

Глава 3

Особенности гетерогенной коррозионной деградации биоматериалов на основе магниевых сплавов

3.1 Применение современных методов для изучения механизма коррозии магния и его сплавов, перспективных для имплантационной хирургии

Развитие технологий биомедицинского назначения направлено, в частности, на ускорение репаративного остеогенеза травмированной кости и минимизацию ущерба здоровью в процессе заживления при имплантации. Проблема применения традиционных нерезорбируемых имплантатов связана не только с необходимостью повторного хирургического вмешательства для их извлечения, но и, как правило, с возникновением у пациента аллергических реакций, высвобождением токсичных ионов или микрочастиц, образуемых в результате износа имплантируемого материала, а также с недостаточной биологической и физико-химической связью между имплантатом и костной тканью [297,298]. Учитывая продолжительность нахождения инородного объекта в организме человека, компоненты, входящие в состав материала, не должны оказывать на него вредного воздействия. Среди множества металлических биоматериалов магний и его сплавы представляют наибольший интерес с практической точки зрения и являются одними из наиболее исследуемых в настоящее время [299].

Магний – легкий металл, обладающий многими полезными свойствами, такими как высокое отношение прочности к весу, хорошая электрическая проводимость и теплопроводность [1,255,300]. Основным недостатком магния и его сплавов является низкая коррозионная стойкость, поскольку Mg электрохимически активный металл. Однако данный недостаток может быть превращен в преимущество в медицине, так как высокая коррозионная активность в сочетании с хорошей биосовместимостью сплавов Mg может способствовать процессу биодеградации, что делает эти сплавы перспективными для производства временных металлических имплантатов.

В связи с этим магний и его сплавы рассматриваются как материалы для биорезорбируемых имплантатов, использование которых устраняет необходимость повторной хирургической процедуры для извлечения имплантата после срастания кости [301–306]. Важным преимуществом этих материалов по сравнению как с разлагаемыми полимерами, так и с другими металлами является близость механических свойств магния к свойствам кости человека [307]. Это позволяет минимизировать механические напряжения костной ткани на границе с имплантатом [308–311]. Более того, магний, как элемент, естественным образом присутствующий в организме, оказывает стимулирующее влияние на рост новой ткани благодаря своей функциональной роли [312].

Современные достижения в области биорезорбируемых материалов на основе Mg были изложены в работе [313]. В недавнем обзоре [314] описаны проблемы, связанные с пониманием и контролем коррозионного поведения магниевых сплавов с точки зрения использования данных материалов в качестве биодеградируемых имплантатов в медицине.

Понимание коррозии магниевых сплавов в различных средах вызывает большой интерес в связи с перспективой использования материалов на основе Mg в биомедицине. Учитывая высокую скорость коррозии магниевых сплавов в хлоридсодержащих растворах, а также сложный состав среды человеческого организма, механизм и кинетику коррозии Mg сплавов изучают в растворах, имитирующих среду человеческого тела.

В настоящее время существуют среды различного состава для культивирования клеток млекопитающих: MEM – минимальная необходимая среда (minimum essential medium или Eagle's minimum essential medium – среда, по содержанию аминокислот соответствующая белковому составу культивируемых клеток человека); DMEM (или D-MEM) – модифицированная по Дульбекко среда Eagle (Dulbecco's modified Eagle's medium), α -MEM – минимальная необходимая среда Eagle, альфа-модификация (minimum essential medium Eagle, alpha modification), MEM + FBS (fetal bovine serum) [315,316]. Многие исследовательские группы используют упомянутые среды, а также такие физиологические растворы, как SBF (simulated body fluid), EBSS (Earle's balance salt solution, сбалансированный солевой раствор Эрла), HBSS (Hank's balanced salt solution, сбалансированный солевой раствор Хэнкса), раствор Рингера для установления влияния их состава на процессы деградации магния и его сплавов (рис. 3.1).

В работе [317] высокочистый магний (99,9 %) выдерживали в среде DMEM (с добавлением 20 % фетальной (эмбриональной) телячьей сыворотки). Образовавшийся на поверхности слой состоял как из продуктов коррозии магния, так и из кальций-фосфатных соединений, которые могут значительно увеличить коррозионную стойкость магния.

Однако адсорбированные на поверхности белки препятствуют образованию слоя фосфата кальция. В работе [318] с целью исследования долговременной деградации материала в условиях *in vitro* для выдержки образцов сплава магния ZK60 без покрытия и с покрытием, содержащим наногидроксипатит, был использован раствор SBF. При этом покрытие, полученное на образцах сплава ZK60 методом гидротермального осаждения, значительно повысило коррозионную стойкость материала и защитило его от быстрого разрушения [318]. Методами рентгенофазового анализа (РФА), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и инфракрасной спектроскопии было установлено, что поверхностные слои, образованные в модифицированном растворе SBF на магниевом сплаве, легированном редкоземельными эле-

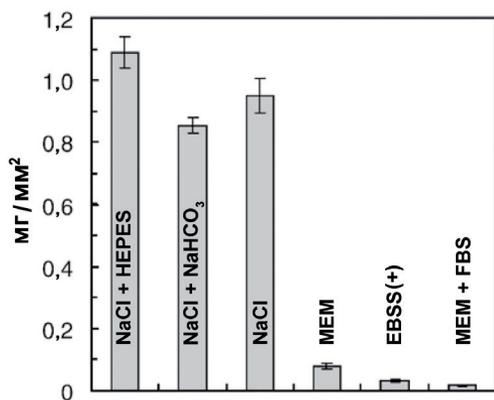


Рис. 3.1. Общее количество магния, растворенного в течение 14 дней выдержки в 6 различных растворах: NaCl + HEPES (HEPES – 4-(2-гидроксипиперидин-1-ил)пиперазинэтансульфоновая кислота), NaCl + NaHCO₃, NaCl, MEM, EBSS(+), (сбалансированная солевая среда Эрла, модифицированная солями магния и кальция), MEM + FBS. Данные нормированы на площадь образца технически чистого магния [315]

ментами, состоят из аморфного, карбонатзамещенного гидратированного фосфата кальция и магния [319].

При погружении магниевого сплава в альбуминсодержащий SBF-раствор было обнаружено [320], что адсорбция альбумина подавляет коррозию на ранней стадии из-за низкой скорости хелатирования элементов, входящих в состав защитной поверхностной пленки. Однако эффект хелатирования постепенно становится более значительным, чем адсорбция, что приводит к разрушению белкового слоя и ускорению коррозии. В статье [321] при изучении влияния различных компонентов раствора SBF на процесс коррозии технически чистого магния было показано, что с добавлением в SBF буферного раствора TRIS/HCl (TRIS – 2-амино-2-гидроксиметил-пропан-1,3-диол) с целью поддержания постоянного значения pH скорость коррозии повышается. Данный эффект вызван увеличением концентрации хлорид-ионов, протеканием реакции комплексообразования между TRIS и ионами магния/кальция, а также связан с расходом ионов OH⁻, необходимых для формирования защитного слоя продуктов коррозии.

Авторы [322] исследовали состав продуктов коррозии, образовавшихся на технически чистом магнии в течение 30 дней пребывания в артерии крысы. Они обнаружили многослойную структуру продуктов коррозии, включающую магниезамещенный гидроксипатит, который при длительной выдержке трансформировался в карбонатзамещенный гидроксипатит. В статье [323] установлен сходный химический состав слоев продуктов коррозии после выдержки в SBF и в DMEM. Было отмечено более высокое содержание углерода в поверхностном слое, образованном в среде культивирования клеток, что может быть связано с «пассивацией» поверхности путем образования нерастворимого слоя карбоната кальция [324,325].

В обзоре [326] приведены результаты сравнения защитных свойств поверхностных слоев, формируемых на сплавах Mg в SBF и DMEM, и изучения химического состава слоев продуктов коррозии. Описаны влияние конкретных условий на коррозионное поведение магниевых сплавов и некоторые аспекты взаимодействия клеток (включая раковые клетки человека HeLa, MG-63) с поверхностью магния в процессе коррозии [326]. Растворы, в которых изучалось поведение магния и его сплавов, различны, поэтому анализировать и сравнивать литературные данные довольно сложно.

Несмотря на многочисленные исследования, в настоящее время все еще остаются открытыми вопросы, связанные с механизмом коррозии магния и его сплавов в среде человеческого организма. На рис. 3.2 представлено многообразие процессов, проходящих на поверхности магния.

Локальные сканирующие электрохимические методы

Как было сказано выше, магниевые сплавы могут быть эффективны в качестве материалов для биорезорбируемых имплантатов [11,326–337]. При создании новых или модификации существующих материалов для биомедицины важно изучить кинетику и механизм коррозии в среде, имитирующей по своим свойствам условия, в которых имплантат будет эксплуатироваться. Такой подход позволяет прогнозировать поведение биорезорбируемого материала и оптимальные условия его использования.

В настоящее время технологический уровень приборной и теоретической базы в области электрохимии позволяет изучать, понимать и контролировать процессы коррозии, а также биодеградацию магниевых сплавов. Локальные электрохимические методы исследования поверхности, такие как метод сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET), согласно результатам

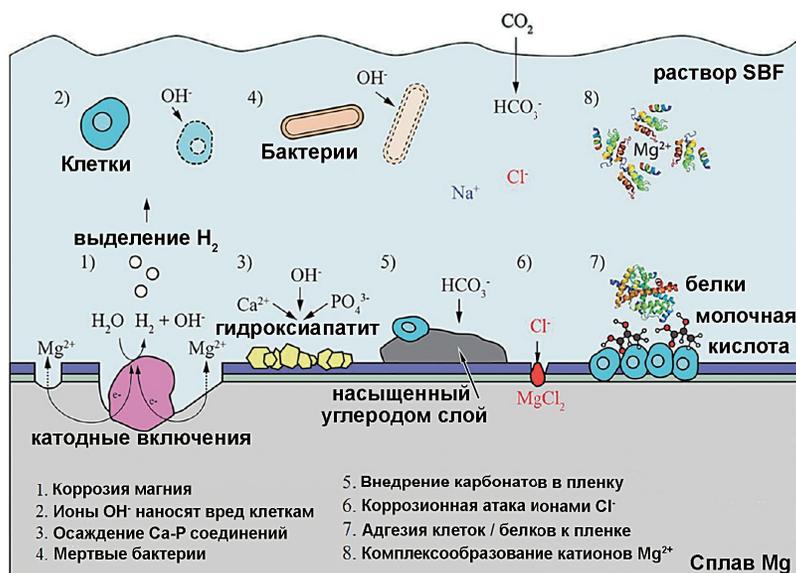


Рис. 3.2. Схематическое представление некоторых возможных процессов в растворе SBF и на корродирующей поверхности сплава магния в этом растворе [314]

[41,42,49,131–133,151,161,163,170,269,338–343], перспективны для изучения механизма и кинетики коррозии металлов и сплавов. В работе [161] авторы впервые показали возможность измерений локальных концентраций ионов водорода и магния в режиме картирования вблизи поверхности сплава Mg с покрытием. Методики SVET и SIET были успешно использованы для изучения локальной коррозии и локального изменения pH на поверхности перспективных для применения в биомедицине сплавов магния AZ31 и ZE41 с композиционным золь-гель/биополимерным покрытием (рис. 3.3) [168]. Метод SVET применяли для исследования свойств слоев, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на магниевом сплаве ZE41, при моделировании повреждения покрытий [145].

Авторы [344] методом сканирующей электрохимической микроскопии (Scanning Electrochemical Microscopy – SECM) в потенциометрическом режиме изучали электрохимическое поведение материалов на основе магния на микроуровне с использованием микроэлектродов, чувствительных к изменению H^+ и Mg^{2+} . В статье [345] в различных режимах SECM получали информацию о процессе выделения водорода и значениях локального pH в активных и пассивных областях корродирующей поверхности сплава магния AZ31 в SBF-растворе, модифицированном HEPES (4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота). Методом SECM исследовали изменения локального pH, происходящие во время интенсивного растворения Mg–Ca-сплавов в физиологическом растворе Рингера [346]. В работе [347] авторы использовали электронную микроскопию высокого разрешения, SVET, SECM, а также локальные потенциодинамические методы для оценки микроструктуры и антикоррозионной защиты электроосажденного покрытия на магниевом сплаве AZ31B.

В статье [166] была впервые исследована эволюция значений локального pH на поверхности магниевых сплавов в растворе HBSS без добавления и с добавлением ионов Ca^{2+} (в концентрации 2,5 мМ, что соответствует плазме крови человека) (рис. 3.4). Обнару-

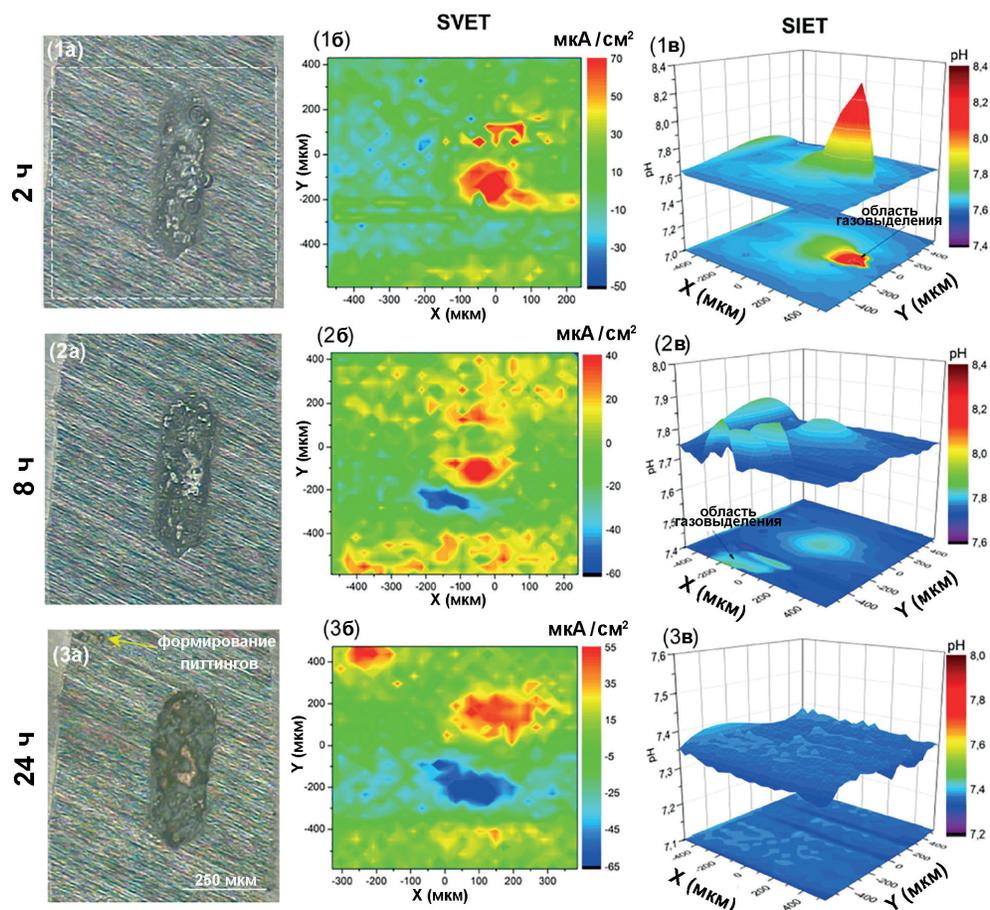


Рис. 3.3. Распределение плотности тока (1б–3б) и pH (1в–3в) на поверхности сплава магния AZ31 с золь-гель покрытием в области искусственного дефекта (1а–3а) при выдержке в растворе SBF при комнатной температуре ($-22\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 24 ч. Пунктиром на рис. 1а отмечена область сканирования [168]

жена значительная разница значений локального pH для сплава магния в растворе Хэнкса (pH = 9,9–10,5) и в растворе Хэнкса, модифицированном 2,5 мМ Ca^{2+} (pH = 7,8–8,5). Этот эффект объясняется синергетическим сочетанием присутствующих в модифицированном растворе компонентов: Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- и Mg^{2+} , которое приводит к соосаждению соединений Ca и P и стимулирует рост частично защищающего плотного слоя гидроксиапатитоподобных продуктов поверх слоя $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ [166,321]. Было установлено, что данные продукты замедляют скорость растворения сплавов Mg при выдержке в Ca^{2+} -содержащем растворе HBSS, о чем свидетельствуют значения локального pH [166]. В последующей работе того же коллектива авторов [321] было показано, что, если хотя бы один из этих компонентов отсутствует в электролите, защитные свойства образующихся продуктов коррозии значительно слабее.

