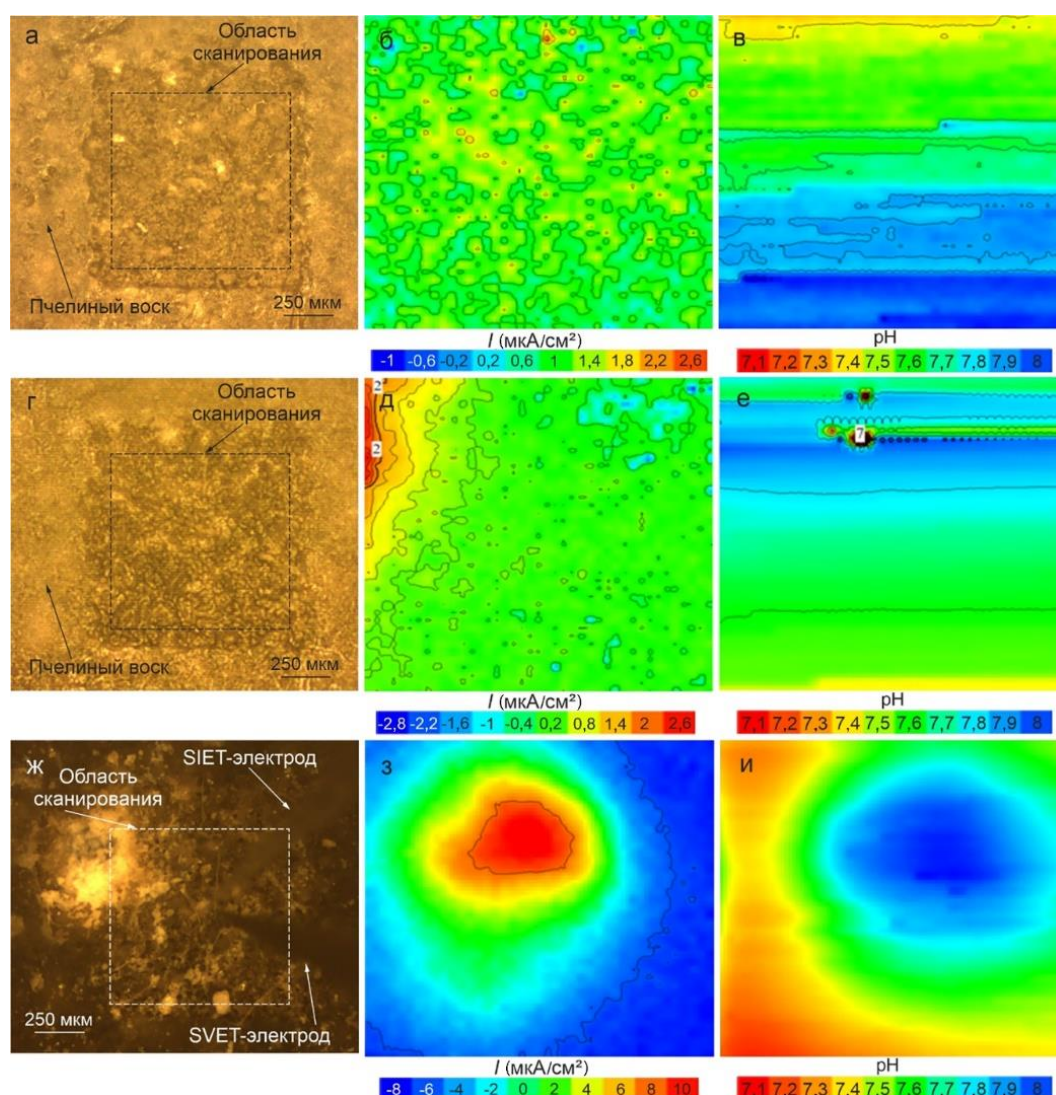


Рисунок 3.27 – Оптические изображения поверхности образца с ПЭО-покрытием (а, г, ж) и карты распределения локальных значений плотности тока (б, д, з) и pH (в, е, и) после 1 ч (а, б, в), 48 ч (г, д, е) и 72 ч (ж, з, и) выдержки в среде MEM

Активный процесс коррозии образца с ПЭО-покрытием зафиксирован после 72 ч пребывания в исследуемой среде. Это подтверждается существенным увеличением площади анодной области на SVET- (красная зона) и SIET- (синяя зона) картах (рисунок 3.27з и 3.27и соответственно), свидетельствующим о частичной деструкции покрытия, а также значительным увеличением значений локальной плотности токов ($\Delta i_{max} = 18 \text{ мкА/см}^2$) (рисунок 3.27з) и повышением локального pH среды в пределах области высокой электрохимической активности (рисунок 3.27и) вследствие выделения гидроксид-ионов в процессе коррозионной деградации сплава. Методами SVET/SIET установлено, что в процессе выдержки образца зона локальной электрохимической активности перемещается от правого края исследуемой области в ее центральную часть, что является следствием протекания коррозионного процесса под ПЭО-покрытием. При этом целостность защитного слоя в этой области, по данным оптической микроскопии, с течением времени также постепенно нарушается.

Следует отметить, что значения pH, установленные на микроуровне, не превышают 8,0, что согласуется с результатами SIET-тестов образца без защитного слоя (максимальное значение pH составило 9,0). Это обусловлено формированием слоя гидроксиапатитоподобных продуктов (магний/карбонат-замещенный гидроксиапатит, на формирование которого расходуются выделяющиеся в процессе коррозии магния гидроксид-ионы). Данный слой обладает более высокими защитными свойствами в сравнении с пленкой $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образующейся на магнии и его сплавах в растворах NaCl (значение локального pH в этом случае достигает 10,4 в течение первых минут выдержки образца). Учитывая толщину покрытия, в среднем 60–70 мкм, а также удаленность микроэлектродов от поверхности образца (с целью исключения вероятности их повреждения из-за гетерогенности поверхностного рельефа), зафиксированный методами SVET/SIET отклик указывает на протекание активного коррозионного процесса на поверхности магний-кальциевого сплава на границе раздела ПЭО-слой / подложка. На фотографии поверхности образца после 48 ч выдержки (рисунок 3.27г) не было обнаружено видимых изменений, что говорит об отсутствии высокой электрохимической активности образца и деградации покрытия. После 72 ч выдержки образца (рисунок 3.27ж) на его поверхности выявлена область деструкции ПЭО-покрытия, соответствующая расположению анодных зон на SVET- и SIET-картах, а также формирование продуктов коррозии.

Полученные данные согласуются с результатами проведения долговременной электрохимической импедансной спектроскопии в течение 104 ч (длительность

проведения испытаний установили на основании данных, полученных локальными сканирующими методами) с целью определения уровня защитных свойств сформированных поверхностных слоев (рисунок 3.28). Результаты изменения электродного потенциала ОСП, а также динамики изменения $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ в течение выдержки образца с ПЭО-покрытием в среде для культивирования клеток млекопитающих указывают на стабильность коррозионного поведения сплава на протяжении 72 ч выдержки в MEM, что подтверждает высокие защитные свойства сформированных слоев (рисунок 3.28). Дальнейшее снижение значений величин ОСП и $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ свидетельствует о частичном разрушении поверхностного слоя, сопровождающем активный коррозионный процесс. Эти результаты согласуются с данными SVET/SIET-тестов об интенсивной деградации образца после 72 ч испытаний. Более того, невысокая электрохимическая активность, зафиксированная локальными электрохимическими методами после 42 ч испытаний, соответствует небольшому снижению модуля импеданса $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$. Дальнейшее увеличение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ указывает на запечатывание пор продуктами коррозии.

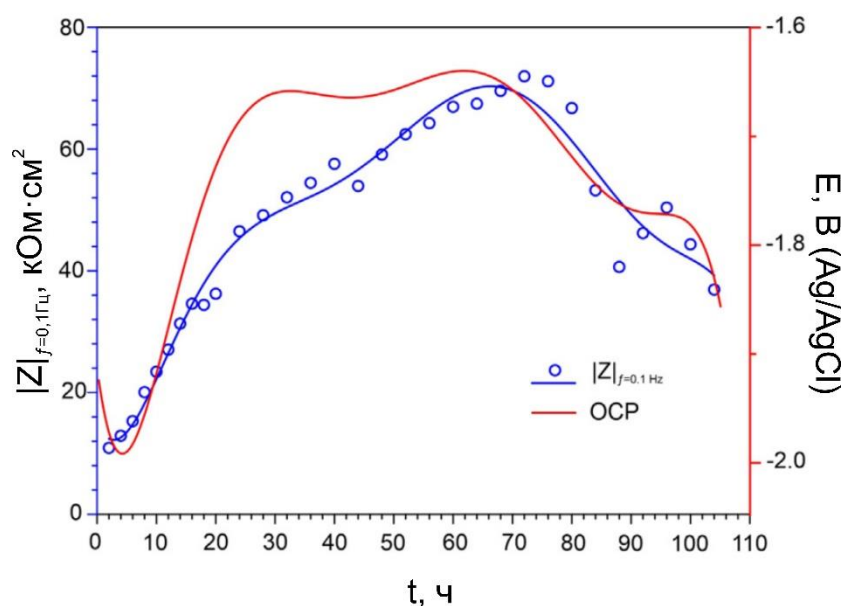


Рисунок 3.28 – Динамика изменения электродного потенциала ОСП и модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, в процессе выдержки образца с ПЭО-покрытием в среде MEM

3.2.2 Механизм коррозионной деградации и особенности химического состава продуктов коррозии

На основе результатов электрохимических тестов, а также данных о составе сплава, ПЭО-покрытия и среды для культивирования клеток млекопитающих установлен

механизм коррозионной деградации сплава Mg–0,8Ca с ПЭО-покрытием (рисунок 3.29). По данным работ [154,155], человеческая кость подвергается постоянному обновлению и ионному обмену с окружающей ее физиологической средой. Например, при недостатке кальция в плазме крови стимулируется секреция паратиреоидного гормона, который запускает последовательность процессов, приводящих к разрушению костного матрикса и высвобождению ионов кальция Ca^{2+} и фосфат-ионов PO_4^{3-} . В результате действия паратгормона повышается концентрация кальция в плазме крови, что свидетельствует о деминерализации костного матрикса. Можно предположить, что синтетический гидроксиапатит, имитирующий естественный компонент кости, склонен к деградации по аналогичному механизму. Интенсивность же растворимости синтетического гидроксиапатита зависит от комплекса факторов, включая условия синтеза, кристалличность, а также стехиометрическое соотношение кальция и фосфора и степень ионных замещений в апатитной кристаллической решетке [156].

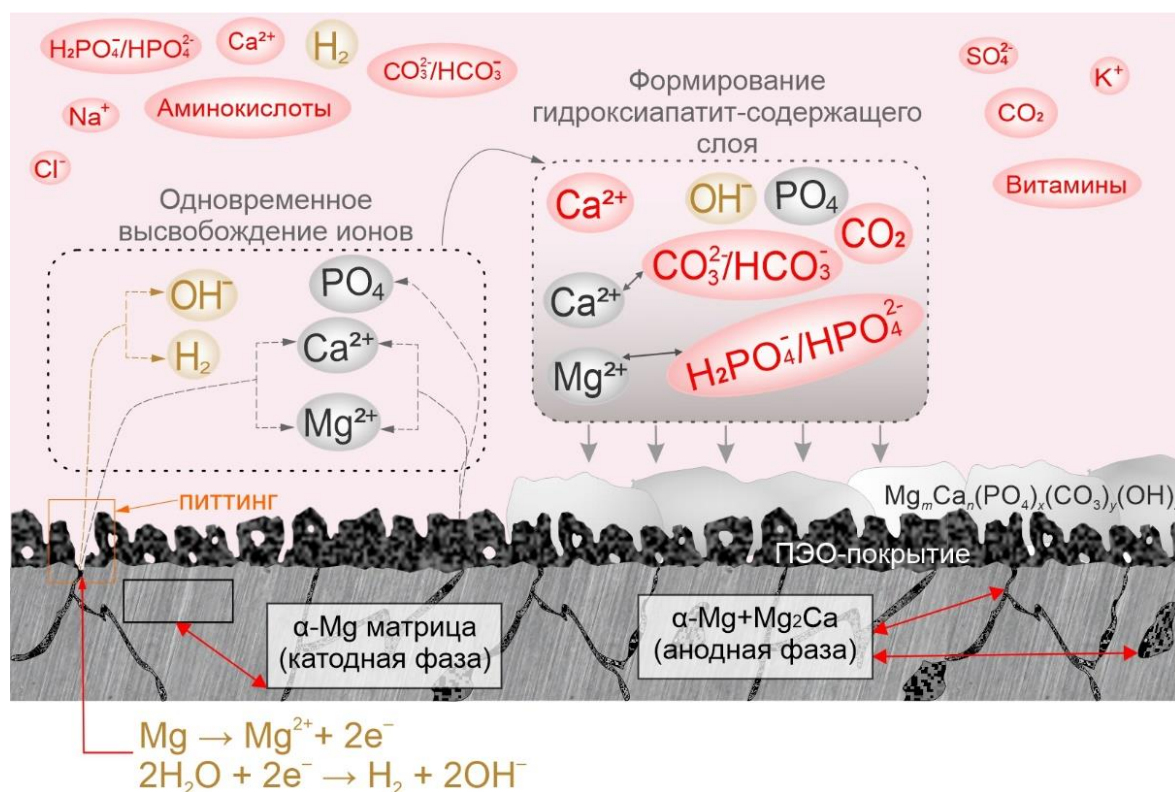


Рисунок 3.29 – Механизм коррозионной деградации сплава Mg–0,8Ca с ПЭО-покрытием в среде для культивирования клеток млекопитающих МЕМ

Учитывая результаты работы [156], согласно которым стехиометрический гидроксиапатит постепенно растворяется с высвобождением Ca^{2+} , PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} , и данные о составе сформированных ПЭО-покрытий, можно сделать вывод, что процесс резорбции сплава Mg–0,8Ca с покрытием будет включать: 1) частичную деструкцию

гидроксиапатитсодержащего ПЭО-слоя в среде для культивирования клеток млекопитающих MEM с высвобождением катионов магния, кальция и фосфат-ионов; 2) деградацию поверхности магни-кальциевой подложки сплава, контактирующей с электролитом в результате формирования питтинга или частичной деструкции покрытия, с эмиссией ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , выделением гидроксид-анионов OH^- и газообразного водорода H_2 (рисунок 3.29).

Дальнейший процесс ионного взаимодействия между компонентами среды и продуктами коррозии и последующее формирование гидроксиапатитсодержащих продуктов и гидроксида магния в порах и дефектах покрытия будет происходить аналогично механизму, представленному для материала без покрытия (рисунок 3.18; уравнения 3.1–3.5). Следует отметить, что меньшая величина максимальных значений локального pH для сплава с покрытием (8,0) по сравнению с таковой для образца без защитного слоя (9,0) также подтверждает участие компонентов покрытия, поставляющих в коррозионную среду ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} , в интенсификации процесса формирования гидроксиапатитоподобных продуктов, замедляющих деградацию материала.

На СЭМ-изображении поперечного шлифа в области деструкции ПЭО-покрытия при выдержке образца в MEM во время локальных электрохимических исследований (рисунок 3.30) идентифицируются два слоя, формирующиеся в результате взаимодействия сплава с электролитом.

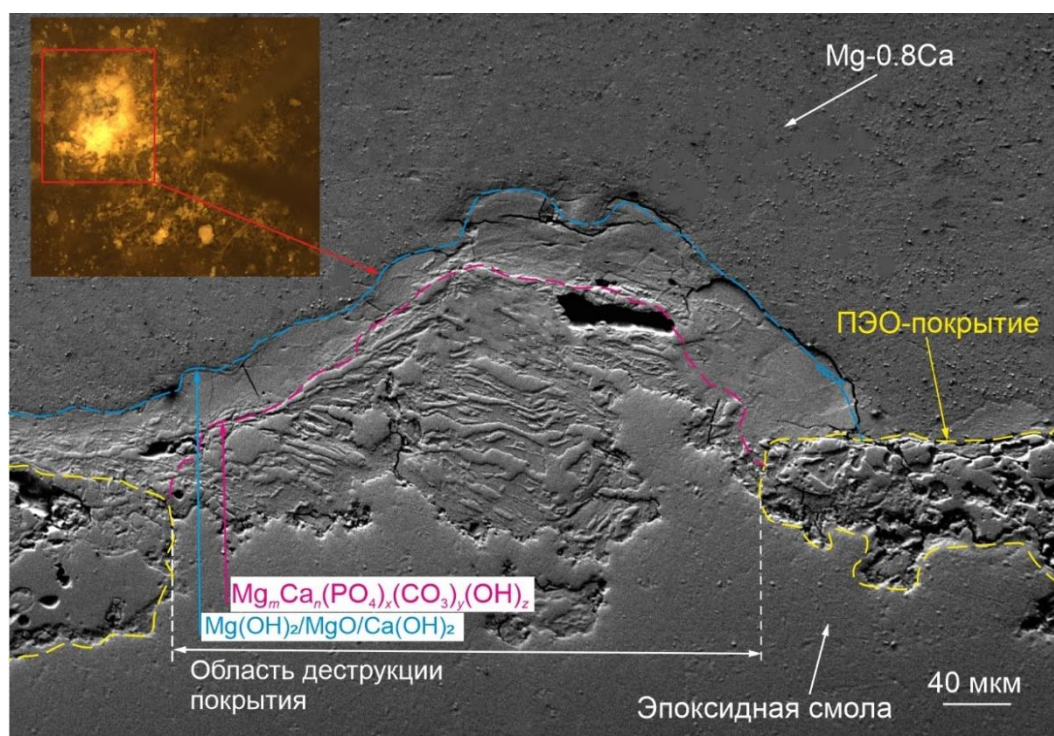


Рисунок 3.30 – СЭМ-изображение поперечного шлифа области деструкции ПЭО-покрытия после выдержки образца в MEM

Первый, более тонкий, прилегающий к поверхности подложки сплава Mg–0,8Ca, представляет собой оксидно-гидроксидную пленку $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (сходную с той, что образуется на магний-кальциевом сплаве без покрытия, рисунок 3.30). Внешний, более толстый пассивирующий (защитный) слой гидроксиапатитсодержащих продуктов формируется в результате ионного синергетического взаимодействия между магний-кальциевой подложкой, ПЭО-покрытием и компонентами среды MEM. Полученный результат обуславливает реализацию процесса коррозии сплава Mg–0,8Ca с ПЭО-покрытием по механизму, приведенному на рисунке 3.29.

Резюмируем результаты исследований, изложенных в данной главе. Проведен детальный анализ электрохимического поведения сплава Mg–0,8Ca в физиологических средах (среда для культивирования клеток млекопитающих – MEM, растворы NaCl). Установлено влияние состава, микроструктуры и неоднородности биорезорбируемого материала на его коррозионные характеристики на микро- и мезоуровне с помощью традиционных и локальных электрохимических исследований, гравиметрического анализа скорости коррозии и анализа химического состава поверхности материала.

Доказано влияние продуктов коррозии, образующихся на поверхности сплавов магния, на скорость резорбции материала имплантата. Образование Mg^{2+} - и CO_3^{2-} -замещенного гидроксиапатита на поверхности материала в MEM обеспечивает низкий уровень pH среды вблизи поверхности образца (около 7,4–7,5), в отличие от высокого значения (около 11) для магния и его сплавов в растворе NaCl. Установлена более низкая электрохимическая активность сплава Mg–0,8Ca в MEM по сравнению с соответствующими характеристиками материала в 0,3% и 0,9% растворах NaCl.

Взаимодополняющие результаты данных комбинационного рассеяния и СЭМ–ЭДС-анализа поперечного сечения слоя продуктов коррозии, образуемого на поверхности магниевых сплавов в MEM, продемонстрировали его двухслойную структуру: соединения $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ образуют внутренний подслой продуктов коррозии, тогда как соединения $\text{Ca}_x(\text{H}_y\text{PO}_4)_z$ (включая гидроксиапатит) входят в состав внешнего слоя.

Установлен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биodeградации сплава Mg–0,8Ca в среде MEM и растворе NaCl. Кальций- и фосфорсодержащие соединения, в том числе гидроксиапатит, являются основными продуктами, образующимися на поверхности магниевых сплавов в среде MEM. Определены изменения основных электрохимических параметров в процессе эволюции поверхностной пленки, характеризующие стадии ее роста и деградации.

Показано, что технологии SVET и SIET (с pH-селективным микроэлектродом) являются эффективными методами, позволяющими установить влияние вторичных фаз

на общую тенденцию коррозионной деградации. Доказано анодное поведение фазы Mg_2Ca . Оптимизированы параметры локальных электрохимических методов для исследования поверхности биорезорбируемого материала в условиях *in vitro*.

Предложен способ формирования биоактивного антикоррозионного ПЭО-покрытия на поверхности магниевового сплава $\text{Mg}-0,8\text{Ca}$. В порах и на поверхности покрытия выявлено образование гидроксиапатитсодержащих продуктов в результате ионного синергетического взаимодействия между подложкой сплава магния, ПЭО-покрытием и компонентами среды MEM. Меньшая величина максимального значения локального pH (8,0), зафиксированная методом SIET для сплава с покрытием, в сравнении с величиной этого показателя для образца без защитного слоя (9,0) указывает на то, что компоненты ПЭО-слоя поставляют в коррозионную среду ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} , а это интенсифицирует процесс формирования гидроксиапатитоподобных продуктов, замедляющих деградацию материала.

Оценка особенностей протекания коррозионного процесса на мезо- и микроуровне с помощью традиционных (EIS, PDP, OCP) и локальных сканирующих электрохимических методов (SVET, SIET) показала, что модификация поверхности сплава методом ПЭО способствует существенному повышению защитных свойств поверхностного слоя, позволяя контролировать процесс биodeградации материала. Образец с ПЭО-покрытием повышает устойчивость сплава в физиологических средах (таких как MEM). Для сплава $\text{Mg}-0,8\text{Ca}$ с защитным слоем в среде MEM максимальная электрохимическая активность зафиксирована после 72 ч испытаний, а для образца с естественной оксид/гидроксидной пленкой – в первые 12 мин пребывания в среде. Формирование ПЭО-покрытия обусловило двукратное снижение величины плотности тока коррозии и увеличение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте.

Установлены морфологические изменения защитного слоя, кинетика его деградации в процессе выдержки образца в MEM. Установлен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биodeградации сплава $\text{Mg}-0,8\text{Ca}$ с гидроксиапатитсодержащим ПЭО-покрытием в среде MEM. Сделано предположение, что высвобождение ионов кальция, магния и фосфат-ионов в процессе деградации покрытия и подложки сплава положительно влияет на процесс формирования костной ткани, а развитый рельеф способствует адгезии и дифференциации клеток, формирующих костный матрикс. Однако, в рамках продолжительности формирования новой костной ткани (14–17 недель), указанного уровня повышения электрохимических свойств может быть недостаточно, что предполагает дальнейшую модификацию образцов с ПЭО-слоем различными защитными агентами, позволяющими улучшить коррозионную устойчивость образцов из магниевых сплавов.

ГЛАВА 4 БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ И ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИЕЙ АКТИВНОЙ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА БАЗЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПЭО-СЛОЯ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ

С целью защиты от коррозионной деградации биорезорбируемых магниевых сплавов предложен способ формирования на их поверхности гибридных (содержащих ингибитор и полимер) биоактивных покрытий (ГП) на основе кальций-фосфатного оксидного слоя с функцией самовосстановления [157–160].

Защитный базовый ПЭО-слой формировали плазменным электролитическим оксидированием (описание электролита и режима оксидирования см. в разделе 2.2.1. Образцы с ПЭО-покрытием были промыты в деионизированной воде и высушены в сушильном шкафу при температуре 40 °С. Методику обработки образцов с базовым кальций-фосфатным ПЭО-покрытием защитными агентами – стеариновой кислотой, нитратом церия и биорезорбируемым полимерным материалом поликапролактоном см. в разделах 2.2.2, 2.2.3.

4.1 Стеаратсодержащие защитные покрытия с функцией самозалечивания

Для проведения экспериментов были подготовлены следующие образцы.

ПЭО-покрытие – базовое Са-Р-покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования на сплаве МА8;

КП – композиционные покрытия, сформированные на образцах с базовым ПЭО-слоем путем обработки:

КП-СВЭ – в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в смеси воды и этанола в соотношении 1:1,

КП-СЭ – в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле,

КП-СД – в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане,

КП-П – двукратно в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане;

ГП – гибридные покрытия, сформированные:

ГП-1СП – в одну стадию посредством комбинирования методов КП-СД и КП-П, т.е. двукратной обработкой в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона;

ГП-2СП – в две стадии путем комбинирования режимов КП-СВЭ и КП-П с последовательным нанесением защитных слоев. ПЭО-слой сначала обработан в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты, затем – в растворе ПКЛ.

4.1.1 Морфология и химический состав покрытий

Рентгенофазовый анализ. Согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 4.1), в составе образцов с композиционным покрытием КП-П, КП-СВЭ содержится поликапролактон ($[-(\text{CH}_2)_5\text{CO-O}]_n$), а в составе КП-СВЭ – стеариновая кислота ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) (рисунок 4.1). Более того, для образца, обработанного стеариновой кислотой, были зафиксированы пики стеарата кальция ($\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$), свидетельствующие о взаимодействии кислоты с ПЭО-покрытием. Таким образом, покрытие на образце КП-СВЭ включает в свой состав смесь стеарата кальция и стеариновой кислоты. Помимо прочего, в составе поверхностных слоев зафиксировано присутствие гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, силиката натрия-кальция $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4 / \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и периклаза MgO , входящих в состав базового ПЭО-покрытия. Присутствие пиков чистого магния Mg возможно по причине проникновения рентгеновских лучей к материалу подложки.

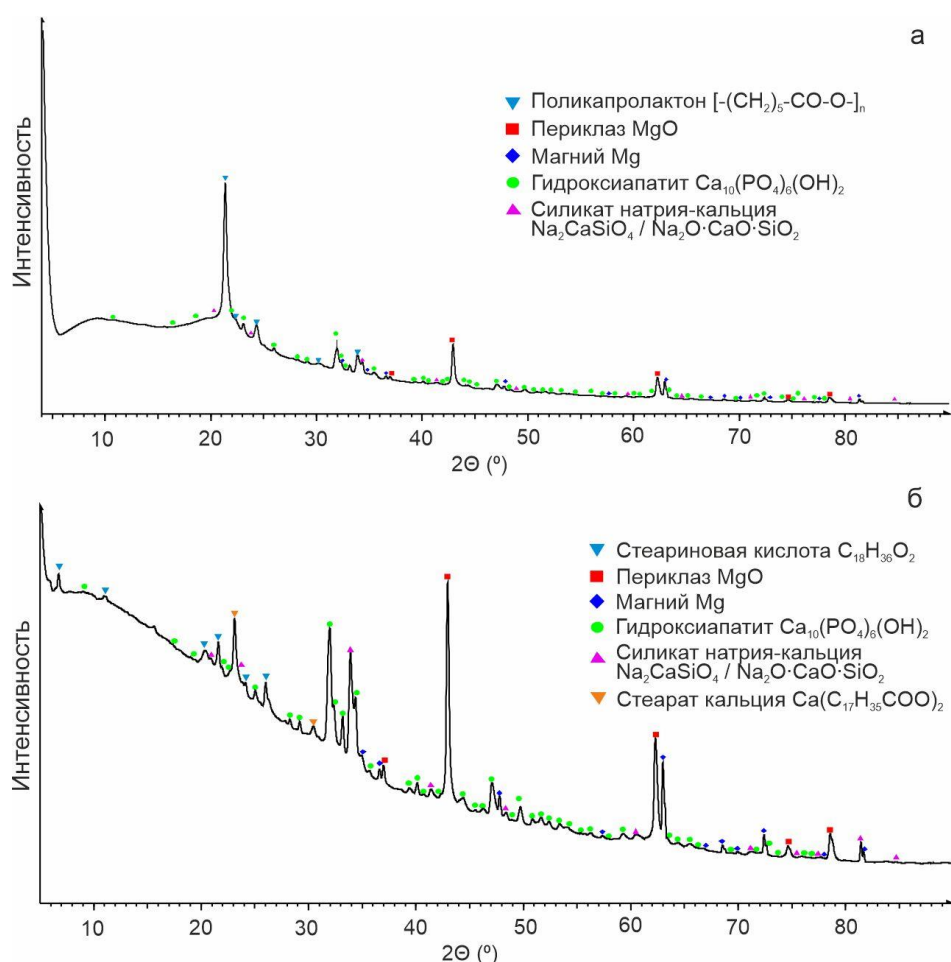


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы образцов с покрытиями КП-П (а) и КП-СВЭ (б)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия была использована дополнительно, для установления точного химического состава защитных слоев, сформированных на сплаве магния МА8 методом ПЭО и обработанных раствором поликапролактона (КП-П) или стеариновой кислоты (КП-СВЭ), для обнаружения веществ в небольшом количестве или в рентгеноаморфном состоянии. Результаты РФЭС представлены на рисунках 4.2, 4.3 и в таблице 4.1.

Анализ образцов КП-П до травления выявил присутствие 30 ат.% алифатического углерода (C–C, C–H) с энергией связи 285,0 эВ, обусловленного вероятным загрязнением поверхности. Анализ спектра C 1s указывает на присутствие окисленных форм углерода, относящихся к структуре поликапролактона (7 ат.% обусловлены связью (–C(O)O–) при $E_{\text{св}} \sim 289$ эВ; 7 ат.% – связью (–CH₂–O–) при 286 эВ; 7 ат.% – связью (–CH₂–C(O)O–) при 286 эВ), а также 21 ат.% углерода в неокисленном состоянии (–CH₂–) при 285,0 эВ. Анализ спектра O 1s выявил 7 ат.%, приходящихся на (–C(O)), и 7 ат.% – на (–CH₂–O–), что обусловлено присутствием ПКЛ. Имеющийся сверх этого кислород в количестве 7 ат.%, вероятнее всего, связан с кислородом оксидов кремния, магния и –ОН, находящихся в структуре исходного ПЭО-слоя.

Данные РФЭС-анализа, полученные для образца КП-П после травления, обусловлены несколькими факторами: удалением с поверхности загрязнений; деструкцией полимера, сопровождаемой разрывом связей (–C=O) и образованием структур (–C–O–C–), что вызывает изменение состояния углерода; появлением элементов, присутствующих в составе более глубокого слоя ПЭО-покрытия (например, Са и Р). Существенное уменьшение количества кислорода в КП-П после ионного травления обусловлено деструкцией части ПЭО-покрытия, включающей кремний и магний в окисленном состоянии (содержание этих элементов тоже снижается). Анализ РФЭС-данных позволяет сделать вывод, что содержание основных элементов (С и О) и их состояние в верхнем слое КП-П согласуются со стехиометрией поликапролактона.

Для образца КП-СВЭ содержание в верхнем слое углерода в окисленном состоянии (–C(O)ОН) соотносится с количеством углерода в неокисленном состоянии как 1 : 16. Приблизительно 4 ат.% углерода с $E_{\text{св}} = 286$ эВ следует отнести к группе (–CH₂–), энергия связи которой близка к $E_{\text{св}}$ расположенной рядом карбоксильной группы. Избыток углерода около 5 ат.% над стехиометрическим значением (21,8 %), обусловлен, вероятно, загрязнением образца. После Ag⁺-травления верхнего слоя КП-СВЭ повышаются концентрации элементов, входящих в состав ПЭО-покрытия (Na, Са, Р, Mg). При этом содержание углерода и кислорода практически не изменяется. Таким образом, состав

верхнего слоя образца КП-СВЭ близок по стехиометрии к стеариновой кислоте / стеарату кальция.