Таким образом, показано, что локальные электрохимические методы полезны для понимания механизма коррозии магниевых сплавов в растворах, моделирующих ионный

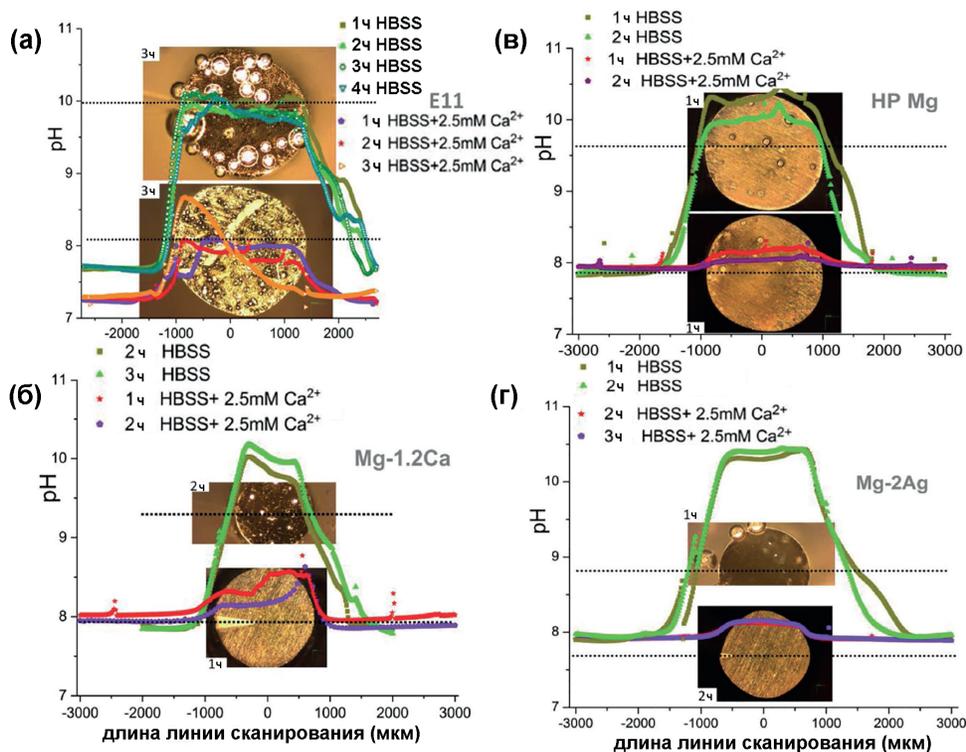


Рис. 3.4. Профиль распределения значений локального pH для образцов E11 ($Mg-10Gd-1Nd-0.3Ca$) (а), $Mg-1,2Ca$ (б), HP-Mg (технически чистый магний) (в), $Mg-2Ag$ (г) при выдержке в растворах HBSS и HBSS с 2,5 мМ Ca^{2+} . Пунктирная линия на оптических изображениях указывает линию сканирования. Круглые элементы на оптических изображениях представляют собой пузырьки H_2 [166]

состав плазмы крови человека (например, SBF, HBSS). Однако в литературе мало работ, посвященных применению локальных методов для изучения коррозии магниевых сплавов в растворах, содержащих органические компоненты (например, в средах для культивирования клеток млекопитающих), которые в настоящее время являются популярными средами для проведения коррозионных испытаний *in vitro* [331,348,349]. Отсутствие подробной информации о локальном электрохимическом поведении магниевых сплавов в питательных средах, подобных MEM, содержащих большое количество различных аминокислот для более точного соответствия составу культивируемых клеток человека, препятствует продвижению концепции применения этих материалов для изготовления биорезорбируемых имплантатов.

В данной главе поставлена задача восполнить недостаток экспериментальных данных о протекании локальной коррозии магния и его сплавов для выявления механизма деградации в сложных по составу физиологических растворах, например MEM. Для установления возможностей применения магния и его сплавов при изготовлении биорезорбируемых имплантатов необходимо выявить особенности процесса их биodeградации на микроуровне. Следует также определить условия проведения исследований методами SVET и SIET в такой довольно сложной питательной среде, как MEM, чтобы показать все возможности локальных методов.

Традиционные электрохимические методы

В работах по исследованию влияния различных компонентов физиологических растворов на коррозионное поведение магния многие исследовательские группы применяют электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS) и потенциодинамическую поляризацию (PDP). В работе [350] с помощью импедансной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии был изучен механизм формирования поверхностных пленок на бинарном сплаве Mg–14Li и их роль в регулировании процесса коррозии образца Mg–14Li в MEM, в сравнении с двумя стандартными биосовместимыми сплавами магния (Mg–0,5Zn–0,5Ca и Mg–3Al–1Zn). Сделано предположение, что однофазная структура и формирование защитной и бездефектной пленки Li_2CO_3 позволяет контролировать процесс коррозии сплава Mg–14Li и способствует протеканию данного процесса в MEM по гомогенному механизму [350]. Однако это исследование показывает только учет влияния карбонат-ионов на развитие процесса коррозии магниевого сплава и не дает полной картины влияния различных компонентов MEM на эволюцию защитных свойств сформированной поверхностной пленки.

Авторы работы [351] методом электрохимической импедансной спектроскопии исследовали электрохимическое поведение применяемой в ортопедии аустенитной нержавеющей стали, не содержащей Ni, в четырех тестовых растворах: фосфатно-солевой буферный раствор (PBS, phosphate buffered saline), MEM, MEM + 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (FBS), MEM + 10 % FBS + клеточная линия мышечных фибробластов L929 (Cell; концентрация клеток в суспензии Cell $0,5 \cdot 10^4$ ед. в 10 мкл раствора). Было установлено, что сопротивление внутреннего слоя пленки, непосредственно связанное с коррозионной стойкостью материала, повышается со временем выдержки в растворе и увеличивается в следующем порядке: PBS < FBS \approx Cell < MEM. Но в этой работе нет подробной информации о химических изменениях формируемого в различных растворах поверхностного слоя.

Влияние концентрации Ca в сплаве Mg–Zn–RE–xCa (RE – редкоземельный элемент, x = 0; 0,5; 1,5; 3 и 6) на его коррозионное поведение в условиях *in vitro* в растворе SBF исследовано в работе [352] с использованием EIS и PDP (рис. 3.5). Согласно полученным результатам, плотность тока коррозии сплава снизилась после добавления 0,5 масс.% Ca, тогда как дальнейшее добавление Ca от 1,5 до 6 масс.% значительно увеличило плотность тока коррозии. Однако работа не дает представления о механизме коррозии Ca-содержащих магниевых сплавов в других физиологических растворах.

В исследовании [353] влияние присутствия живых клеток (SaOS–2) на деградацию магниевого сплава Mg–2.0Zn–0.98Mn (ZM21) было установлено электрохимическими измерениями двумя методами – EIS и PDP – при выдержке в среде культивирования клеток DMEM с добавлением 10 % FBS. Электрохимические измерения выявили, что присутствие живых клеток приводит к увеличению плотности тока коррозии и снижению поляризационного сопротивления после 48 ч инкубации. Ускорение коррозии сплава ZM21 объяснялось снижением pH среды из-за клеточной метаболической активности. Детального анализа продуктов коррозии, образующихся на магниевом сплаве, данная работа не содержит.

В работе [354] исследована деградация сплава Mg–Ca в условиях *in vitro* в присутствии альбумина, с использованием *in situ* наблюдения, измерения объема выделившегося водорода и EIS. Наблюдалось снижение скорости коррозии. Развитие нитевидной коррозии, вызванное Cl^- , было ингибировано за счет адсорбции молекул альбумина (рис. 3.6). Более того, была установлена прямая связь между концентрацией альбумина и величиной

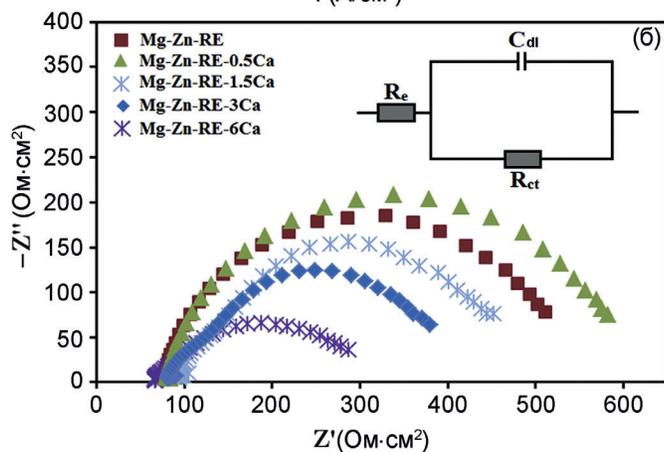
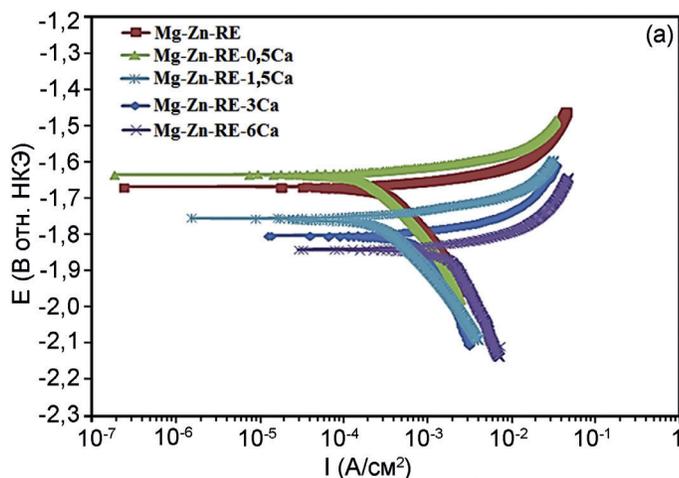


Рис. 3.5. Потенциодинамические поляризационные кривые (а) и импедансные спектры (б), для сплавов Mg-Zn-RE и Mg-Zn-RE-xCa ($x = 0,5; 1,5; 3; 6$). На вставке рисунка (б) показана эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования экспериментальных спектров (где R_e – сопротивление электролита, R_{ct} – сопротивление переносу заряда, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя) [352]

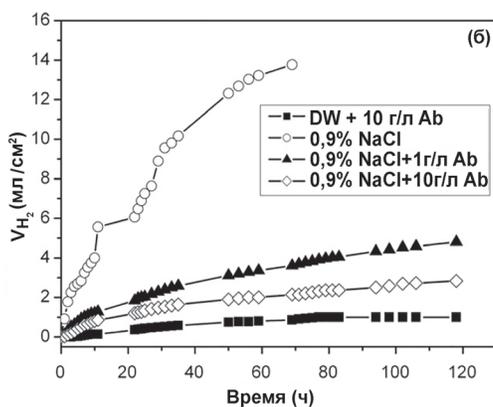
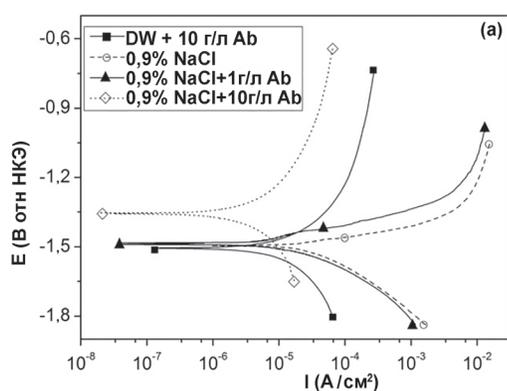


Рис. 3.6. PDP-кривые, записанные после 10 мин выдержки сплава Mg-1,5Ca в различных растворах (а), и нормированный на площадь образца объем выделившегося водорода в течение 120 ч деградации сплава магния (б). DW – дистиллированная вода, Ab – бычий сывороточный альбумин [354]

ингибирующего эффекта. Результаты EIS показали, что добавление альбумина увеличивало сопротивление переносу заряда и сопротивление пленки при потенциале свободной коррозии. В данной работе не учитывалось синергетическое влияние других соединений, присутствующих в растворах, имитирующих среду тела человека, на коррозионную деградацию образцов на основе магния.

С помощью EIS и PDP было обнаружено повышение коррозионной стойкости в SBF-растворе композиционных покрытий из поликапролактона и наночастиц оксида цинка (ZnO NPs), нанесенных на сплав магния AZ31 методом электроспиннинга, по сравнению с образцами без покрытия и с полимерным слоем на поверхности без наночастиц оксида цинка [355]. С увеличением содержания в композиционных покрытиях наночастиц ZnO повышалась коррозионная стойкость покрытия. Данная работа основана на изучении адгезии покрытия, его состава, электрохимических свойств и биосовместимости, однако характеристики поверхности после коррозионных испытаний не были установлены.

В работе [356] авторы использовали EIS для исследования процесса деградации биорезорбируемых сплавов системы Mg–Y–Zn в среде SBF с добавлением буферного раствора HEPES. Данные EIS выявили рост поляризационного сопротивления с увеличением содержания в сплаве иттрия [357]. В исследовании [358], по данным EIS, формирование биодеградируемого покрытия на основе фосфата кальция защищает подложку из сплава системы Mg–Nd–Zn–Zr и улучшает сопротивление коррозии материала в растворе Хэнкса. Стоит отметить, что в работах [356–358] недостает детального анализа продуктов коррозии, образующихся на поверхности магниевых сплавов после исследований *in vitro*, в сочетании с описанием механизма коррозии.

Электрохимическими методами PDP и EIS изучали коррозионное поведение в растворе Хэнкса кальций-фосфатных покрытий, полученных микродуговым оксидированием (МДО) и импульсным электроосаждением (pulse electrodeposition, PED), и конверсионного покрытия, состоящего из фосфата стронция, на сплаве Mg–Sr [359]. Согласно представленным результатам, образец с МДО-покрытием показал самую низкую скорость коррозионного разрушения. Но химический состав поверхностных слоев на образцах после выдержки в исследуемом растворе не был изучен, а без анализа слоя продуктов коррозии невозможно понимание процесса биодеградации материала.

Методами EIS и PDP изучались также коррозионные свойства МДО-покрытий на сплаве магния AZ31 в SBF-растворе и сбалансированном солевом растворе Эрла (EBSS) [360]. Более толстое МДО-покрытие (полученное при более высоких значениях напряжения) имело более высокое значение модуля импеданса. Результаты тестов PDP и EIS показали схожую тенденцию, свидетельствуя о меньшей скорости корродирования образцов в EBSS. Однако результаты этой работы не дают исчерпывающего объяснения роли и влияния отдельных ионов использованных растворов на процесс коррозии магниевых сплавов.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о необходимости, но недостаточности использования традиционных электрохимических методов при исследовании процессов коррозии таких сложных систем, как магниевый сплав/МЕМ. В данной главе показано применение их как взаимодополняющих, наряду с локальными методами.

В качестве перспективных биорезорбируемых материалов использованы образцы из сплава магния MA8, сплава Mg–0,8Ca и чистого магния, изготовленного методом лазерной порошковой наплавки.

3.2 Исследование на микроуровне гетерогенной коррозии сплава магния MA8 *in vitro*

3.2.1 Анализ электрохимической активности сплава MA8 по данным локальных сканирующих методов

В этом разделе впервые описывается возможность и методика проведения измерений SVET и SIET в среде культивирования клеток MEM (имитирующей среду организма человека с учетом ее органической и неорганической составляющих) на сплаве магния MA8, содержащем низкую концентрацию легирующих элементов.

Для продвижения применения сплава Mg в качестве биодеградируемого имплантата необходимо провести детальный анализ электрохимического поведения образца и изучить механизм коррозии/резорбции материала в растворе, наиболее полно соответствующем среде организма человека. Для создания такой жидкости очень важно соблюсти аминокислотный состав, обеспечивающий процесс жизнедеятельности клеток, принимающих участие в формировании костной ткани, а также ионный состав, присутствие в растворе глюкозы и витаминов [361].

В данной работе проведено сравнительное исследование развития процесса коррозии магниевых сплавов MA8 в двух средах на микроуровне. В качестве одного из тестовых растворов использована среда MEM (порошок № 61100, Gibco®, Thermo Fisher Scientific, США) [362,363] с добавлением 2,2 г/л NaHCO_3 (<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/61100103#/61100103>) [364] (состав MEM представлен в табл. 3.1). Для сравнения с данной средой, содержащей органические компоненты, использован 0,83% раствор NaCl (концентрация Na^+ и Cl^- сопоставима с содержанием данных ионов в плазме крови человека [315]). Развитие процесса коррозии на поверхности сплава MA8 и его коррозионное поведение в этих двух растворах изучали с помощью электрохимической системы SVET/SIET (Applicable Electronics, США).

Поверхность сканирования образца для проведения локальных электрохимических измерений изолировали с внешней стороны пчелиным воском. Активная исследуемая площадь сплава не превышала 5,5 мм². Распределение локальной плотности тока и pH по поверхности представлено в виде карт, содержащих 1764 точки данных (каждая карта содержала 42 × 42 экспериментальных значений). Развитие процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов исследовали в течение трех дней выдержки образца в используемом растворе. SVET/SIET-измерения проводили каждый час, за исключением нескольких периодов, в которых происходила калибровка системы. Растворы MEM и 0,83% NaCl циркулировали через ячейку SVET/SIET с помощью двухканального перистальтического насоса для имитации условий естественного движения среды в организме человека и пополнения компонентов электролита, расходующихся в процессе выдержки образца. Схема циркуляции раствора через ячейку, отражающая направление потока, представлена на рис. 3.7а (в качестве примера использована среда MEM). Скорость циркуляции раствора составляла (1,2 ± 0,3) мл/мин. Эта скорость была выбрана как максимально возможная для приближения к скорости потока крови в организме человека, принимая во внимание малый объем SVET/SIET-ячейки и высокую чувствительность электродов. Увеличение скорости выше 1,5 мл/мин может привести к потере чувствительности микроэлектродов. Как установлено в работах [152,166], скорость циркуляции раствора в SVET/SIET-ячейке, обеспеченная перистальтическим насосом, равная 1,5 мл/мин, позволяет получить наезные значения локального pH. Объем раствора в SVET/SIET-ячейке составлял около 4 мл

(отношение площади поверхности образца к объему раствора было равно 1 : 70 см²/мл).
Полная смена раствора в ячейке происходила через 3,3 мин.

Таблица 3.1

Состав коррозионной среды – электролита MEM, имитирующего плазму крови человека по ионному составу

Компоненты	Концентрация	
	мг/л	мМ/л
<i>Аминокислоты</i>		
L-Аргинин гидрохлорид (L-Arginine-HCl)	126,64	0,601
L-Цистеин дигидрохлорид (L-Cystine-2HCl)	31,0	0,099
L-Глутамин (L-Glutamine)	292,0	1,998
L-Гистидин гидрохлорид моногидрат (L-Histidine HCl-H ₂ O)	42,0	0,200
L-Изолейцин (L-Isoleucine)	52,0	0,396
L-Лейцин (L-Leucine)	52,0	0,396
L-Лизин гидрохлорид (L-Lysine-HCl)	72,5	0,397
L-Метионин (L-Methionine)	15,0	0,100
L-Фенилаланин (L-Phenylalanine)	32,0	0,194
L-Треонин (L-Threonine)	48,0	0,403
L-Триптофан (L-Tryptophan)	10,0	0,049
L-Тирозин динатриевая соль (L-Tyrosine disodium salt)	52,0	0,231
L-Валин (L-Valine)	46,0	0,393
<i>Витамины</i>		
Холина хлорид	1,0	0,007
Кальция D-пантотенат	1,0	0,002
Фолиевая кислота	1,0	0,002
Мио-инозитол (i-Inositol)	2,0	0,011
Никотинамид	1,0	0,008
Пиридоксина гидрохлорид (Pyridoxal HCl)	1,0	0,005
Рибофлавин	0,1	0,0003
Тиамин гидрохлорид (Thiamine HCl)	1,0	0,003
<i>Неорганические соли</i>		
Хлорид кальция (CaCl ₂)	200,0	1,802
Сульфат магния (MgSO ₄)	97,67	0,811
Хлорид калия (KCl)	400,0	5,365
Гидрокарбонат натрия (NaHCO ₃)	2200,0	26,187
Хлорид натрия (NaCl)	6800,0	116,359
Дигидрофосфат натрия дигидрат (NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O)	140,0	0,897
<i>Остальные компоненты</i>		
D-глюкоза (декстроза)	1000,0	5,551
Феноловый красный	10,0	0,028

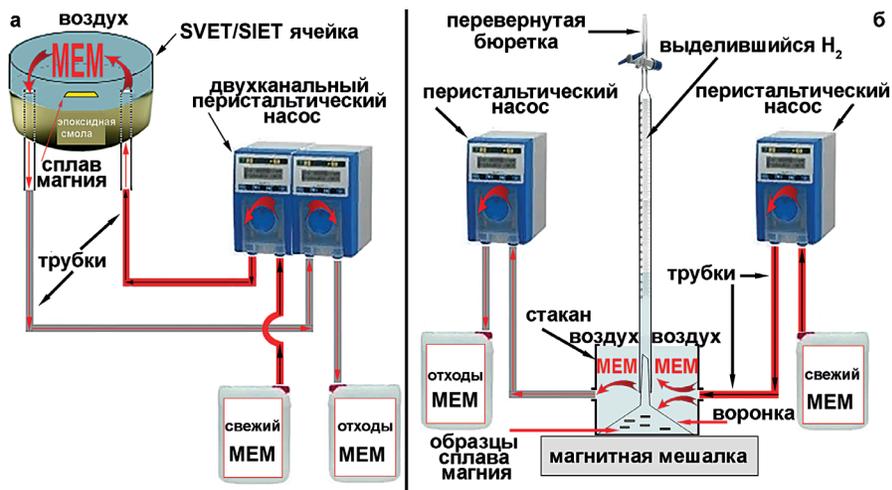


Рис. 3.7. Схема циркуляции раствора через ячейку при проведении SVET/SIET-измерений (а) и волюмометрических измерений с помощью проточной ячейки (б). Стрелки показывают направления потоков (в качестве примера использована среда MEM)

Поскольку в среде MEM представлено большое количество компонентов (табл. 3.1), сначала было установлено их влияние на общую проводимость раствора путем сравнения ее с проводимостью 0,83% раствора NaCl. Проводимость раствора очень важна для определения скорости коррозии/локализации активных зон материала, она также влияет на точность SVET-измерений [365]. В данной работе проводимость раствора MEM и 0,83% раствора NaCl была сопоставимой: 15 и 12 мСм/см соответственно. Это позволяет утверждать о достоверности результатов, полученных методом SVET. Плотности тока были рассчитаны с учетом проводимости используемого раствора.

Органические вещества, содержащиеся в среде MEM (табл. 3.1), могут адсорбироваться на кончике SVET-зонда, покрытого платиновой чернью, или перемещаться в липофильную фазу жидкой ионоселективной мембраны SIET-микроэлектрода. И то и другое может изменить отклик зонда. Для изучения влияния среды MEM на емкость SVET-зонда и на угол наклона нернстовской зависимости для H^+ -микроэлектрода SIET, а также для определения пригодности среды MEM для проведения SVET/SIET-испытаний был проведен следующий эксперимент. Каждый час в течение 12 ч SVET/SIET-тесты проводили в ячейке с раствором MEM без образца. Результаты показывали, что емкость SVET-зонда, а также угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода не изменялись во время погружения и сканирования в растворе MEM. Угол наклона нернстовской зависимости составил $(56,0 \pm 0,7)$ мВ/рН в MEM и $(57,1 \pm 0,5)$ мВ/рН в 0,83% растворе NaCl. Градиент плотности тока, зафиксированный методом SVET в MEM, был в диапазоне от -4 до 5 мкА/см². Полученные результаты свидетельствуют о приемлемости среды MEM для проведения тестов SVET и SIET.

Для проведения SIET-измерений и калибровки рН-селективных микроэлектродов в соответствии с уравнением Нернста использовали растворы MEM и NaCl с фиксированными значениями рН.

На рис. 3.8 представлены оптические изображения исследуемой области, а также карты SVET и SIET спустя 2, 24, 48 и 70 ч выдержки образца в 0,83% растворе NaCl. Методы SVET и SIET позволили выявить образование катодных зон (областей с более низкими

значениями плотности тока и более высоким pH, синие области) сразу после помещения образца в раствор NaCl (рис. 3.8, 1а, 1б, 1в). Высокие значения pH (до 10,8) обусловлены катодной реакцией восстановления воды, а также реакцией восстановления растворенного кислорода (2.46, 3.1) [132,170,366]:



Для коррозионных испытаний биомедицинских материалов на основе магния в условиях *in vitro* желательна нейтральность среды. Это необходимо для имитации реальных условий в организме. На практике растворение магния может увеличить объемные значения pH в небуферируемых растворах до 10–11 [45,314]. Также было установлено, что локальный pH может достигать значений выше 10–11 даже в буферируемых растворах [132,163,166,321,345,347]. В организме pH практически всегда стабилен, поскольку такие среды имеют хорошую буферную емкость. Однако интенсивное образование OH⁻ вследствие протекания катодных реакций растворения Mg (2.46, 3.1) и, соответственно, повышенная щелочность может нанести вред клеткам в организме человека, так как щелочная среда вызывает воспаление окружающих тканей [314].

С увеличением времени выдержки образца сплава магния в 0,83% растворе NaCl катодные участки локализуются и хорошо коррелируют с оптическими изображениями исследуемого участка (рис. 3.8, 2а, 3а, 4а). Анодные области (зоны с более высокими значениями плотности тока и с более низкими значениями pH, красно-оранжевые области) также были зарегистрированы методами SVET и SIET.

На рис. 3.9 показано поведение образца спустя 2, 24, 48 и 70 ч выдержки в MEM. Карты SVET для MEM демонстрируют более высокий градиент плотности тока (от –60 до 60 мкА/см²), чем для образца в 0,83% растворе NaCl (от –20 до 20 мкА/см²) (рис. 3.8, 1б; 3.9, 1б). Такая высокая электрохимическая активность связана с более сложным составом MEM, наличием органических компонентов и, следовательно, со специфическими процессами образования и особенностями состава продуктов коррозии [314]. Отметим, что распределение плотности тока для образца в MEM более локализовано по сравнению с распределением плотности тока для образца в растворе NaCl. Более того, при выдержке образца в MEM образующиеся питтинговые участки со временем пассивируются и активируются новые области (их расположение различно на всех 4 картах, рис. 3.9). В растворе же NaCl коррозионно-активные области, возникающие на образце, остаются активными в течение всего периода пребывания образца в агрессивной среде (расположение активных участков постоянно на всех 4 картах, рис. 3.8).

Присутствие ионов Ca²⁺ в MEM (табл. 3.1) должно обеспечивать образование кальций-фосфатных соединений (гидроксиапатитоподобных продуктов), препятствующих повышению локального pH. Карты SIET указывают на вероятное образование данных продуктов (рис. 3.9). Такие соединения, образующиеся на поверхности, могут играть роль антикоррозионной пленки, частично защищающей магниевый сплав. Средние значения pH для образца в MEM не превышали 8. Среднее значение pH в катодных областях для образца в MEM (рис. 3.9) было равно 8,5 ± 0,6. Катодные и анодные области, зарегистрированные локальными методами, хорошо согласуются с изображениями, полученными с помощью оптической микроскопии (рис. 3.9, 2а–4а). На рис. 3.9, 4а приведена фотография исследуемой области после SVET/SIET-измерений, после удаления из раствора MEM, для лучшего выявления ярких катодных зон. Красный цвет MEM (рис. 3.9, 2а, 3а) связан с присутствием фенолового красного в составе раствора (табл. 3.1). Карты SVET и SIET (рис. 3.8, 3.9) были построены при фиксированном диапазоне значений плотности тока

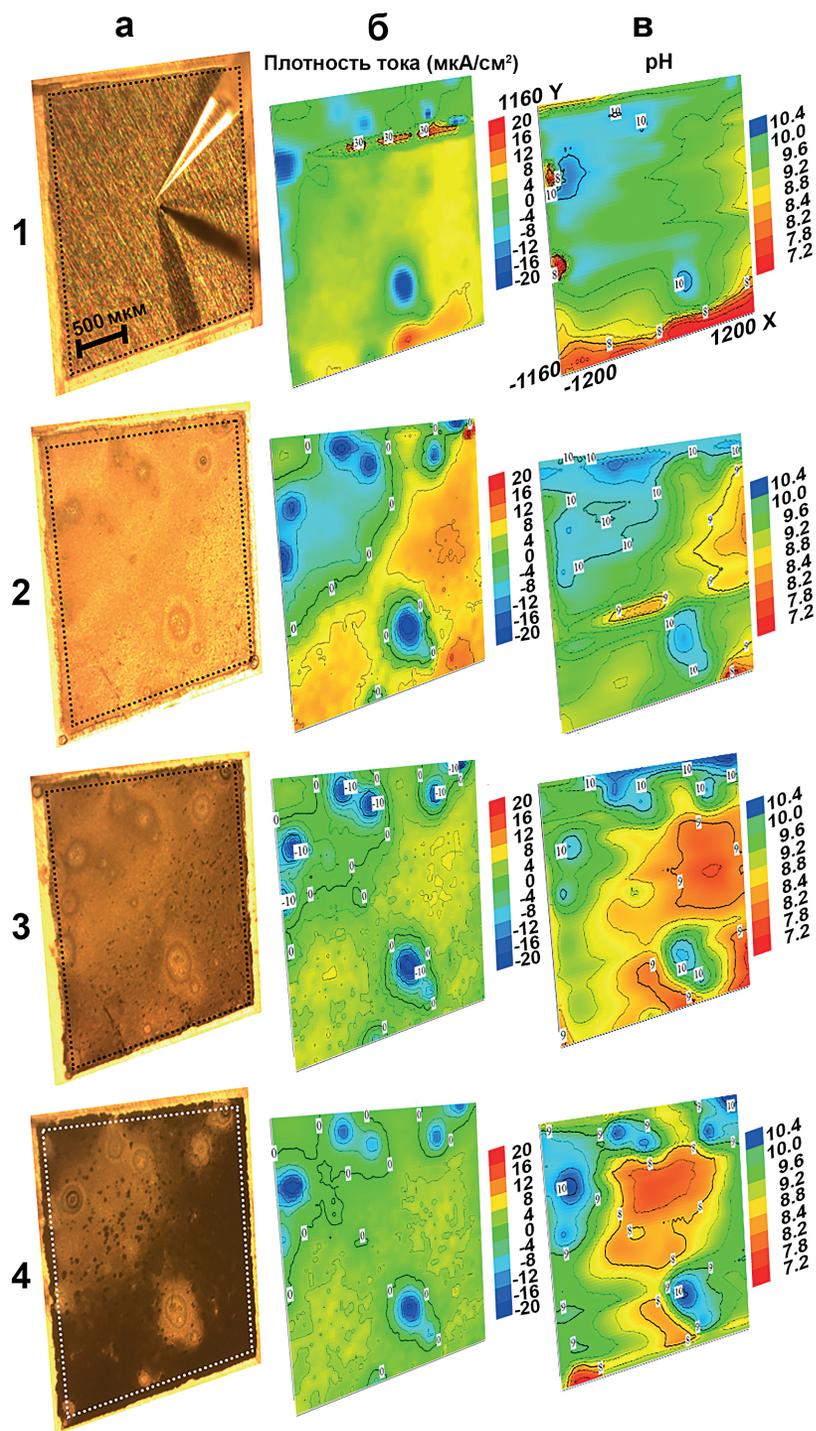


Рис. 3.8. Исследуемая область (показана рамкой) (а), а также карты SVET (б) и SIET (в) спустя 2 ч (1), 24 (2), 48 (3) и 70 ч (4) выдержки образца в 0,83% растворе NaCl