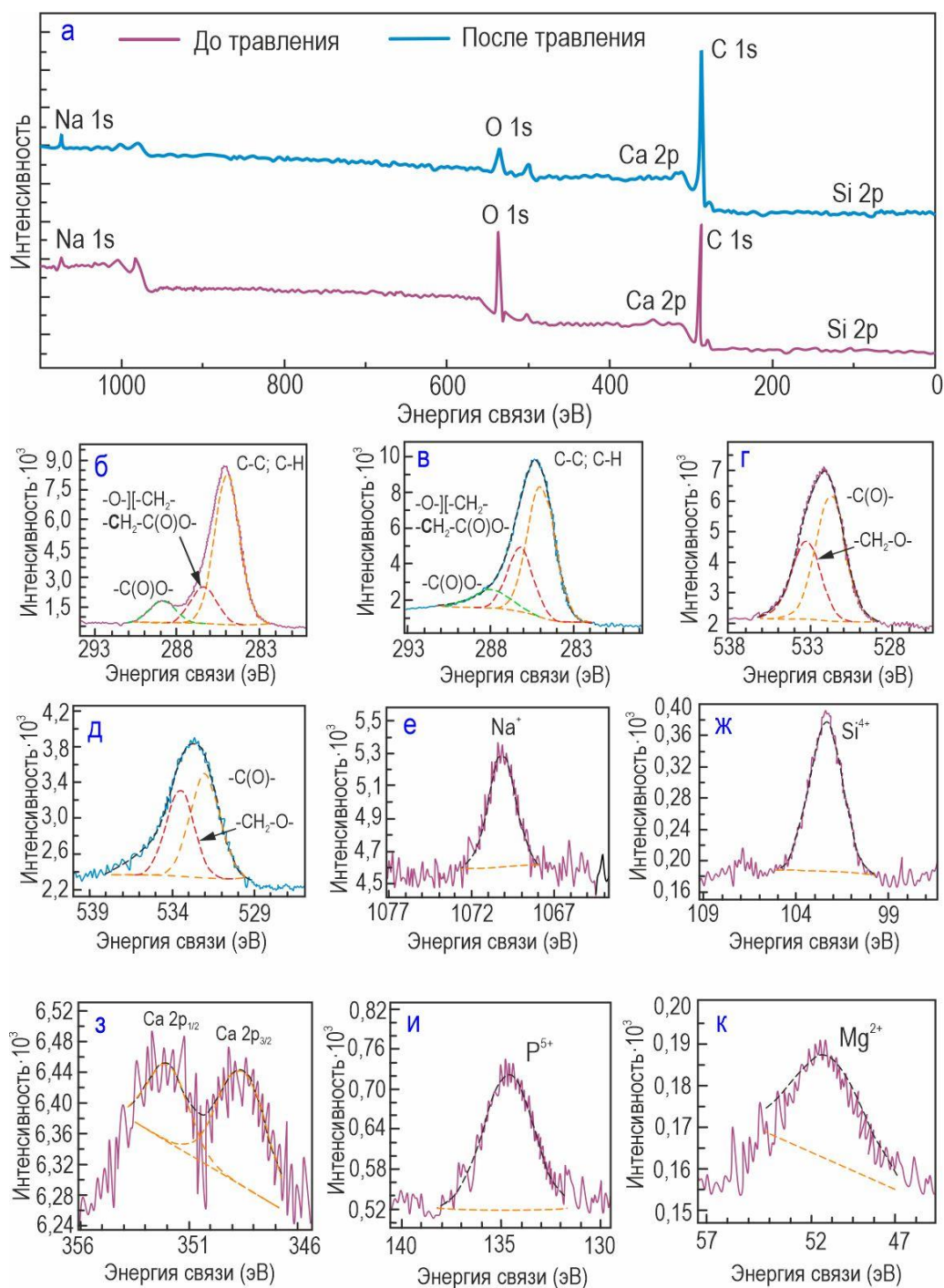


Рисунок 4.2 – РФЭС-спектры образца с покрытием КП-П

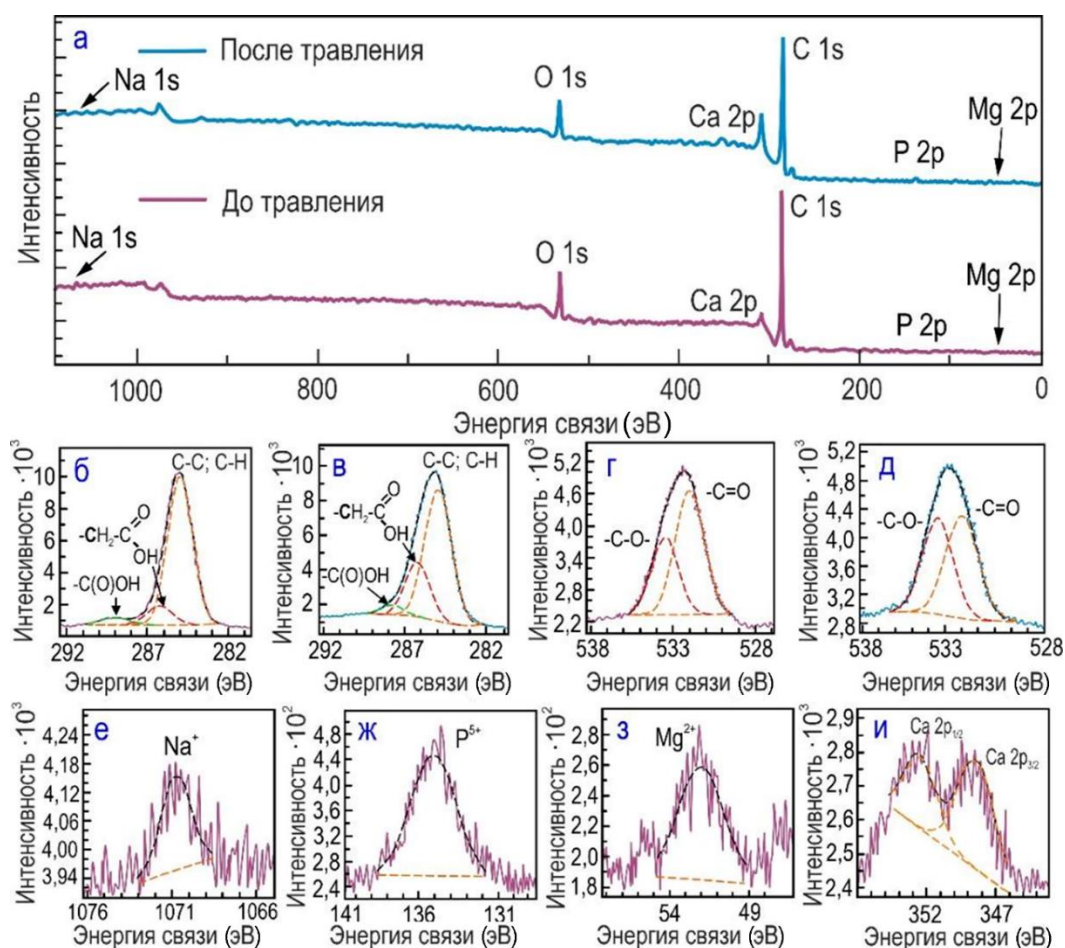


Рисунок 4.3 – РФЭС-спектры образца с покрытием КП-СВЭ

Конфокальная рамановская микроспектроскопия. Присутствие и распределение полимера и ингибитора на поверхности образцов КП-П и КП-СВЭ изучали методом конфокальной рамановской микроспектроскопии. Микрорамановский спектр, записанный с поверхности образца КП-П (рисунок 4.4), показывает присутствие полос, характерных для поликапролактона. Зафиксировано несколько узких пиков при 913 см^{-1} и 980 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}-\text{COO})$ [161]. Полосы в спектральном диапазоне $1050\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ при 1059 см^{-1} , 1085 см^{-1} , 1115 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей (C–C) и (C–O) (обусловленными растяжением скелетных связей) [162,163]. Пики при 1254 см^{-1} и 1302 см^{-1} можно отнести к вращательным колебаниям $\omega(\text{CH}_2)$ [161]. Полосы при 1450 см^{-1} и 1615 см^{-1} отнесены к ножничным деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$ [161,164]. Полоса 1723 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ [165]. Типичный для ПКЛ широкий пик с центром 2925 см^{-1} может быть связан с асимметричными и симметричными валентными колебаниями $\nu(\text{CH})$ [166]. Все эти полосы относятся к кристаллической фракции ПКЛ [167–170]. Однако широкий пик при 840 см^{-1} указывает на то, что аморфная фаза также присутствует в слое поликапролактона, сформированного на поверхности ПЭО-покрытия.

Таблица 4.1 – Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.%, в скобках) ПЭО-покрытий, обработанных поликапролактоном (КП-П) / стеариновой кислотой (КП-СВЭ)

Элемент (линия связи)	КП-П				КП-СВЭ				Химическое состояние элементов				
	До травления		После 10 мин травления		До травления		После 10 мин травления						
Na (1s)	1070,2 (1,2)		1071,6 (1,1)		1070,7 (0,4)		1071,6 (0,6)		Na ⁺				
O (1s)	533,3 (7,8)	531,8 (13,1)	533,5 (2,8)	532,0 (4,3)	533,4 (5,5)	531,9 (6,9)	533,3 (3,4)	531,9 (5,4)	–O–C–, –OH O=C–				
Ca (2p)	–		348,4 (0,2)		348,0 (0,3)		348,8 (0,9)		Ca ²⁺				
C (1s)	288,9 (7,8)	286,4 (14,0)	285,0 (53,4)	288,0 (4,6)	286,2 (22,0)	285,0 (64,2)	289,0 (4,3)	286,4 (9,9)	285,0 (70,8)	288,2 (3,4)	286,3 (22,9)	285,0 (59,2)	–C(O)O– –C–O–C– –C–C(O)O– C–C, C–H
P (2p)	–		134,7 (0,4)		134,6 (0,9)		135,0 (2,2)		P ⁵⁺				
Si (2p)	102,4 (1,7)		–		–		–		Si ⁴⁺				
Mg (2p)	51,4 (1,0)		51,9 (0,4)		51,5 (1,0)		51,8 (2,0)		Mg ²⁺				

Для оценки распределения поликапролактона по поверхности ПЭО-слоя построена 2D-карта (рисунок 4.4) с использованием фильтра в диапазоне спектра 1400–1500 см^{–1}, включающем характеристический пик для ПКЛ ($\delta(\text{CH}_2)$ при 1450 см^{–1}). Следует отметить, что 2D-карта полностью повторяет морфологию пленки ПКЛ, представленной на оптическом изображении (рисунок 4.4) сотовой структурой, образованной в процессе формирования и высыхания защитного слоя. Поликапролактон неравномерно распределен по поверхности ПЭО-покрытия, о чем свидетельствует высокая концентрация на 2D-карте светлых участков (зон с высоким содержанием полимера). Области меньшей интенсивности (темные участки) соответствуют, вероятно, меньшей толщине полимерного слоя.

Для образца с ПЭО-покрытием, обработанного водно-этанольным раствором стеариновой кислоты (КП-СВЭ), спектр комбинационного рассеяния (рисунок 4.5) отражает полосы, характерные для насыщенных жирных кислот. Полосы при 1060 см^{–1} и 1128 см^{–1} отвечают за $\nu(\text{C}=\text{C})$ – асимметричные и симметричные валентные колебания в молекуле стеариновой кислоты соответственно [171,172]. Пики при 1295 см^{–1} и 1439 см^{–1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{CH}_2)$ [172,173] алифатической цепи стеариновой кислоты. Широкая полоса при 1660 см^{–1} связана с валентным колебанием связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ в карбоксильной группе [173]. Пики при 2840 см^{–1} и 2890 см^{–1} обусловлены симметричным и

асимметричным валентными колебаниями $\nu(\text{CH}_2)$ [174]. Полоса при 890 см^{-1} относится к маятниковым колебаниям метильной группы (CH_3) [173]. Все обозначенные пики, включая полосы при 2740 см^{-1} и 2440 см^{-1} , согласно литературным данным, относятся к стеариновой кислоте [173]. Широкий пик при 440 см^{-1} связан с деформационными колебаниями связи (O-Si-O) в силикате натрия-кальция ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$) [173,175], присутствующего в матрице ПЭО-покрытия.

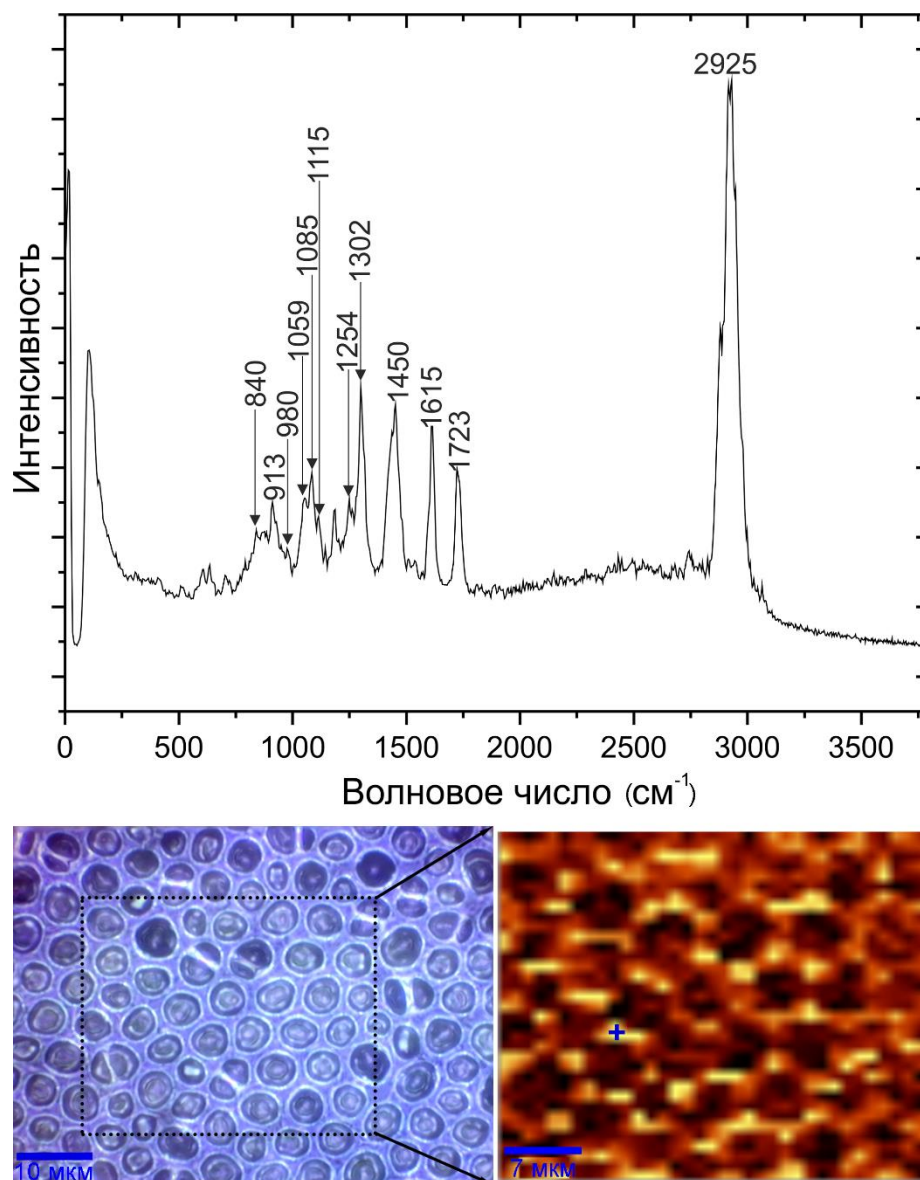


Рисунок 4.4 – Спектр комбинационного рассеяния, записанный в точке, отмеченной на 2D-карте символом «+», образца с покрытием КП-П; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта распределения поликапролактона

На рисунке 4.5 представлены также оптическое изображение исследуемой области и распределение интенсивности стеариновой кислоты для КП-СВЭ. Для построения 2D-карты был использован диапазон $2820\text{--}2920\text{ см}^{-1}$, который включает соответствующий пик, ответственный за валентные колебания $\nu(\text{CH}_2)$ стеариновой кислоты. Расположение

кристаллов, сформированных на поверхности ПЭО-покрытия после импрегнирования ингибитором, соответствует участкам наибольшей концентрации стеариновой кислоты (светлые области) (рисунок 4.5). Следует отметить, что большая часть поверхности защитного ПЭО-слоя покрыта ингибитором коррозии, что должно положительно сказываться на повышении защитных свойств покрытия.

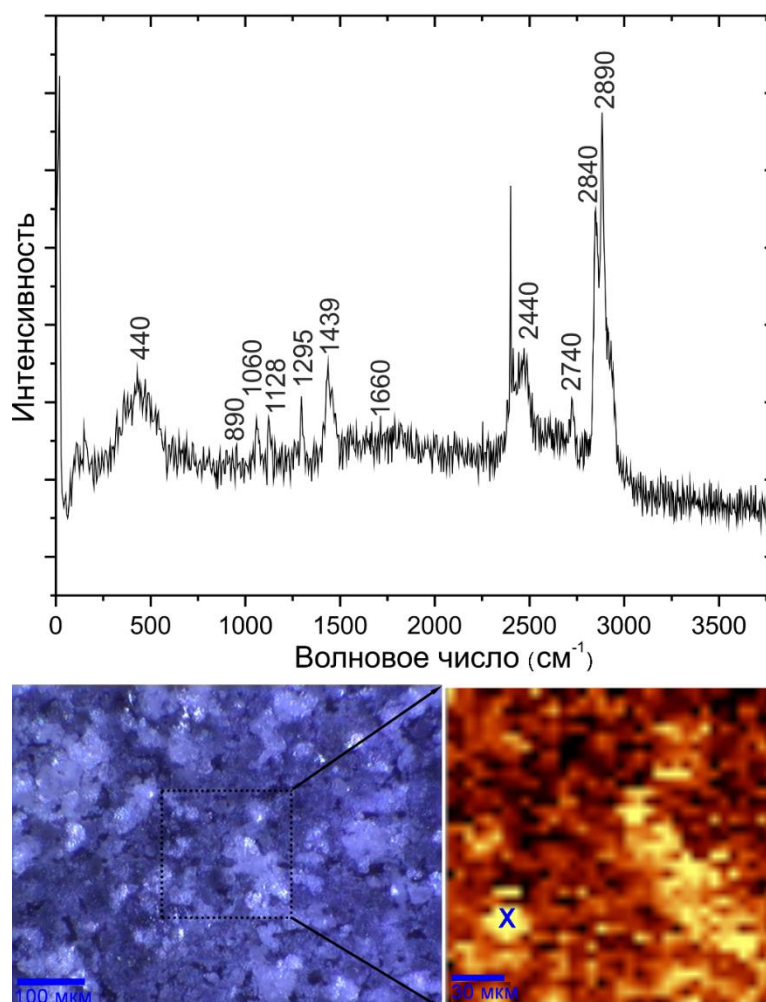


Рисунок 4.5 – КР-спектр, записанный в области, отмеченной на 2D-карте символом «X», образца с покрытием КП-СВЭ; оптическое изображение исследуемой области (выделена рамкой) и 2D-карта интенсивности распределения стеариновой кислоты

4.1.2 Электрохимические свойства гибридных стеаратсодержащих покрытий на сплаве магния МА8

Традиционные электрохимические методы. В качестве предварительной оценки электрохимического поведения исследуемых поверхностных слоев были проведены электрохимические испытания методами электрохимической импедансной спектроскопии, потенциодинамической поляризации и регистрации электродного потенциала во время выдержки образцов в 0,9% растворе хлорида натрия.

Методом PDP проведен сравнительный анализ уровня защитных свойств композиционных покрытий, полученных путем обработки в различных растворах стеариновой кислоты (рисунок 4.6; таблица 4.2). Плотность тока коррозии I_C для образца КП-СВЭ более чем в 6 раз и в 4 раза меньше, чем для образцов, обработанных, соответственно, в этанольном растворе СК (КП-СЭ) и в дихлорметане (КП-СД). Более того, обработка в смешанном водно-этанольном растворителе является менее токсичной для человека и позволяет снизить воздействие на организм этилового спирта и других органических растворителей. Поэтому для проведения дальнейших исследований был выбран метод обработки образцов с ПЭО-покрытиями в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты (КП-СВЭ).

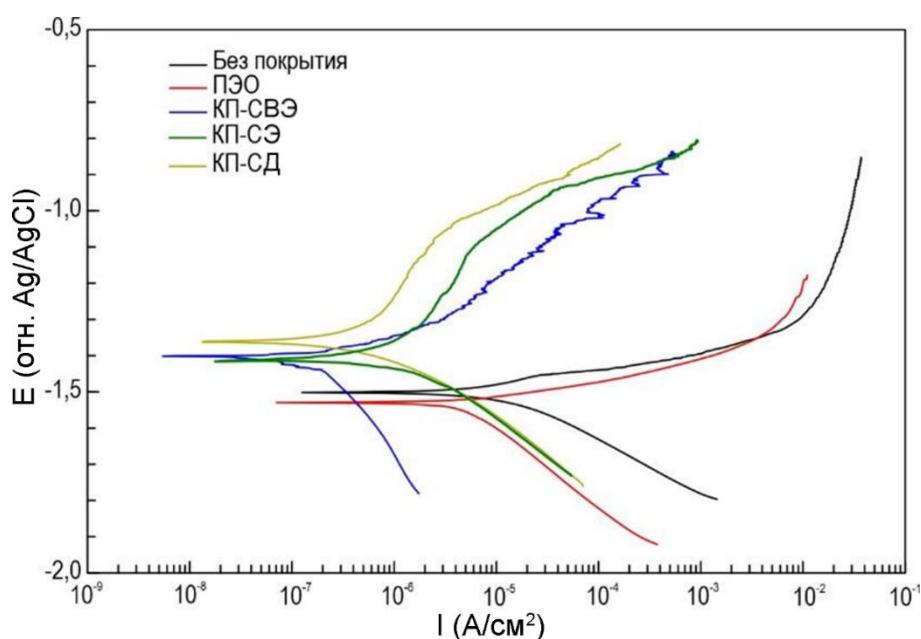


Рисунок 4.6 – Поляризационные кривые, полученные для образцов с ПЭО-покрытием, обработанным различными растворами стеариновой кислоты: КП-СВЭ, КП-СЭ, КП-СД.

Кривые для образца без покрытия и с ПЭО-слоем приведены для сравнения

Таблица 4.2 – Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых, для образцов с ПЭО-покрытием, обработанным различными растворами стеариновой кислоты после выдержки в 0,9 масс.% растворе NaCl в течение 1ч

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C , A/см ²	E_C , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-1,40	$1,69 \cdot 10^5$
КП-СЭ	317,5	139,3	$8,5 \cdot 10^{-7}$	-1,42	$4,95 \cdot 10^4$
КП-СД	438,4	157,1	$5,3 \cdot 10^{-7}$	-1,36	$9,49 \cdot 10^4$

Из сравнения результатов электрохимических исследований методом PDP образцов с композиционными покрытиями, гибридными (содержащими ингибитор и полимер в различных комбинациях) и без ингибитора (рисунок 4.7а; таблица 4.3) можно заключить, что лучшей коррозионной устойчивостью обладают сплавы магния с гибридными ингибиторсодержащими покрытиями. Величина плотности тока коррозии I_C для таких покрытий была ниже более чем на порядок соответствующей величины для полимерсодержащего покрытия (без ингибитора): $1,56 \cdot 10^{-7}$ А/см² для ГП-1СП и $1,70 \cdot 10^{-8}$ А/см² для ГП-2СП против $1,50 \cdot 10^{-6}$ А/см² для КП-П.

Методом потенциодинамической поляризации была дополнительно оценена устойчивость образцов с различными типами покрытий к долговременному (24 ч) пребыванию в коррозионной среде. Данные, приведенные в таблице 4.3 и на рисунке 4.7б, показывают, что при длительном взаимодействии материала с коррозионной средой наилучшие защитные характеристики также демонстрируют гибридные покрытия. Так, величина плотности тока коррозии для образцов с гибридными покрытиями ГП-1СП ($2,7 \cdot 10^{-7}$ А/см²) и ГП-2СП ($1,25 \cdot 10^{-7}$ А/см²) после выдержки в 0,9 % растворе NaCl в течение 24 ч была более чем на порядок ниже значения для образца с покрытием КП-П ($1,92 \cdot 10^{-6}$ А/см²).

Таблица 4.3 – Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl в течение 1 ч (верхняя строка) и 24 ч (нижняя строка)

Тип покрытия	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C , А/см ²	E_C , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1 \Gamma_H}$, Ом·см ²
ПЭО	71,9	170,3	$2,37 \cdot 10^{-6}$	-1,48	$3,05 \cdot 10^3$	3 135
	326,4	175,9	$1,20 \cdot 10^{-6}$	-1,37	$4,15 \cdot 10^4$	2 319
КП-П	288,7	176,8	$1,50 \cdot 10^{-6}$	-1,47	$3,18 \cdot 10^4$	17 636
	649,1	216,7	$1,92 \cdot 10^{-6}$	-1,39	$3,68 \cdot 10^4$	8 940
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1,30 \cdot 10^{-7}$	-1,40	$1,69 \cdot 10^5$	34 747
	203,5	149,8	$4,60 \cdot 10^{-7}$	-1,35	$8,16 \cdot 10^4$	6 964
ГП-1СП	127,4	94,0	$1,56 \cdot 10^{-7}$	-1,51	$1,49 \cdot 10^5$	59 520
	195,5	151,6	$2,70 \cdot 10^{-7}$	-1,37	$1,13 \cdot 10^5$	11 347
ГП-2СП	197,0	210,5	$1,70 \cdot 10^{-8}$	-1,45	$2,60 \cdot 10^6$	104 620
	101,9	83,8	$1,25 \cdot 10^{-7}$	-1,39	$1,59 \cdot 10^5$	23 860

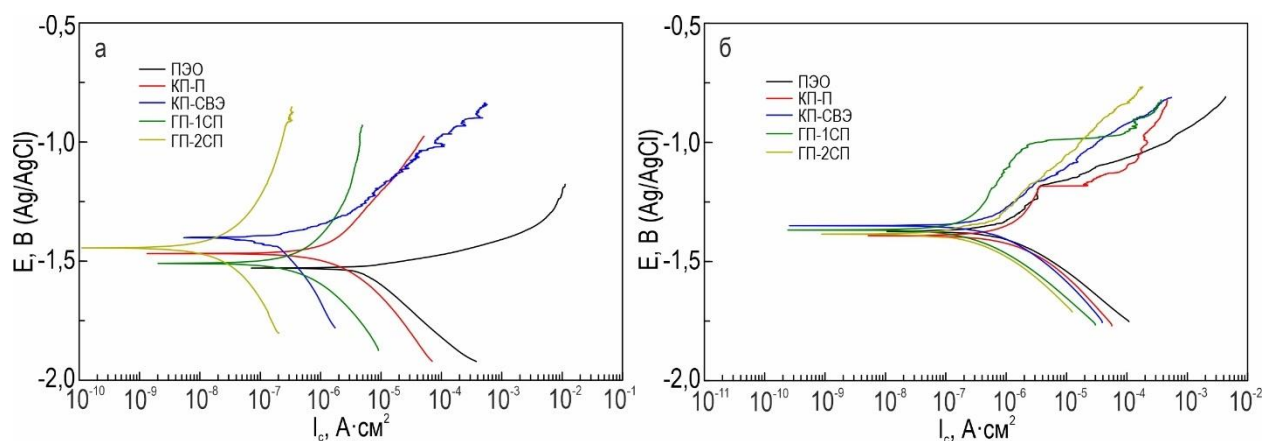


Рисунок 4.7 – Поляризационные кривые образцов с различными типами покрытий после 1 ч (а) и 24 ч (б) выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия

При проведении EIS-испытаний импедансные спектры записывали в диапазоне частот от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду каждые 2 ч. Продолжительность испытаний составила 24 ч. Уровень защитных свойств образцов с КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП на начальной стадии проведения долговременных испытаний показан в сравнении импедансных спектров, представленных в виде диаграмм Найквиста и Боде (рисунок 4.8). Диаграммы $\theta - f$ для образцов с КП-СВЭ, КП-П и ГП-1СП характеризуются наличием двух временных констант (рисунок 4.8в). В связи с этим моделирование импедансных спектров осуществлялось с использованием эквивалентных электрических схем с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ -цепочек (рисунок 4.8). Комбинация структурных элементов цепочки R_1-CPE_1 в случае КП-П и КП-СВЭ характеризует сопротивление (R_1) пористой части ПЭО-слоя, импрегнированной полимерной компонентой и ингибитором коррозии соответственно, а в случае ГП-1СП – ингибитор-полимерным раствором, а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформированного поверхностного слоя. Элементы R_2-CPE_2 отвечают за резистивную и емкостную составляющую внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер.

При моделировании импедансных спектров для образца с ГП-2СП использование схемы с двумя $R-CPE$ -цепочками применимо только к данным, полученным в течение 1 ч выдержки в растворе NaCl. При дальнейшей выдержке образца появляется третья временная константа, что обуславливает использование ЭЭС с тремя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ -цепочками (рисунок 4.9). Для данного типа покрытий элемент R_1-CPE_1 характеризует резистивную составляющую верхнего слоя (включая сопротивление электролита в порах) – полимерной компоненты, осажденной на поверхности и в пористой части ПЭО-покрытия и частично запечатывающей

микроконтейнеры с ингибитором, а также учитывает емкостную составляющую всего поверхностного слоя. R_2 – CPE_2 -цепочкой представлен малопористый подслоя ПЭО-покрытия, включая осажденный на дне пор ингибитор коррозии, а R_3 – CPE_3 используется для описания высокопористой части ПЭО-слоя, импрегнированной стеариновой кислотой. Появление на импедансных спектрах третьей временной константы может быть вызвано набуханием полимера в процессе выдержки образца в коррозионной среде, повышением вследствие этого сплошности верхнего слоя и дополнительным запечатыванием пористой части покрытия.

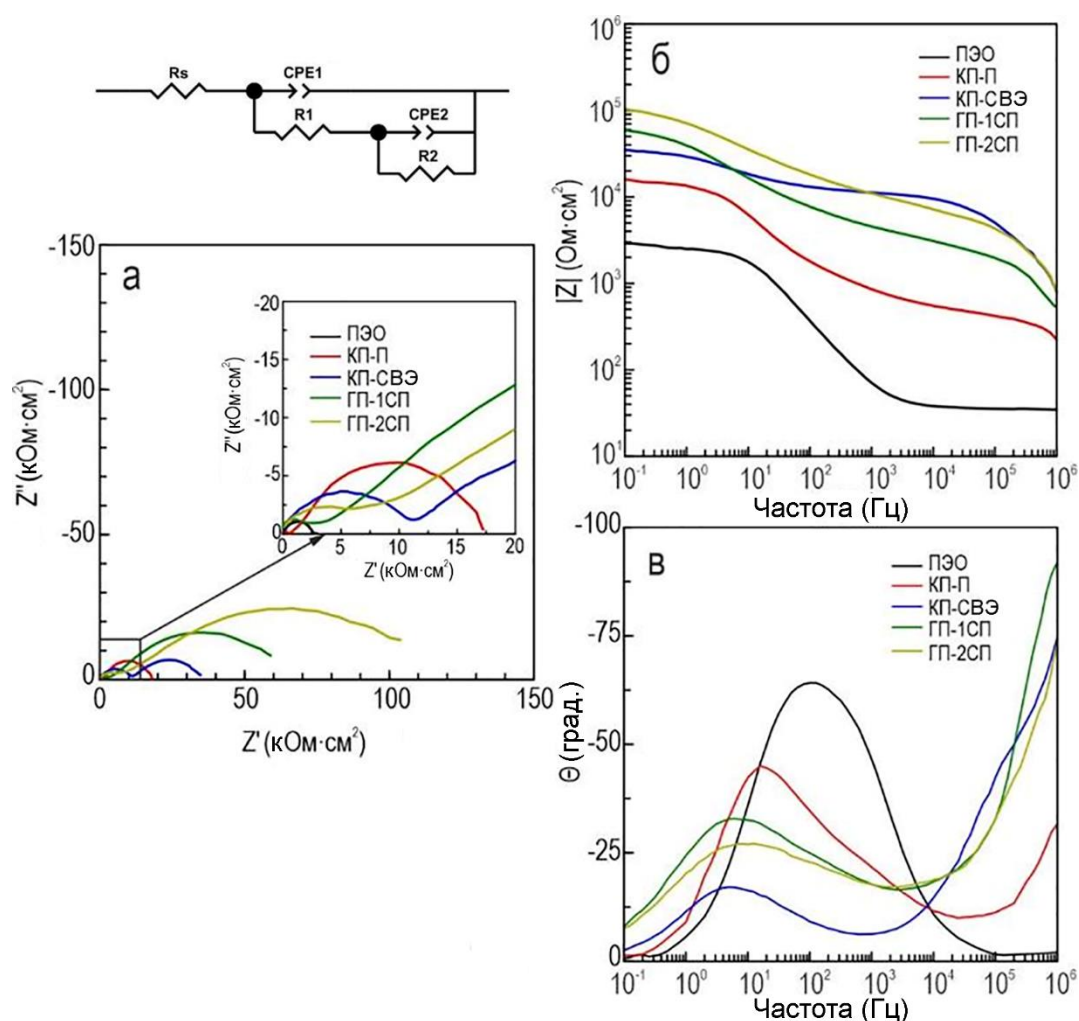


Рисунок 4.8 – Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б и в) после 1 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl. Приведена ЭЭС, используемая для моделирования импедансных спектров, полученных в результате выдержки образцов с покрытиями

Эволюция расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов сплава магния МА8 с различными типами покрытий (ПЭО, КП-П, КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП) в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия представлена в таблицах 4.4, 4.5. Эволюция

параметров Q (предэкспоненциальный коэффициент CPE) и n (показатель степени, отражающий приближение свойств элемента к проводимости ($n \rightarrow 0$) или емкости ($n \rightarrow 1$)) в процессе выдержки образца говорит о незначительном изменении конфигурации покрытия (морфологии, состава и свойств). В варьирование параметра Q могут вносить свой вклад такие возможные процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов.