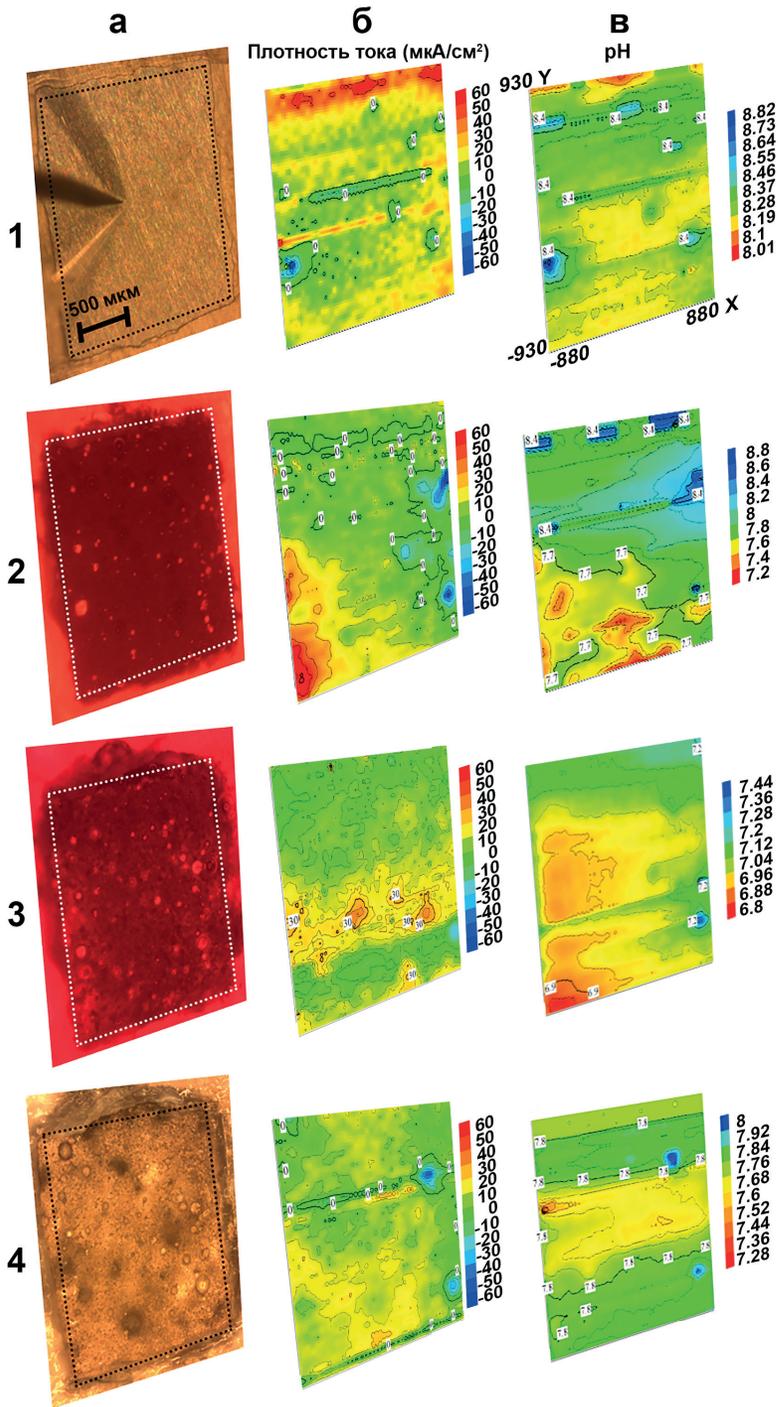


Рис. 3.9. Исследуемая область (показана рамкой) (а), а также карты SVET (б) и SIET (в) спустя 2 ч (1), 24 (2), 48 (3) и 70 ч (4) выдержки образца в растворе MEM

и pH для образцов в каждом конкретном электролите, чтобы лучше показать изменения данных параметров во времени. Исключение составляют SIET-карты на рис. 3.9, где широкий диапазон pH не позволил представить все четыре карты в одном масштабе.

Для установления механизма коррозии образца из магниевого сплава МА8 в МЕМ и 0,83% NaCl использованы данные по изменению во времени общего тока, суммы модулей общих анодного и катодного токов (рис. 3.10).

Для сплава в этих двух растворах зарегистрированы различные тенденции изменения общего тока (рис. 3.10а). Для образца в МЕМ период высокой коррозионной активности составляет от 5 до 23 ч, значения суммарного тока интенсивно изменяются в диапазоне от 0,5 до 3,5 мкА. Через 24 ч общий ток (рис. 3.10а) уменьшается и достигает минимального значения в конце эксперимента (0,11 мкА через 70 ч). Следует отметить, что изменение общего тока во времени имеет волнообразный характер: за периодом роста следует период спада. Такое поведение может быть связано с непрерывными процессами формирования и разрушения слоя продуктов коррозии, с протеканием коррозии и пассивацией, которые были зафиксированы методами SVET/SIET (рис. 3.9).

Для образца в 0,83% растворе NaCl наблюдается тенденция уменьшения суммы токов в течение всего времени эксперимента с 0,5 (0 ч) до 0,13 мкА (70 ч). Значения тока для образца в МЕМ выше, чем для образца в 0,83% NaCl, практически в течение всего времени эксперимента, и только через 60 ч значения данного параметра для двух систем становятся равными. Эти тенденции были описаны с помощью полиномиальной линии тренда (рис. 3.10).

Графики изменения во времени отдельных значений общих катодных и анодных токов представлены на рис. 3.10 б, в. Тенденции изменения значений $I_{\text{анод}}$ и $I_{\text{катод}}$ схожи. Их несоответствие по абсолютной величине обусловлено локальным перемешиванием раствора и продолжительностью времени SVET/SIET-сканирования [153], т.е. тем, что значения плотности тока, представленные на SVET-карте, были получены не одновременно. Продолжительность одного сканирования SVET/SIET составляла около 30 мин. Следует заметить, что метод SVET не всегда способен зарегистрировать все локальные токи [134]. Это означает, что в течение одного сканирования коррозионные свойства различных участков образца и, как следствие, распределение тока на исследуемой площади могут изменяться [125].

Анализ эволюции пиков плотности анодного и катодного токов (рис. 3.11) также показывает более высокую интенсивность электрохимических процессов в среде МЕМ по сравнению с 0,83% раствором NaCl. Графики изменения значений $i_{\text{a,max}}$ и $i_{\text{c,max}}$ имеют схожую тенденцию уменьшения в течение эксперимента, за исключением нескольких пиков.

Эволюция значений локального pH для образцов из сплава магния МА8 в среде МЕМ и 0,83% растворе NaCl, измеренного с помощью метода SIET, представлена на рис. 3.12 как изменение зарегистрированных за одно сканирование максимального и минимального значений pH (pH_{max} и pH_{min} соответственно) во времени и разница (ΔpH) между максимальным и минимальным значениями pH, зафиксированными в анодной и катодной областях. Как указано в работе [134], ΔpH является показателем стабильности pH для исследуемого образца. Первоначальные значения pH используемых растворов NaCl (8,3 г/л) и МЕМ равны соответственно 7,15 и 7,40.

Для образца в МЕМ отмечена тенденция постоянного снижения pH_{max} и pH_{min} до 7,4 и 6,8 соответственно (49 ч). Средние значения pH_{max} и pH_{min} для образца в ходе эксперимента составляли $(8,5 \pm 0,6)$ и $(7,5 \pm 0,4)$ соответственно. Максимальное значение $\text{pH} = 9,8$ было зафиксировано в области, которая активировалась однократно (рис. 3.12а).

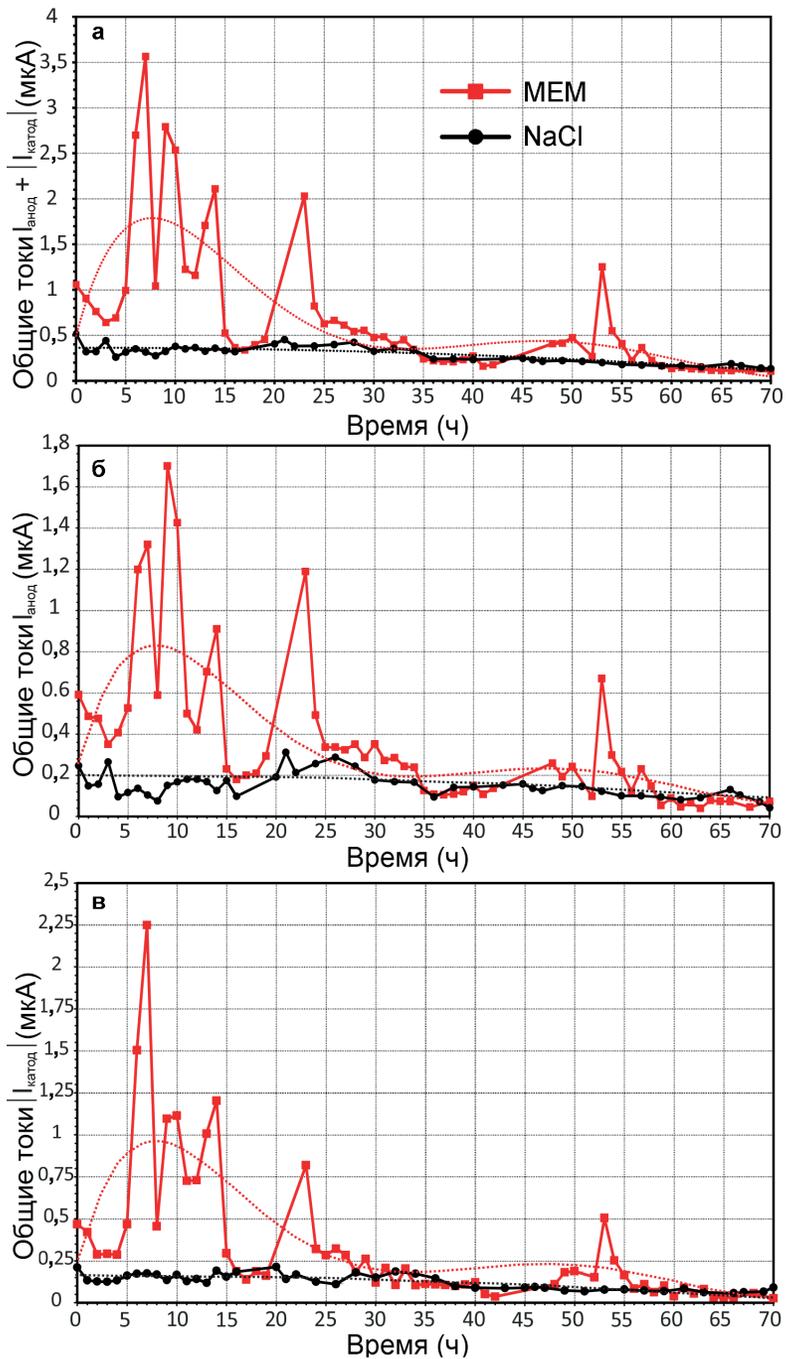
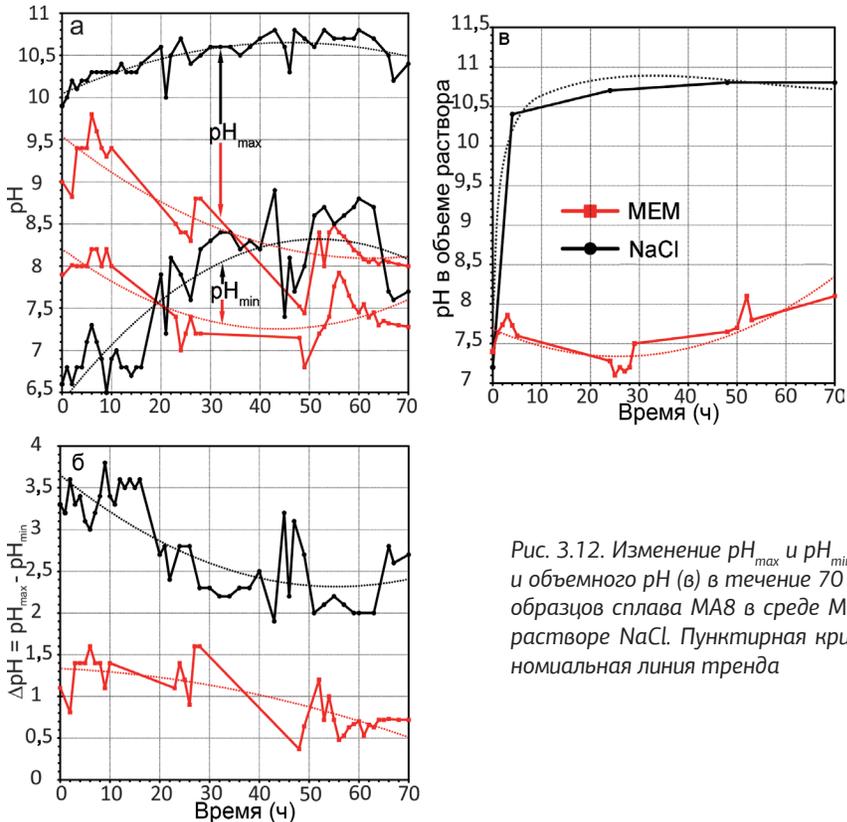
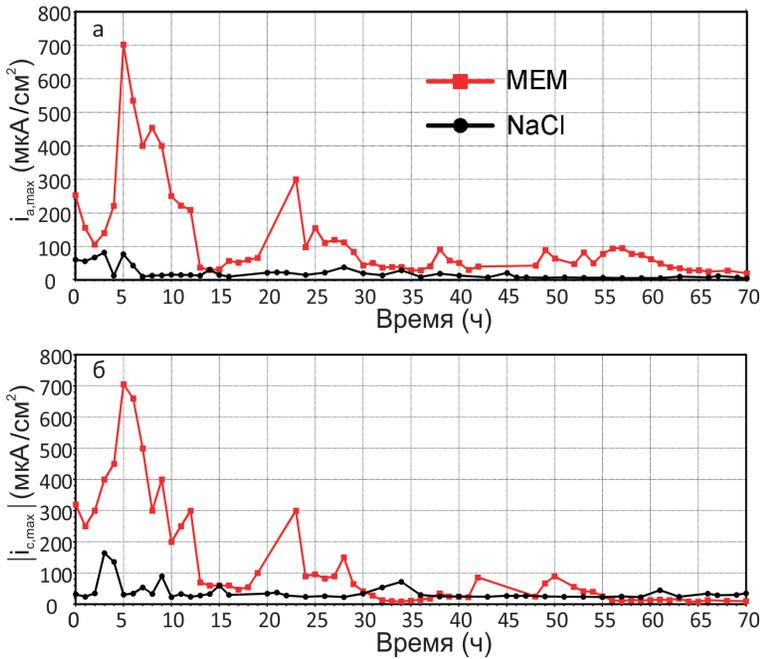


Рис. 3.10. Изменение во времени суммы общих катодных и анодных токов (а), отдельных значений общих анодных (б) и катодных (в) токов для образца магниевого сплава МА8 в растворах MEM и 0,83% NaCl. Для описания тенденции развития коррозии использована полиномиальная линия тренда (пунктирная линия)



Образец в 0,83% растворе NaCl демонстрирует противоположную тенденцию изменения pH. В ходе эксперимента pH_{\max} и pH_{\min} повышаются с 9,9 и 6,6 до 10,8 и 8,8 соответственно. Тенденция увеличения pH преобладала в течение всего времени выдержки образца в растворе NaCl, она подтверждается полиномиальной линией тренда (рис. 3.12а). Средние значения pH_{\max} и pH_{\min} для образца в 0,83% NaCl были существенно выше, чем для MEM: $(10,5 \pm 0,2)$ и $(8,0 \pm 0,4)$ соответственно.

Эти результаты показывают, что в MEM из-за его сложного состава, наличия и взаимодействия органических и неорганических компонентов в растворе и на поверхности образца не происходит типичного для коррозии магниевого сплава увеличения pH, которое наблюдается в 0,83% растворе NaCl (где в процессе коррозии магния, в результате реакции восстановления воды, значение pH традиционно сдвигается в более щелочную область). Эти данные подтверждаются измерениями значений pH в объеме растворов MEM и 0,83% NaCl в течение 70 ч выдержки образцов (рис. 3.12в). Измерения pH в объеме раствора выполняли во время SVET/SIET-тестов для коррекции значений локального pH в случае дрейфа потенциала. Дрейф потенциала pH-чувствительного микроэлектрода является результатом изменения ионного равновесия (ионного обмена) на границе между жидкой мембраной, исследуемым раствором и внутренним раствором электрода [166,367–370]. В течение первых 4 ч после погружения образца pH в объеме 0,83% раствора NaCl достиг 10,4. При дальнейшей выдержке pH продолжал увеличиваться и после 50 ч имел стабильное значение 10,8 до конца эксперимента, тогда как pH среды MEM не изменялся существенно со временем и имел среднее значение $(7,6 \pm 0,3)$.

Изменения ΔpH во времени (рис. 3.12б) для образца в MEM были небольшие – от 1,1 до 0,7. Для образца в растворе NaCl ΔpH выше, чем для MEM: варьирует от 3,3 до 2,7, что говорит о более низкой коррозионной стабильности по сравнению с образцом в MEM.

Эти результаты свидетельствуют о различиях в прохождении коррозионного процесса на поверхности магниевого сплава в MEM и 0,83% растворе NaCl, а также о различиях в закономерности формирования продуктов коррозии, которые могут снизить активность исследуемого материала в течение начального времени выдержки образца.

3.2.2 Анализ процесса коррозии сплава MA8 при выдержке в физиологических растворах по данным волюмометрии

Коррозионную активность сплава в MEM и 0,83% растворе NaCl оценивали методом волюмометрии. Для определения объема водорода, выделившегося при выдержке материала в используемом растворе, боковые грани образцов не были изолированы и их площадь была включена в общую площадь, контактирующую с электролитом. Эксперименты выполняли при комнатной температуре [371], pH в объеме раствора измеряли ежедневно.

В каждой среде выдерживали одновременно пять образцов. Размер образцов составлял $15 \times 20 \times 1,5$ мм, общая площадь поверхности 35 см^2 (площадь каждого образца 7 см^2). Объем раствора был равен 500 мл. Отношение площади поверхности образца к объему раствора составляло 1 : 14 $\text{см}^2/\text{мл}$. Все эксперименты проведены трижды для оценки достоверности информации.

Эксперименты провели в различных условиях в течение 4, 7 и 30 сут.

В 4-дневном эксперименте образцы в среде MEM тестировали с применением точной ячейки. С этой целью применяли обычное устройство для определения объема водорода – универсальный коррозиметр (описание см. в разделе 2.4). В течение экспери-

мента среду постоянно обновляли со скоростью $(1,2 \pm 0,2)$ мл/мин с помощью перистальтического насоса для лучшей имитации влияния среды организма человека на коррозионное поведение магниевого имплантата. В данном тесте раствор контактировал с воздухом. Схема установки представлена на рис. 3.7б.

7- и 30-дневные тесты выполнены с использованием эвдиометров фирмы Neubert-Glas (арт. № 2591-10-500, Германия), позволяющих исключить контакт используемого раствора с N_2 , O_2 и CO_2 из воздуха для устранения сорбции побочных веществ. Пластинки из магниевого сплава МА8 (3,575 г) помещали в эвдиометр с раствором (500 мл). В 7-дневном эксперименте MEM обновляли каждые 12 ч и тесты проводили как с предварительной стерилизацией стеклянного оборудования в сушильном шкафу при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч [372], так и без стерилизации. 30-дневный эксперимент был проведен без обновления среды.

Во всех экспериментах раствор перемешивался при постоянной скорости (350 ± 100) об/мин. Погрешность объема выделившегося водорода, оцененная по трем измерениям, не превышала 10 %.

На рис. 3.13 представлены результаты 30-дневных тестов на определение объема выделившегося водорода в сочетании с ежедневными измерениями объемного значения pH для образцов из магниевого сплава МА8 в растворах MEM и 0,83% NaCl. Из диаграммы можно выявить различные тенденции процесса коррозии сплава в двух средах.

Выделение водорода для образцов в 0,83% NaCl происходит постепенно, без резкого ускорения и замедления. Средняя скорость выделения водорода может быть рассчитана для всего периода погружения образца как $(0,058 \pm 0,018)$ мл·см⁻²·день⁻¹, или $(2,0 \pm 0,6)$ мл/день. Для образцов в MEM динамика процесса более сложная. Можно выделить четыре периода с различной скоростью коррозионного процесса. В первый (от 0 до 4 сут) скорость выделения водорода составляет $(0,031 \pm 0,019)$ мл·см⁻²·день⁻¹, или $(1,1 \pm 0,7)$ мл/день. Во второй (пятый день) – $0,339$ мл·см⁻²·день⁻¹, или 11,95 мл/день. В третий (от 6 до 19 сут) – $(0,015 \pm 0,009)$ мл·см⁻²·день⁻¹ или $(0,5 \pm 0,3)$ мл/день. В четвертый (от 20 до 30 сут) – $(0,07 \pm 0,03)$ мл·см⁻²·день⁻¹, или $(2,5 \pm 1,2)$ мл/день.

Мы видим, что скорость выделения водорода для образца в MEM преимущественно ниже, чем в 0,83% растворе NaCl. Второй и четвертый периоды связаны с флуктуациями, которые не влияют на общую тенденцию. В то же время увеличению объема выделившегося водорода в эти периоды предшествовало небольшое уменьшение pH, как следует из

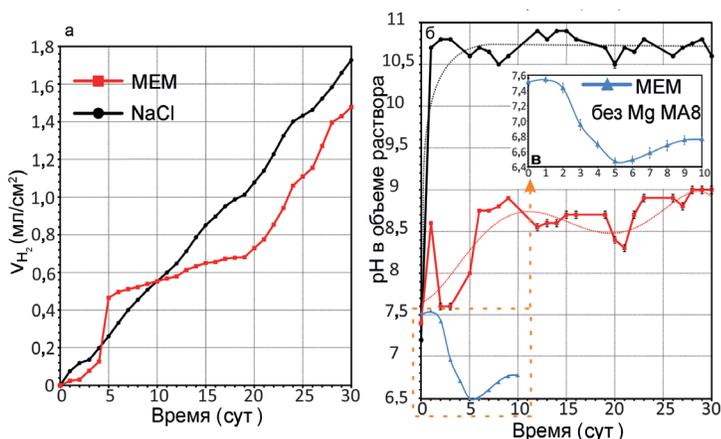


Рис. 3.13. Изменение нормированного на площадь образца объема выделившегося водорода во времени (а) в сочетании с ежедневными показателями объемного значения pH для образцов сплава МА8 в растворах MEM и 0,83% NaCl в течение 30 сут. Изменение pH раствора MEM в течение 10 сут в отсутствие образца (в)

диаграммы рис. 3.13б. Снижение pH связано с присутствием органических компонентов в составе MEM и вероятным образованием в растворе и на поверхности образцов органических кислот, а именно молочной кислоты – за счет метаболизма бактерий, а также глюконовой кислоты, образующейся в результате превращения глюкозы, входящей в состав MEM. Это приводит к частичному разрушению пленки продуктов коррозии на поверхности сплава магния. После разрушения пленки участки сплава снова контактируют со средой и протекают анодные (растворение магния) и катодные (выделение водорода и гидроксид-ионов) реакции коррозии магния [132,170].

Следовательно, интенсификация выделения водорода и повышение pH – связанные процессы, происходящие в определенный период (3–6 и 21–23 дни). Данная тенденция выделения водорода подтверждает процессы формирования и деградации поверхностной пленки, которые были обнаружены с помощью метода SVET (рис. 3.9, 3.10).

Следует отметить, что после четвертого дня выдержки образца коррозия магниевое сплава в MEM проходит аналогично коррозии в растворе NaCl из-за истощения компонентов MEM со временем. Поэтому в конце эксперимента скорости коррозии образцов в среде MEM и в 0,83% растворе NaCl имеют близкие значения. Тем не менее различия скоростей коррозии для сплава Mg в двух средах были воспроизводимыми. Они связаны с различным химическим составом двух растворов и различиями в процессах коррозионной деградации образца. Объемный pH для образцов в 0,83% NaCl увеличился в течение первого дня до 10,7 и оставался практически постоянным с небольшими изменениями ($10,7 \pm 0,1$). Эти тенденции описываются полиномиальными линиями тренда (рис. 3.13б).

Согласно данным 30-дневного эксперимента, коррозионное разрушение образца магния MA8 в MEM происходит специфичным образом и подчиняется более сложному механизму по сравнению с типичной коррозией сплава магния в растворе NaCl.

В 7-дневных испытаниях методом волюмометрии, напомним, MEM обновляли каждые 12 ч, чтобы исключить ускорение коррозии магния из-за образования органических кислот. Анализ результатов (рис. 3.14) показывает отсутствие резкого увеличения объема выделяющегося водорода, в отличие от данных, представленных на рис. 3.13а. Средняя скорость выделения водорода для образцов составляла без стерилизации оборудования ($0,05 \pm 0,01$) мл·см⁻²·день⁻¹ ($(1,8 \pm 0,3)$ мл/день), а в стерильных условиях – ($0,034 \pm 0,009$) мл·см⁻²·день⁻¹ ($(1,2 \pm 0,3)$ мл/день). Следует отметить, что при стерилизации оборудования скорость коррозии магниевое сплава была немного ниже. Эти параметры ниже установленных при 30-дневной выдержке без обновления раствора. Благодаря обновлению MEM каждые 12 ч pH раствора был стабильным – резко не уменьшался и не увеличивался, его среднее значение составляло ($7,45 \pm 0,16$). Более низкие скорости выделения H₂, зафиксированные в случае обновления раствора MEM, можно объяснить пополнением раствора такими ионами, как Ca²⁺, HPO₄²⁻ и HCO₃⁻, которые расходуется на образование слоя продуктов коррозии [166,321,373].

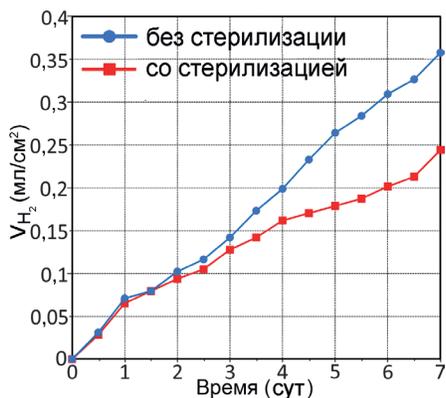


Рис. 3.14. Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь поверхности образца, при выдержке сплава MA8 в MEM в течение 7 сут в условиях без стерилизации и при стерилизации оборудования

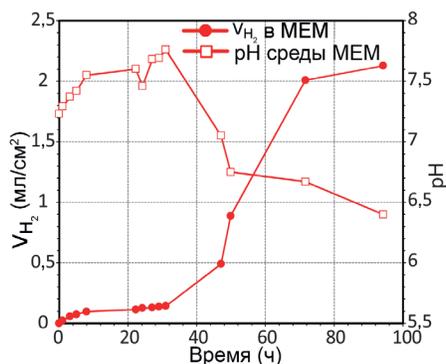


Рис. 3.15. Изменение объема выделившегося водорода и значений pH в объеме раствора для образцов из сплава МА8 в течение 100 ч выдержки в МЕМ. Испытания проводились с использованием проточной ячейки

и продуктов коррозии (учитывая метаболизм бактерий и вероятное образование молочной и глюконовой кислот). Однако невысокая скорость коррозии МА8 в МЕМ в динамических условиях в первые 32 ч измерений согласуется с данными 7-дневного эксперимента (рис. 3.14). Тенденция эволюции скорости выделения водорода оказалась близка к тенденции изменения интегрированных по исследуемой поверхности общих катодных и анодных токов (рис. 3.10). Разница во времени максимума суммарных анодных токов (7 ч, рис. 3.10) и максимального объема выделившегося водорода (после 32 ч, рис. 3.15) обусловлена протеканием электрохимических реакций, не вносящих вклада в коррозионную деградацию материала, а также разным отношением площади экспонируемого материала к объему агрессивной среды в экспериментах SVET/SIET и волюмометрии [374]. Влияние отношения площади поверхности образца к объему электролита было исследовано ранее в работах [374,375]. При различных отношениях площади поверхности образца к объему раствора в экспериментах SVET/SIET и волюмометрии, сравнительные измерения для сред NaCl и МЕМ проводились при одинаковом отношении.

Образцы после 30-дневного эксперимента извлекли из раствора (NaCl и МЕМ), промыли деионизированной водой и высушили на воздухе. Фазовый состав продуктов коррозии, образующихся на поверхности магниевого сплава МА8, определяли с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (согласно методике, представленной в разделе 2.2.1). Детальная характеристика коррозионной пленки, сформированной на поверхности сплава МА8 в МЕМ, была выполнена с помощью дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при CuK_{β} -излучении, напряжении и токе генератора 42 кВ и 140 мА соответственно, при комнатной температуре. Измерения проводили в диапазоне $2\theta = 4^{\circ}-90^{\circ}$ с шагом $0,01^{\circ}$. Эксперименты были выполнены на трех образцах для оценки достоверности результатов.

На рис. 3.16 приведены рентгенограммы сплава магния МА8 после 30-дневной выдержки в 0,83% растворе NaCl и МЕМ. Основным продуктом коррозии в обоих случаях является MgO (рис. 3.16 а, б), в то же время на образце после пребывания в NaCl обнаружен дополнительно гидроксид магния $Mg(OH)_2$ (рис. 3.16а), а в растворе МЕМ – также кальций-магниевые фосфаты ($Ca_{2,89}Mg_{0,11}(PO_4)_2$, $Ca_{1,9}Mg_2(PO_4)_{1,4}$) (рис. 3.16в).