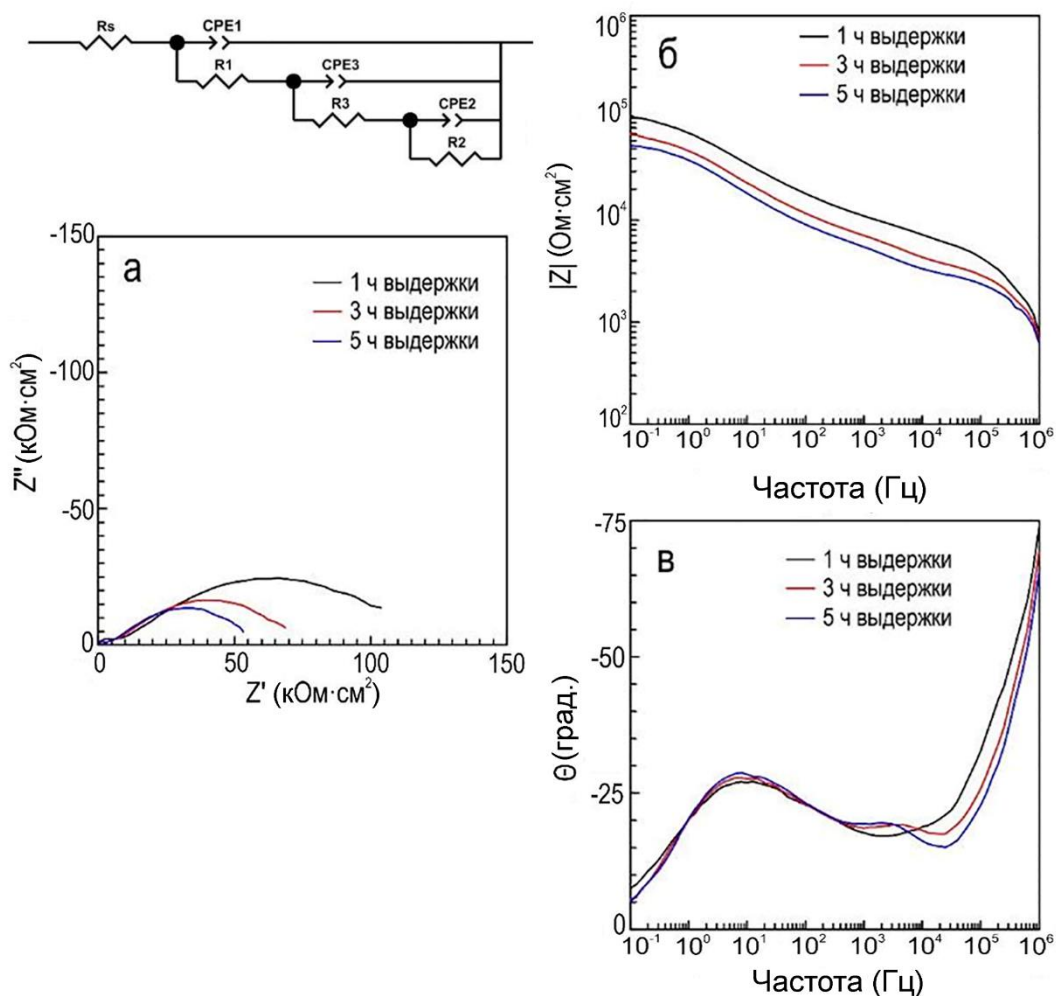


Рисунок 4.9 – Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б и в) после 1, 3 и 5 ч выдержки образца с ГП-2СП в 0,9% растворе NaCl

Установлено существенное повышение сопротивления внешнего (R_1) и внутреннего (R_2) слоев защитного покрытия вследствие его импрегнации ингибитором коррозии. Снижение данных параметров в процессе выдержки образцов в коррозионной среде обусловлено частичной деградацией защитного слоя. Тем не менее покрытия с ГП-1СП и ГП-2СП демонстрируют высокие антикоррозионные характеристики даже после длительного пребывания в хлоридсодержащей среде (таблицы 4.4, 4.5; рисунок 4.10).

Следует также отметить, что основной задачей защитных покрытий на поверхности биodeградируемого сплава магния, используемого для нужд имплантационной хирургии, является замедление, а не полное предотвращение протекания коррозии. Задача создания такого покрытия была решена в рамках настоящего исследования.

Таблица 4.4 – Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с ПЭО-покрытием, КП-СВЭ, КП-П, ГП-1СП при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	Q_1 , см·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , см·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
ПЭО-покрытие						
1	8,31·10 ⁻⁶	0,81	132,0	1,23·10 ⁻⁵	0,56	2930
13	1,43·10 ⁻⁵	0,85	109,3	1,27·10 ⁻⁵	0,95	1836
23	9,63·10 ⁻⁶	0,86	89,6	2,28·10 ⁻⁵	0,87	2215
КП-СВЭ						
1	3,22·10 ⁻⁹	0,81	10489	8,02·10 ⁻⁶	0,56	27153
13	5,93·10 ⁻⁹	0,81	1034	1,04·10 ⁻⁵	0,66	8758
23	9,57·10 ⁻⁹	0,82	566	1,28·10 ⁻⁵	0,69	6778
КП-П						
1	2,35·10 ⁻⁷	0,57	1942	9,08·10 ⁻⁶	0,69	16076
13	1,10·10 ⁻⁷	0,62	1322	1,12·10 ⁻⁵	0,77	11021
23	4,67·10 ⁻⁷	0,52	896,8	1,21·10 ⁻⁵	0,82	7988
ГП-1СП						
1	6,36·10 ⁻⁹	0,83	2832	5,26·10 ⁻⁶	0,59	60389
13	1,57·10 ⁻⁹	0,95	1426	1,09·10 ⁻⁵	0,64	14359
23	1,17·10 ⁻⁹	0,98	995	1,10·10 ⁻⁵	0,72	11250

Таблица 4.5 – Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образца с ГП-2СП при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		R_2 , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_3		R_3 , $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$
	Q_1 , $\text{См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_1		Q_2 , $\text{См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_2		Q_3 , $\text{См}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^n$	n_3	
1	$9,26\cdot 10^{-8}$	0,57	9335	$3,06\cdot 10^{-6}$	0,55	107210			
13	$5,73\cdot 10^{-9}$	0,79	2140	$5,36\cdot 10^{-6}$	0,64	31017	$2,10\cdot 10^{-6}$	0,63	2983
23	$5,59\cdot 10^{-9}$	0,80	1722	$4,82\cdot 10^{-6}$	0,76	21371	$2,83\cdot 10^{-8}$	0,67	2101

Существенное увеличение диаметра полуцикла на комплексной плоскости для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП и ГП-2СП, относительно соответствующего диаметра для КП-П, после 1 ч выдержки также свидетельствует о явном преимуществе гибридных покрытий (рисунки 4.8, 4.9). Начальное значение модуля импеданса, измеренного на

низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), для образца с ГП-1СП ($59\,520 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) более чем в 3 раза, а для образца с ГП-2СП ($104\,620 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) более чем в 5 раз выше величины его для образца с КП-П ($17\,636 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) (таблица 4.5). Следует отметить, что обработка образца с ПЭО-слоем ингибитором и полимером приводит к увеличению модуля импеданса во всем диапазоне частот, что указывает на хорошую совместимость данных компонент с матрицей покрытия. Полученные результаты имеют большое значение для решения проблемы возможного разрушения базового ПЭО-слоя в результате химического взаимодействия с ингибирующим агентом при импрегнации.

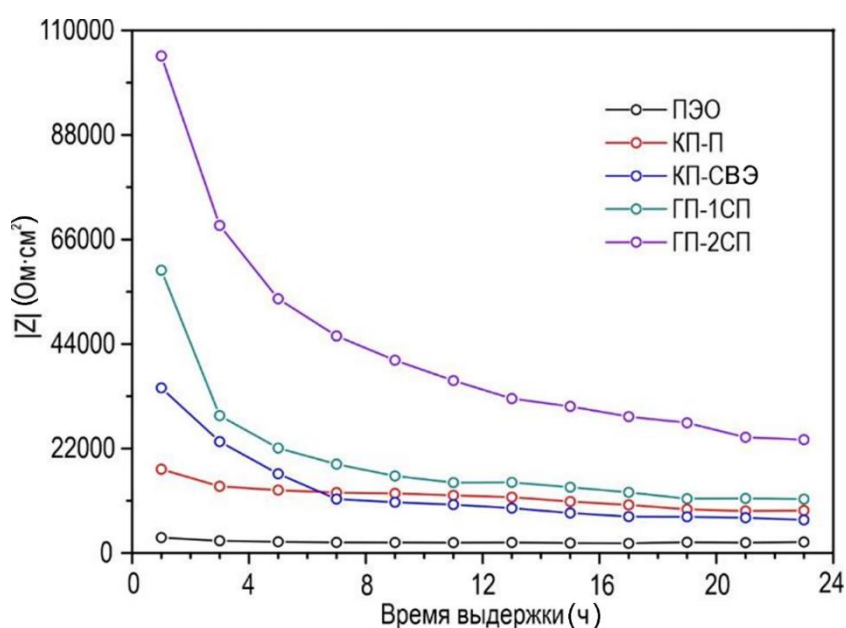


Рисунок 4.10 – Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), от времени выдержки образца в 0,9% растворе NaCl

Таким образом, комплексное исследование различных защитных покрытий на поверхности биорезорбируемого магниевого сплава МА8 показало, что включение стеариновой кислоты в состав композиционных полимерсодержащих слоев (создаваемых на базе кальций-фосфатного ПЭО-покрытия) способствует существенному повышению коррозионной стойкости изучаемых образцов. Наилучшими защитными свойствами обладает образец с гибридным покрытием с ингибитором и полимером, полученным в две последовательных стадии обработки (ГП-2СП). Такое покрытие характеризуется наименьшим значением плотности тока коррозии (после 1 ч выдержки в 0,9% NaCl $I_C = 1,70 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$, после 24 ч – $1,25 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$) и наибольшим значением поляризационного сопротивления (после 1 ч выдержки $R_p = 2,60 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, после 24 ч – $1,59 \cdot 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Данные по изменению величины модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$) (таблица 4.5; рисунок 4.10), подтверждают вывод о том, что

образцы с ГП-2СП обладают наилучшими антикоррозионными свойствами и существенно снижают вероятность деградации сплава магния в исследуемой хлоридсодержащей среде.

Эффективность действия ингибитора (ЭИ) была оценена на основе расчетных параметров, полученных по итогам проведения электрохимических PDP-испытаний в соответствии с уравнением (2.1).

Для КП-СВЭ ЭИ составляла 94,5 %, для ГП-1СП – 90,0 %, а для ГП-2СП – 98,9 %. После проведения долговременных испытаний в течение 24 ч эффективность ингибитора изменялась незначительно: для КП-СВЭ она составила 61,6 %, для ГП-1СП – 85,9, а для ГП-2СП – 93,4 %. Это указывает на пролонгированное действие эффекта самозалечивания в процессе длительной выдержки гибридных покрытий в 0,9% растворе хлорида натрия.

Локальные электрохимические методы. Методика точечной съемки значений плотности тока и pH. Коррозионные свойства образцов на микро- и мезоуровне исследовали локальными сканирующими электрохимическими методами с помощью системы SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США).

Для более точного установления влияния ингибитора на подавление коррозии и определения вклада стеариновой кислоты в процесс самозалечивания была использована новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH – в точке непосредственно над поверхностью образца в области искусственно созданного дефекта. Данная методика за счет минимизации активной площади поверхности позволяет установить в деталях изменение электрохимических параметров, отвечающих за эволюцию процесса коррозии и, таким образом, более точно определить стадийность, кинетику и механизм коррозионного разрушения образца, а также установить эффект самозалечивания сформированного покрытия. Путем непрерывной, потоковой съемки в фиксированной точке локального гетерогенного пространства можно определить вклад ингибитора в реализацию функции активной защиты от коррозии материала при формировании дефекта в покрытии. Более того, при толщине сформированного ПЭО-покрытия в 90 ± 10 мкм и толщине дополнительного слоя поликапролактона на поверхности в 120 ± 5 мкм, реальное расстояние между микроэлектродами SVET/SIET и активной частью образца (подложки сплава) таково, что обычные технологии могут не в полной мере улавливать изменение электрохимической активности на микроуровне. И тогда полученные экспериментальные результаты не отразят интенсивность протекания коррозионного процесса на поверхности изучаемого материала с защитным покрытием.

Режим съемки локальной активности материала в фиксированной точке поверхности (в зоне дефекта) позволяет максимально приблизиться к поверхности сплава и получить более реальную картину коррозионной деградации образца. Следует отметить, что подобная методика точечной съемки электрохимических характеристик материала локальными сканирующими методами SVET/SIET не встречалась в литературе по теме исследования.

Оптические изображения участков сканирования в точке поверхности и соответствующие статистически обработанные экспериментальные данные по изменению значений локальной плотности тока и локального pH в области искусственно созданного в покрытии дефекта в течение 24 ч выдержки в среде MEM образцов с различными типами защитного слоя приведены на рисунках 4.11, 4.12.

Результаты изучения локальной коррозии образца с ПЭО-покрытием без ингибитора (ПЭО) показали его низкую электрохимическую активность в первые 12 ч выдержки. Этот эффект на начальном этапе взаимодействия сплава с коррозионной средой обусловлен формированием оксидно-гидроксидной пленки магния в пределах сформированного дефекта. Дальнейший процесс выдержки связан с образованием кальций-фосфатного слоя продуктов коррозии, осаждением органических компонентов MEM и продуктов разрушения ПЭО-покрытия. Слой продуктов коррозии временно снижает электрохимическую активность материала, а затем этот слой разрушается, и активизируется процесс коррозионного разрушения. Это подтверждается существенным снижением величины pH в первые 5 ч выдержки образца и резким и существенным повышением величины плотности локального тока (I) и значений локального pH с увеличением времени пребывания образца в коррозионной среде (рисунки 4.11, 4.12).

Активность образца с КП-П характеризуется более ранним повышением значений I и менее выраженным снижением величины водородного показателя на начальном (первые 15 ч) этапе выдержки в MEM (рисунки 4.11, 4.12). Несмотря на импрегнирование пористой части ПЭО-покрытия полимерной компонентой, препятствующей разрушению оксидного слоя на ранних этапах проведения испытаний, при формировании дефекта на поверхности такого защитного слоя наблюдается коррозионная картина, близкая к тенденции протекания процессов в случае выдержки образца с базовым ПЭО-слоем без полимера. Это объясняется тем, что в области дефекта в покрытии КП-П (как и в случае образца с базовым ПЭО-слоем) формируется слой продуктов коррозии из оксида/гидроксида магния и более коррозионно-устойчивых фосфатов кальция. Тем не менее, различие в кинетике развития процесса коррозии для образцов с ПЭО и КП-П

обусловлено гетерогенностью структуры магниевового сплава, неоднородным распределением локальных катодных и анодных участков на поверхности. Исходя из данных на рисунках 4.11, 4.12, после 5 ч пребывания образца с КП-П в растворе наблюдается частичная деградация поверхностной пленки, что ведет к последующей активации тока ионов магния (из подложки в раствор), разрушению близлежащего ПЭО-слоя и высвобождению дополнительных ионов кальция и фосфора (входящих в состав покрытия). Увеличение концентрации данных ионов в растворе способствует более быстрому формированию слоя Са-Р-продуктов коррозии, снижающего электрохимическую активность материала в точке проведения эксперимента. Отметим, что на графике изменения локальной плотности тока в диапазоне 5–15 ч наблюдается волнообразная тенденция изменения данного параметра, сопровождающаяся небольшим снижением локального pH в этом временном отрезке, что подтверждает реализацию процесса формирования защитного слоя, содержащего магний-карбонатзамещенный гидроксиапатит (реакция 3.5).

Образцы с введенным в состав покрытий ингибитором коррозии обнаруживают существенное повышение коррозионной стойкости. Так, для образцов с КП-СВЭ, ГП-1СП величина плотности локального тока в области дефекта поверхности не превышает, соответственно, 29 и 20 мкА/см², что существенно меньше максимальных значений данного параметра для образцов с ПЭО (350 мкА/см²) и КП-П (170 мкА/см²) (рисунок 4.11). Наименьшей электрохимической активностью среди исследуемых поверхностных слоев характеризуется образец с ГП-2СП (рисунки 4.11, 4.12). Это подтверждается низкой величиной максимальной локальной плотности тока (не выше 4 мкА/см²) и наиболее стабильным значением pH, увеличивающимся равномерно по мере выдержки образца в среде MEM. Волнообразная линия изменения значений I и pH, характеризующая стадии их последовательного роста и снижения, свидетельствует о проявлении сформированными ингибиторсодержащими слоями свойств самозалечивания.. Экспериментальные данные подтверждены результатами исследования образцов методом электрохимической импедансной спектроскопии в течение 24 ч выдержки их в среде MEM: уровень защитных свойств сформированных поверхностных слоев согласуется с локальным коррозионным поведением, установленным методами SVET и SIET на микроуровне.

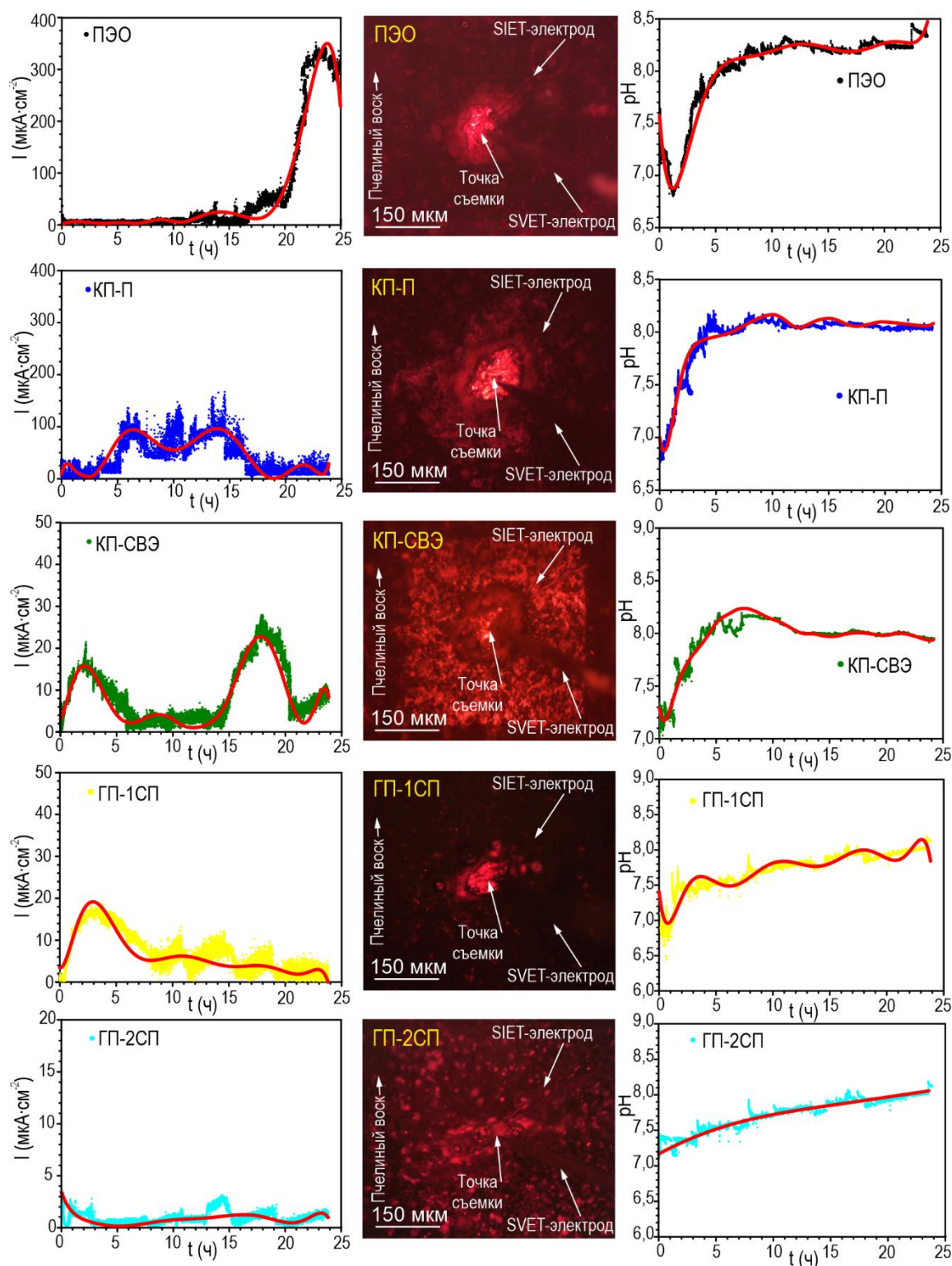


Рисунок 4.11 – Оптические изображения исследуемой области (полученные в первый час проведения эксперимента) и графики изменения локальных значений плотности тока и pH в процессе выдержки образцов с искусственно созданным дефектом в среде МЕМ в течение 24 ч (измерения проведены в точке над поверхностью).

Сплошная линия без осцилляций – линия тренда

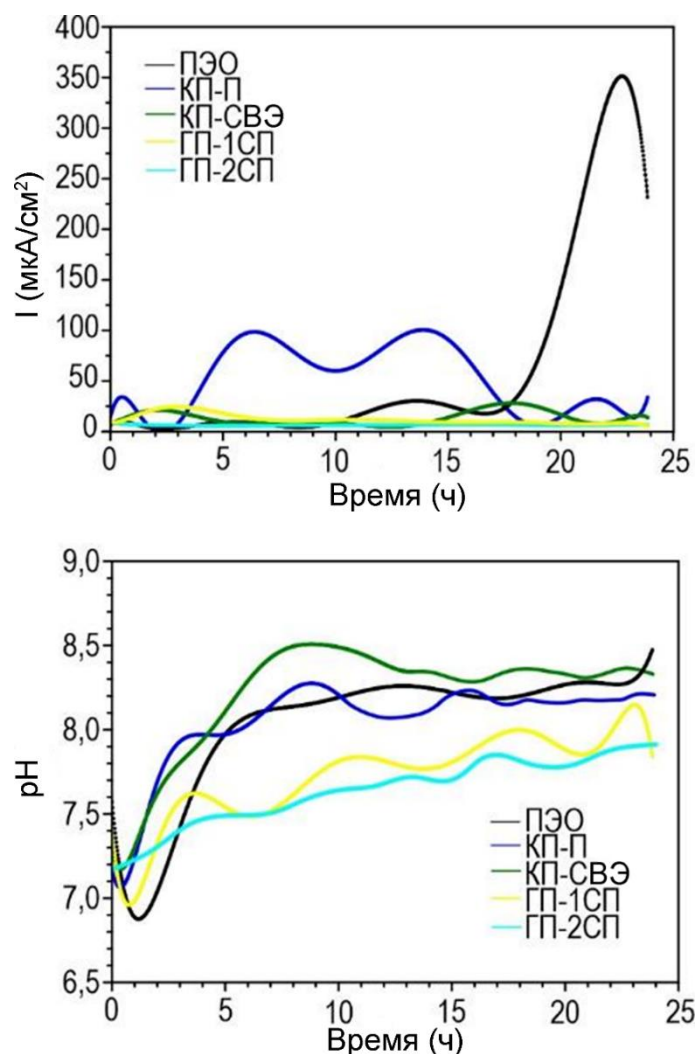


Рисунок 4.12 – Линии тренда, отражающие динамику изменения локальных значений плотности тока и pH для исследуемых образцов в процессе выдержки в растворе МЕМ

Полученные результаты дают основание думать, что для образцов с ингибиторсодержащими покрытиями анализ локального электрохимического поведения целесообразно проводить в пределах сформированного поверхностного дефекта. Данная методика позволяет установить механизм коррозионного поведения образцов с различными типами антикоррозионных покрытий на микроуровне.

Анализ электрохимических испытаний дает представление о коррозионном поведении материала в определенный момент времени и не всегда информирует об изменении скорости коррозии. Чтобы определить скорость коррозии и степень деградации материала в процессе длительного воздействия агрессивной среды, далее изучали поведение образцов в коррозионно-активной среде МЕМ в течение 7 сут.

4.1.3 Анализ морфологии и скорости коррозионной деградации образцов со стеаратсодержащими покрытиями на магниевом сплаве при долговременной выдержке в коррозионной среде

Морфология и распределение элементов по толщине исследуемых покрытий до и после 7 сут выдержки в среде МЕМ были установлены методом СЭМ–ЭДС-анализа с использованием прибора Zeiss EVO 40 с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80. Для этого были подготовлены металлографические шлифы в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.3.1.

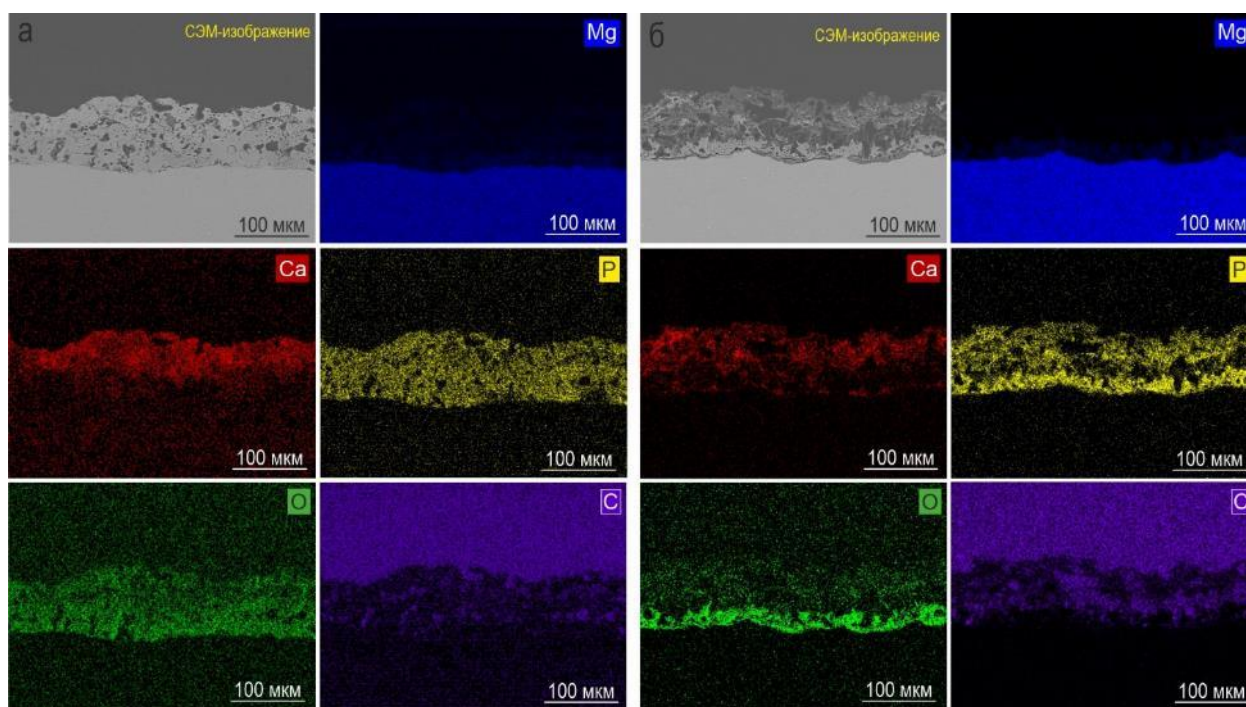
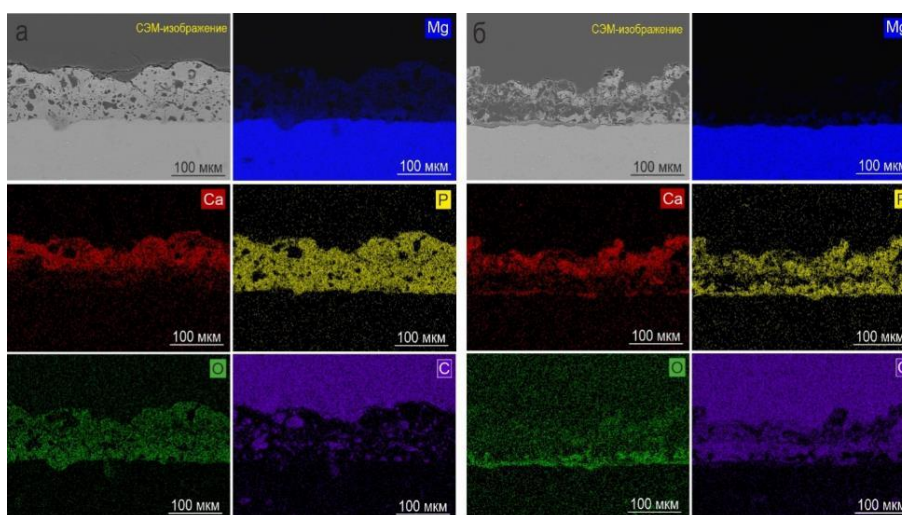


Рисунок 4.13 – СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образца с ПЭО-покрытием до (слева) и после 7 сут выдержки в среде МЕМ (справа)

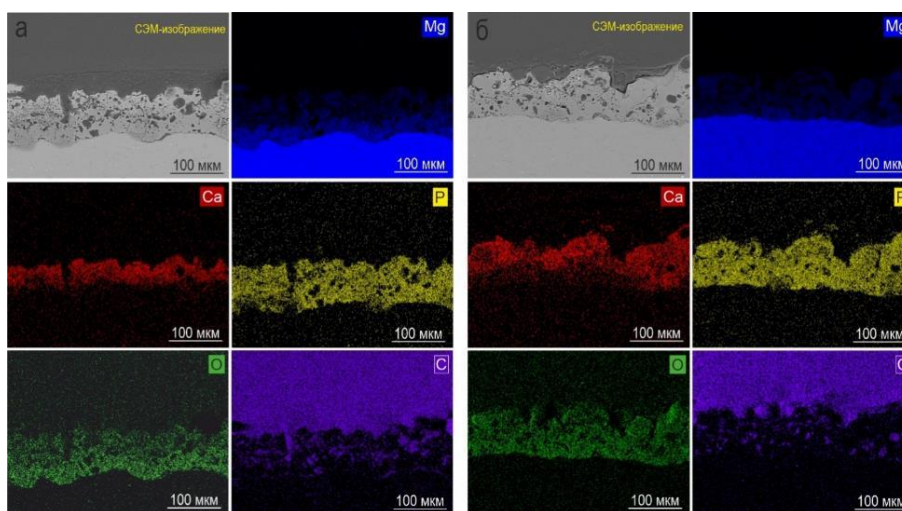
СЭМ–ЭДС-анализ образцов до и после 7 сут выдержки указывает на более интенсивное протекание коррозионного процесса для сплава с базовым ПЭО-покрытием (рисунок 4.14) и покрытием, импрегнированным стеариновой кислотой (КП-СВЭ, рисунок 4.14А). Для данных образцов наблюдается частичная деградация поверхностного слоя вследствие длительного пребывания образцов в среде МЕМ. Для образцов, обработанных поликапролактоном (КП-П, ГП-1СП, ГП-2СП), деструкция защитного слоя не была зафиксирована (рисунки 4.14 Б–Г). Морфология и интенсивность распределения элементов для данных образцов остается на уровне близком к первоначальному – до выдержки в агрессивной среде. Исходя из этого, можно сделать вывод о высокой заполняемости пор поверхностного слоя полимерным компонентом, который служит

дополнительным барьерным слоем против внешнего воздействия хлоридсодержащей среды. Этот слой существенно снижает вероятность проникновения агрессивной разрушающей среды к материалу подложки и, как следствие, замедляет скорость коррозионной деградации.

На рисунках 4.14В, Г можно видеть, что в результате импрегнации пористой части ПЭО-слоя полимером ингибитор коррозии надежно удерживается в порах и, в отличие от образца КП-СВЭ, начинает высвобождаться только после разрушения слоя ПКЛ и оксидной матрицы. Такая комплексная обработка, согласно данным традиционных электрохимических и локальных сканирующих электрохимических методов, приводит к повышению уровня защитных свойств сплава, а также обеспечивает более продолжительное активное подавление коррозионного процесса.



А



Б

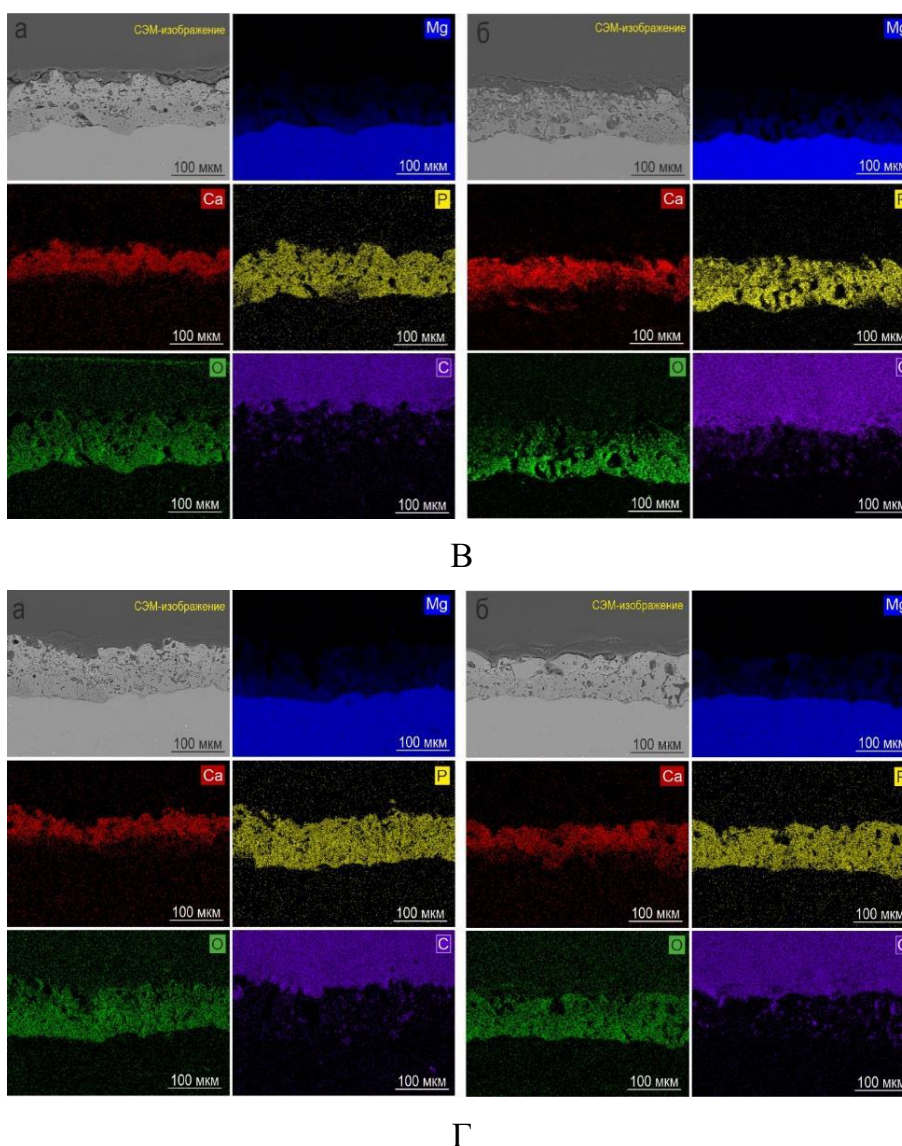


Рисунок 4.14 – СЭМ-изображения поперечных шлифов и карты распределения элементов по толщине образцов с покрытиями до (слева) и после 7 сут выдержки в среде MEM: А – КП-СВЭ, Б – КП-П, В – ГП-1СП, Г – ГП-2СП

Согласно экспериментальным данным гравиметрии, после 7 сут выдержки образцов в среде MEM наиболее существенная потеря массы наблюдалась для образцов КП-П и КП-СВЭ, что согласуется с результатами СЭМ–ЭДС-анализа. Для КП-П она составила $5,30 \pm 0,40$ % от первоначальной, для КП-СВЭ – $6,70 \pm 0,30$ %, а для образцов с ПЭО-покрытием (для сравнения) – $8,43 \pm 0,60$ %.

Гибридные покрытия, полученные комбинированием вышеуказанных способов обработки ПЭО-слоя раствором поликапролактона и стеариновой кислоты, особенно ГП-2СП, демонстрируют существенно большую антикоррозионную устойчивость и более высокую стабильность и целостность защитного слоя (рисунки 4.14В, Г). Это подтверждается как результатами СЭМ–ЭДС-анализа исследуемых слоев, так и

расчетными данными гравиметрических испытаний. Потеря массы для ГП-1СП составляет $1,96 \pm 0,60 \%$, что более чем в 4 раза ниже данного параметра для ПЭО-покрытия и более чем в 2 и 3 раза ниже потери массы для образцов с КП-П и КП-СВЭ соответственно. А для покрытия ГП-2СП этот параметр ($1,46 \pm 0,40 \%$) в 1,3 раза меньше, чем для ГП-1СП, и более чем в 5 раз меньше, чем для ПЭО-покрытия.

В результате пересчета потери массы образца на единицу площади поверхности после выдержки его в среде МЕМ в течение 7 сут была определена скорость деградации образцов. На рисунке 4.15 приведены значения скорости коррозии в $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$, а также, учитывая рекомендации [144], – в мм/год.

Наиболее эффективной пролонгированной защитой обладает образец с гибридным покрытием, импрегнированным ингибитором и полимером последовательно в две стадии (ГП-2СП). У таких образцов скорость коррозионной деградации снижается в 5 раз в сравнении с образцом с базовым ПЭО-слоем на поверхности.

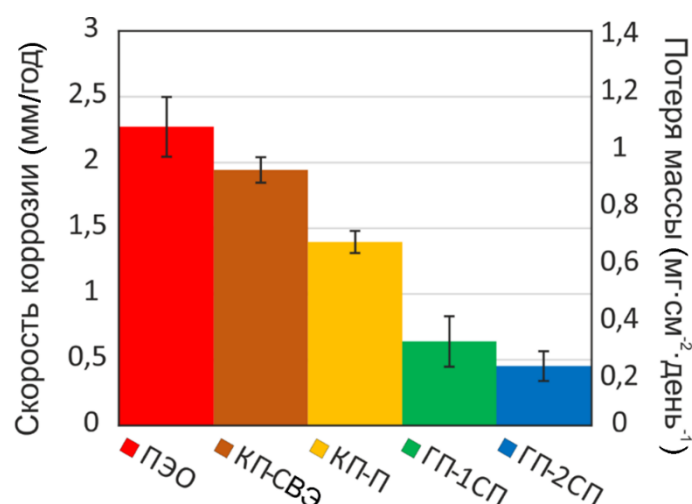


Рисунок 4.15 – Диаграмма, отражающая скорость коррозии в среде МЕМ образцов с исследуемыми типами покрытий

В результате проведенных исследований установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биodeградируемого магниевого сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала.

Таким образом, на базе комплексного анализа коррозионного поведения образцов биорезорбируемого магниевого сплава МА8 с защитными покрытиями в условиях *in vitro* был оптимизирован способ формирования композиционного слоя. Экспериментальные данные показали преимущества метода последовательного импрегнирования ПЭО-покрытия в растворе ингибитора с последующим нанесением полимера.

Была проведена также сравнительная оценка коррозионной стойкости сплавов систем Mg–Mn–Ce и Mg–Ca с покрытиями, сформированными методом ПЭО. Для образцов из магниевого-кальциевого сплава с базовым ПЭО-слоем величина потери массы $8,53 \pm 0,63$ близка к величине ее для образца системы Mg–Mn–Ce – $8,43 \pm 0,60$ %. Скорость коррозии такого материала составила $0,81 \pm 0,08$ мг·см⁻²·день⁻¹, или $1,71 \pm 0,16$ мм/год. Полученные результаты указывают на примерно равный уровень антикоррозионной защиты, создаваемой ПЭО-слоем на поверхности сплавов, принадлежащих к двум различным группам, что предопределяет близкие тенденции для увеличения коррозионной стойкости данных сплавов с полимер-ингибиторсодержащими покрытиями на поверхности.

4.2 Церийсодержащие smart-покрытия на поверхности сплава МА8

Для проведения исследований на образцах магниевых сплавов были сформированы следующие типы покрытий:

ПЭО-покрытие – базовое Са-Р-покрытие, полученное на сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования;

КП – композиционные покрытия, сформированные на образцах с базовым ПЭО-слоем путем обработки:

КП-НЦ005 – в 0,05 М водном растворе нитрата церия,

КП-НЦ01 – в 0,1 М водном растворе нитрата церия,

КП-П – в 6 масс.% растворе поликапролактона в дихлорметане;

ГП – гибридные покрытия на образцах с базовым ПЭО-слоем, полученные путем обработки:

ГП-НЦ005 – в 0,05 М растворе нитрата церия и затем в растворе поликапролактона в дихлорметане,

ГП-НЦ01 – в 0,1 М растворе нитрата церия и затем в растворе поликапролактона в дихлорметане;

Mg–0,8Ca+ПЭО – образец с Са-Р-покрытием, полученным на сплаве Mg–0,8Ca методом плазменного электролитического оксидирования;

Mg–0,8Ca+КП-П – образец с ПЭО-покрытием, обработанный 6 масс.% раствором поликапролактона в дихлорметане;

Mg–0,8Ca+КП-НЦ01 – образец с ПЭО-покрытием, обработанный в 0,1 М водном растворе нитрата церия;

Mg–0,8Ca+ГП-НЦ01 – образец с ПЭО-покрытием, обработанный в 0,1 М растворе нитрата церия и затем в растворе поликапролактона в дихлорметане.

4.2.1 Морфология и химический состав покрытий

СЭМ–ЭДС и рентгенофазовый анализ. Сформированное в результате ПЭО-обработки образцов из сплава МА8 гетерооксидное покрытие имеет развитую морфологию поверхности, выраженную наличием пор и микродефектов (рис 4.16). Согласно результатам ЭДС, состав полученного покрытия характеризуется наличием магния, кислорода, кальция и фосфора, являющихся элементами, входящими в состав человеческой кости.

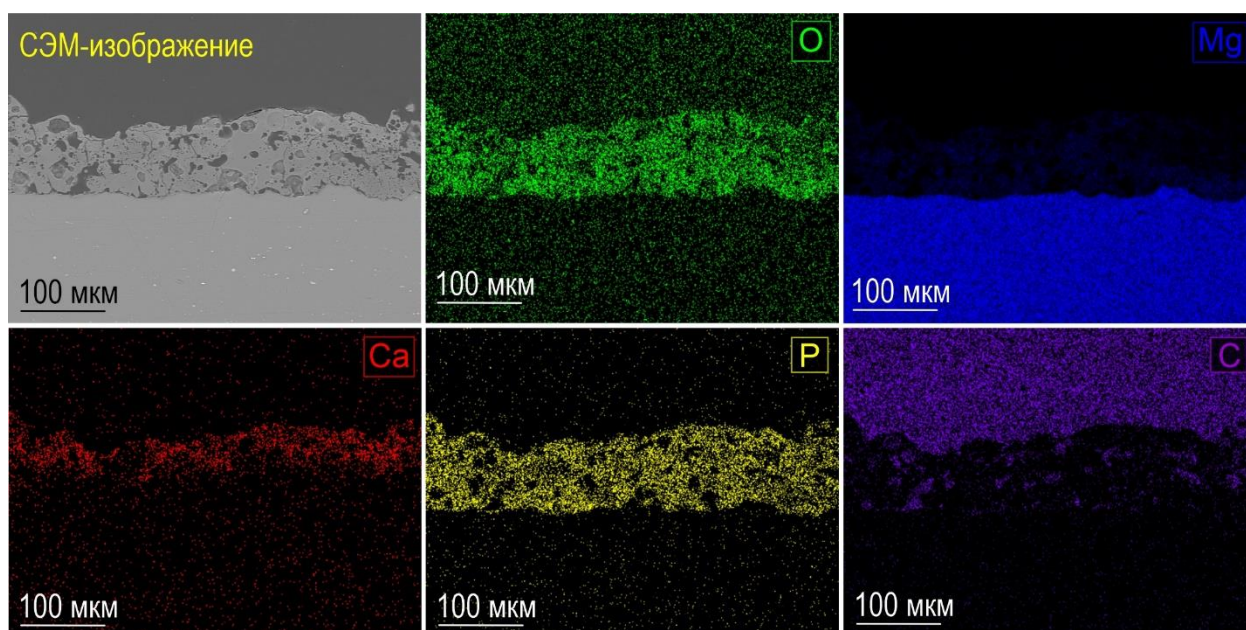


Рисунок 4.16 – СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образца с ПЭО-покрытием

СЭМ–ЭДС-анализ композиционных (КП) и гибридных (ГП) образцов, содержащих ингибитор коррозии нитрат церия, выявил присутствие церийсодержащих соединений в порах и на поверхности базового ПЭО-слоя (рисунки 4.17–4.22).

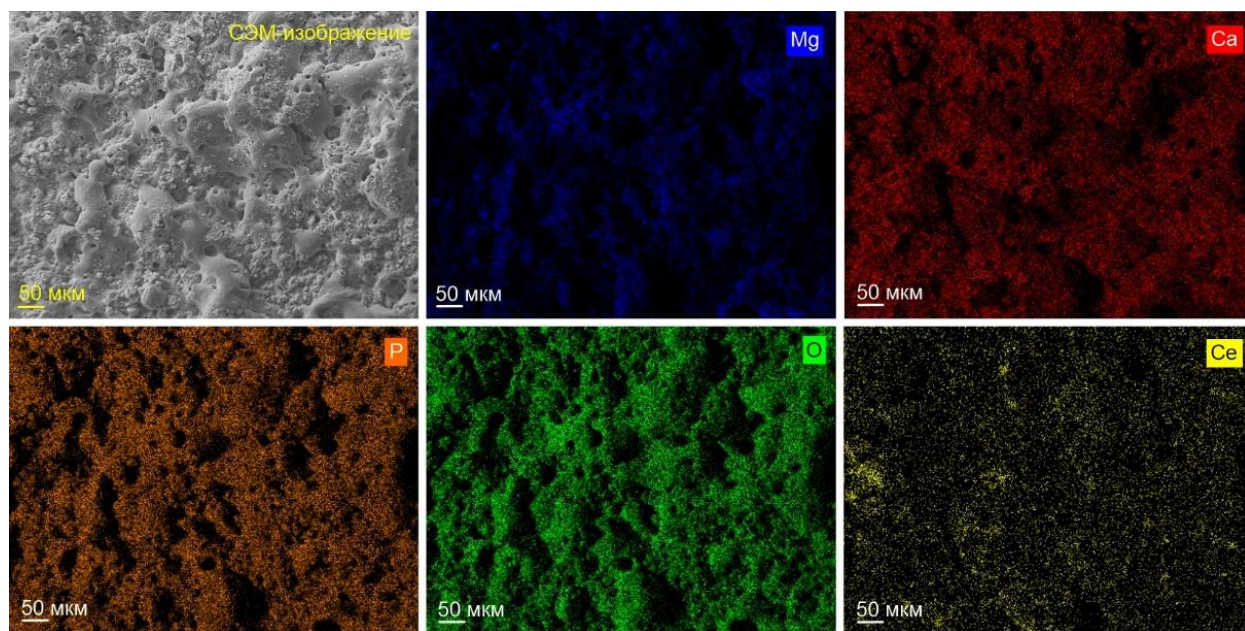


Рисунок 4.17 – СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности образца КП-НЦ005

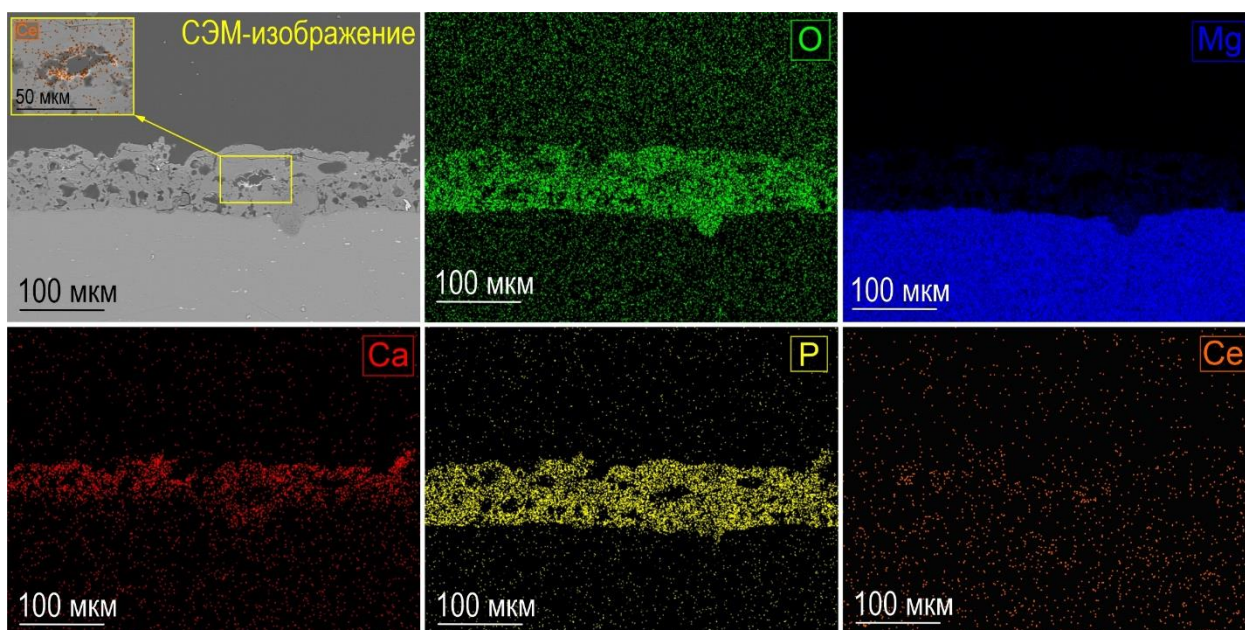


Рисунок 4.18 – СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образца КП-НЦ005

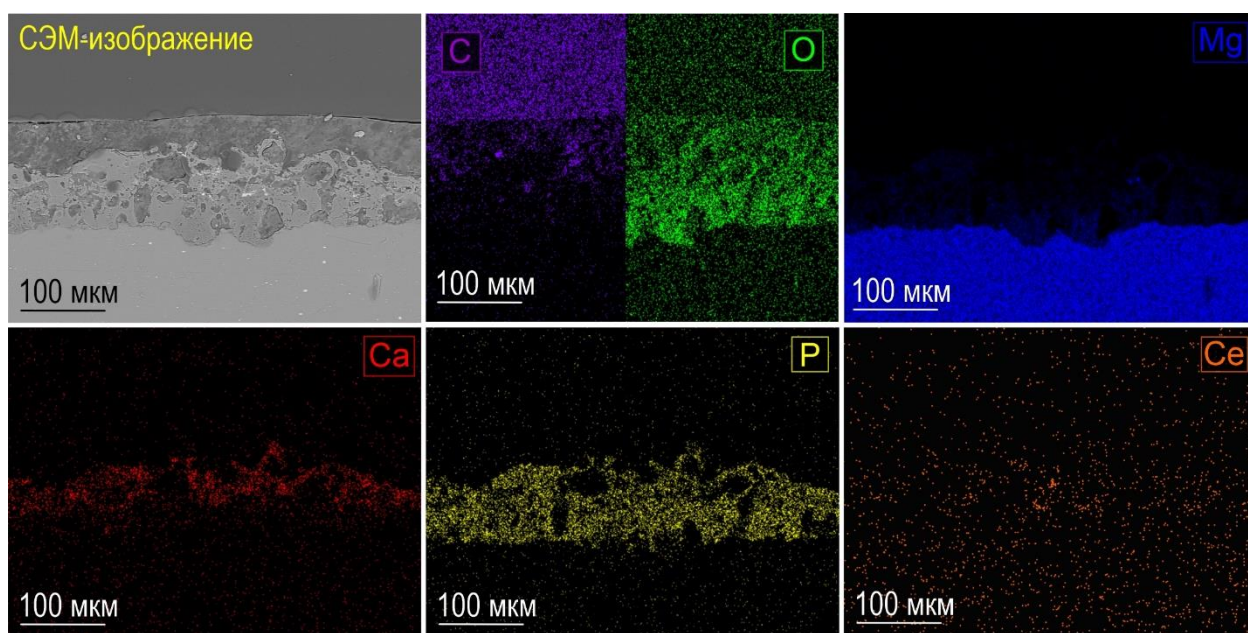


Рисунок 4.19 – СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образца ГП-НЦ005

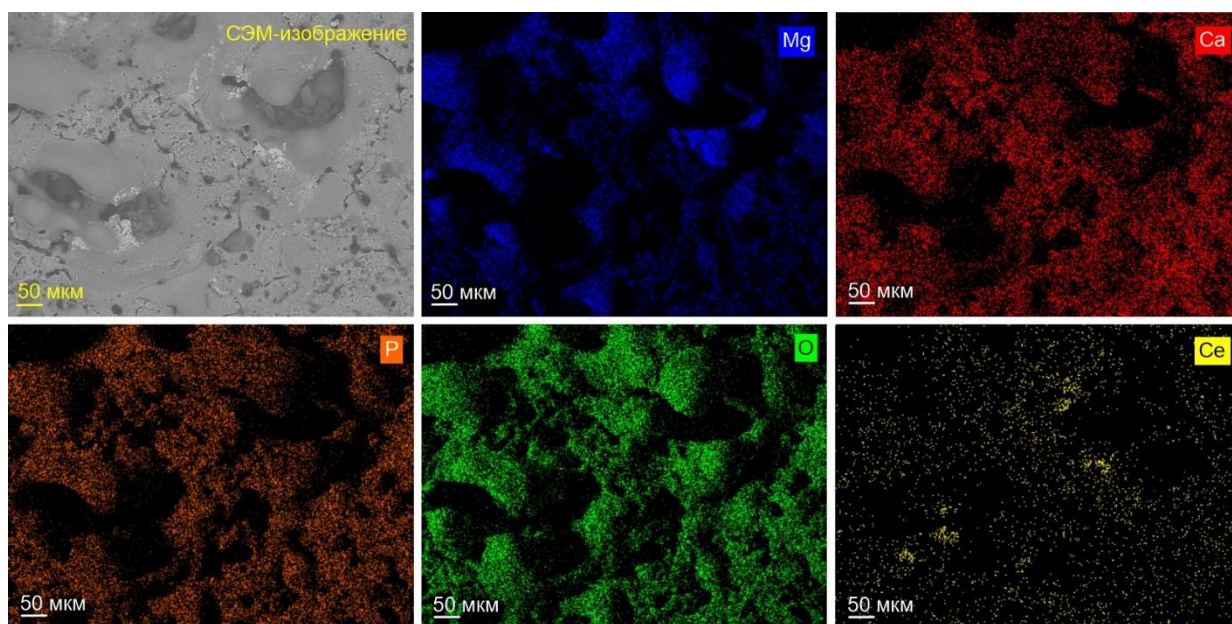


Рисунок 4.20 – СЭМ-изображение и карты распределения элементов по поверхности образца КП-НЦ01

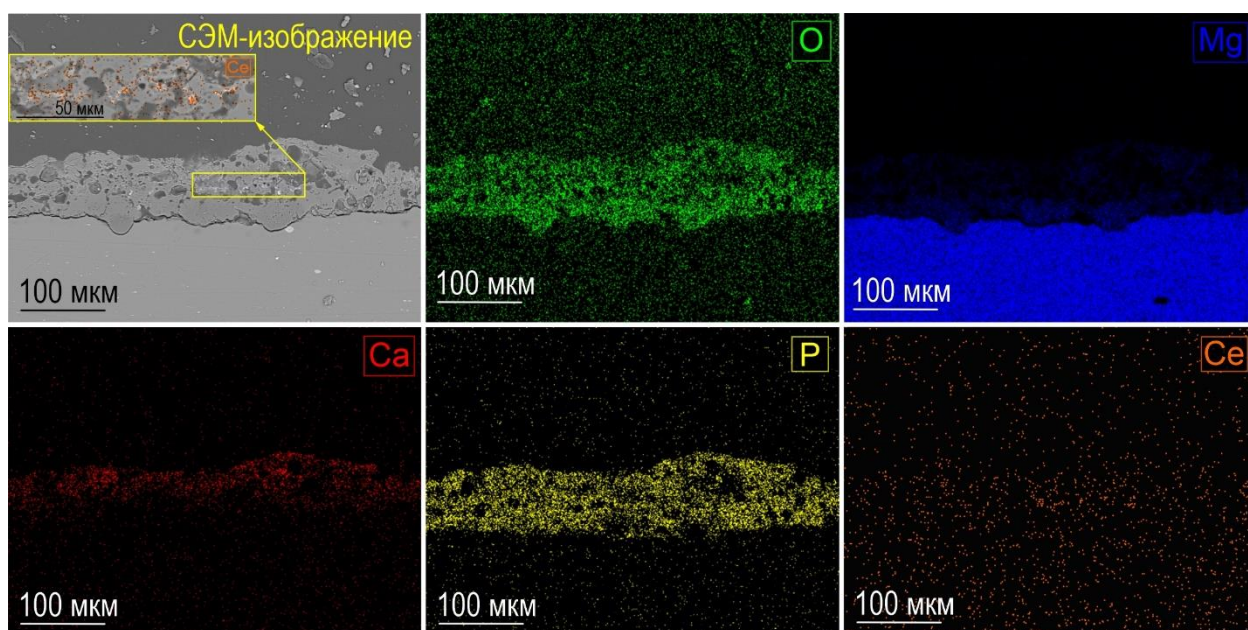


Рисунок 4.21 – СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образца КП-НЦ01

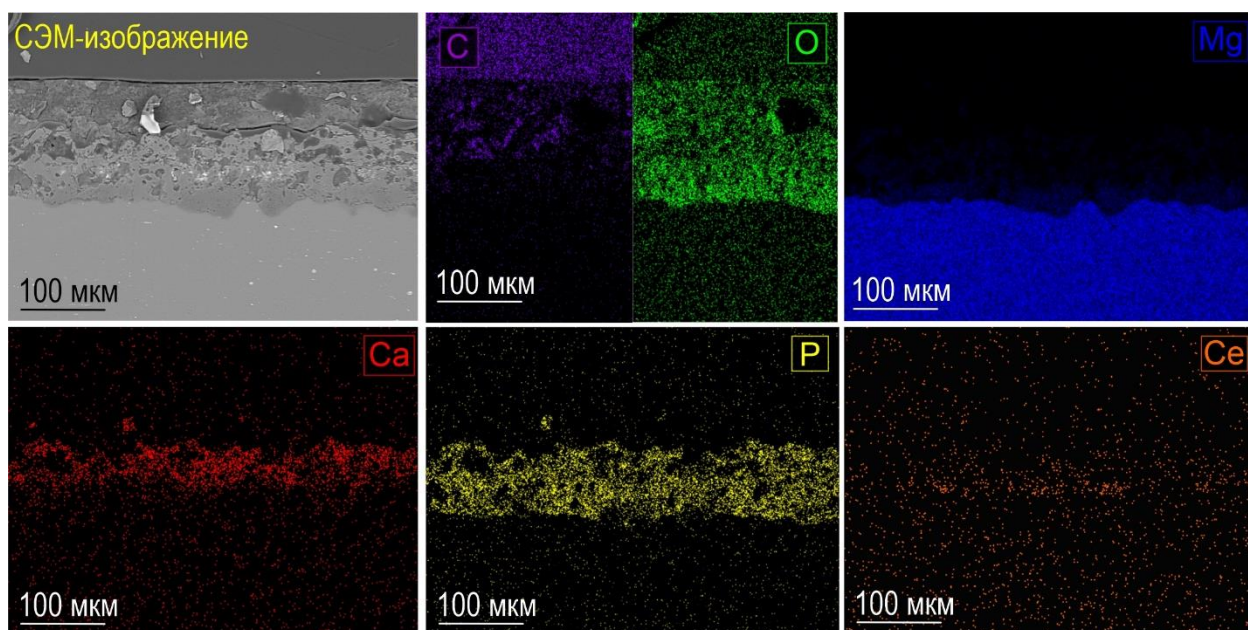


Рисунок 4.22 – СЭМ-изображение поперечного шлифа и карты распределения элементов по толщине образца ГП-НЦ01

Рентгенофазовый анализ образцов с КП-НЦ01 (рисунок 4.23) показал в составе композиционного слоя наличие периклаза (MgO), форстерита (Mg_2SiO_3), стехиометрического гидроксиапатита ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$), а также смешанного соединения – фосфата натрия-магния ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{PO}_3)_4$), образованных в результате плазменного электролитического оксидирования. Зафиксированное присутствие Mg связано с проникновением рентгеновского излучения до металлической подложки сплава.

Выявлено наличие оксида церия Ce_7O_{12} , связанного с частичным окислением соединения Ce(III) в процессе сушки образца в сушильном шкафу при 42°C или с превращением вещества вследствие возможных окислительно-восстановительных реакций (за счет присутствия растворенного кислорода) в процессе выдержки образца магния с ПЭО-покрытием в водном растворе ингибитора.