Испытания с использованием проточной ячейки в сочетании с мониторингом pH в объеме МЕМ (рис. 3.15) проводили в универсальном коррозиметре, представляющем собой стеклянный стакан, в котором в электролите находятся исследуемые образцы, закрытые воронкой, позволяющей собирать выделяющийся водород в бюретку. Коррозионную среду обновляли постоянно с помощью перистальтического насоса. Эксперимент остановили примерно через 100 ч из-за резкого и продолжительного увеличения скорости коррозии магниевого сплава, последовавшего спустя 32 ч выдержки в растворе и сопровождавшегося резким снижением pH МЕМ с 7,7 до 6,5. Столь значительные изменения скорости коррозии и значений pH связаны с образованием продуктов взаимодействия компонентов среды

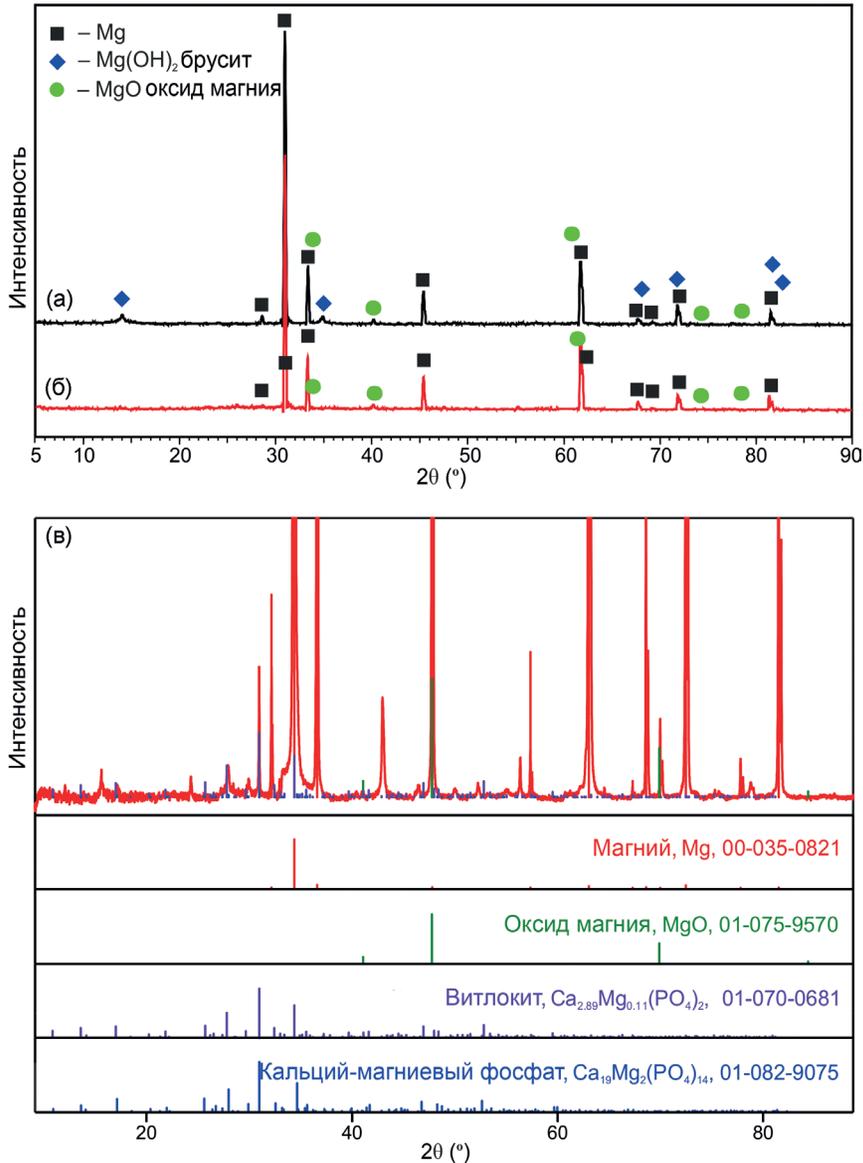


Рис. 3.16. Рентгенограмма поверхностного слоя на сплаве магния МА8 после 30 сут выдержки в 0,83% растворе NaCl (а) и в среде MEM (б). Детальный рентгенофазовый анализ коррозионной пленки, сформировавшейся на магниевом сплаве МА8 после 30 сут в MEM (в)

Морфологию продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности сплава МА8 в растворах MEM и 0,83% NaCl, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40. Анализ экспериментальных данных (рис. 3.17, область 1) указывает на высокую концентрацию Mg и O (23,7 и 62 ат.% соответственно) в пленке, сформированной на образце в растворе NaCl, и подтверждает образование MgO и $Mg(OH)_2$, установленных методом РФА. СЭМ-изображения морфологии поверхности и ЭДС-спек-

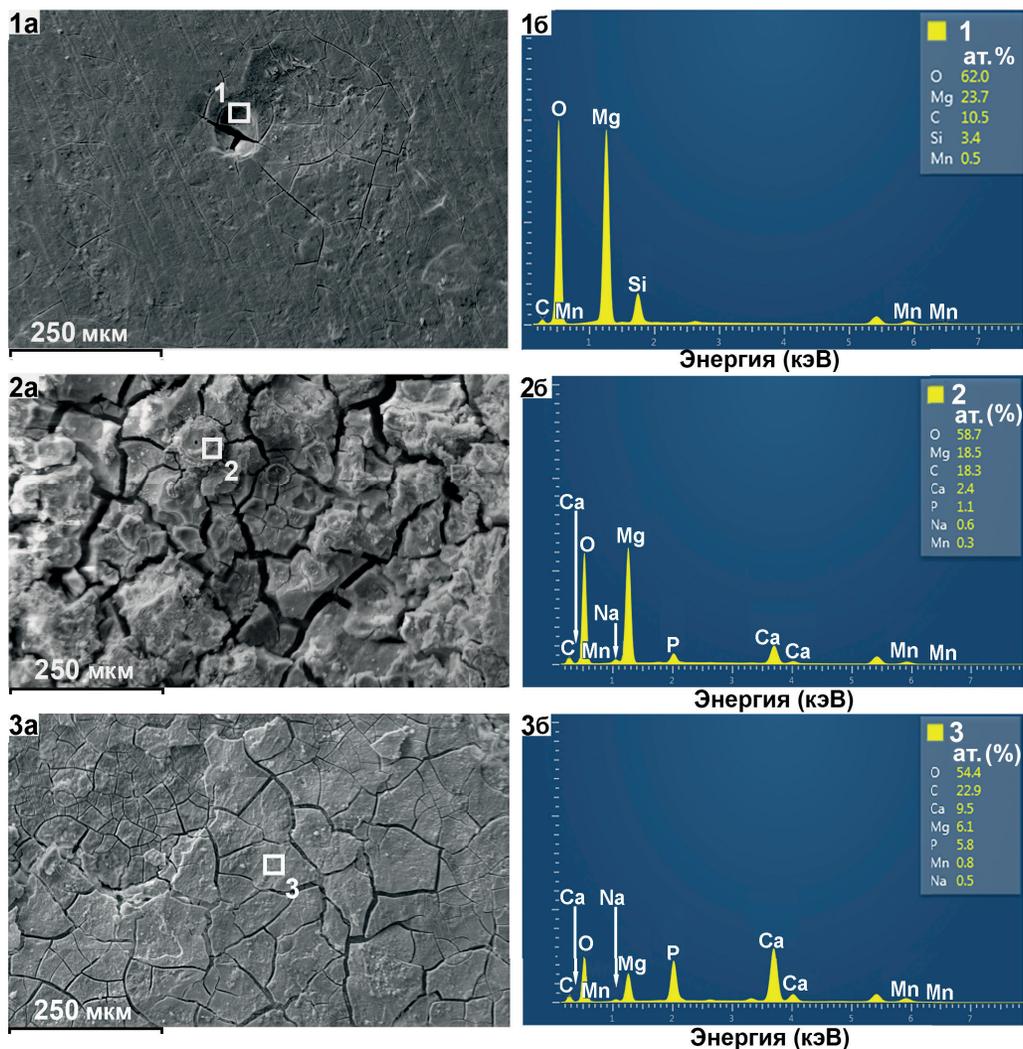


Рис. 3.17. СЭМ-изображения (а) и соответствующие ЭДС-спектры (б) продуктов коррозии (области 1, 2, 3) на магниевом сплаве МА8 после выдержки образца в течение 30 сут в 0,83% растворе NaCl (1а, 1б) и в MEM (2а, 2б; 3а, 3б)

тры, записанные в различных областях пленки (рис. 3.17, области 2, 3), сформированной на материале в MEM, свидетельствуют об образовании продуктов коррозии с высоким содержанием Ca и P (2,4–9,5 и 1,1–5,8 ат.% соответственно).

СЭМ-изображение поверхности продуктов коррозии, образовавшихся в растворе MEM, и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов (C, Ca, P, Mg, O) в этой области (рис. 3.18) позволяют выявить двухслойную структуру пленки, сформированной в MEM на магниевом сплаве МА8. В этой пленке внешний слой состоит из соединений Ca и P, а внутренний – из соединений Mg и O. Образование Ca–P- и Mg–O-содержащих соединений может привести к динамическому перемещению анодных и катодных зон по поверхности образца, которое и было зафиксировано методом SVET (рис. 3.9).

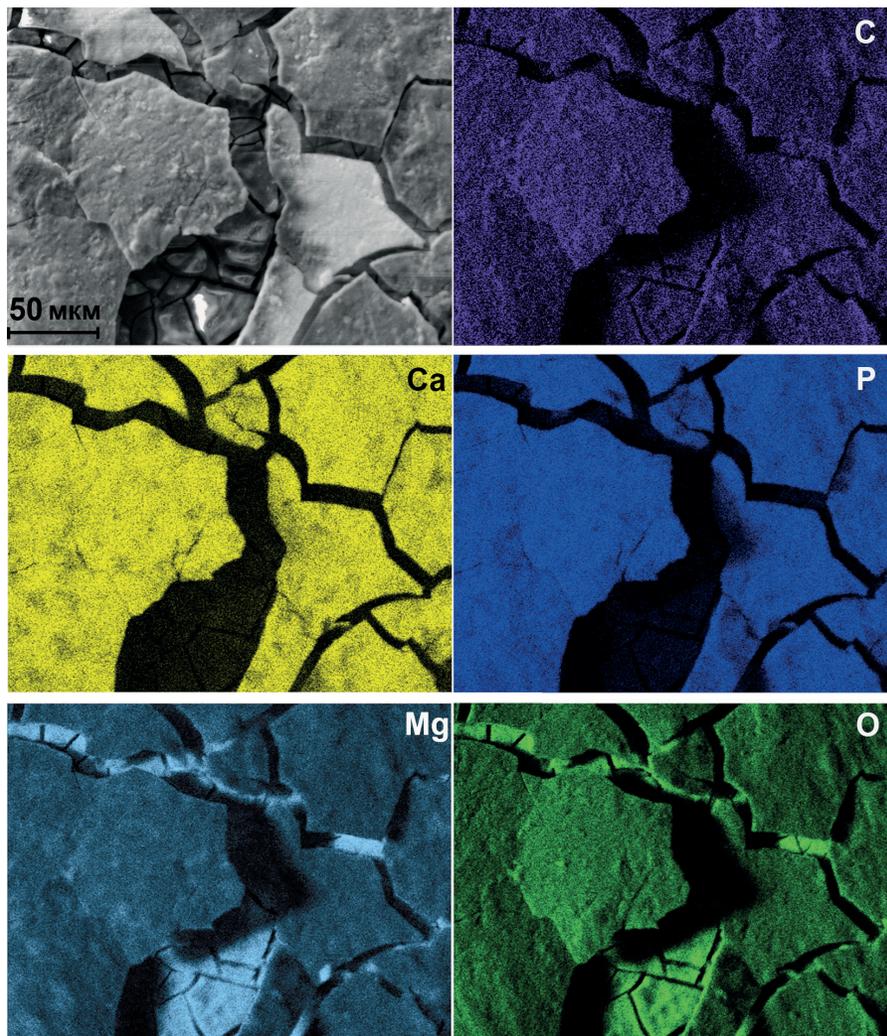


Рис. 3.18. СЭМ-изображение поверхности образца из магниевого сплава MA8 после выдержки в среде MEM в течение 30 сут и соответствующие ЭДС-карты распределения элементов (C, Ca, P, Mg, O) в этой области

3.2.3 Специфика развития коррозии сплава MA8 в среде для культивирования клеток MEM

Анализ данных, полученных с использованием локальных электрохимических методов, показывает более высокую электрохимическую активность образцов в MEM, чем в 0,83% растворе NaCl, на начальной стадии выдержки образцов (рис. 3.8–3.11). Этот результат может быть обусловлен особенностями процесса формирования слоя продуктов коррозии.

Следует обсудить употребление в данной работе таких терминов, как *электрохимическая активность* и *коррозионное разрушение*. Первый из них означает совокупность

электрохимических реакций, происходящих на поверхности исследуемого образца в результате анодного растворения металлической подложки, электрохимического выделения газообразных соединений (выделение водорода в результате восстановления воды, а также восстановление растворенного кислорода), образования и разрушения поверхностных слоев (в результате электрохимической и химических реакций), адсорбции и десорбции, обусловленных переносом электронов и распределением электронной плотности между различными частями образца. Данные процессы обуславливают ионный ток в электролите, который фиксируется SVET-методом. Термин «коррозионное разрушение» означает разрушение образца в результате химических и электрохимических реакций, происходящих на его поверхности и приводящих к потере массы материала. Таким образом, электрохимическая активность не всегда связана с коррозионным разрушением.

Наличие органических веществ (аминокислоты, витамины и глюкоза) в составе MEM создает условия возможного заселения и пролиферации бактерий на поверхности образца. В процессе жизнедеятельности бактерий вырабатывается молочная кислота, которая снижает pH (рис. 3.12а – локальный pH снизился до 7,2–6,8 на поверхности сплава магния МА8 через 24–70 ч выдержки в MEM). Это подтверждается изменением pH среды MEM в отсутствие образца из сплава Mg (рис. 3.13в). pH среды в первые 5 сут постепенно снижается с 7,5 до 6,5 из-за метаболизма бактерий, а затем в течение 10 сут слегка увеличивается (до 6,75). Более того, при выдержке магниевых образцов в MEM процессы образования гидроксипатитоподобных продуктов на его поверхности стабилизируют значения локального pH ниже 8,5. Данные процессы не позволяют pH повыситься до значений, фиксируемых при коррозии магниевых сплавов в NaCl (рис. 3.12 а, в; 3.13б).

Следовательно, высокая электрохимическая активность сплава Mg в MEM может быть связана не с интенсивным коррозионным разрушением, а со специфичным для среды MEM процессом образования биопленки. Данная гипотеза основана на экспериментальных результатах (рис. 3.10), которые трудно интерпретировать только коррозионной деградацией поверхностных слоев. Кроме того, более высокое значение плотности тока, зарегистрированное методом SVET для магниевых сплавов в MEM, по сравнению со значениями в растворе NaCl может быть обусловлено метаболизмом бактерий и связанным с ним внеклеточным переносом электронов, согласно работе [376]. Заметим, что SVET был первоначально разработан для обнаружения внеклеточного тока вблизи живых клеток [141]. Тесты на определение объема выделившегося водорода (рис. 3.13а) показали, что образцы сплава магния МА8 в MEM корродируют с меньшей скоростью, чем в 0,83% растворе NaCl, практически в течение всего времени эксперимента. Это связано с образованием защитного слоя гидроксипатитоподобных продуктов коррозии – гидроксипатита, замещенного магнием ($\text{Ca}_a\text{Mg}_b(\text{PO}_4)_c(\text{OH})_d$) [166], или $\text{Ca}_{2,89}\text{Mg}_{0,11}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_{1,9}\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (рис. 3.16в), которые замедляют процесс образования H_2 .