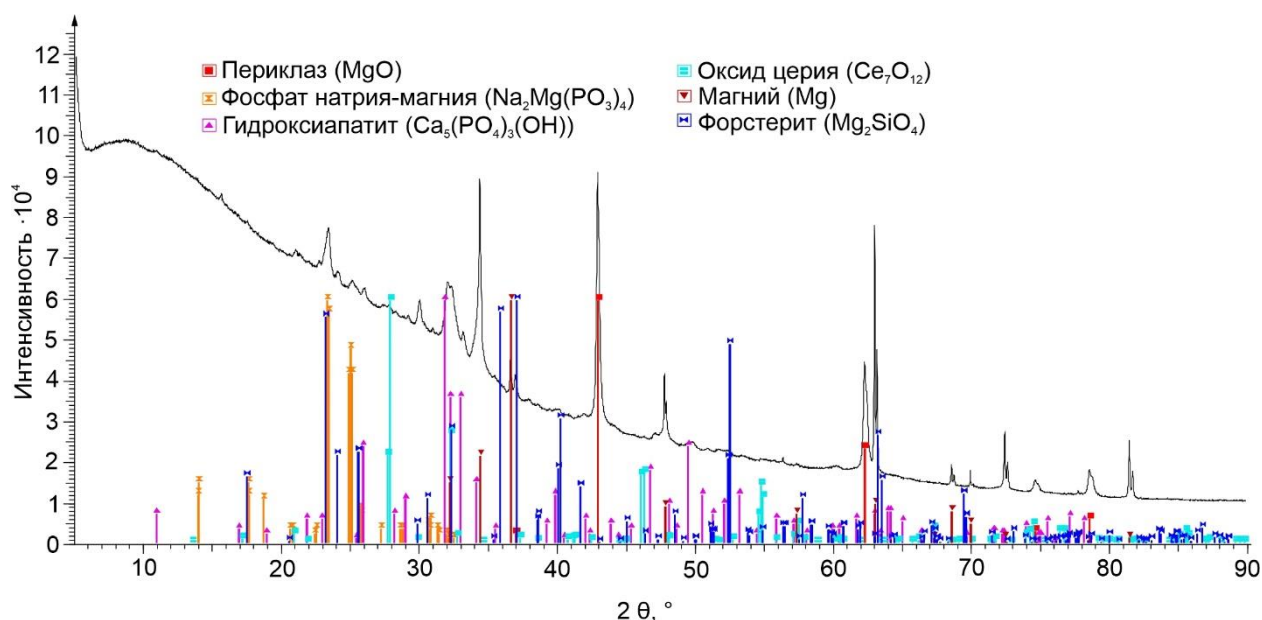


Рисунок 4.23 – Дифрактограмма образца с покрытием ГП-НЦ01

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Для установления химического состава формируемых поверхностных слоев с учетом присутствия веществ в малых количествах или в рентгеноаморфном состоянии дополнительно были проведены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Методом РФЭС были исследованы образцы с композиционным покрытием, содержащим 0,1 М импрегнированного в состав покрытия ингибитора (КП-НЦ01) (рисунок 4.24; таблица 4.6). Анализ данных, полученных для образца с КП-НЦ01 до ионного травления, свидетельствует о наличии церия в степени окисления Ce^{3+} и Ce^{4+} (при этом доминирует состояние Ce^{4+} согласно спутнику у 918 эВ).

При Ar^+ -травлении верхнего слоя сформированного покрытия (рисунок 4.24б), интенсивность характеристических пиков для Ce^{3+} увеличивается, что свидетельствует о том, что данное соединение в большей степени сосредоточено во внутренних и приповерхностных слоях ПЭО-слоя. Большая концентрация Ce^{4+} на поверхности (с образованием оксида церия(IV) – CeO_2), вероятно, вызвана окислением церия Ce^{3+} в результате приготовления образца с композиционным покрытиями. Согласно данным таблицы 4.6 и рисунка 4.24, в составе покрытия установлено наличие фосфора, кальция,

магния и фтора – элементов, вошедших в него из электролита и подложки сплава в процессе оксидирования. Присутствие азота обусловлено импрегнацией покрытия нитратом церия.

Таблица 4.6 – Энергия связи (эВ) и элементный состав (ат.%) поверхности ПЭО-покрытия, обработанного нитратом церия (КП-НЦ01)

Исследуемая поверхность	До травления		После травления (10 мин)			
	Содержание элемента, ат. %	Энергия связи, эВ		Содержание элемента, ат. %	Энергия связи, эВ	
Ce (3d _{5/2})	15,0	889,6	Ce ³⁺	17,2	882,4	Ce ³⁺
		884,0			888,3	
		886,5	Ce ⁴⁺		885,4	Ce ⁴⁺
F (1s)	4,0	684,4		3,2	686,0	
O (1s)	42,0	532,2		45,1	532,7	
		531,2			531,5	
		529,8			530,1	
N (1s)	4,7	403,8		4,6	403	
Ca (2p)	0,8	348,0		0,4	348	
C (1s)	25,0	286,8		22,6	286,2	
		285,0			285,0	
P (2p)	4,5	133,8		3,4	134,2	
Mg (2p)	4,0	50,5		3,5	52	

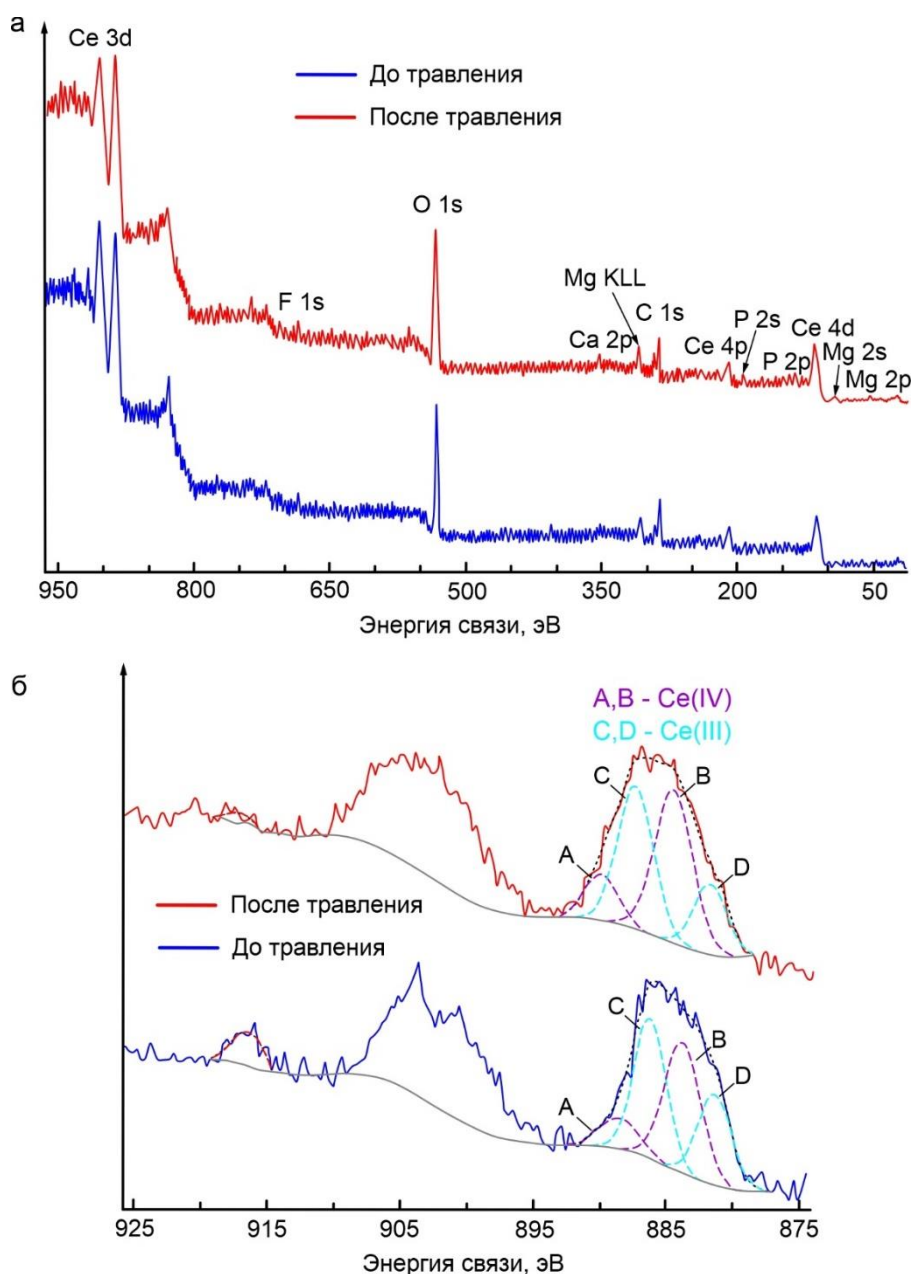


Рисунок 4.24 – РФЭС-спектры, полученные для образца с покрытием КП-НЦ01

Конфокальная рамановская микроспектроскопия. В данной работе методом конфокальной рамановской (КР) микроспектроскопии был исследован химический состав образцов КП-НЦ01 и ГП-НЦ01 с целью подтверждения результатов РФА и РФЭС и получения дополнительной информации о распределения различных фаз покрытия по поверхности и толщине защитного слоя.

На рисунке 4.25 представлено оптическое изображение исследуемой области, 2D-карты, отражающие распределение интенсивности характеристической линии компонента покрытия, и микрорамановский спектр, записанный на поверхности образца КП-НЦ01 (в точке, отмеченной символом «X» на рисунке 4.25б). Анализ данного спектра (рисунок 4.25д) указывает на присутствие интенсивной полосы при 450 см^{-1} , которая

соответствует колебаниям F_{2g} флюоритовой структуры CeO_2 (связанной с симметричным колебанием атомов кислорода вокруг Ce^{4+} ($Ce-8O$)) [176–182]. Полоса при 585 см^{-1} обусловлена кислородными вакансиями и наличием ионов Ce^{3+} [183], что указывает на присутствие большого количества Ce^{3+} . [184–186]. На спектре рисунок 4.25д были установлены симметричные валентные колебания (ν_1) нитрат-аниона, проявляющиеся в виде полосы в области 1100 см^{-1} [187]. Полученные экспериментальные результаты подтверждают данные РФА и РФЭС и указывают на то, что в результате импрегнации ПЭО-покрытия нитратом церия происходит частичное окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} .

Широкая полоса при 958 см^{-1} соответствует характеристическому пику для гидроксиапатита, установленному методом РФА в составе покрытия. Данный пик отвечает за симметричные валентные колебания (ν_1) группы PO_4^{3-} апатитовой фазы [138]. При исследовании образца, обработанного полимером (ГП-НЦ01), в спектре была зафиксирована полоса при 1450 см^{-1} (представлена на вставке спектра), соответствующая характеристическому пику для ПКЛ ($\delta(CH_2)$, ножничные деформационные колебания) [161,164].

Для установления интенсивности распределения оксида церия и гидроксиапатита по поверхности ингибиторсодержащего покрытия была построена 2D-карта при использовании фильтра в диапазонах $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ и $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, соответствующих характеристическим пикам для CeO_2 (450 см^{-1}) и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (957 см^{-1}). В режиме сканирования исследована площадь образца $40 \times 34\text{ мкм}$, содержащая 35×35 спектров комбинационного рассеяния. На рисунке 4.25б представлено распределение оксида церия по поверхности защитного слоя. Анализ 2D-карты указывает на присутствие оксида церия на поверхности и в порах защитного слоя (светлая область на рисунке 4.25б). Меньшая концентрация CeO_2 зафиксирована в области с высокой концентрацией гидроксиапатита (темная область на рисунке 4.25б и светлая на рисунке 4.25в). Для сопоставления экспериментальных данных была построена обобщающая 2D-карта (рисунок 4.25г). Синим цветом представлено распределение оксида церия, зеленым – гидроксиапатита.

Для исследования распределения оксида церия, гидроксиапатита и поликапролактона по толщине защитного гибридного покрытия были подготовлены поперечные шлифы образца ГП-НЦ01 для последующего анализа методом конфокальной рамановской микроспектроскопии. В режиме сканирования поверхности были получены 2D-карты интенсивности распределения CeO_2 (рисунок 4.26а), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (рисунок 4.26б) и поликапролактона по пику, отвечающему за колебания $\delta(CH_2)$ (рисунок 4.26в),

при использовании фильтра в диапазонах спектра $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, $900\text{--}1000$ и $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ соответственно. Исследованы три различные области гибридного покрытия (отмеченные рамкой на оптических изображениях): площадью $172 \times 154\text{ мкм}$, $187 \times 159\text{ мкм}$, $187 \times 160\text{ мкм}$. Каждая область содержала 35×35 спектров. Следует отметить, что результаты сканирования различных участков покрытия согласуются друг с другом.

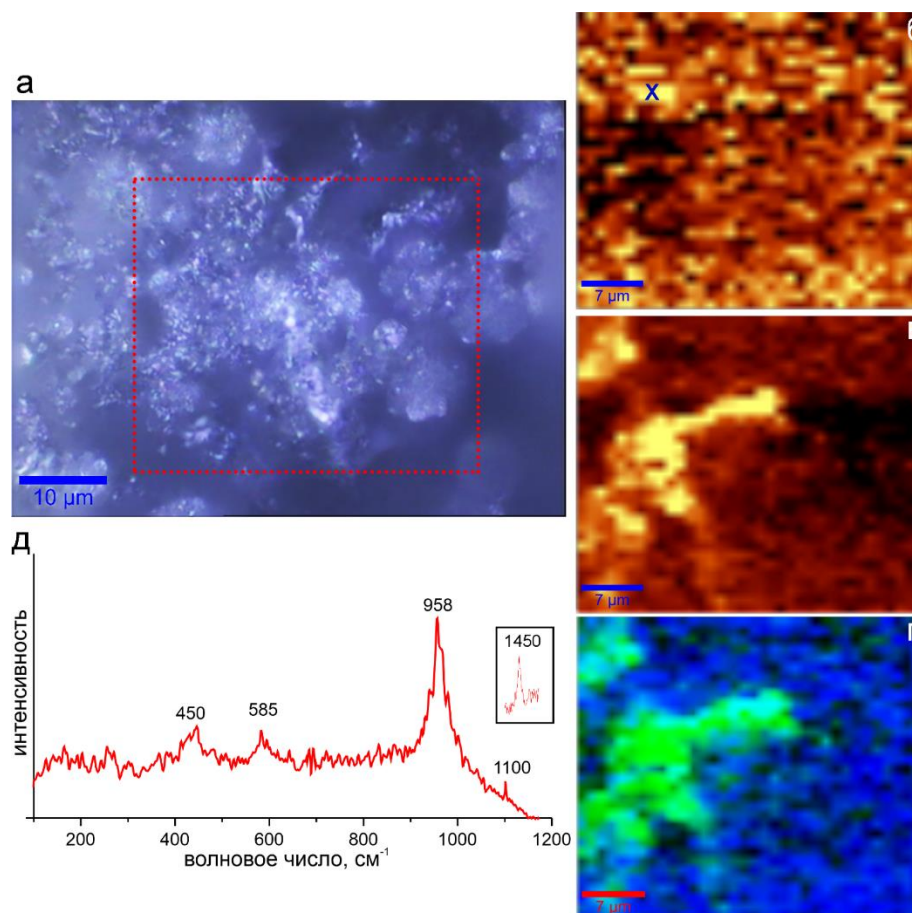


Рисунок 4.25 – Оптическое изображение (а) и 2D-карты интенсивности распределения: оксида церия (б), гидроксиапатита (в) (светлая и темная области – зоны с большей и меньшей концентрацией компонента соответственно), а также обобщающая карта (г, синим цветом представлено распределение оксида церия, зеленым – гидроксиапатита) для образца КП-НЦ1. Символом «X» на рисунке 4.25б отмечен участок поверхности, в котором был получен спектр, представленный на рисунке 4.25д. На вставке спектра представлен пик для образца, обработанного полимером (ГП-НЦ01)

Наличие оксида церия максимально в пористой части покрытия (светлая область на рисунке 4.26а). При этом зафиксированы участки, содержащие CeO_2 в более глубоких слоях ПЭО-покрытия за счет проникновения ингибитора через поры ПЭО-слоя. Гидроксиапатит является основным компонентом ПЭО-покрытия. По этой причине интенсивность его распределения полностью повторяет морфологию ПЭО-слоя, с учетом пор и дефектов в структуре покрытия (темные области на рисунке 4.26б,

соответствующие низкой концентрации компонента), показанных на оптическом изображении исследуемой области. Поликапролактон обнаружен в верхнем слое гибридного покрытия (рисунок 4.26в). При этом за счет частичного проникновения полимера в пористую часть покрытия ПКЛ был установлен и в порах ПЭО-слоя. Полученные данные согласуются с результатами СЭМ–ЭДС-анализа и указывают на высокую информативность метода КР, позволяющего на микроуровне оценить химический состав и распределение компонентов в материале.

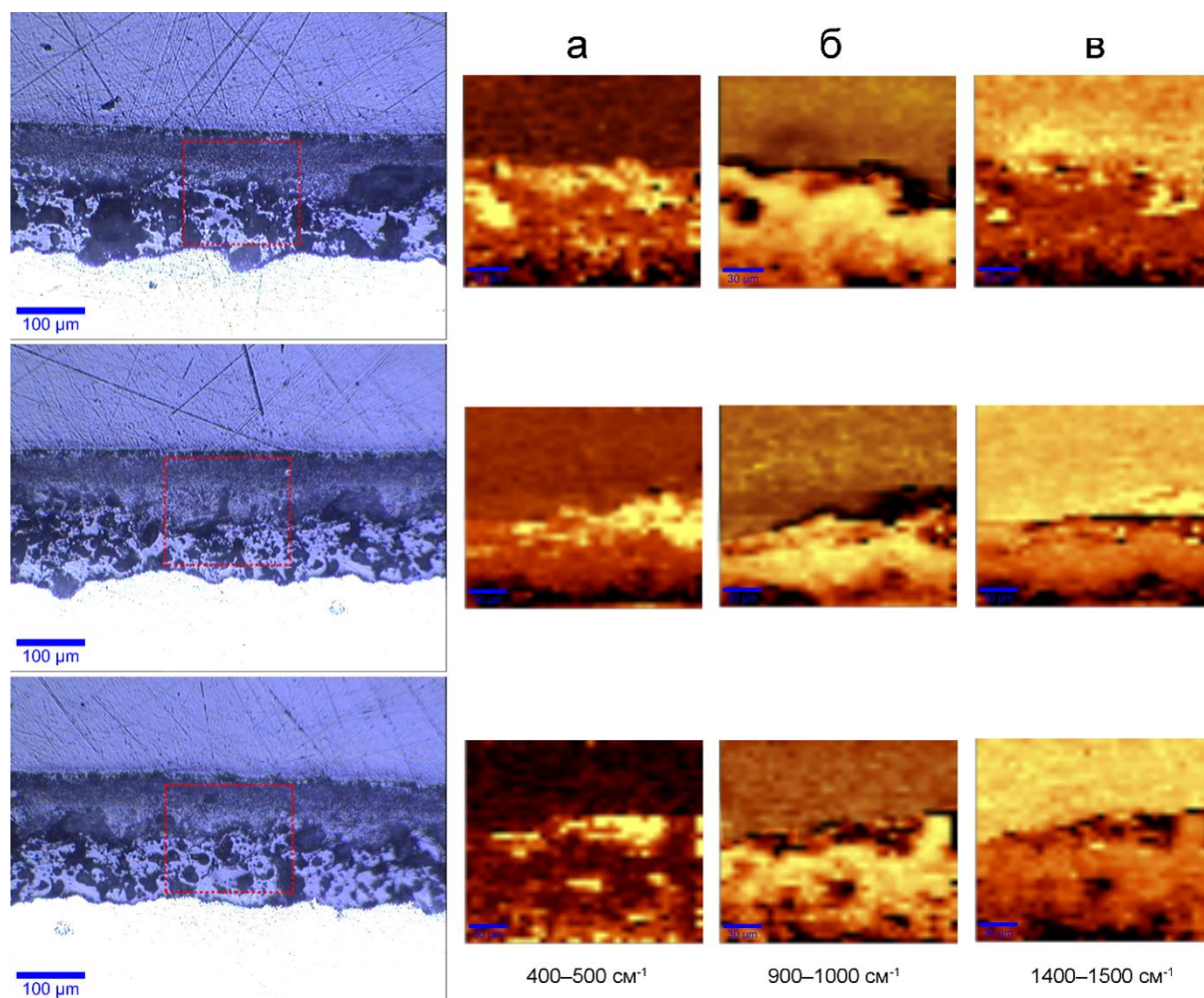


Рисунок 4.26 – Оптические изображения поперечного шлифа образца ГП-НЦ01 со вставками 2D-карт интенсивности распределения оксида церия (а), апатитовой фазы (б) и поликапролактона (в) по толщине покрытия. Рамкой отмечены исследуемые методом КР области

4.2.2 Электрохимическая активность сплава МА8 с церийсодержащими защитными покрытиями

Традиционные электрохимические методы. Сравнительный анализ результатов электрохимических испытаний (PDP-кривые получены после 60 мин выдержки образцов в растворе NaCl) сформированных поверхностных слоев показал, что наилучшими

защитными свойствами обладают гибридные ингибиторсодержащие покрытия (рисунок 4.27а, таблица 4.7). Определено снижение величины плотности тока коррозии I_C для данного типа покрытий (ГП-НЦ01) в 3,7 раза ($4,1 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) в сравнении с данными, полученными для КП-П ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Образец ГП-НЦ01 характеризуется также наибольшим значением поляризационного сопротивления R_p ($6,8 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), более чем в 3 раза превышающим величину R_p для КП-П ($2,1 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

В рамках отдельного эксперимента методом потенциодинамической поляризации была также оценена устойчивость исследуемых образцов к долговременному пребыванию в коррозионной среде (рисунок 4.27б, таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 и 24 ч выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

Образец с покрытием	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_C , $\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$	E_C , В (Ag/AgCl)	R_p , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$
ПЭО	72,0	170,3	$2,4 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$3,0 \cdot 10^3$	3135
	326,4	175,9	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$4,2 \cdot 10^4$	2319
КП-П	118,8	188,1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$2,1 \cdot 10^4$	10578
	162,7	207,8	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-1,3	$3,9 \cdot 10^4$	3566
КП-НЦ005	96,4	155,0	$7,2 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$3,6 \cdot 10^4$	15657
	177,0	144,5	$7,7 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$4,9 \cdot 10^4$	12904
КП-НЦ01	167,9	177,8	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$2,6 \cdot 10^4$	19812
	245,4	136,3	$2,9 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,3 \cdot 10^5$	14889
ГП-НЦ005	96,0	112,1	$5,5 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$4,1 \cdot 10^4$	22539
	107,2	95,6	$4,5 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,3 \cdot 10^4$	18566
ГП-НЦ01	134,1	126,6	$4,1 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,8 \cdot 10^4$	33898
	298,5	133,2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-1,3	$2,3 \cdot 10^5$	18228

Примечание. Верхняя строка – 1 ч выдержки, нижняя – 24 ч.

После 24 ч выдержки в 0,9% NaCl наименьшее значение величины плотности тока коррозии и наибольшее значение поляризационного сопротивления также имел образец ГП-НЦ01. Величина I_C для ГП-НЦ01 ($1,7 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) была в 3,5 раза ниже этой величины для КП-П ($1,0 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). А значение R_p для ГП-НЦ01 ($2,3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) после 24 ч выдержки в электролите более чем трехкратно превышало значение данного параметра для КП-П ($3,9 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

Импедансные спектры образцов с различными типами полученных покрытий записывали в течение 24 ч выдержки образцов в 0,9% растворе хлорида натрия. Спектры в виде диаграмм Найквиста (зависимости мнимой составляющей импеданса от действительной) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты

f), полученных на начальном этапе проведения испытаний (1 ч выдержки), представлены на рисунке 4.28.

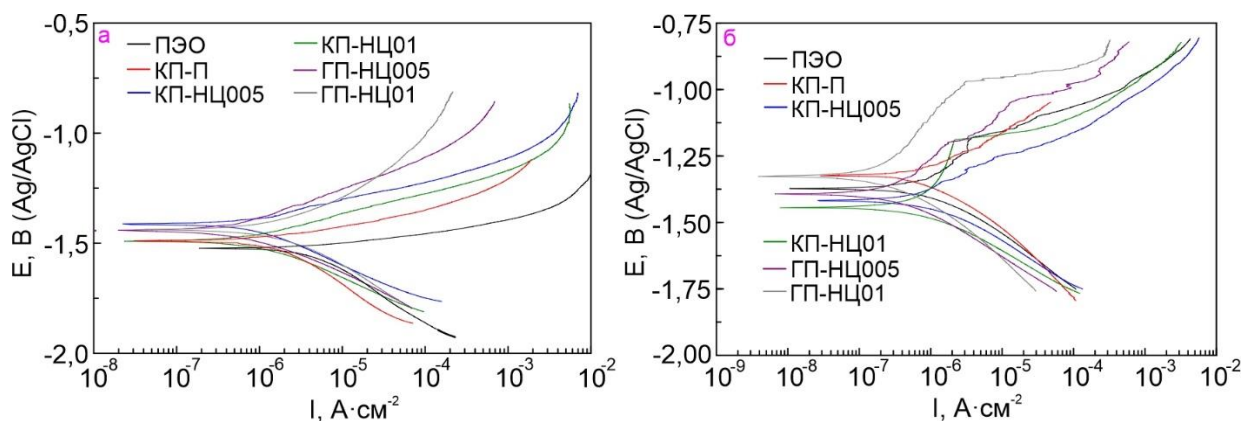


Рисунок 4.27 – Поляризационные кривые, полученные после 60 мин (а) и 24 ч (б) выдержки образцов в 0,9% NaCl

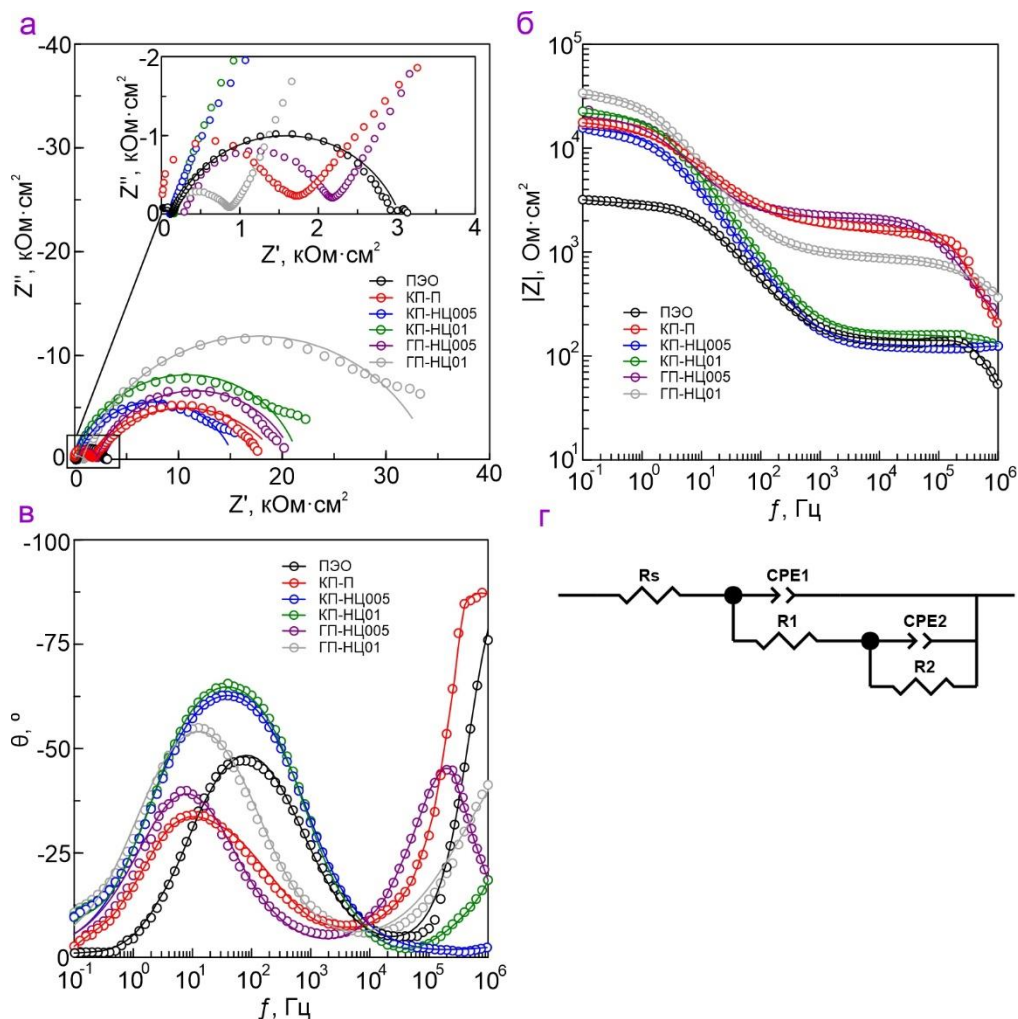


Рисунок 4.28 – Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) – зависимости мнимой составляющей импеданса от реальной и Бode – зависимости модуля импеданса $|Z|$ (б) и фазового угла θ (в) от частоты f после 1 ч выдержки

образцов в 0,9 % растворе NaCl, а также эквивалентная электрическая схема (г), используемая для моделирования полученных импедансных спектров

Графики зависимости $\theta - f$ для всех типов исследуемых образцов характеризуются наличием двух временных констант. Это обуславливает моделирование импедансных спектров с использованием эквивалентной электрической схемы с двумя последовательно-параллельно соединенными $R-CPE$ цепочками (рисунок 4.28г). Структурные элементы R_1-CPE_1 характеризует сопротивление пористой части покрытия (R_1), а также емкостное поведение (CPE_1) всего сформированного поверхностного слоя. Элементы R_2-CPE_2 характеризуют резистивную и емкостную составляющую внутреннего подслоя (беспористой части ПЭО-покрытия), учитывая осажденный на дне пор ингибитор и полимер.

Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные для образцов с различными типами покрытий, сформированных на сплаве магния МА8 (ПЭО, КП-П, КП-НЦ005, КП-НЦ01, ГП-НЦ005 и ГП-НЦ01), в течение 24 ч выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия приведены в таблицах 4.7, 4.8. Незначительное изменение параметров Q (предэкспоненциальный коэффициент CPE) и n (показатель степени CPE) в процессе выдержки образца указывает на незначительное изменение параметров покрытия (морфологии, состава и свойств). Вклад в изменение параметра Q могут вносить такие процессы, как увеличение/уменьшение толщины защитного слоя, деградация покрытия, образование защитной пленки в процессе самозалечивания, формирование продуктов коррозии в зоне дефектов.

Из данных, представленных на рисунках 4.27, 4.28 и в таблицах 4.7, 4.8, можно сделать вывод о том, что гибридные покрытия (образец ГП-НЦ01) демонстрируют наилучшие защитные свойства в течение всего периода выдержки в растворе хлорида натрия. Это подтверждается существенным увеличением диаметра полуцикла на комплексной плоскости (рис 4.28а) относительно других типов исследуемых покрытий, а также наибольшим значением величины модуля импеданса, измеренного на частоте $f = 0,1$ Гц (рисунок 4.29). Величина $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ для ГП-НЦ01 ($33\,898\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) в 3,2 раза выше значения $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ для КП-П ($10\,578\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Следует отметить, что обработка образца с ПЭО-слоем ингибитором и полимером приводит к увеличению модуля импеданса на всем диапазоне частот, что указывает на хорошую совместимость данных компонентов с матрицей покрытия, полученного методом плазменного электролитического оксидирования. Моделирование импедансных спектров также показало, что гибридные покрытия обладают наибольшим суммарным сопротивлением $R_1 + R_2$ (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем, полученные при моделировании импедансных спектров образцов с различными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
<i>ПЭО</i>						
1	$8,31 \cdot 10^{-6}$	0,81	132,0	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,86	2 930
13	$1,43 \cdot 10^{-5}$	0,85	109,3	$1,27 \cdot 10^{-5}$	0,95	1 836
23*	$9,63 \cdot 10^{-6}$	0,86	89,6	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,87	2 215
<i>КП-П</i>						
1	$1,66 \cdot 10^{-9}$	0,88	809	$7,03 \cdot 10^{-6}$	0,67	10 360
13	$3,32 \cdot 10^{-7}$	0,61	169	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,79	3 835
23*	$1,31 \cdot 10^{-7}$	0,52	164	$1,29 \cdot 10^{-5}$	0,80	3 697
<i>КП-НЦ005</i>						
1	$9,46 \cdot 10^{-7}$	0,95	117	$9,20 \cdot 10^{-6}$	0,75	15 540
13	$3,76 \cdot 10^{-6}$	0,99	91	$9,97 \cdot 10^{-6}$	0,75	12 095
23*	$4,91 \cdot 10^{-6}$	0,98	109	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,76	12 698
<i>КП-НЦ01</i>						
1	$1,82 \cdot 10^{-9}$	0,98	1815	$7,69 \cdot 10^{-6}$	0,76	18 588
13	$1,84 \cdot 10^{-9}$	0,97	1117	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,71	16 030
23*	$2,14 \cdot 10^{-9}$	0,96	882	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,71	15 317
<i>ГП-НЦ005</i>						
1	$2,24 \cdot 10^{-9}$	0,91	133	$6,10 \cdot 10^{-6}$	0,82	21 596
13	$3,44 \cdot 10^{-8}$	0,69	137	$7,60 \cdot 10^{-6}$	0,88	17 927
23*	$8,73 \cdot 10^{-8}$	0,69	139	$8,23 \cdot 10^{-6}$	0,89	17 594
<i>ГП-НЦ01</i>						
1	$2,09 \cdot 10^{-8}$	0,74	874	$5,92 \cdot 10^{-6}$	0,77	33 893
13	$5,02 \cdot 10^{-8}$	0,68	418	$8,51 \cdot 10^{-6}$	0,79	39 226
23*	$3,17 \cdot 10^{-8}$	0,72	364	$8,75 \cdot 10^{-6}$	0,81	21 586

*Время начала съемки финального импедансного спектра.

Таким образом, включение ингибитора коррозии и биodeградируемого полимера ПКЛ в состав композиционных полимерсодержащих слоев, полученных на базе гетерооксидного ПЭО-покрытия, положительно влияет на уровень коррозионной стойкости материала.

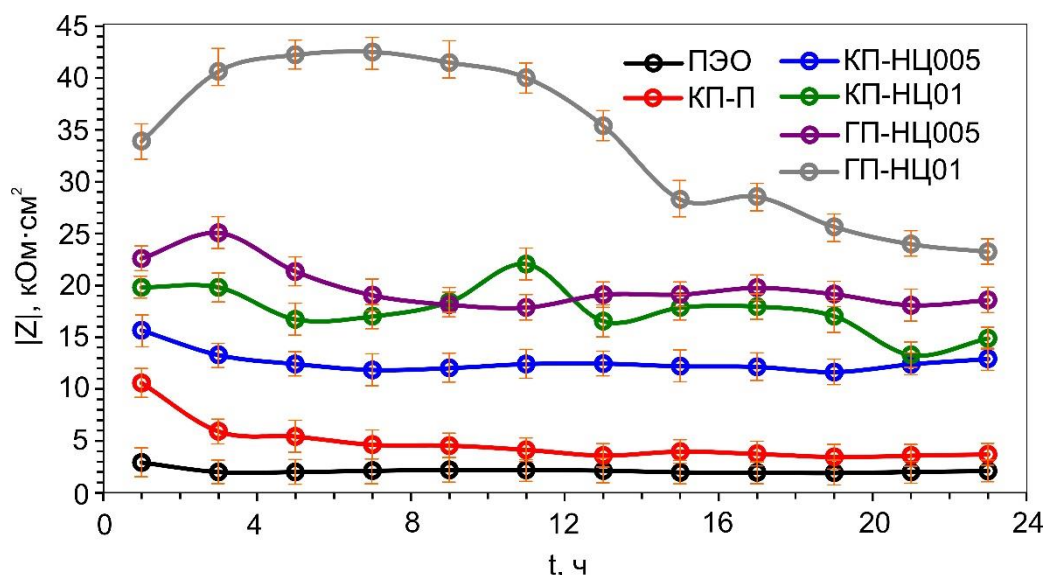


Рисунок 4.29 – Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), от времени выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

Локальные сканирующие методы. В разделе 4.1.2 было установлено, что для образцов с ингибиторсодержащими защитными покрытиями, включающими верхний полимерный слой, наиболее информативным является режим статичной съемки в фиксированной точке над поверхностью предварительно созданного в защитном слое дефекта. По этой причине в данном разделе была использована данная методика измерения.

На рисунке 4.30 представлены фотографии области сканирования поверхности образцов с покрытиями ПЭО, КП-П, КП-НЦ01, ГП-НЦ01 (а1, б1, в1, г1) и соответствующие экспериментальные результаты, полученные методами SVET/SIET. Графики изменения локальных значений pH (а, б, в, г) и плотности тока (а2, б2, в2, г2) в течение 24 ч выдержки в среде МЕМ показывают повышенную локальную электрохимическую активность на начальном этапе (первые 14 ч) выдержки образцов в коррозионной среде, связанную с протеканием характерных для коррозии магния электрохимических реакций (3.1–3.5), сопровождающихся повышением pH среды и локальной плотности тока (рисунок 4.30 а, а1, а2).

После 14 ч выдержки наблюдается стабилизация значений pH и локальных значений плотности тока, обусловленная формированием оксидно-гидроксидной пленки (3.3) и кальций-фосфатных соединений, включающих карбонат-магнийзамещенный гидроксиапатит (3.5).

Несмотря на формирование слоя продуктов коррозии, локальные значения pH (9,0) и плотности тока ($500\text{--}800 \text{ мкА/см}^2$) остаются высокими, что свидетельствует о

протекании электрохимических процессов на поверхности образца в среде МЕМ и о недостаточном уровне коррозионной защиты материала.

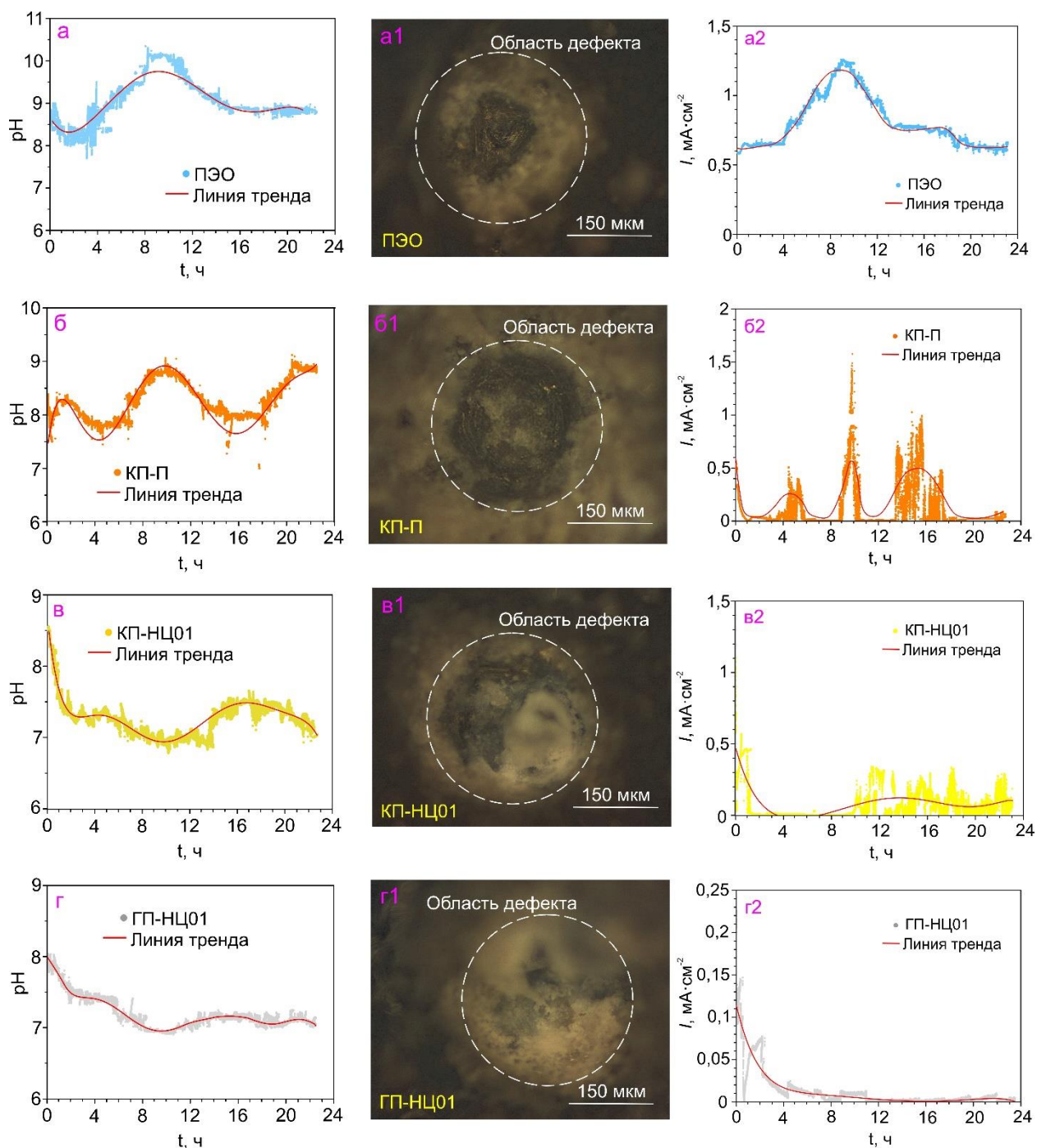


Рисунок 4.30 – Изменение локальных значений pH (а–г) и плотности тока (а2–г2) в течение локальных электрохимических испытаний, а также фотографии области сформированного дефекта после 24 ч выдержки в среде МЕМ (а1–г1).

Наблюдаемая динамика коррозионного процесса обусловлена также тем, что для образца с ПЭО-покрытием электрохимическое поведение фиксируется с учетом прилегающей к дефекту области, не изолированной пчелиным воском. Вероятное

проникновение электролита в поры ПЭО-покрытия (помимо сформированного дефекта) могло спровоцировать возникновение новых анодных и катодных участков, вносящих отрицательный вклад в фиксируемый уровень электрохимической активности образца.

Для образца КП-П динамика изменения локальных значений pH и плотности тока характеризуется их поочередным снижением и повышением, что свидетельствует о последовательном формировании (в соответствии с реакциями (3.4) и (3.5)) и деградации защитной поверхностной пленки. Несмотря на наличие полимерной компоненты, препятствующей разрушению гетерооксидной матрицы и проникновению коррозионной среды к подложке материала, в случае наличия дефекта в покрытии процесс коррозии будет протекать по сценарию разрушения базового ПЭО-слоя. Отсутствие активной защиты материала от коррозионного разрушения (отсутствие воздействия ингибитора коррозии) приводит к тому, что на ранних этапах при формировании дефекта на поверхности такого защитного слоя коррозионная картина характеризуется повышенным значением pH (7,5–9,0) и локальной плотности тока.

Импрегнирование ПЭО-слоя ингибитором коррозии существенно повышает коррозионную стойкость образцов. Для образца КП-НЦ01 при измерении электрохимических параметров в области дефекта было установлено, что в течение 24 ч выдержки величины плотности локального тока I и pH не превышают, соответственно, 500 мкА/см² и 7,5, что существенно меньше значений данных параметров для образца с ПЭО (1,2 мА/см² и 10,5) и КП-П (1 мА/см² и 9,5) (рисунок 4.30). Наименьшая электрохимическая активность среди исследуемых образцов образца с гибридным покрытием ГП-НЦ01 подтверждается наиболее стабильным поведением аппроксимирующих кривых, полученных для графиков изменения I и pH в течение всего времени сканирования, а также наименьшими значениями величины pH (7,0–7,3) и локальной плотности тока (20–120 мкА/см²). Высокие значения локального pH и плотности тока в начальный момент выдержки образца связаны с наибольшей активностью материала в первые минуты пребывания в коррозионной среде, когда формируются продукты (реакции 3.4, 3.5), повышающие коррозионную стабильность образца.

Следует подчеркнуть, что динамика изменения значений электрохимических параметров (I , pH) для образцов КП-НЦ01 и ГП-НЦ01 описывается волнообразной линией тренда, характеризующей стадии последовательного роста и снижения плотности локального тока и водородного показателя. Полученный результат является возможным следствием проявления ингибиторсодержащими слоями свойств самозалечивания.

Реализация эффекта самозалечивания была зафиксирована при анализе полученных изображений образцов после 24 ч выдержки в агрессивной среде (рисунок 4.30 а1, б1, в1, г1). У образцов с ингибиторсодержащими покрытиями на поверхности искусственно созданного дефекта формируется защитная пленка, связанная с действием ингибитора (рисунок 4.30 в1, г1). Для образцов же с покрытиями, не содержащими ингибитор (рисунок 4.30 а1, б1), формирование такой пленки не наблюдалось. Экспериментальные данные, полученные методами SVET/SIET на микроуровне, подтверждают результаты исследования образцов методом электрохимической импедансной спектроскопии в течение 24 ч выдержки в среде NaCl. Таким образом, эффективность гибридных антикоррозионных покрытий была доказана различными взаимодополняющими методами.

4.2.3 Скорость коррозионной деградации церийсодержащих гибридных покрытий на магниевом сплаве МА8

Согласно данным, полученным волюметрическим методом, образцы сплава магния с гибридными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя, проявляют наилучшую антикоррозионную устойчивость. Наибольшее количество объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца (V_{H_2}), было зафиксировано для сплава с базовым ПЭО-слоем ($0,93 \text{ мл/см}^2$). Импрегнирование ПЭО-покрытия ингибитором коррозии в $0,1 \text{ М}$ растворе нитрата церия положительно влияет на коррозионную стойкость исследуемых покрытий. Для данного типа образцов после 7 сут выдержки в $0,9\%$ растворе хлорида натрия было установлено снижение V_{H_2} в 3,1 раза ($0,30 \text{ мл/см}^2$) в сравнении с образцом с ПЭО-покрытием. На 6-е сутки выдержки образцов с композиционным и гибридным ингибиторсодержащими покрытиями в растворе хлорида натрия происходит стабилизация значений V_{H_2} (рисунок 4.31), что свидетельствует о проявлении эффекта самозалечивания. Наибольшую устойчивость к коррозии проявили образцы с гибридным покрытием ГП-НЦ01. Для них после 7 дней выдержки установлена наименьшая среди всех образцов величина $V_{H_2} - 0,23 \text{ мл/см}^2$, что в 4 раза ниже величины для ПЭО-покрытия ($0,93 \text{ мл/см}^2$).

В результате гравиметрических измерений была оценена скорость коррозии образцов (мм/год) путем пересчета потери массы на единицу площади ($\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$) (рисунок 4.32). По итогам сравнительного анализа данных можно заключить, что гибридные ингибиторсодержащие покрытия отличаются наилучшей устойчивостью к коррозионному разрушению среди всех исследуемых поверхностных слоев.

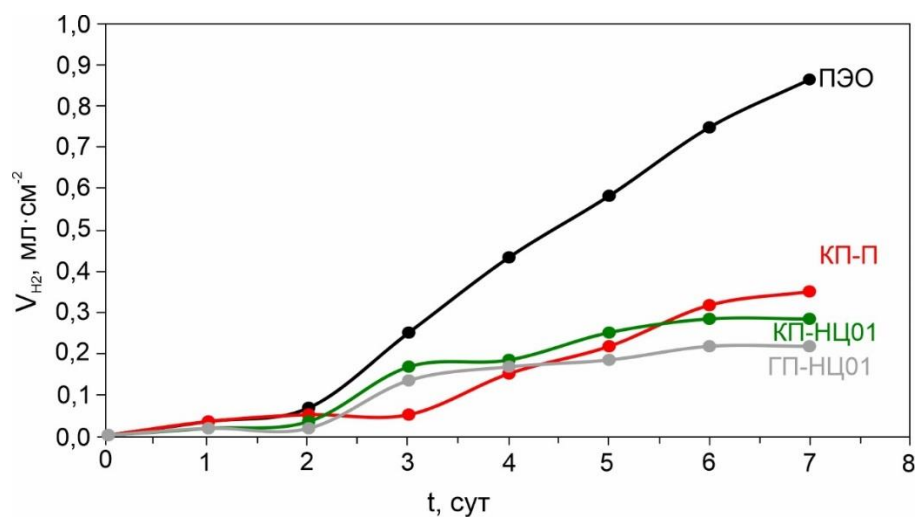


Рисунок 4.31 –Изменение объема выделившегося водорода во время выдержки образцов с покрытиями ПЭО, КП-П, КП-НЦ01 и ГП-НЦ01 в 0,9% растворе NaCl

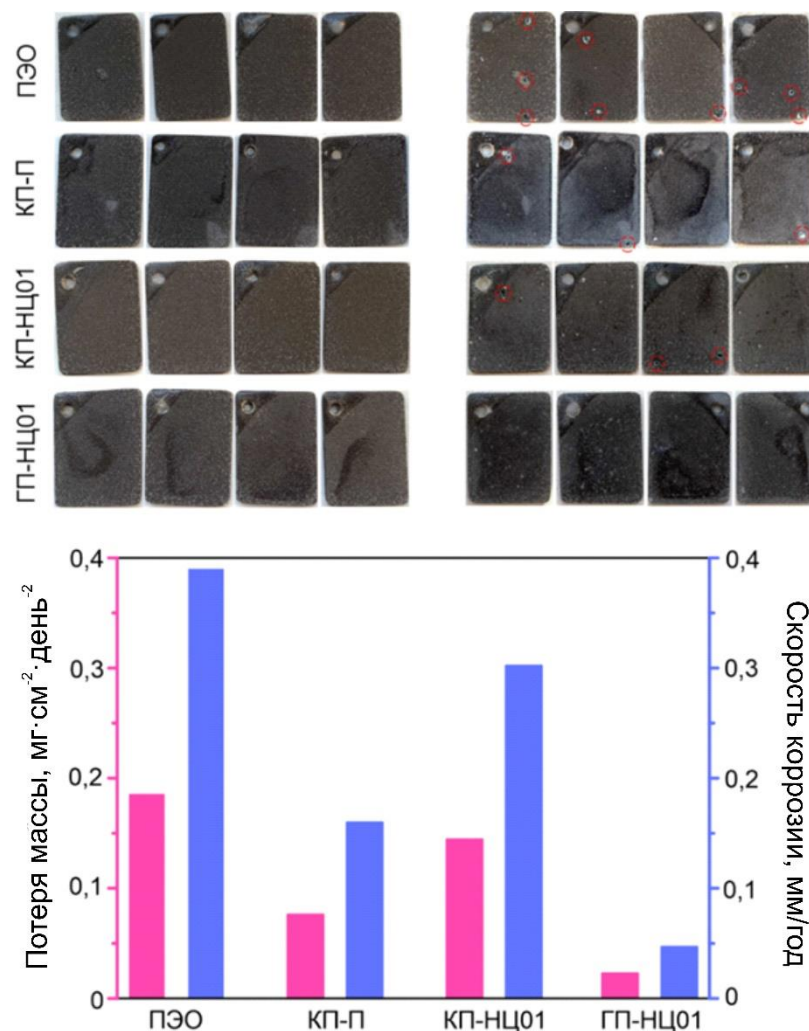


Рисунок 4.32 – Фотографии исследуемых образцов до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в 0,9% растворе хлорида натрия и диаграмма, отражающая скорость коррозии образцов. На фотографиях отмечены участки коррозионного разрушения

Скорость коррозионной деградации образцов с ГП-НЦ01 ($4,6 \cdot 10^{-2}$ мм/год) была в 8,5 раз меньше скорости коррозии образцов с ПЭО-покрытием ($3,9 \cdot 10^{-1}$ мм/год). На фотографиях образцов, полученных после их длительного выдержки в коррозионной среде (7 сут), для образца ГП-НЦ01 отмечается отсутствие видимых очагов коррозионного разрушения, в отличие от других образцов, для которых наблюдается протекание питтинговой коррозии. Представленные данные согласуются с результатами оценки коррозионной стойкости электрохимическими методами EIS и PDP.

4.3 Церийсодержащие smart-покрытия на поверхности сплава Mg–0,8Ca

Защитные свойства церийсодержащих покрытий на другом биосовместимом сплаве Mg–0,8Ca изучали с использованием традиционных электрохимических методов [188].

Анализ результатов расчетных параметров поляризационных кривых, полученных после 1 ч выдержки образцов сплава с различными покрытиями в растворе хлорида натрия (рисунок 4.33а, таблица 4.9) привел к заключению, что введение ингибитора коррозии в состав формируемых поверхностных слоев способствует существенному улучшению их коррозионной стойкости. Импрегнирование ПЭО-слоя ингибитором снижает величину плотности тока коррозии I_C в 4 раза ($2,5 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻²) в сравнении с величиной для ПЭО-слоя ($1,0 \cdot 10^{-5}$ А·см⁻²). Формирование же на базе ПЭО-покрытия гибридного ингибитор- и полимерсодержащего слоя способствует снижению I_C более чем в 6 раз ($1,5 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻²). Данные, полученные методом PDP после длительного (24 ч) выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl, свидетельствуют о том, что ингибиторсодержащие поверхностные слои обеспечивают высокую степень снижения электрохимической активности материала в течение всего периода пребывания в агрессивной среде. Для образца же с ПЭО-покрытием после длительных коррозионных испытаний зафиксировано образование питтинга (рисунок 4.33б), о чем говорит резкое увеличение плотности тока при достижении потенциала –1,4 В.

Испытания методом EIS проводились путем выдержки образцов в 0,9% NaCl в течение 24 ч. Результаты, полученные после 1 ч проведения испытаний, приведены на импедансных спектрах, представленных в виде диаграмм Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f) (рисунок 4.34).

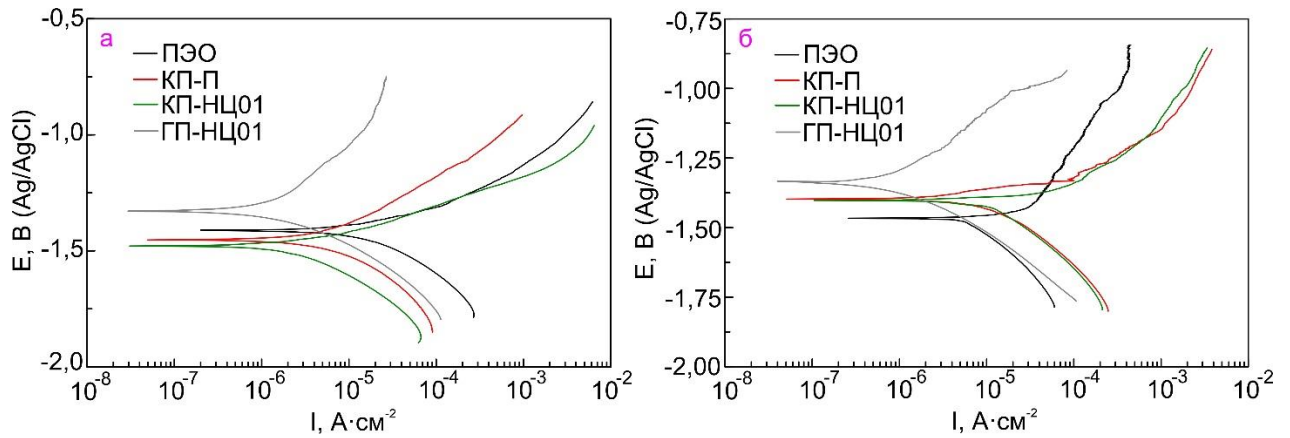


Рисунок 4.33 – Поляризационные кривые после 60 мин (а) и 24 ч (б) выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными типами покрытий в 0,9% NaCl

Зависимость фазового угла от частоты для всех исследуемых образцов характеризуется наличием двух временных констант. Это обуславливает моделирование импедансных спектров с использованием эквивалентной электрической схемы с двумя последовательно-параллельно соединенным $R-CPE$ -цепочками (рисунок 4.28г). Структурные элементы ЭЭС характеризуют параметры покрытий на сплаве Mg–0,8Ca, соответствующие поверхностным слоям, полученным на магниевом сплаве МА8. Наибольшую величину модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, имел образец ГП-НЦ01 ($11\,201 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), она более чем семикратно превысила значение данного параметра для образца с ПЭО-слоем ($1520 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) (таблица 4.9). В процессе 24-часовой выдержки образцов $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ снижается. Но образец ГП-НЦ01 по-прежнему имел наибольшее значение данного параметра ($3900 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

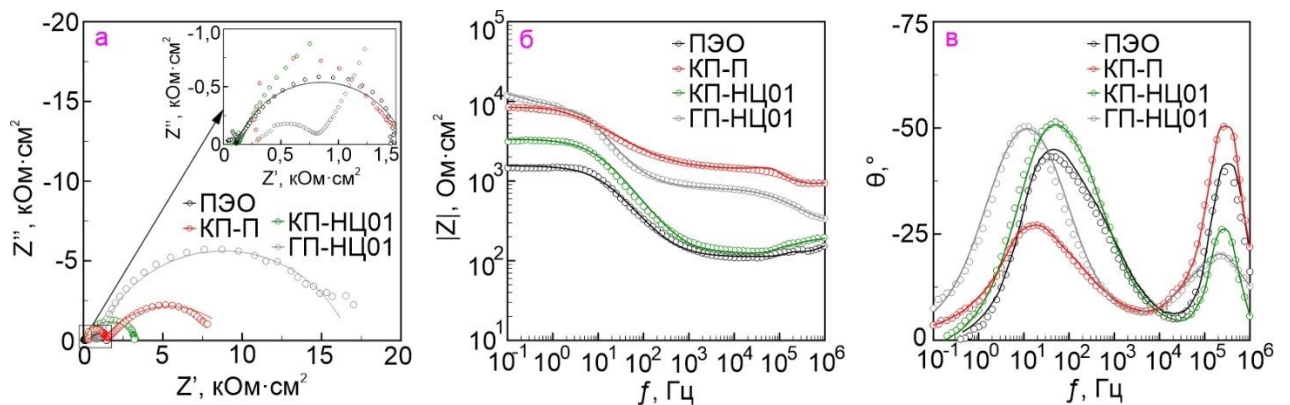


Рисунок 4.34 – Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б, в), после 1 ч выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными типами покрытий в 0,9% растворе NaCl

Таблица 4.9 – Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после 1 ч и 24 ч выдержки образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями в 0,9% растворе NaCl

Образец с покрытием	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А·см ⁻²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
ПЭО	101,2 —	163,8 —	$1,0 \cdot 10^{-5}$ —	–1,4 —	$2,6 \cdot 10^3$ —	1520 828
КП–П	229,1 —	232,6 —	$6,6 \cdot 10^{-6}$ —	–1,5 —	$7,6 \cdot 10^3$ —	8639 2082
КП–НЦ01	100,6 109,2	210,7 325,5	$2,5 \cdot 10^{-6}$ $1,7 \cdot 10^{-5}$	–1,5 –1,4	$1,2 \cdot 10^4$ $2,3 \cdot 10^3$	3275 943
ГП–НЦ01	253,8 118,6	192,5 85,6	$1,5 \cdot 10^{-6}$ $6,7 \cdot 10^{-7}$	–1,3 –1,3	$3,2 \cdot 10^4$ $3,3 \cdot 10^4$	11201 3900

Примечания. Верхняя строка – 1 ч выдержки, нижняя – 24 ч. Отсутствие некоторых данных (прочерк) обусловлено деградацией защитного слоя в течение 24 ч, которая не позволила точно рассчитать параметры

Таблица 4.10 – Расчетные параметры элементов ЭЭС, полученные при моделировании импедансных спектров образцов сплава Mg–0,8Ca с различными покрытиями при выдержке в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
ПЭО						
1	$1,36 \cdot 10^{-8}$	0,97	89	$2,68 \cdot 10^{-5}$	0,76	1520
13	$8,43 \cdot 10^{-9}$	0,98	106	$5,39 \cdot 10^{-5}$	0,73	828
23	$8,11 \cdot 10^{-9}$	0,99	106	$4,78 \cdot 10^{-5}$	0,75	828
КП-П						
1	$3,03 \cdot 10^{-9}$	0,95	682	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,76	8639
13	$1,40 \cdot 10^{-9}$	0,99	541	$3,60 \cdot 10^{-5}$	0,66	2234
23	$1,59 \cdot 10^{-9}$	0,99	429	$3,25 \cdot 10^{-5}$	0,70	2082
КП-НЦ01						
1	$2,21 \cdot 10^{-8}$	0,96	71	$1,36 \cdot 10^{-5}$	0,80	3275
13	$3,48 \cdot 10^{-6}$	0,57	58	$3,77 \cdot 10^{-5}$	0,78	865
23	$2,67 \cdot 10^{-6}$	0,58	59	$3,63 \cdot 10^{-5}$	0,79	943
ГП-НЦ01						
1	$1,67 \cdot 10^{-9}$	0,99	1279	$1,55 \cdot 10^{-5}$	0,65	10305
13	$1,81 \cdot 10^{-9}$	0,99	1047	$2,37 \cdot 10^{-5}$	0,67	4219
23	$2,44 \cdot 10^{-9}$	0,99	680	$2,71 \cdot 10^{-5}$	0,67	3814

Основываясь на совокупности приведенных данных о коррозионной стойкости образцов с различными типами поверхностной обработки магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca, можно сделать вывод, что формирование гибридных ингибиторсодержащих

покрытий обеспечивает повышенный уровень эффективной антикоррозионной защиты и продолжительную устойчивость биорезорбируемых сплавов магния к воздействию агрессивной хлоридсодержащей среды.

Проведенные исследования направлены на разработку способа модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов системы Mg–Mn–Ce (MA8) и Mg–Ca (Mg–0,8Ca) для снижения интенсивности и повышения равномерности их коррозионной деградации с целью обеспечения возможности последующего практического использования в сфере имплантационной хирургии.

4.4 Сравнительный анализ антикоррозионных свойств гибридных покрытий

Выше был исследован уровень защитных свойств гибридных покрытий, импрегнированных стеариновой кислотой и нитратом церия. По итогам разработки оптимальных способов обработки покрытия полимером и ингибитором коррозии были сформированы различные типы покрытий. Основные из них следующие.

<i>Покрывтие</i>	<i>Способ формирования покрытия</i>
ПЭО	Базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования
КП-П	Двукратная обработка в растворе поликапролактона с концентрацией 60 г/л в дихлорметане
<i>Стеариновая кислота</i>	
КП-СВЭ	Обработка в 0,1 М растворе стеариновой кислоты на основе деионизированной воды и этанола в соотношении 1 : 1
ГП-2СП	Последовательная обработка в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты, а затем – двукратно в растворе поликапролактона
ГП-1СП	Одностадийная двукратная обработка в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона
<i>Нитрат церия</i>	
КП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или 0,1 М растворе нитрата церия
ГП-НЦ005/01	Обработка ПЭО-образца в 0,05 М или в 0,1 М растворе нитрата церия с последующей обработкой поликапролактоном в дихлорметане (60 г/л)

Резюмируем полученные результаты путем сравнения наиболее эффективных композиционных и гибридных покрытий. Результаты проведенных экспериментов показали, что импрегнирование пор базового ПЭО-слоя нетоксичными ингибиторами

коррозии способствует существенному улучшению коррозионной стойкости всех исследуемых поверхностных слоев (рисунок 4.35а; таблица 4.11). Об этом, в частности, свидетельствует эволюция модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$, в течение 24 ч выдержки образцов в хлоридсодержащей среде.

Для композиционных покрытий (содержащих только ингибитор коррозии и не содержащих полимер) наибольшее значение $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ на начальном этапе выдержки образцов (1 ч) зафиксировано для образца с ПЭО-слоем, обработанного стеариновой кислотой (КП-СВЭ) – 34 747 Ом·см², что в 11 раз выше значения данного параметра для образца с ПЭО-покрытием без ингибитора (3135 Ом·см²). Однако при дальнейшей выдержке образца КП-СВЭ в коррозионной среде уровень защитных свойств снижается. Для образца с нитратом церия в качестве ингибитора (КП-НЦ01) величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (19 812 Ом·см²), ниже, чем для КП-СВЭ, но в 6,8 раза выше значения $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ для ПЭО-покрытия. Образцы КП-НЦ01 демонстрируют также стабильность поведения и, следовательно, обеспечение высокого уровня коррозионной защиты в течение всего периода выдержки в растворе хлорида натрия.

Создание гибридных покрытий путем введения в состав полимерсодержащих слоев ингибиторов коррозии усиливает устойчивость образцов к воздействию агрессивной среды (рисунок 4.35б). Из образцов с гибридными покрытиями наибольшее значение $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ после 1 ч выдержки в хлоридсодержащей среде отмечается для защитного слоя, полученного двухэтапной последовательной обработкой ПЭО-покрытия стеариновой кислотой и поликапролактоном (ГП-2СП) (104 620 Ом·см²). Это значение более чем в 9 раз превышает значение $|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$ для КП-П, полимерсодержащего образца без ингибитора (10 578 Ом·см²). Однако ГП-2СП также проявляет нестабильность поведения в первые 9 ч выдержки в хлоридсодержащей среде.