Гидроксипатитоподобные соединения, формирующиеся на сплаве Mg в присутствии Ca^{2+} , HPO_4^{2-} и HCO_3^- , обладают большими защитными свойствами, чем $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образующийся в растворе NaCl. Результаты данной работы близки к представленным в исследованиях [166,317,319,321,363,377,378], где основными продуктами коррозии, образующимися на поверхности магния в растворах, схожих со средой MEM, был магний- и карбонатзамещенный гидроксипатит, а также различные фосфаты кальция (аморфный фосфат кальция (Ca/P ~ 1,00 [319]), трикальцийфосфат (Ca/P ~ 1,50 [378]) или октакальцийфосфат (Ca/P ~ 1,33 [378])).

Образующиеся во время коррозии сплава магния МА8 гидроксид-ионы расходуются на формирование гидроксипатитоподобных соединений, и, следовательно, интенсивность

образования пленки $Mg(OH)_2$ существенно снижается в результате сложного химического равновесия на гетерогенной границе с электролитом. Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии, сформированных в МЕМ (рис. 3.16б), показал отсутствие пиков $Mg(OH)_2$, что подтверждает вышеупомянутый вывод. Следует также отметить, что в соответствии с диаграммой Пурбе для магния $Mg(OH)_2$ образуется при значениях pH выше 8,5 [317]. При коррозии магния в 0,83% растворе NaCl образованию сплошной пленки $Mg(OH)_2$ препятствует действие агрессивных ионов Cl-. Тем не менее более высокий pH раствора NaCl (до 11) в сравнении с pH раствора МЕМ в процессе коррозии благоприятен для образования пленки $Mg(OH)_2$ на поверхности образца, которая была обнаружена с помощью РФА (рис. 3.16а). pH среды МЕМ ниже, поскольку он контролируется растворимостью гидроксипатитоподобных соединений (например, магниезамещенного гидроксипатита) [166].

Следует отметить, что резкое ускорение выделения водорода (рис. 3.13а – тест без обновления МЕМ, рис. 3.15 – тест с использованием проточной ячейки) не было обнаружено только для системы с 12-часовым обновлением МЕМ (рис. 3.14). Благодаря периодическому обновлению раствора рост бактерий на поверхности сплава магния и в объеме МЕМ замедляется, что предотвращает возможное образование молочной кислоты, приводящее к резкому снижению pH и увеличению коррозии магниевого сплава. Результаты этого эксперимента показывают, что на коррозию косвенно влияет метаболизм бактерий из-за изменения pH. Пополнение раствора ионами, которые участвуют в образовании гидроксипатитоподобных соединений, может также способствовать формированию коррозионной пленки с более высокими защитными свойствами по сравнению с пленкой, образованной в условиях без обновления МЕМ.

В тесте на динамическое выделение водорода, выполняемом в проточной ячейке, несмотря на то что раствор обновлялся постоянно, происходило неконтролируемое заселение его бактериями из окружающей среды вследствие непосредственного контакта МЕМ с воздухом. Этот эффект можно в определенной степени аппроксимировать на SVET-тест, поскольку условия проведения эксперимента были близки. Значит, электрохимическая активность, обнаруженная методом SVET в МЕМ, и интенсивное выделение водорода могут иметь одинаковое происхождение. Эффект бактериального загрязнения МЕМ в нестерильных условиях с образованием молочной кислоты был установлен ранее в работах [376,379]. Как указано в данных статьях, основной причиной присутствия микроорганизмов (это бактерии, дрожжи, грибы, вирусы, паразиты, микоплазма) является наличие питательных веществ в виде глюкозы в среде МЕМ.

Следовательно, для тщательного анализа поведения образцов в МЕМ в условиях, имитирующих реальный процесс коррозии в организме человека, эксперимент должен проводиться в стерильных условиях или раствор следует периодически менять, чтобы замедлить рост бактерий [379,380]. Для контроля роста микробов также может быть использована смесь стрептомицина и пенициллина [379,381].

Таким образом, из-за довольно сложного состава МЕМ электрохимическая активность образцов магниевого сплава на начальной стадии выдержки, установленная с помощью методов SVET/SIET (рис. 3.10), может быть связана не только с коррозионным разрушением материала, как в растворе NaCl, но и с процессом образования пленки в результате накопления продуктов коррозии. Данная пленка может включать неорганические соединения (в основном фосфаты кальция и карбонаты) [166,317].

МЕМ содержит хлорид-ионы, которые обычно ускоряют коррозию материала, в то время как присутствие Ca^{2+} , карбонатов и фосфатов в этой среде способствует образованию защитных – антикоррозионных слоев.

Нормальное для среды МЕМ значение рН составляет 7,0–7,4, однако, по результатам SIET, в процессе выдержки магниевое сплава могут происходить локальные изменения рН. Эти изменения в сочетании с наличием разнообразных неорганических и органических компонентов МЕМ могут существенно влиять на скорость коррозии. Данные факторы отражают различные возможные процессы взаимодействия компонентов МЕМ с магнием и друг с другом, что делает сценарий прохождения коррозии достаточно сложным. Например, во время выдержки магниевое сплава в МЕМ возможны следующие процессы: осаждение фосфатов кальция на поверхности материала вследствие повышения рН [363,382]; разрушение $MgO/Mg(OH)_2$ под воздействием хлорид-ионов, проникающих к поверхности [314,383]; формирование и рост поверхностных слоев с участием карбонатов [315,317,326].

Аминокислоты в МЕМ также могут влиять на коррозию магния (и других металлов) посредством реакций хелатирования катионов металлов [315]. Отмечено, что при формировании хелатных комплексов различной стабильности между Mg^{2+} и аминокислотами изменяется их изоэлектрическая точка [314]. Следовательно, возможны различные взаимодействия между заряженной поверхностью Mg и положительно или отрицательно заряженными аминокислотами. Результаты работы [315] показывают, что образование малорастворимых солей, а также адсорбция белка замедляют разрушение магния, тогда как органические соединения, такие как аминокислоты, ускоряют его растворение.

Присутствие гидрокарбоната натрия в МЕМ также может снизить скорость растворения сплава магния МА8 в ходе выдержки образца, поскольку анионы HCO_3^- участвуют в формировании гидроксиапатитного слоя, поддерживая благоприятный рН [166].

Причина волнообразного изменения рН (включающего снижение значения водородного показателя) для сплава магния МА8 в МЕМ (рис. 3.12 а, в; 3.13б) может быть связана не только с ростом бактерий и образованием молочной кислоты, но также и с присутствием глюкозы в растворе. Влияние глюкозы на коррозионное поведение чистого магния в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl) и растворах Хэнкса изучено в работе [383]. Была показана значительная разница в коррозионном поведении чистого магния в двух средах. Глюкоза ускоряет коррозию магния в физиологическом растворе, но замедляет ее в растворе Хэнкса благодаря действию Ca^{2+} и фосфат-ионов. Однако авторы в [383] работали с высокой концентрацией глюкозы в электролите – 2,5 и 5 %. В нашей работе МЕМ содержал 0,1 % (0,0056 М) глюкозы. В работе [381] было установлено, что концентрация глюкозы в растворе, равная 0,05 М, мало влияет на коррозию магния. Также было обнаружено, что влияние глюкозы (как и витаминов и лекарственных препаратов) является специфическим для сплавов магния и зависит от природы и концентрации легирующих элементов. Таким образом, присутствие 0,0056 М глюкозы в МЕМ не должно оказывать значительного влияния на скорость коррозии сплава магния МА8.

Тем не менее электрохимическая активность образцов из сплава МА8 в МЕМ, измеренная на микроуровне с помощью методов SVET/SIET, может быть частично связана с процессами, представленными ниже.

В частности, она может быть вызвана разрушением пленки $Mg(OH)_2$ (которая образуется в соответствии с реакциями (2.4), (2.46), (3.1), (2.21)) и гидроксиапатитоподобного слоя на поверхности магниевое сплава при совместном действии молочной кислоты, ионов Cl^- и глюкозы, которые адсорбируются на поверхности Mg. Отсутствие пиков, ответственных за $Mg(OH)_2$, на рентгенограмме продуктов коррозии, образованных на подложке сплава в МЕМ, подтверждает данное предположение (рис. 3.16).

Глюкоза ($\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$) в водных растворах может быстро превращаться в глюконовую кислоту ($\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$), что вызывает снижение pH, а также способствует адсорбции ионов хлора на поверхности магния и, следовательно, ускоряет коррозию [384]. Образовавшаяся глюконовая кислота, подобно агрессивным ионам Cl^- , может также разрушать поверхностную пленку (подрывая $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и гидроксиапатитоподобные слои, что приводит к образованию трещин и питтингов в поверхностной пленке), тем самым усиливая процесс коррозии. Значит, коррозионное воздействие со стороны хлорид-ионов и глюконовой кислоты увеличивает дефекты в поверхностной пленке, что облегчает прохождение раствора через поры к подложке материала и повышает активность растворения сплава магния. Такие хлоридсодержащие соединения, как $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, могут входить в состав поверхностной пленки при коррозии сплава магния [9]. Однако из-за их низкой концентрации они не были обнаружены на рентгенограммах (рис. 3.16).

Из этого следует, что присутствие глюкозы в МЕМ, судя по снижению значений pH по данным SIET и измерениям pH в объеме раствора (рис. 3.12 а, в; 3.13б), может повысить кислотность среды. Подкисление, связанное с присутствием глюконовой и молочной кислот, вызывает частичное разрушение слоя продуктов коррозии, и открытые фрагменты сплава магния снова начинают подвергаться коррозии, что приводит к постепенному увеличению pH (реакция 2.46) и образованию нового слоя продуктов коррозии. Таким образом, растворение и образование частично защищающей пленки на магниевом сплаве MA8, выдержанном в растворе, содержащем глюкозу (МЕМ), являются динамическими равновесными процессами до тех пор, пока пленка не станет сплошной [166,383,385].

Помимо этого было обнаружено [383], что глюкоза влияет на образование коррозионного слоя на сплаве магния посредством реакции хелатирования с ионами Ca^{2+} согласно (3.2):



Благодаря высокой растворимости глюконата кальция ионы Ca^{2+} могут впоследствии реагировать с H_2PO_4^- в растворе МЕМ с образованием гидроксиапатитоподобных соединений и других фосфатов кальция (например, октафосфата кальция, моногидрата дигидрофосфата кальция) [383].

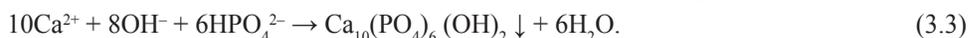
Таким образом, глюкоза в МЕМ может выполнять две функции: снижать pH среды благодаря превращению в глюконовую кислоту и способствовать образованию Ca–P-слоя посредством реакции хелатирования с ионами Ca^{2+} [383].

Увеличение концентрации глюкозы в растворе Хэнкса также способствует образованию Ca–P-соединений (выпадающих в осадок на поверхности материала) и, следовательно, повышает коррозионную стойкость чистого магния [383]. В то же время результаты исследования [385] показали, что присутствие 2,0 или 3,0 г/л глюкозы увеличивает скорость коррозии, тогда как низкая концентрация глюкозы, т.е. 1,0 г/л, в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl), напротив, снижает скорость коррозии магниевых сплавов AZ31. При низком содержании в электролите глюкоза может ингибировать влияние ионов Cl^- благодаря образованию комплекса с ионами Mg^{2+} , при высоких же концентрациях она усиливает процесс растворения сплава за счет превращения глюкозы в глюконовую кислоту, что способствует адсорбции ионов Cl^- на поверхности образца [385]. В нашей работе концентрация глюкозы в МЕМ была невысокой (1 г/л), следовательно, может быть отмечено положительное действие глюкозы с точки зрения повышения коррозионной стойкости сплава магния. Тем не менее влияние глюкозы в процессе деградации материала существенно ниже, чем роль Ca^{2+} , HPO_4^{2-} и HCO_3^- .

Образование глюконовой и молочной кислот может повысить скорость коррозии образцов из магниевого сплава. В частности, увеличение объема выделяющегося водорода (рис. 3.13, 3.15) и высокие значения токов, протекающих в системе (рис. 3.10 и 3.11), могут быть связаны с коррозионным подрывом пленки, вызванным агрессивным действием кислот, образующихся в результате метаболизма бактерий (молочная кислота) и химических реакций превращения глюкозы в глюконовую кислоту. Данные органические кислоты, образованные в МЕМ, компенсируют влияние ионов OH^- , выделяющихся в результате коррозии магния, и связывают катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . И хотя высокоэффективная жидкостная хроматография не выявила в составе раствора после 168 ч испытаний ни глюконовую, ни молочную кислоту из-за их низкой концентрации, тем не менее вероятность образования данных кислот не может быть исключена с учетом условий, реализуемых в исследуемой системе [376,379,383,385].

Согласно данным ЭДС (рис. 3.18), пленка, образованная при выдержке образца в растворе МЕМ, имеет двухслойную структуру. Схожие данные были получены в исследовании [363], где была обнаружена двухслойная структура продуктов коррозии, образовавшихся на магниевом сплаве (системы Mg-Zn-Ca) в DMEM: внутренний слой, состоящий из Mg и O , и внешний, состоящий в основном из Ca и P . С использованием электрохимической импедансной спектроскопии авторы работы [321] также определили двухслойную структуру пленки, сформированной в SBF-растворе: внешний слой с высоким содержанием кальция и внутренний, представляющий собой MgO/Mg(OH)_2 . Наличие первого слоя было установлено посредством идентификации быстро образующейся новой высокочастотной временной константы, присутствие же второго слоя было идентифицировано в среднечастотной области импедансного спектра. Внутренний MgO/Mg(OH)_2 слой (рис. 3.18) возник в результате взаимодействия ионов Mg , выделяющихся при коррозионном процессе, с ионами OH^- , образующимися на катодных участках образца, что согласуется с результатами работ [386,387]. Осаждение кальций-фосфатных соединений (Ca-P) в качестве наружного слоя (рис. 3.18) происходило благодаря увеличению локального pH во время коррозии, как это было отмечено в [382]. Образование слоя Ca-P подтверждается данными РФА, которые указывают на присутствие кальций-магневых фосфатов в составе коррозионной пленки (рис. 3.16в).

Авторами работы [317] установлено, что при выдержке образца в растворе DMEM при комнатной температуре на поверхности магниевого сплава образуется двойной слой продуктов коррозии, состоящий из внутренней пористой и компактной внешней части. Дальнейший анализ поверхности показал, что сформированные слои в основном состоят из фосфатов кальция. Отношение Ca/P было равно 1,67, что указывало на образование гидроксиапатита [317]. Работа [383] также подтвердила высокую вероятность осаждения различных типов кальций-фосфатов на поверхности магния в жидкости, имитирующей среду организма человека. Следовательно, возможно протекание реакции (3.3):



Представленный механизм образования Ca-P -соединений на поверхности магния и магневых сплавов может быть в определенной степени применен в нашей работе к образцам из магниевого сплава МА8, исследованным в МЕМ, где, согласно ЭДС-анализу продуктов коррозии, была обнаружена высокая концентрация Ca и P . Топография поверхности данной Ca-P -содержащей пленки имеет особенности: на ней наблюдается сетка трещин, возникших в результате разрушения поверхностного слоя и развития процесса коррозии под ним (рис. 3.17, 2а, 3а; 3.18). Согласно данным ЭДС-спектра (рис. 3.17, 3б),

отношение Ca/P в покрытии около 1,64, что довольно близко к данному параметру для гидроксиапатита (1,67). Небольшие отклонения могут быть связаны с замещением в гидроксиапатите ионов Ca^{2+} ионами Mg^{2+} и/или фосфатных групп карбонатными группами [166,388,389]. Во время коррозии сплава магния образование гидроксиапатита (3.3) обуславливает стабилизацию локального pH (на значениях ниже 9,0), что было зарегистрировано методом SIET. Присутствие большого количества органических веществ в составе MEM приводит к осаждению на поверхности сплава продуктов, содержащих углерод (18,3–22,9 ат.% C) (рис. 3.17, 2б, 3б). На рис. 3.18 показано практически равномерное распределение углерода как во внутреннем, так и во внешнем слоях пленки, образующейся при выдержке образца в MEM в течение 30 сут. Высокая концентрация углерода связана также с образованием малорастворимых карбонатов.