Наибольшую устойчивость к коррозионному разрушению (стабильное значение модуля импеданса во времени) среди церийсодержащих гибридных покрытий проявил образец ГП-НЦ01. После 7 ч выдержки в растворе хлорида натрия образец ГП-НЦ01 обеспечивает высокий уровень коррозионной защиты (аналогичный представленному для ГП-2СП).

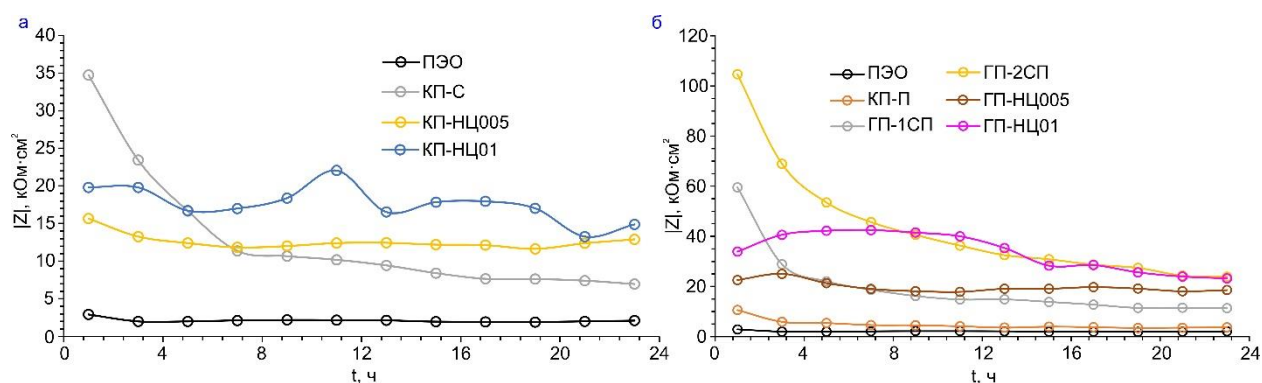


Рисунок 4.35 – Зависимость модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, от времени выдержки образцов с различными типами покрытий в 0,9% растворе NaCl.

(а) Композиционные ингибиторсодержащие покрытия, не содержащие полимер.

(б) Гибридные ингибиторсодержащие и композиционные покрытия, содержащие полимер. ПЗО-покрытие представлено для сравнения

Таблица 4.11 – Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров в процессе выдержки образцов с различными покрытиями в хлориде натрия, и эффективность исследуемых ингибиторов

Образец	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$ Z _{f=0,1\Gamma_{\text{ц}}}$, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	ЭИ, %, после 24 ч выдер жки
ПЗО	72,0	170,3	$2,4 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$3,0 \cdot 10^3$	3 135	–
	326,4	175,9	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$4,2 \cdot 10^4$	2 319	
КП-П	118,8	188,1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$2,1 \cdot 10^4$	10 578	–
	162,7	207,8	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-1,3	$3,9 \cdot 10^4$	3 566	
КП-СВЭ	64,1	236,2	$1,3 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,69 \cdot 10^5$	34 747	61,6
	203,5	149,8	$4,6 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$8,16 \cdot 10^4$	6 964	
КП- НЦ005	96,4	155,0	$7,2 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$3,6 \cdot 10^4$	15 657	35,8
	177,0	144,5	$7,7 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$4,9 \cdot 10^4$	12 904	
КП- НЦ01	167,9	177,8	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$2,6 \cdot 10^4$	19 812	75,8
	245,4	136,3	$2,9 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,3 \cdot 10^5$	14 889	
ГП-1СП	127,45	93,98	$1,56 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$1,49 \cdot 10^5$	59 520	85,9
	195,48	151,62	$2,7 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,13 \cdot 10^5$	11 347	
ГП-2СП	197,03	210,46	$1,70 \cdot 10^{-8}$	-1,5	$2,60 \cdot 10^6$	104 620	93,4
	101,91	83,82	$1,25 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,59 \cdot 10^5$	23 860	
ГП- НЦ005	96,0	112,1	$5,5 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$4,1 \cdot 10^4$	22 539	55,0
	107,2	95,6	$4,5 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,3 \cdot 10^4$	18 566	
ГП- НЦ01	134,1	126,6	$4,1 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,8 \cdot 10^4$	33 898	83,0
	298,5	133,2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-1,3	$2,3 \cdot 10^5$	23 228	

Примечание. Верхняя строка – после 1 ч, нижняя – после 24 ч выдержки образцов в растворе NaCl.

Приведенные экспериментальные данные доказывают эффективность введения в состав композиционных полимерсодержащих слоев биосовместимых ингибиторов коррозии. При этом гибридные покрытия обеспечивают существенно большую устойчивость к процессу коррозии и более продолжительное действие активной антикоррозионной защиты. Это происходит за счет запечатывания ингибиторсодержащих микроконтейнеров биорезобрируемым полимером – поликапролактоном. Наличие полимерного слоя препятствует преждевременному самопроизвольному высвобождению ингибитора из пор ПЭО-слоя, продлевая эффект самозалечивания. Все исследуемые биосовместимые ингибиторы коррозии (стеариновая кислота, нитрат церия) способствуют существенному повышению защитных свойства образцов из магниевых сплавов (МА8, Mg–0,8Ca).

4.5 Механизм антикоррозионной защиты гибридных покрытий

По итогам проведения исследований был предложен механизм коррозионной защиты различных гибридных покрытий (рисунок 4.36).

В момент частичного разрушения покрытия, когда электролит достигает материала подложки, деградация магниевых сплавов описывается анодной реакцией высвобождения катионов магния (Mg^{2+}) и катодной реакцией выделения водорода (H_2) из воды с образованием гидроксид-анионов (OH^-), что определяет повышение pH среды (стадия 1).

Для образцов с нитратом церия процесс самозалечивания, предположительно, может быть представлен в виде реакций, приведенных на рисунке 4.36а (стадия 2). В процессе деградации покрытия происходит частичное осаждение гидроксида церия $Ce(OH)_3$ в порах и дефектах покрытия, а также переход соединений церия Ce^{3+} в окисленную форму Ce^{4+} с образованием CeO_2 . Следует отметить, что образование оксида церия(IV) было зафиксировано сразу после импрегнации покрытия раствором нитрата церия. Эта окисленная форма содержит, согласно данным РФЭС, РФА, рамановской спектроскопии и литературным данным, кислородные вакансии, заряд которых компенсируется образованием Ce^{3+} . Оксид церия, в свою очередь, снижает скорость окисления магния. При формировании дефекта в покрытии Ce^{3+} будет переходить в оксид четырехвалентного церия с образованием защитного слоя, препятствующего дальнейшей интенсификации процесса коррозии.

Для образцов со стеариновой кислотой повышение защитных свойств основано на реализации сорбционного механизма. При импрегнации покрытия происходит адсорбция ингибитора коррозии в порах и на поверхности защитного слоя. После возникновения дефекта ингибитор диффундирует в область поврежденного участка поверхности, где происходит высвобождение ионов магния. В результате взаимодействия катионов Mg^{2+} с молекулами стеариновой кислоты образуется малорастворимый в воде стеарат магния (реакция на рисунке 4.36б) на поверхности дефектной зоны, блокируя дальнейшее коррозионное разрушение подложки.

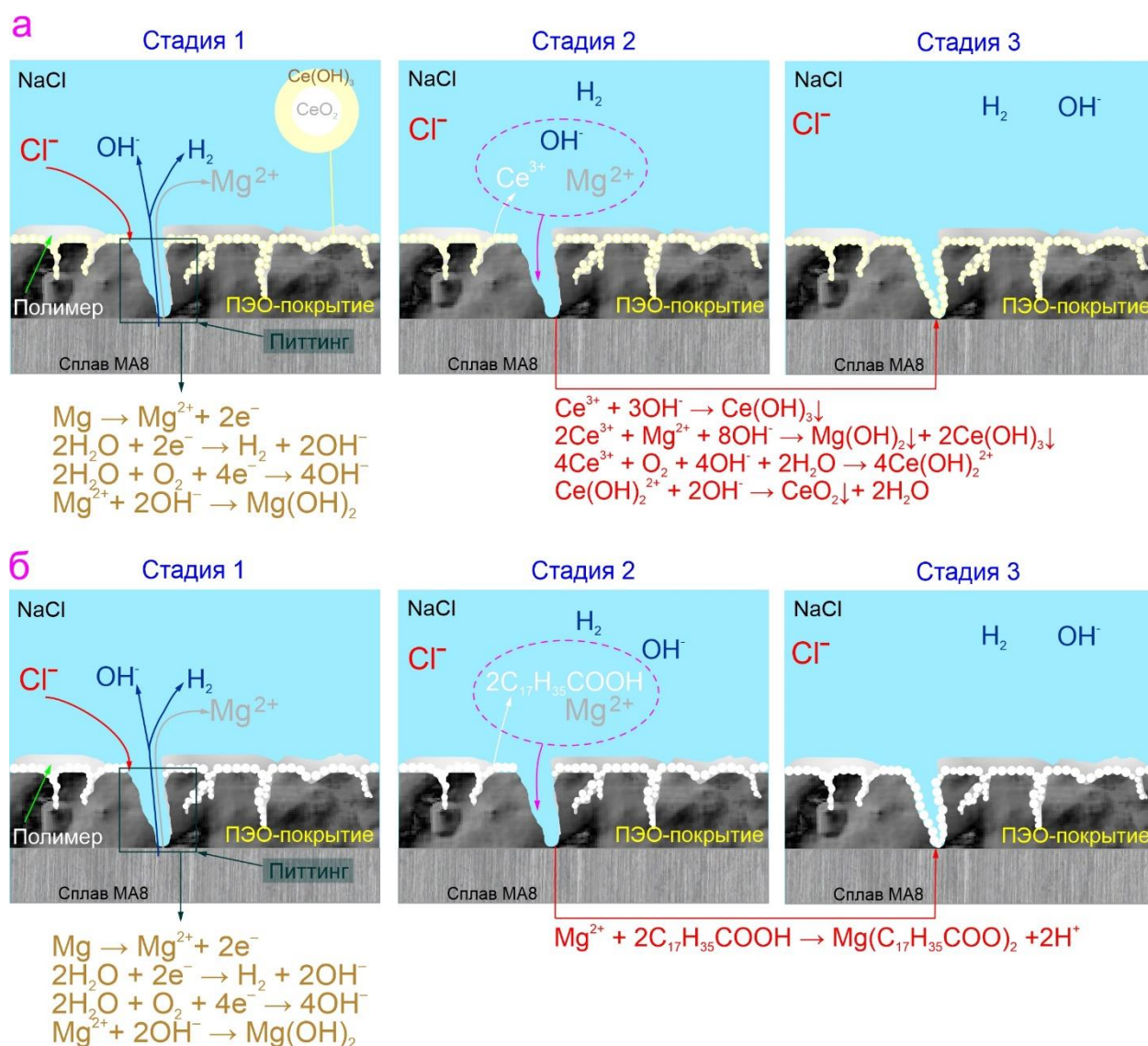


Рисунок 4.36 – Механизмы коррозионной деградации образцов с покрытиями, содержащими, нитрат церия (б) и стеариновую кислоту (в)

В данной главе описаны исследования, направленные на разработку способов модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg–Mn–Ce,

Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа с целью снижения интенсивности, повышения равномерности коррозионной деградации материала. Эти свойства определяют возможность пролонгированного практического использования его в сфере имплантационной хирургии. В процессе этих исследований были получены следующие результаты.

Установлена взаимосвязь состава, структуры и свойств покрытий на магниевых сплавах с составом электролита и режимом плазменного электролитического оксидирования.

Разработан новый способ создания активной коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающей материал от разрушения, в том числе в случае механического повреждения или деградации композиционного слоя в агрессивной среде. Дополнительная обработка покрытия полимером не только не снижает активность ингибиторов, но и приводит к образованию надежного барьера, предотвращающего быстрый самопроизвольный выход ингибитора, не связанный с коррозионным процессом.

Электрохимические испытания в условиях *in vitro* в МЕМ показали наилучшие защитные свойства гибридных покрытий, полученных двухступенчатым нанесением ингибитора и полимера (ГП-2СП и ГП-НЦ01).

Описан на микроуровне механизм локального коррозионного поведения образцов с различными типами покрытий. Методами SVET и SIET определена интенсивность электрохимических процессов, протекающих на поверхности образцов в среде МЕМ на микроуровне в условиях *in vitro*. Разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH для точного и детального установления влияния ингибитора на процесс подавления коррозии – в области искусственно созданного дефекта, в точке непосредственно над поверхностью образца без покрытия.

Установлено влияние типа защитного покрытия и продуктов коррозии, образующихся на поверхности биodeградируемого магниевого сплава, на скорость биорезорбции имплантационного материала. Скорость коррозионной деградации, оцененная методами гравиметрии и волюмометрии, для гибридных покрытий была в несколько раз ниже, чем для образца с базовым ПЭО-слоем на поверхности. Показана более высокая продолжительность эффекта самозалечивания для образца с двухслойным гибридным покрытием с последовательным нанесением слоев (ГП-2СП) по сравнению с

образцом, обработанным ингибитором и полимером в одну стадию (ГП-1СП). Эффективность действия ингибитора в составе такого покрытия составила 98,9–93,4 %.

Установлено, что покрытия, сформированные методом ПЭО на поверхности сплавов, принадлежащих к двум различным системам (Mg–Mn–Ce и Mg–Ca), создают равный уровень антикоррозионной защиты.

Установлен механизм коррозионной деградации и самозалечивания образцов из магниевых сплавов с покрытиями, импрегнированными исследуемыми ингибиторами коррозии.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения гибридных самозалечивающихся покрытий, содержащих биodeградируемый полимерный материал и безвредный для человека ингибитор коррозии, для контролируемой биорезорбции и повышения биоактивности имплантационного материала на основе магния. Путем направленной модификации защитного ПЭО-слоя можно получить имплантационный материал, характеризуемый не только скоростью деградации, сопоставимой со скоростью восстановления кости, но и свойствами, способствующими ускорению остеогенеза.

ВЫВОДЫ

1. С использованием локальных сканирующих методов исследования (SVET, SIET) установлен определяющий вклад в биодеградацию магниевых сплавов гетерогенной коррозии, обусловленной наличием вторичных фаз и зон неоднородности микроструктуры материала. Получены новые фундаментальные представления о механизме протекания локальных электрохимических процессов на микро- и мезоуровне. Совокупностью взаимодополняющих методов исследования установлены и доказаны механизмы физико-химических процессов, определяющих электрохимическую активность магниевых сплавов (МА8, Mg–0,8Ca) в агрессивных средах. Установлено влияние состава подложки и защитного покрытия на кинетику и особенности коррозионных процессов в биологически активных средах.

2. В результате детального анализа электрохимического поведения сплава Mg–0,8Ca в физиологических средах (MEM, растворы NaCl) установлены закономерности влияния состава, микроструктуры и неоднородности материала на его коррозионные характеристики. С помощью комплексного использования локальных и традиционных электрохимических методов, анализа состава поверхности и АСМ сканирующим зондом Кельвина доказано анодное поведение фазы Mg_2Ca , ускоряющее растворение сплава. Оптимизированы параметры применения SVET/SIET методов для исследования поверхности биодеградируемых материалов в условиях *in vitro*.

3. Установлено влияние продуктов коррозии на скорость резорбции магний-кальциевого сплава. При выдержке образца в MEM происходит рост замедляющих деградацию сплава оксидно-гидроксидной пленки и слоя магний-карбонатзамещенного гидроксиапатита, обусловленного синергетическим взаимодействием ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, CO_3^{2-}/HCO_3^- . Скорость коррозии сплава в MEM ($1,44 \pm 0,15$ мм/год) оказалась в два раза ниже, чем в растворе NaCl ($2,83 \pm 0,49$ мм/год). Установлен механизм резорбции материала в условиях *in vitro*, а также предложена модель, объясняющая различия деградации сплава Mg–0,8Ca в среде MEM и растворе NaCl. Определен характер изменений основных электрохимических параметров поверхностной пленки на различных стадиях процесса: увеличение поляризационного сопротивления в 9,7 раз (с $9,01 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ до $87,8 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$) в первые 30 ч вследствие роста пленки и последующее снижение до $69,6 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ вследствие ее частичной деградации.

4. Разработан способ формирования биоактивного антикоррозионного покрытия на сплаве Mg–0,8Ca методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Исследование уровня защитных свойств покрытия в среде MEM показало трехкратное снижение плотности тока коррозии (до $2,8 \cdot 10^{-6}$ А/см²) и увеличение модуля импеданса на низкой частоте (до $1,7 \cdot 10^4$ Ом·см²) по сравнению с материалом без покрытия ($9,5 \cdot 10^{-6}$ А/см² и $8,1 \cdot 10^3$ Ом·см² соответственно). Моделирование электрохимических импедансных спектров посредством эквивалентных электрических схем позволило установить эволюцию морфологии и кинетику деградации ПЭО-покрытия *in vitro*.

5. Определен механизм резорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель деградации сплава Mg–0,8Ca с гидроксиапатитсодержащим ПЭО-покрытием в среде MEM. Установлено образование в порах и на поверхности ПЭО-покрытия защитного слоя гидроксиапатитсодержащих продуктов в результате ионного синергетического взаимодействия между магнием-кальциевой подложкой сплава, ПЭО-покрытием и компонентами среды MEM.

6. Впервые разработаны способы модификации поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg–Mn–Ce, Mg–Ca посредством формирования ингибитор- и полимерсодержащих покрытий нового типа: импрегнированием базового ПЭО-слоя стеариновой кислотой, нитратом церия и последующей обработкой поликапролактоном. Для систем ингибиторсодержащих покрытий установлена волнообразная тенденция изменения локальной плотности тока и pH, характеризующая процесс самозалечивания. Эффективность действия ингибитора в составе таких покрытий достигала 98,9%. Определен механизм процесса самозалечивания сформированных гибридных покрытий. Установлена перспективность применения гибридных стеарат- и церийсодержащих покрытий, для контролируемой биорезорбции и повышения биоактивности имплантационного материала на основе магния с целью его последующего применения в медицинской практике.

7. Разработана новая методика съемки локальных значений плотности тока и pH в области искусственно созданного дефекта методами SVET/SIET. Минимизация расстояния между центром активной зоны и сканирующими электродами позволяет зафиксировать проявление полученными покрытиями свойств самозалечивания, а также определить вклад ингибитора в реализацию эффекта активной антикоррозионной защиты. При инициации коррозионного разрушения активировалось действие ингибиторов коррозии,

находящихся в порах гетерооксидных покрытий, с дальнейшим формированием малорастворимых соединений с магнием в местах образования дефектов. Проведена сравнительная оценка эффективности действия исследуемых ингибиторов и установлена их совместимость с материалами подложки (МА8, Mg–0,8Ca) и матрицей ПЭО-покрытия. Оптимизированы способы формирования самозалечивающихся ингибитор- и полимерсодержащих защитных покрытий на базе ПЭО-слоев.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращение или условное обозначение	Значение
8HQ	8-оксихинолин
Ca-P-покрытие	кальций-фосфатное покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования
EIS	electrochemical impedance spectroscopy, электрохимическая импедансная спектроскопия
HA	гидроксиапатит
MEM	minimum essential medium, раствор незаменимых аминокислот
OCP	open circuit potential, потенциал разомкнутой цепи
PDP	potentiodynamic polarization, потенциодинамическая поляризация
SBF	simulated body fluid, насыщенный раствор неорганических солей, близкий по составу к плазме крови человека
SIET	scanning ion-selective electrode technique, метод сканирующего ионоселективного электрода
SKPFM	scanning Kelvin probe force microscopy, атомно-силовая микроскопия зондом Кельвина
SVET	scanning vibrating electrode technique, метод сканирующего вибрирующего зонда
KP	конфокальная рамановская микроспектроскопия
НЦ	нитрат церия
ПКЛ	поликапролактон
ПЭО	плазменное электролитическое оксидирование
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СК	стеариновая кислота
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ЭДС	энергодисперсионная спектроскопия
ЭИ	эффективность ингибитора

Обозначения сформированных покрытий	
ПЭО-покрытие	покрытие, полученное методом плазменного электролитического оксидирования, являющееся базовым для всех остальных видов покрытий
КП	композиционные покрытия, содержащие ингибитор или полимер, сформированные на образцах с базовым ПЭО-слоем
КП-П	композиционное покрытие, полученное обработкой 6 масс.% раствором поликапролактона в дихлорметане
КП-СВЭ	композиционное покрытие, полученное обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в смеси воды и этанола в соотношении 1:1
КП-СЭ	композиционное покрытие, полученное обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в этаноле
КП-СД	композиционное покрытие, полученное обработкой в 0,1 М растворе стеариновой кислоты в дихлорметане
ГП-1СП	гибридное покрытие, сформированное в одну стадию посредством комбинирования методов КП-СД и КП-П, т.е. двукратной обработкой в растворе на основе дихлорметана, содержащем 0,1 М стеариновой кислоты и 60 г/л поликапролактона
ГП-2СП	гибридное покрытие, сформированное в 2 стадии путем комбинирования режимов КП-СВЭ и КП-П с последовательным нанесением защитных слоев: сначала обработка в водно-этанольном растворе стеариновой кислоты для заполнения образовавшихся пор ингибитором коррозии, а затем – в растворе ПКЛ с целью запечатывания полученных микроконтейнеров с ингибитором
КП-НЦ005	композиционное покрытие, полученное обработкой образца с ПЭО-покрытием в 0,05 М водном растворе нитрата церия
КП-НЦ01	композиционное покрытие, полученное обработкой образца с ПЭО-покрытием в 0,1 М водном растворе нитрата церия
ГП-НЦ005	гибридное покрытие, сформированное в 0,05 М растворе нитрата церия с последующей обработкой поликапролактоном, растворенным в дихлорметане
ГП-НЦ01	гибридное покрытие, сформированное в 0,1 М растворе нитрата церия с последующей обработкой поликапролактоном, растворенным в дихлорметане

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Witte F., Eliezer A. Biodegradable metals // Degradation of implant materials / ed. by N. Eliaz. New York: Springer New York, 2012. P. 93–109.
2. Eliaz N. Corrosion of metallic biomaterials: A review // Materials (Basel). 2019. Vol. 12, Iss. 3. Art. No. 407.
3. Wang N., Yang S., Shi H., Song Y., Sun H., Wang Q., Tan L., Guo S. Magnesium alloys for orthopedic applications: A review on the mechanisms driving bone healing // Journal of Magnesium and Alloys. 2022. Vol. 10, Iss. 12. P. 3327–3353. DOI: 10.1016/j.jma.2022.11.014.
4. Liu C., Ren Z., Xu Y., Pang S., Zhao X., Zhao Y. Biodegradable magnesium alloys developed as bone repair materials: A review // Scanning. 2018. Vol. 2018. Art. ID 9216314. DOI: 10.1155/2018/9216314.
5. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koç M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // Journal of Magnesium and Alloys. 2018. Vol. 6, Iss. 1. P. 23–43.
6. Zeng R.C., Qi W.C., Cui H.Z., Zhang F., Li S.Q., Han E.H. In vitro corrosion of As-extruded Mg-Ca alloys – the influence of Ca concentration // Corrosion Science. 2015. Vol. 96. P. 23–31.
7. Zhang R.F., Zhang S.F., Yang N., Yao L.J., He F.X., Zhou Y.P., Xu X., Chang L., Bai S.J. Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2012. Vol. 539. P. 249–255.
8. Rad H.R.B., Idris M.H., Kadir M.R.A., Farahany S. Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca implant alloys // Materials & Design. 2012. Vol. 33. P. 88–97.
9. Harandi S.E., Mirshahi M., Koleini S., Idris M.H., Jafari H., Kadir M.R.A. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy // Materials Research. 2013. Vol. 16, Iss. 1. P. 11–18.
10. Radha R., Sreekanth D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – A review // Journal of Magnesium and Alloys. 2017. Vol. 5, Iss. 3. P. 286–312.
11. Liu W., Dan X., Lu W.W., Zhao X., Ruan C., Wang T., Cui X., Zhai X., Ma Y., Wang D., Liu Y., Zheng Y. Spatial distribution of biomaterial microenvironment pH and its modulatory effect on osteoclasts at the early stage of bone defect regeneration // ACS Applied Materials & Interfaces. 2019. Vol. 11, No. 10. P. 9557–9572.

12. Yuan F.-L., Xu M.-H., Li X., Xinlong H., Fang W., Dong J. The roles of acidosis in osteoclast biology // *Frontiers in Physiology*. 2016. Vol. 7. Art. 222.
13. Гнеденков А.С., Синябрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Особенности коррозии биорезорбируемых магниевых сплавов: in vitro исследования, формирование защитных покрытий // *Гены и клетки*. 2022. Т. 17, № 3. С. 55.
14. Von Der Höh N., Bormann D., Lucas A., Denkena B., Hackenbroich C., Meyer-Lindenberg A. Influence of different surface machining treatments of magnesium-based resorbable implants on the degradation behavior in rabbits // *Advanced Engineering Materials*. 2009. Vol. 11, Iss. 5. P. B100–B108.
15. Li Z., Gu X., Lou S., Zheng Y. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29, Iss. 10. P. 1329–1344.
16. Feser K., Kietzmann M., Bäumer W., Krause C., Bach F.W. Effects of degradable Mg-Ca alloys on dendritic cell function // *Journal of Biomaterials Applications*. 2011. Vol. 25, Iss. 7. P. 685–697.
17. Chen H., Yuan B., Zhao R., Yang X., Xiao Z., Aurora A., Iulia B.A., Zhu X., Iulian A.V., Zhang X. Evaluation on the corrosion resistance, antibacterial property and osteogenic activity of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn-Ag alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9, Iss. 6. P. 2224–2238.
18. Mohamed A., El-Aziz A.M., Breitingner H.G. Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8Ca alloy for orthopedic implant applications // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2019. Vol. 7, Iss. 2. P. 249–257.
19. Walker J., Shadanbaz S., Kirkland N.T., Stace E., Woodfield T., Staiger, M.P., Dias G. J. Magnesium Alloys: Predicting in Vivo Corrosion with in Vitro Immersion Testing // *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*. 2012. Vol. 100, Iss. 4. P. 1134–1141.
20. Coelho P.G., Jimbo R. Osseointegration of metallic devices: Current trends based on implant hardware design // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2014. Vol. 561. P. 99–108.
21. Chen X.B., Kirkland N.T., Krebs H., Thiriat M.A., Virtanen S., Nisbet D., Birbilis N. In vitro corrosion survey of Mg-XCa and Mg-3Zn-YCa alloys with and without calcium phosphate conversion coatings // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2012. Vol. 47, Iss. 5. P. 375–380.
22. Wan Y., Xiong G., Luo H., He F., Huang Y., Zhou X. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy // *Materials & Design*. 2008. Vol. 29, Iss. 10. P. 2034–2037.

23. Blajan A.I., Miculescu F., Ciuca I., Cotrut C., Semenescu A., Antoniac I. Effect of calcium content on the microstructure and degradation of Mg-Ca binary alloys potentially used as orthopedic biomaterials // *Key Engineering Materials*. 2014. Vol. 614. P. 147–152.
24. Krause A., Von Der Höh N., Bormann D., Krause C., Bach F.W., Windhagen H., Meyer-Lindenberg A. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae // *Journal of Materials Science*. 2010. Vol. 45, Iss. 3. P. 624–632.
25. Atrens A., Shi Z., Mehreen S.U., Johnston S., Song G.L., Chen X., Pan F. Review of Mg alloy corrosion rates // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8, Iss. 4. P. 989–998.
26. Erdmann N., Angrisani N., Reifenrath J., Lucas A., Thorey F., Bormann D., Meyer-Lindenberg A. Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0.8 alloy SCREWS: A comparative in vivo study in rabbits // *Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7, Iss. 3. P. 1421–1428.
27. Thomann M., Krause C., Bormann D., Von Der Höh N., Windhagen H., Meyer-Lindenberg A. Comparison of the resorbable magnesium alloys LAE442 und MgCa0.8 concerning their mechanical properties, their progress of degradation and the bone-implant-contact after 12 months implantation duration in a rabbit model // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2009. Vol. 40, Iss. 1-2. P. 66–71.
28. Deng M., Wang L., Höche D., Lamaka S.V., Wang C., Snihirova D., Jin Y., Zhang Y., Zheludkevich M.L. Approaching "stainless magnesium" by Ca micro-alloying // *Materials Horizons*. 2021. Vol. 8, Iss. 2. P. 589–596.
29. Liu Y., Liu X., Zhang Z., Farrell N., Chen D., Zheng Y. Comparative, real-time in situ monitoring of galvanic corrosion in Mg-Mg₂Ca and Mg-MgZn₂ couples in Hank's solution // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 158. Art. 108085.
30. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, Iss. 7. P. 2442–2455.
31. Zeng R., Dietzel W., Witte F., Hort N., Blawert C. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials // *Advanced Engineering Materials*. 2008. Vol. 10, Iss. 8. P. B3–B14.
32. Catauro M., Papale F., Sapio L., Naviglio S. Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 64. P. 362–369.
33. Rahman M., Li Y., Wen C. Realization and characterization of double-layer Ca-P coating on WE43 Mg alloy for biomedical applications // *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 398. Art. 126091.
34. Cui L.-Y., Cheng S.-C., Liang L.-X., Zhang J.-C., Li S.-Q., Wang Z.-L., Zeng R.-C. In vitro corrosion resistance of layer-by-layer assembled polyacrylic acid multilayers induced Ca-P coating on magnesium alloy AZ31 // *Bioactive Materials*. 2020. Vol. 5, Iss. 1. P. 153–163.

35. Abdelkebir K., Morin-Grognet S., Gaudière F., Coquerel G., Labat B., Atmani H., Ladam G. Biomimetic layer-by-layer templates for calcium phosphate biomineralization // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8, Iss. 9. P. 3419–3428.
36. Pan H., Yang H., Tang X., Niu J., Xiang Z., Song Y., Lu W. Effect of Ca/P ratio on the structural and corrosion properties of biomimetic Ca–P coatings on ZK60 magnesium alloy // *Materials Science and Engineering: C*. 2017. Vol. 72. P. 434–442.
37. Zhang C., Zhang S., Liu X., He H. Microstructure and corrosion properties of calcium phosphate coating on magnesium alloy prepared by hydrothermal treatment at various pH values // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2018. Vol. 47, Iss. 2. P. 395–401.
38. Su Y., Li K., Wang J. Microstructures, mechanical properties and corrosion resistance of sprayed Ca–P coating for micropatterning carbon/carbon substrate surface // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, Iss. 3. P. 3048–3056.
39. Zhang S., Liu Q., Li L., Bai Y., Yang B. The controllable lanthanum ion release from Ca-P coating fabricated by laser cladding and its effect on osteoclast precursors // *Materials Science and Engineering: C*. 2018. Vol. 93. P. 106–114.
40. Zhang S., Liu Q., Li L., Bai Y., Yang B. The controllable lanthanum ion release from Ca-P coating fabricated by laser cladding and its effect on osteoclast precursors // *Materials Science and Engineering: C*. 2018. Vol. 93. P. 106–114.
41. Su Y., Li K., Hou X., He S. Surface defects repairing of sprayed Ca-P coating by the microwave-hydrothermal method // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, Iss. 17. P. 21699–21709.
42. Etminanfar M.R., Khalil-Allafi J., Montaseri A., Vatankhah-Barenji R. Endothelialization and the bioactivity of Ca-P coatings of different Ca/P stoichiometry electrodeposited on the nitinol superelastic alloy // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 62. P. 768–777.
43. Yang X., Zhang B., Lu J., Chen J., Zhang X., Gu Z. Biomimetic Ca–P coating on pre-calcified Ti plates by electrodeposition method // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, Iss. 9. P. 2700–2704.
44. LeGeros J.P., Lin S., Mijares D., Dimaano F., LeGeros R.Z. Electrochemically deposited calcium phosphate coating on titanium alloy substrates // *Key Engineering Materials*. 2005. Vol. 284-286. P. 247–250.
45. Tan L.L., Wang Q., Geng F., Xi X.S., Qiu J.H., Yang K. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010. Vol. 20, Iss. 4. P. 648–654.
46. Wan P., Tan L., Yang K. Surface modification on biodegradable magnesium alloys as orthopedic implant materials to improve the bio-adaptability: A review // *Journal of Materials Science & Technology*. 2016. Vol. 32, Iss. 9. P. 827–834.

47. Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility // *Materials Science and Engineering: B*. 2011. Vol. 176, Iss. 20. P. 1600–1608.
48. Narayanan R., Seshadri S.K., Kwon T.Y., Kim K.H. Calcium phosphate-based coatings on titanium and its alloys // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2008. Vol. 85B, Iss. 1. P. 279–299.
49. Sammons R. Biological Responses to Hydroxyapatite // *Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications* / ed. by R. Sammons. Woodhead Publishing, 2015. P. 95–122.
50. Paital S.R., Dahotre N.B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2009. Vol. 66, Iss. 1-3. P. 1–70.
51. Vidal E., Guillem-Marti J., Ginebra M.P., Combes C., Rupérez E., Rodriguez D. Multifunctional homogeneous calcium phosphate coatings: Toward antibacterial and cell adhesive titanium scaffolds // *Surface and Coatings Technology*. 2021. Vol. 405. Art. 126557.
52. Gao J., Su Y., Qin Y.X. Calcium Phosphate coatings enhance biocompatibility and degradation resistance of magnesium alloy: Correlating in vitro and in vivo studies // *Bioactive Materials*. 2021. Vol. 6, Iss. 5. P. 1223–1229.
53. You M., Echeverry-Rendón M., Zhang L., Niu J., Zhang J., Pei J., Yuan G. Effects of composition and hierarchical structures of calcium phosphate coating on the corrosion resistance and osteoblast compatibility of Mg alloys // *Materials Science and Engineering: C*. 2021. Vol. 120. Art. 111734.
54. Gallop J.L. Filopodia and their links with membrane traffic and cell adhesion // *Seminars in Cell & Developmental Biology*. 2020. Vol. 102. P. 81–89.
55. Bai Y., Chi B.X., Ma W., Liu C.W. Suspension plasma-sprayed fluoridated hydroxyapatite coatings: Effects of spraying power on microstructure, chemical stability and antibacterial activity // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 361. P. 45–52.
56. Nuswantoro N.F., Manjas M., Suharti N., Juliadmi D., Fajri H., Tjong D.H., Affi J., Niinomi M. Gunawarman Hydroxyapatite coating on titanium alloy TNTZ for increasing osseointegration and reducing inflammatory response in vivo on *Rattus norvegicus* wistar rats // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, Iss. 16. P. 23442–23453.
57. Tan F., Naciri M., Dowling D., Al-Rubeai M. In vitro and in vivo bioactivity of Coblast hydroxyapatite coating and the effect of impaction on its osteoconductivity // *Biotechnology Advances*. 2012. Vol. 30, Iss. 1. P. 352–362.
58. 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 // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 9. P. 21–40.
59. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Inhibitor-containing composite coatings on Mg alloys: Corrosion mechanism and self-healing protection // *Solid State Phenomena*. 2015. Vol. 245. P. 89–96.
 60. Kostelac L., Pezzato L., Settimi A.G., Franceschi M., Gennari C., Brunelli K., Rampazzo C., Dabalà M. Investigation of hydroxyapatite (HAP) containing coating on grade 2 titanium alloy prepared by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) at low voltage // *Surfaces and Interfaces*. 2022. Vol. 30. Art. 101888.
 61. Gao Y., Yerokhin A., Matthews A. Effect of current mode on PEO treatment of magnesium in Ca- and P-containing electrolyte and resulting coatings // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 316. P. 463–476.
 62. Pan Y.K., Chen C.Z., Wang D.G., Zhao T.G. Improvement of corrosion and biological properties of microarc oxidized coatings on Mg-Zn-Zr alloy by optimizing negative power density parameters // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2014. Vol. 113. P. 407–415.
 63. Sedelnikova M.B., Sharkeev Y.P., Komarova E.G., Khlusov I.A., Chebodaeva V.V. Structure and properties of the wollastonite–calcium phosphate coatings deposited on titanium and titanium–niobium alloy using microarc oxidation method // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1183–1192.
 64. Santos-Coquillat A., Esteban-Lucia M., Martinez-Campos E., Mohedano M., Arrabal R., Blawert C., Zheludkevich M.L., Matykina E. PEO Coatings design for Mg-Ca alloy for cardiovascular stent and bone regeneration applications // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. Vol. 105. Art. 110026.
 65. Pan Y., He S., Wang D., Huang D., Zheng T., Wang S., Dong P., Chen C. In vitro degradation and electrochemical corrosion evaluations of microarc oxidized pure Mg, Mg-Ca and Mg-Ca-Zn alloys for biomedical applications // *Materials Science and Engineering: C*. 2015. Vol. 47. P. 85–96.
 66. Zhou R., Wei D., Feng W., Cheng S., Yang H., Li B., Wang Y., Jia D., Zhou Y. Bioactive coating with hierarchical double porous structure on titanium surface formed by two-step microarc oxidation treatment // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 252. P. 148–157.
 67. Wu Y.F., Wang Y.M., Jing Y.B., Zhuang J.P., Yan J.L., Shao Z.K., Jin M.S., Wu C.J., Zhou Y. In vivo study of microarc oxidation coated biodegradable magnesium plate to heal bone fracture defect of 3 mm Width // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017. Vol. 158. P. 384–390.

68. Montemor M.F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 258. P. 17–37.
69. Lamaka S.V., Knörnschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 55, Iss. 1. P. 131–141.
70. Гнеденков А.С., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные полимерсодержащие покрытия, импрегнированные ингибитором коррозии, для защиты биорезорбируемых магниевых имплантатов // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2021. № 5 (219). С. 56–64.
71. Wang X., Li L., Xie Z.H., Yu G. Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-Quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 283. P. 1579–1589.
72. Galio A.F., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Dick L.F.P., Müller I.L., Ferreira M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31 // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, Iss. 9-10. P. 1479–1486.
73. Kaseem M., Ko Y.G. Formation of flower-like structures for optimizing the corrosion resistance of Mg alloy // *Materials Letters*. 2018. Vol. 221. P. 192–195.
74. Al Zoubi W., Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 356. P. 850–856.
75. Al Zoubi W., Kim M.J., Yoon D.K., Salih Al-Hamdani A.A., Kim Y.G., Ko Y.G. Effect of organic compounds and rough inorganic layer formed by plasma electrolytic oxidation on photocatalytic performance // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 823. Art. 153787.
76. Gao H., Li Q., Dai Y., Luo F., Zhang H.X. High efficiency corrosion inhibitor 8-Hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, Iss. 9. P. 2883–2890.
77. Katdare A., Thakkar S., Dhepale S., Khunt D., Misra M. Fatty acids as essential adjuvants to treat various ailments and their role in drug delivery: A review // *Nutrition*. 2019. Vol. 65. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.nut.2019.02.017.
78. Lei E., Vacy K., Boon W.C. Fatty acids and their therapeutic potential in neurological disorders // *Neurochemistry International*. 2016. Vol. 95. P. 75–84.
79. Patti A., Lecocq H., Serghei A., Acierno D., Cassagnau P. The universal usefulness of stearic acid as surface modifier: Applications to the polymer formulations and composite processing // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021. Vol. 96. P. 1–15.

80. Feng Y., Chen S., Frank Cheng Y. Stearic acid modified zinc nano-coatings with superhydrophobicity and enhanced antifouling performance // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 340. P. 55–65.
81. Liu X., Zhang T.C., He H., Ouyang L., Yuan S. A stearic acid/CeO₂ bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 834. Art. 155210.
82. Shi S.C., Peng Y.Q. Preparation and tribological studies of stearic acid-modified biopolymer coating // *Progress in Organic Coatings*. 2020. Vol. 138. Art. 105304.
83. Khalifeh S., Burleigh T.D. Super-hydrophobic stearic acid layer formed on anodized high purified magnesium for improving corrosion resistance of bioabsorbable implants // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2018. Vol. 6, Iss. 4. P. 387–397.
84. Zhang L., Mohammed E.A.A., Adriaens A. Synthesis and electrochemical behavior of a magnesium fluoride-polydopamine-stearic acid composite coating on AZ31 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1009–1019.
85. Matsuda T., Jadhav N., Kashi K.B., Jensen M., Suryawanshi A., Gelling V.J. Self-healing ability and particle size effect of encapsulated cerium nitrate into pH sensitive microcapsules // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 90. P. 425–430.
86. An K., Sui Y., Wang Y., Qing Y., Long C., Liu X., Shang Y., Liu C. Synergistic control of wetting resistance and corrosion inhibition by cerium to enhance corrosion resistance of superhydrophobic coating // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 653. Art. 129874.
87. Guo J., Liu X., Du K., Guo Q., Wang Y., Liu Y., Feng L. An anti-stripping and self-healing micro-arc oxidation/acrylamide gel composite coating on magnesium alloy AZ31 // *Materials Letters*. 2020. Vol. 260. Art. 126912.
88. Zahedi Asl V., Zhao J., Anjum M.J., Wei S., Wang W., Zhao Z. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 821. Art. 153248.
89. Li L.-Y., Cui L.-Y., Zeng R.-C., Li S.-Q., Chen X.-B., Zheng Y., Kannan M.B. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review // *Journal of Materials Science & Technology*. 2018. Vol. 79. P. 23–36.
90. Rezwan K., Chen Q.Z., Blaker J.J., Boccaccini A.R. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27, Iss. 18. P. 3413–3431.
91. Sun J., Zhu Y., Meng L., Chen P., Shi T., Liu X., Zheng Y. Electrophoretic deposition of colloidal particles on Mg with cytocompatibility, antibacterial performance, and corrosion resistance // *Acta Biomaterialia*. 2016. Vol. 45. P. 387–398.

92. Blacklock J., Sievers T.K., Handa H., You Y.Z., Oupický D., Mao G., Möhwald H. Cross-linked bio-reducible layer-by-layer films for increased cell adhesion and transgene expression // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2010. Vol. 114, Iss. 39. P. 12593–12600.
93. Vandrovcova M., Douglas T.E.L., Mróz W., Musiał O., Schaubroeck D., Budner B., Syroka R., Dubrue P., Bacakova L. Pulsed laser deposition of magnesium-doped calcium phosphate coatings on porous polycaprolactone scaffolds produced by rapid prototyping // *Materials Letters*. 2015. Vol. 148. P. 178–183.
94. Wong H.M., Zhao Y., Leung F.K.L., Xi T., Zhang Z., Zheng Y., Wu S., Luk K.D.K., Cheung K.M.C., Chu P.K. Functionalized polymeric membrane with enhanced mechanical and biological properties to control the degradation of magnesium alloy // *Advanced Healthcare Materials*. 2017. Vol. 6, Iss. 6. Art. 1601269.
95. Domingos M., Intranuovo F., Gloria A., Gristina R., Ambrosio L., Bártolo P.J., Favia P. Improved osteoblast cell affinity on plasma-modified 3-D extruded PCL scaffolds // *Acta Biomaterialia*. 2013. Vol. 9, Iss. 4. P. 5997–6005.
96. Dash T.K., Konkimalla V.B. Poly- ϵ -caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review // *Journal of Controlled Release*. 2012. Vol. 158, Iss. 1. P. 15–33.
97. Li L.H., Sankara Narayanan T.S.N., Kim Y.K., Kong Y.M., Park I.S., Bae T.S., Lee M.H. Deposition of microarc oxidation-polycaprolactone duplex coating to improve the corrosion resistance of magnesium for biodegradable implants // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 562. P. 106–112.
98. Zomorodian A., Garcia M.P., Moura E Silva T., Fernandes J.C.S., Fernandes M.H., Montemor M.F. Biofunctional composite coating architectures based on polycaprolactone and nanohydroxyapatite for controlled corrosion activity and enhanced biocompatibility of magnesium AZ31 alloy // *Materials Science and Engineering: C*. 2015. Vol. 48. P. 434–443.
99. Mavis B., Demirtaş T.T., Gümüşderelioğlu M., Gündüz G., Çolak Ü. Synthesis, characterization and osteoblastic activity of polycaprolactone nanofibers coated with biomimetic calcium phosphate // *Acta Biomaterialia*. 2009. Vol. 5, Iss. 8. P. 3098–3111.
100. Xu W., Yagoshi K., Koga Y., Sasaki M., Niidome T. Optimized polymer coating for magnesium alloy-based bioresorbable scaffolds for long-lasting drug release and corrosion resistance // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018. Vol. 163. P. 100–106.
101. Wong H.M., Yeung K.W.K., Lam K.O., Tam V., Chu P.K., Luk K.D.K., Cheung K.M.C. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31, Iss. 8. P. 2084–2096.

102. Xu L., Yamamoto A. Characteristics and cytocompatibility of biodegradable polymer film on magnesium by spin coating // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012. Vol. 93. P. 67–74.
103. Abdal-Hay A., Dewidar M., Lim J.K. Biocorrosion behavior and cell viability of adhesive polymer coated magnesium-based alloys for medical implants // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 261. P. 536–546.
104. Gnedenkov A.S., Mei D., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Localized currents and pH distribution studied during corrosion of MA8 Mg alloy in the cell culture medium // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 177. Art. 108689.
105. Wagener V., Virtanen S. Influence of electrolyte composition (simulated body fluid vs. Dulbecco's modified eagle's medium), temperature, and solution flow on the biocorrosion behavior of commercially pure Mg // *Corrosion*. 2017. Vol. 73, Iss. 12. P. 1480–1492.
106. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Введ. 1986-01-01.
107. Lee Y.C., Dahle A.K., Stjohn D.H. The role of solute in grain refinement of magnesium // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2000. Vol. 31, Iss. 11. P. 2895–2906.
108. Lee Y.C., Dahle A.K., St John D.H. Grain refinement of magnesium // *Essential Readings in Magnesium Technology* / ed. by M. Alderman [et al.]. Springer, 2014. P. 229–234.
109. Stjohn D.H., Easton M.A., Qian M., Taylor J.A. Grain refinement of magnesium alloys: A review of recent research, theoretical developments, and their application // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2013. Vol. 44, Iss. 7. P. 2935–2949.
110. Gnedenkov A.S., Lamaka S. V., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S. V. Localized Corrosion of Magnesium Alloys Potentially Applicable for Medical Implants: Fundamental Aspects // *Tsvetnye Metally*. 2021. P. 47-52.
111. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Egorkin V.S., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10, Iss. 5. P. 1326–1350.
112. Lee D., Kim B., Baek S.M., Kim J., Park H.W., Lee J.G., Park S.S. Microstructure and corrosion resistance of a Mg₂Sn-dispersed Mg alloy subjected to pulsed electron beam treatment // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8, Iss. 3. P. 817–829.
113. Xie J., Zhang J., You Z., Liu S., Guan K., Wu R., Wang J., Feng J. Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9, Iss. 1. P. 41–56.

114. Nie Y., Dai J., Li X., Zhang X. Recent developments on corrosion behaviors of Mg alloys with stacking fault or long period stacking ordered structures // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9, Iss. 4. P. 1123–1146.
115. Wang J., Li T., Li H.X., Ma Y.Z., Zhao K.N., Yang C.L., Zhang J.S. Effect of trace Ni addition on microstructure, mechanical and corrosion properties of the extruded Mg–Gd–Y–Zr–Ni alloys for dissolvable fracturing tools // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8, Iss. 4. P. 1228–1240.
116. Yang J., Jiang P., Qiu Y., Jao C.Y., Blawert C., Lamaka S., Bouali A., Lu X., Zheludkevich M.L., Li W. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9, Iss. 3. P. 1002–1018.
117. Cubides Y., Zhao D., Nash L., Yadav D., Xie K., Karaman I., Castaneda H. Effects of dynamic recrystallization and strain-induced dynamic precipitation on the corrosion behavior of partially recrystallized Mg–9Al–1Zn alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8, Iss. 4. P. 1268–1286.
118. Feng B., Liu G., Yang P., Huang S., Qi D., Chen P., Wang C., Du J., Zhang S., Liu J. Different role of second phase in the micro-galvanic corrosion of WE43 Mg alloy in NaCl and Na₂SO₄ solution // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9, Iss. 2. P. 629–645.
119. Mei D., Lamaka S.V., Lu X., Zheludkevich M.L. Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – A critical review // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 171. Art. 108722.
120. Vladescu A., Braic M., Azem F.A., Titorencu I., Braic V., Pruna V., Kiss A., Parau A.C., Birlik I. Effect of the deposition temperature on corrosion resistance and biocompatibility of the hydroxyapatite coatings // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 358. P. 525–533.
121. Lenis J.A., Hurtado F.M., Gómez M.A., Bolívar F.J. Effect of thermal treatment on structure, phase and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 676. P. 44–51.
122. Pokharel D.B., Liping W., Dong J., Wei X., Etim I.I.N., Subedi D.B., Umoh A.J., Ke W. Effect of D-fructose on the in-vitro corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid // *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 76. P. 114–126.
123. Zhang J., Dai C., Wei J., Wen Z., Zhang S., Chen C. Degradable behavior and bioactivity of micro-arc oxidized AZ91D Mg alloy with calcium phosphate/chitosan composite coating in m-SBF // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013. Vol. 111. P. 179–187.
124. Mandair G.S., Morris M.D. Contributions of raman spectroscopy to the understanding of bone strength // *BoneKEJ Reports*. 2015. Vol. 4. Art. 620.

125. Rodríguez-Valencia C., Lopez-Álvarez M., Cochón-Cores B., Pereiro I., Serra J., González P. Novel selenium-doped hydroxyapatite coatings for biomedical applications // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2013. Vol. 101A, Iss. 3. P. 853–861.
126. Peng F., Zhang D., Wang D., Liu L., Zhang Y., Liu X. Enhanced corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloy by hydroxyapatite/graphene oxide bilayer coating // *Materials Letters*. 2020. Vol. 276. Art. 128221.
127. Kavitha R.J., Ravichandran K., Sankara Narayanan T.S.N. Deposition of strontium phosphate coatings on magnesium by hydrothermal treatment: characteristics, corrosion resistance and bioactivity // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 744. P. 337–346.
128. Schlecht R.G., Böckelmann H.K. Raman Scattering from Microcrystals of MgO // *Physical Review Letters*. 1973. Vol. 31, Iss. 15. P. 930–933.
129. Mehrjou B., Dehghan-Baniani D., Shi M., Shanaghi A., Wang G., Liu L., Qasim A.M., Chu P.K. Nanopatterned silk-coated AZ31 magnesium alloy with enhanced antibacterial and corrosion properties // *Materials Science and Engineering: C*. 2020. Vol. 115. Art. 111173.
130. Gutierrez Y., Giangregorio M.M., Palumbo F., Brown A.S., Moreno F., Losurdo M. Optically addressing interaction of Mg/MgO plasmonic systems with hydrogen // *Optics Express*. 2019. Vol. 27, Iss. 2. P. A197–A209.
131. Liu X., He H., Zhang T.C., Ouyang L., Zhang Y.X., Yuan S. Superhydrophobic and self-healing dual-function coatings based on mercaptabenzimidazole inhibitor-loaded magnesium silicate nanotubes for corrosion protection of AZ31B magnesium alloys // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 404. Art. 127106.
132. Li C.Q., Tong Z.P., He Y.B., Huang H.P., Dong Y., Zhang P. Comparison on corrosion resistance and surface film of pure Mg and Mg–14Li alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2020. Vol. 30, Iss. 9. P. 2489–2502.
133. Bland L.G., Gusieva K., Scully J.R. Effect of crystallographic orientation on the corrosion of magnesium: comparison of film forming and bare crystal facets using electrochemical impedance and Raman spectroscopy // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 227. P. 136–151.
134. Database of Raman spectroscopy, X-Ray diffraction and chemistry of minerals [Электронный ресурс]. URL: <https://rruff.info/>
135. Dufresne W.J.B., Ruffledt C.J., Marshall C.P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2018. Vol. 49, Iss. 12. P. 1999–2007.
136. Zubietta-Otero L.F., Londoño-Restrepo S.M., Lopez-Chavez G., Hernandez-Becerra E., Rodriguez-Garcia M.E. Comparative study of physicochemical properties of bio-hydroxyapatite with commercial samples // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 258. Art. 123924.

137. Mendelovici E., Frost R.L., Klopogge T. Cryogenic Raman spectroscopy of glycerol // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2000. Vol. 31, Iss. 12. P. 1121–1126.
138. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zavidnaya A.G., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical behaviour of the MA8 Mg alloy in minimum essential medium // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 177. Art. 108552.
139. Yoganandan G., Pradeep Premkumar K., Balaraju J.N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium-cerium conversion coating developed on AA2024 alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 270. P. 249–258.
140. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // *Corrosion Science*. 2005. Vol. 47, Iss. 12. P. 3202–3215.
141. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite coatings formed using plasma electrolytic oxidation and fluoroparaffin materials // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 767. P. 108–119.
142. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Коррозионная деградация биорезорбируемого сплава Mg-0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2020. № 6 (214). С. 41–49.
143. Atrens A., Song G.L., Cao F., Shi Z., Bowen P.K. Advances in Mg corrosion and research suggestions // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2013. Vol. 1, Iss. 3. P. 177–200.
144. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 182. Art. 109254.
145. Mei D., Lamaka S.V., Feiler C., Zheludkevich M.L. The effect of small-molecule bio-relevant organic components at low concentration on the corrosion of commercially pure Mg and Mg-0.8Ca alloy: An overall perspective // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 157. P. 70–84.
146. Kirkland N.T., Lespagnol J., Birbilis N., Staiger M.P. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52, Iss. 2. P. 287–291.
147. Hou R.Q., Scharnagl N., Willumeit-Römer R., Feyerabend F. Different effects of single protein vs. protein mixtures on magnesium degradation under cell culture conditions // *Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 98. P. 43–57.
148. Myrissa A., Agha N.A., Lu Y., Martinelli E., Eichler J., Szakács G., Kleinhans C., Willumeit-Römer R., Schäfer U., Weinberg A.M. In vitro and in vivo comparison of binary Mg alloys and pure Mg // *Materials Science and Engineering: C*. 2016. Vol. 61. P. 865–874.

149. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Механизм деградации магний-кальциевого сплава в физиологических растворах // Химическая технология. 2024. Т. 25, № 7. С. 242–252. [Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Degradation mechanism of magnesium–calcium alloy in physiological solutions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2025. Vol. 59. P. 33–41.]
150. Filonina V.S., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Minaev A.N., Gnedenkov S.V. In vitro corrosion behavior of bioresorbable Mg-Ca alloy with hydroxyapatite-containing protective coating // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 2022. Vol. 15, No. 3.1. P. 227–231.
151. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, Issue 12. P. 4468–4484.
152. Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. A superior corrosion protection of Mg alloy via smart nontoxic hybrid inhibitor-containing coatings // Molecules. 2023. Vol. 28. P. 2538–2561.
153. DiGirolamo D.J., Clemens T.L., Kousteni S. The skeleton as an endocrine organ // Nature Reviews Rheumatology. 2012. Vol. 8, Iss. 11. P. 674–683.
154. Zhu G., Zhang T., Chen M., Yao K., Huang X., Zhang B., Li Y., Liu J., Wang Y., Zhao Z. Bone physiological microenvironment and healing mechanism: basis for future bone-tissue engineering scaffolds // Bioactive Materials. 2021. Vol. 6, Iss. 11. P. 4110–4140.
155. Fulmer M.T., Ison I.C., Hankermayer C.R., Constantz B.R., Ross J. Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites // Biomaterials. 2002. Vol. 23, Iss. 3. P. 751–755.
156. Гнеденков А.С., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные стеаратсодержащие покрытия для контроля скорости резорбции биомедицинских изделий из магниевого сплава МА8 // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2022. № 6 (226). С. 46–56.
157. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Влияние стеариновой кислоты на ингибирование процесса коррозии материалов на основе магния // Цветные металлы. 2023. № 11. С. 53–61.
158. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Гнеденков С.В. Гибридные церийсодержащие слои для активной антикоррозионной защиты магниевых имплантатов // Теоретические основы химической технологии. 2024. № 11. С. 82–91.
159. Гнеденков А.С., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Влияние соединений церия в составе гибридных полимерсодержащих покрытий

- на коррозионную активность магния и его сплавов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2025. № 6. В печати.
160. Smith G.P.S., McLaughlin A.W., Clarkson A.N., Gordon K.C., Walker G.F. Raman microscopic imaging of electrospun fibers made from a polycaprolactone and polyethylene oxide blend // *Vibrational Spectroscopy*. 2017. Vol. 92. P. 27–34.
 161. Mantecón-Oria M., Diban N., Berciano M.T., Rivero M.J., David O., Lafarga M., Tapia O., Urtiaga A. Hollow fiber membranes of PCL and PCL/graphene as scaffolds with potential to develop in vitro blood-brain barrier models // *Membranes*. 2020. Vol. 10, Iss. 8. Art. 161.
 162. Kotula A.P., Snyder C.R., Migler K.B. Determining conformational order and crystallinity in polycaprolactone via raman spectroscopy // *Polymer*. 2017. Vol. 117. P. 1–10.
 163. Muñoz-Escobar A., Reyes-López S.Y. Antifungal susceptibility of candida species to copper oxide nanoparticles on polycaprolactone fibers (PCL-CuONPs) // *PLOS ONE*. 2020. Vol. 15, Iss. 2. Art. e0228864.
 164. Baranowska-Korczyn A., Warowicka A., Jasiurkowska-Delaporte M., Grześkowiak B., Jarek M., Maciejewska B.M., Jurga-Stopa J., Jurga S. Antimicrobial electrospun poly(ϵ -caprolactone) scaffolds for gingival fibroblast growth // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, Iss. 25. P. 21020–21029.
 165. Unalan I., Slavik B., Buettner A., Goldmann W.H., Frank G., Boccaccini A.R. Physical and antibacterial properties of peppermint essential oil loaded poly (ϵ -caprolactone) (PCL) electrospun fiber mats for wound healing // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2019. Vol. 7. Art. 346.
 166. Ermeýdan M.A., Cabane E., Hass P., Koetz J., Burgert I. Fully biodegradable modification of wood for improvement of dimensional stability and water absorption properties by poly(ϵ -caprolactone) grafting into the cell walls // *Green Chemistry*. 2014. Vol. 16, Iss. 6. P. 3313–3321.
 167. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10. P. 3589–3611.
 168. Hartman O., Zhang C., Adams E.L., Farach-Carson M.C., Petrelli N.J., Chase B.D., Rabolt J.F. Biofunctionalization of electrospun PCL-based scaffolds with perlecan domain IV peptide to create a 3-D pharmacokinetic cancer model // *Biomaterials*. 2010. Vol. 31, Iss. 21. P. 5700–5718.
 169. Kister G., Cassanas G., Bergounhon M., Hoarau D., Vert M. Structural characterization and hydrolytic degradation of solid copolymers of D, L-lactide-Co- ϵ -caprolactone by Raman spectroscopy // *Polymer*. 2000. Vol. 41, Iss. 3. P. 925–932.

170. Taddei P., Tinti A., Fini G. Vibrational spectroscopy of polymeric biomaterials // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2001. Vol. 32, Iss. 8. P. 619–629.
171. Parsaie A., Mohammadi-Khanaposhtani M., Riazi M., Tamsilian Y. Magnesium stearate-coated superhydrophobic sponge for oil/water separation: synthesis, properties, application // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 251. Art. 117105.
172. De Veij M., Vandenabeele P., De Beer T., Remon J.P., Moens L. Reference database of Raman spectra of pharmaceutical excipients // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009. Vol. 40, Iss. 3. P. 297–307.
173. Eshelman E., Daly M.G., Slater G., Dietrich P., Gravel J.F. An ultraviolet Raman wavelength for the in-situ analysis of organic compounds relevant to astrobiology // *Planetary and Space Science*. 2014. Vol. 93-94. P. 65–74.
174. Mars K., Lioe D.X., Kawahito S., Yasutomi K., Kagawa K., Yamada T., Hashimoto M. Label-free biomedical imaging using high-speed lock-in pixel sensor for stimulated Raman scattering // *Sensors*. 2017. Vol. 17, Iss. 11. Art. 2581.
175. Lothenbach B., Nied D., L'Hôpital E., Achiedo G., Dauzères A. Magnesium and calcium silicate hydrates // *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol. 77. P. 60–68.
176. Zimou J., Nouneh K., Hsissou R., El-Habib A., Gana L.E., Talbi A., Beraich M., Lotfi N., Addou M. Structural, morphological, optical, and electrochemical properties of Co-doped CeO₂ Thin Films // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021. Vol. 135. Art. 106049.
177. Weber W.H., Hass K.C., McBride J.R. Raman study of CeO₂: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects // *Physical Review B*. 1993. Vol. 48, Iss. 1. P. 178–185.
178. Luisetto I., Tuti S., Romano C., Boaro M., Di Bartolomeo E. Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO₂: New insight on the role of dopants for CO₂ activation // *Journal of CO₂ Utilization*. 2019. Vol. 30. P. 63–78.
179. Strenaer R., Guhel Y., Brocero G., Gaquière C., Boudart B. Self-heating temperature measurement in AlInN/GaN HEMTs by using CeO₂ and TiO₂ micro-Raman thermometers // *Microelectronics Reliability*. 2022. Vol. 138. Art. 114693.
180. Boudelloua H., Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 473. P. 449–460.
181. Loridant S. Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 373. P. 98–111.

182. Uekawa N., Kobayashi M., Kojima T. Photochromic property of cerium oxide nanoparticles prepared by dialysis of solution of cerium nitrate // *Results in Chemistry*. 2022. Vol. 4. Art. 100506.
183. Ma X., Lu P., Wu P. Structural, optical and magnetic properties of CeO₂ nanowires with nonmagnetic Mg₂₊ doping // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 734. P. 22–28.
184. Wang P., Meng F., Gao C., Xie W., Wang J., Li A. Structural, morphological and optical characteristics of fusiform Co-doped CeO₂ via a facile hydrothermal method // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. Vol. 29, Iss. 13. P. 11482–11488.
185. Kumar P., Ahmad B., Chand F., Asokan K. Magnetic and electronic structures of Co ion implanted CeO₂ thin films // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 452. P. 217–222.
186. Murugan R., Vijayaprasath G., Thangaraj M., Mahalingam T., Rajendran S., Arivanandhan M., Loganathan A., Hayakawa Y., Ravi G. Defect assisted room temperature ferromagnetism on Rf sputtered Mn doped CeO₂ thin films // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, Iss. 1. P. 399–406.
187. Zapata F., García-Ruiz C. The discrimination of 72 nitrate, chlorate and perchlorate salts using IR and Raman spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 189. P. 535–542.
188. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Антикоррозионные гидроксипатитсодержащие покрытия для функционализации биорезорбируемых магниевых сплавов // *Химическая технология*. 2023. Т. 24, № 10. С. 374–385. [Gnedenkova A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkova S.V. Anticorrosion hydroxyapatite-containing coatings for the functionalization of bioresorbable magnesium alloys // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2024. Vol. 58. P. 250–260.]
189. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2022. 424 с.
190. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии: стратегии формирования, механизм действия под общ. ред. А.С. Гнеденкова. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2025. 358 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору РАН А.С. Гнеденкову за постановку цели и задач исследования, участие в обсуждении результатов; к.х.н., доценту А.В. Герасименко и к.х.н. Д.Х. Шлык за съемку образцов методом рентгенофазового анализа и расшифровку рентгенограмм, интерпретацию полученных результатов; д.х.н., профессору А.Ю. Устинову за съемку образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и расшифровку спектров, интерпретацию полученных результатов; научному сотруднику Дальневосточного геологического института ДВО РАН к.г.-м.н. А.В. Руслану за помощь в проведении исследований методом атомно-силовой микроскопии сканирующим зондом Кельвина; чл.-корр. РАН С.Л. Синебрюхову, академику РАН С.В. Гнеденкову, а также всему коллективу отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН за помощь в получении и обсуждении результатов.

Искренне благодарна академику РАН В.И. Сергиенко за внимание к научным результатам и высококвалифицированные рекомендации на всех этапах прохождения работы.

Благодарю всех коллег, осуществлявших помощь в проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов исследования.