Слой продуктов, формирующийся на поверхности сплава Mg в MEM, можно разделить по элементному составу на две части: первая с высоким содержанием Ca–P-продуктов (рис. 3.17, 3б), а вторая с высоким содержанием Mg (рис. 3.17, 2б). Высокое содержание Mg (18,5 ат.%) в основном связано с образованием MgO, что подтверждается рентгеноструктурным анализом (рис. 3.16б). СЭМ и СЭМ–ЭДС-изображения поверхностной пленки, сформированной в MEM (рис. 3.17 и 3.18), указывают на ее сложную морфологию. Неоднородная структура является результатом динамического процесса формирования и разрушения пленки за счет накопления и растворения продуктов коррозии.

Следует отметить, что такие растворы, как DMEM, MEM, HBSS или SBF, имитируют только определенную составляющую состава среды тела человека. В реальности эта среда с химической точки зрения представляется гораздо более сложной. В организме человека происходят различные процессы. Например, белки и клетки могут удерживаться на поверхности магниевых сплавов [390]; клетки на поверхности имплантата могут продуцировать молочную кислоту; белки в среде могут связывать катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} , и т.д. Детальная роль и влияние различных аминокислот, других органических компонентов, а также клеток все еще находятся в стадии изучения.

Все эти процессы могут существенно изменить кинетику и механизм коррозии, установленные во время выдержки имплантационного материала даже в растворе, наиболее точно моделирующем среду человеческого организма. Нужно также учитывать, что даже незначительное изменение условий эксперимента во время лабораторных исследований (состав раствора, температура и контакт с воздухом) может сильно повлиять на результат коррозионного поведения [314]. Все это затрудняет правильное прогнозирование процессов биодеградации имплантата в организме.

Таким образом, на основе анализа электрохимического поведения магниевых сплавов MA8 в растворах MEM и 0,83% NaCl мы установили, что исследования образцов методами SVET и SIET можно проводить в сложной биологической среде MEM (среде для культивирования клеток). Изменения отклика микроэлектрода не были зарегистрированы в MEM в течение 16 ч. Угол наклона нернстовской зависимости для SIET-микроэлектрода в MEM был стабильным и воспроизводимым ($56,0 \pm 0,7$) мВ/pH).

Данные SVET/SIET указывают на различные тенденции прохождения процесса коррозии на поверхности магниевых сплавов в растворах MEM и 0,83% NaCl. Более высокая электрохимическая активность образцов в MEM, чем в 0,83% растворе NaCl, на начальной стадии выдержки материала может быть связана с наличием молочной кислоты, образующейся в результате метаболизма бактерий в нестерильных условиях, а также глюконовой кислоты, как продукта окисления присутствующей в MEM глюкозы. Скорость выделения водорода была преимущественно выше для образцов в 0,83% растворе NaCl в сравнении

с образцами в МЕМ. Образование частично защищающего сплав слоя магнийзамещенного гидроксипатита стабилизирует локальный pH электролита ниже 9,0 и ингибирует коррозию магниевого сплава. Глюконовая и молочная кислоты, образующиеся в МЕМ, компенсируют влияние ионов OH^- , а также связывают катионы Mg^{2+} и Ca^{2+} .

Данные ЭДС-анализа позволили установить двухслойную структуру пленки, образованной в МЕМ на сплаве магния МА8. Внешний и внутренний слои состоят из Ca–P- и Mg–O-продуктов соответственно. Рентгенофазовый анализ образца после 30 сут выдержки в МЕМ показал наличие кальций-магниевого фосфата в составе продуктов коррозии.

Обновление МЕМ каждые 12 ч обуславливает уменьшение скорости коррозии сплава МА8 за счет пополнения состава среды такими ионами, как Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- и Mg^{2+} , стимулирующими рост частично защищающего слоя гидроксипатитоподобных продуктов; снижение скорости роста бактерий на поверхности магниевого сплава и в среде МЕМ; невысокую концентрацию молочной и глюконовой кислот, образующихся в растворе и снижающих pH среды. Чтобы провести детальный анализ разрушения образцов в МЕМ в условиях, имитирующих реальный процесс коррозии имплантата в организме человека, эксперимент должен проводиться в стерильных условиях или раствор должен периодически обновляться для уменьшения скорости роста бактерий.

Для изучения процесса биодеградации магния необходимо использовать растворы сложного состава, которые, в отличие от тривиального раствора NaCl, максимально близки по составу среде человеческого организма. Для контроля процесса разрушения материала и дальнейших исследований коррозионной активности образцы сплава магния МА8 должны быть защищены биоактивными/биоинертными покрытиями.

3.3 Изучение на мезоуровне электрохимического поведения сплава магния МА8 *in vitro*

Для того, чтобы ответить на вопрос – вызвана ли электрохимическая активность коррозионной деградацией образцов в МЕМ, а также для изучения процесса формирования коррозионного слоя на магневом сплаве МА8 использованы традиционные электрохимические методы в сочетании со спектроскопией комбинационного рассеяния и СЭМ–ЭДС-анализом. Результаты представленных исследований описывают эволюцию поверхностной пленки (защитные свойства, состав, морфологию), позволяют выявить различия в тенденции развития процесса коррозии сплава в двух разных средах – МЕМ и 0,83% раствор NaCl. Исследованы продукты коррозии, образовавшиеся на материале, проведен подробный анализ электрохимического поведения образца в растворе с ионным составом, близким к плазме крови человека. Предложена модель механизма коррозии магниевых сплавов, перспективных для использования в качестве материала для биодеградируемых имплантатов [391].

3.3.1 Различия электрохимических свойств сплава МА8 в среде МЕМ и в 0,83% растворе NaCl по данным традиционных методов исследования

Для изучения и сравнения электрохимического поведения сплава магния МА8 в растворах МЕМ и NaCl были проведены испытания методами PDP, EIS и OCP (измерение электродного потенциала в условиях отсутствия поляризации электрода). Электрохимическую активность образцов из сплава МА8 изучали с помощью электро-

химической системы 12558WB. Использованы пластины из магниевого сплава размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм. В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен +0,248 В).

Перед началом электрохимических тестов (EIS, PDP) пластины погружали в раствор MEM и NaCl на 60 мин для стабилизации потенциала электрода с фиксацией его значений во времени. Измерения PDP проводили при поляризации образцов магниевого сплава от потенциала $E = E_c - 350$ мВ до $E = E_c + 900$ мВ. Метод Левенберга–Марквардта (LEV) использовался для расчета значений потенциала коррозии E_c , плотности тока коррозии I_c , а также углов наклона катодного, β_c , и анодного, β_a , участков поляризационной кривой.

Следует отметить, что уравнение Тафеля не может быть непосредственно применено для систем на основе магния. Данное уравнение подходит для систем, контролируемых процессом переноса заряда. В случае металлической поверхности, покрытой защитным слоем, уравнение Тафеля не может быть корректно использовано особенно для анодной части поляризационной кривой, что обусловлено существенным падением напряжения на поверхностной пленке. Поэтому в данной работе мы применили также рекомендованную в [392,393] методику, основанную на теории McCafferty [394] и Leroy [395]. По данному способу I_c определяется в точке пересечения экстраполированного линейного участка катодной поляризационной кривой с E_c (пересечение с прямой линией, параллельной оси y , проведенной через E_c).

Информацию об изменении барьерных свойств, а также о процессах, проходящих на границе раздела покрытие/подложка, получали с помощью метода EIS. Для записи спектров EIS использовался возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ (среднеквадратичное значение). Импедансные спектры записывали при потенциале свободной коррозии ОСП (который регистрировали в течение 60 мин начальной выдержки образца в растворе для достижения равновесия) в диапазоне частот от 0,1 МГц до 0,1 Гц при логарифмической развертке 10 точек на декаду. Для изучения электрохимического поведения образцов в процессе их выдержки в растворах изменения электродного потенциала фиксировали в течение 110 ч, а импедансные спектры – в течение 74 ч. Для управления экспериментом использовалось программное обеспечение CorrWare/Zplot (Scribner Associates, США), VersaSTUDIO (PAR). Данные PDP, EIS и ОСП обработаны с помощью программного обеспечения CorrView/ZView (Scribner Associates, США). Электрохимические испытания были повторены на трех образцах для оценки надежности и воспроизводимости полученных результатов.

Измерение потери массы образцов в результате коррозии в MEM и 0,83% растворе NaCl проводили в течение 30 дней. Размер образцов был $15 \times 20 \times 1,5$ мм, объем раствора – 500 мл. Электролит без контакта с воздухом. Эксперимент выполняли при комнатной температуре. В конце 30-дневной выдержки провели травление образцов в растворе (200 г/л CrO_3 + 10 г/л AgNO_3). Скорость коррозии (мм/год) рассчитывали по методике, представленной в разделе 2.4 [45,87,131].

На рис. 3.19 приведены PDP-кривые для образцов в среде MEM и 0,83% растворе NaCl. Значения плотности тока коррозии I_c , рассчитанные по экспериментальным данным (через 1 ч выдержки образца в растворе) двумя обозначенными выше способами: с помощью метода LEV ($I_{c,LEV}$) и по пересечению экстраполяционных линий, для образца в MEM были равны 9,2 и 7,3 мкА/см² соответственно, что в два раза ниже, чем для образца в растворе NaCl (22 и 18 мкА/см²) (табл. 3.2). Следует отметить, что значения плотности тока коррозии, рассчитанные двумя различными методами, сопоставимы.

Таблица 3.2

Основные электрохимические параметры образцов сплава магния МА8 в среде MEM и в 0,83% растворе NaCl

Среда	I_c , А/см ²	E_c , В отн. Ag/AgCl	$I_{c\text{LEV}}$, А/см ²	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада
MEM	$7,3 \cdot 10^{-6}$	-1,67	$9,2 \cdot 10^{-6}$	248	256
0.83% раствор NaCl	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-1,57	$2,2 \cdot 10^{-5}$	161	194

Примечание. Данные получены методом потенциодинамической поляризации.

Значения скорости коррозии, рассчитанные по PDP-кривым (с использованием I_c) [45,288] для сплава магния в MEM и 0,83% растворе NaCl, составили 0,17 и 0,41 мм/год соответственно. Долговременные стационарные скорости коррозии, оцененные по измерениям потери массы образца после 30-дневной выдержки, были для образца в MEM ($0,15 \pm 0,02$) мм/год, или ($0,07 \pm 0,01$) мг·см⁻²·день⁻¹, а для образца в растворе NaCl – ($0,19 \pm 0,02$) мм/год, или ($0,09 \pm 0,01$) мг·см⁻²·день⁻¹. Они ниже, чем установленные по электрохимическим измерениям. Эти различия связаны с особенностями коррозии магния, а также с различной длительностью пребывания образцов в электролите. Скорость коррозии, рассчитываемая по PDP-кривым, определяется кратковременным измерением, которое обычно выполняется вскоре после погружения образца в раствор. А тест на определение потери массы образца позволяет измерить скорость коррозии в результате длительной выдержки [287]. В нашем исследовании скорость коррозии, рассчитанная двумя независимыми методами, имела сопоставимые значения. Следует отметить, что эта работа проводилась *in vitro*, однако скорость деградации образцов магния *in vivo* может быть меньше, чем в тестах, проведенных в лабораторных условиях, как это было показано в исследованиях [396–400].

Данные, представленные в табл. 3.2, указывают на более низкую коррозионную активность образца в MEM по сравнению с образцом в растворе NaCl. Таким образом, пленка продуктов коррозии, образованная в MEM, обладает более высокими защитными свойствами, чем в среде NaCl. Образец в MEM имеет более низкий потенциал коррозии ($E_c = -1,67$ В) по сравнению с образцом в растворе NaCl ($E_c = -1,57$ В) (табл. 3.2), что связано с различными химическими и электрохимическими реакциями, проходящими на поверхности материала.

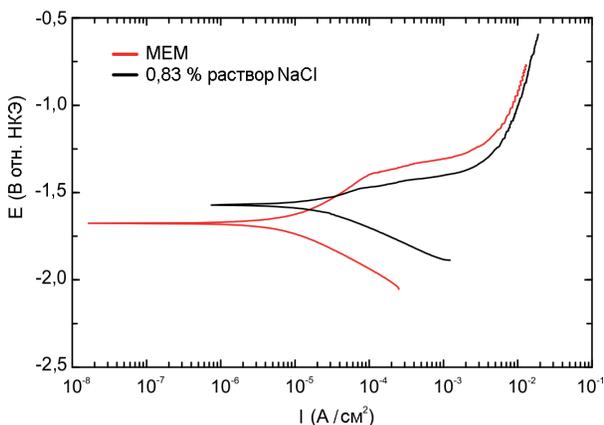


Рис. 3.19. Потенциодинамические кривые для образца из сплава магния МА8 после 1 ч выдержки в среде MEM и 0,83% растворе NaCl

Изменение электродного потенциала образцов в MEM и в NaCl представлено на рис. 3.20. Потенциал для образца в MEM увеличивался со временем, тогда как для образца в растворе NaCl он был почти постоянным в течение 60 мин.

Эволюция спектров EIS в зависимости от времени выдержки образцов в растворах NaCl и MEM представлена на рис. 3.21 и 3.22 соответственно. Эквивалентные электрические схемы (ЭЭС) были использованы для моделирования эксперименталь-

ных данных импедансных спектров. Расчетные параметры элементов ЭЭС представлены в таблицах 3.3 и 3.4. Погрешность для расчетных значений основных параметров (CPE и R) эквивалентных электрических схем не превышала 5 %.

В этом исследовании использовался элемент постоянного сдвига фаз (CPE) в эквивалентной электрической схеме вместо идеальной емкости вследствие высокой гетерогенности исследуемой системы [24,87,275,280]. Импеданс CPE рассчитан в соответствии с уравнением (2.68). Спектры импеданса образцов в растворах NaCl и MEM описываются представленными на рисунках 3.21в, 3.22в эквивалентными электрическими схемами с высокой точностью ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$).

Коэффициент CPE , Q , при значениях n близких к 1 является аналогом электрической емкости [401]. Емкость зависит от толщины оксидной пленки, следовательно, увеличение толщины данного слоя приводит к снижению значения Q [402]. Изменение Q можно использовать для оценки размерных параметров коррозионной пленки при выдержке в растворе [279,351,403]. В то же время изменение второго параметра $CPE - n$ может сильно влиять на точность вычисления толщины оксидного слоя. Поэтому необходимо оценивать эффективную емкость (C) по параметрам CPE (Q, n). Этот расчет был предложен Brug и др. [404], Hsu и Mansfeld [405], Hirschorn и др. [406] и применялся многими исследовательскими группами [406–410]. В данной работе для расчета эффективной емкости слоев продуктов коррозии применяли формулу (3.4), предложенную Brug и Hirschorn [404,406]. Это уравнение можно использовать в случае нормального распределения временных констант [411]:

$$C = Q^{\frac{1}{n}} (R_f)^{\frac{1-n}{n}}, \quad (3.4)$$

где C – емкость пленки продуктов коррозии (Ф/см^2), R_f – сопротивление пленки.

Импедансные спектры (рис. 3.21 а, б) фиксируют наличие одной временной константы, которая соответствует частично защищающей оксидно-гидроксидной коррозионной пленке на поверхности сплава магния в растворе NaCl. Изменения во времени, обусловленные морфологией и неоднородностями свойств поверхностных слоев, образующихся при выдержке образцов в растворах MEM и NaCl, показаны на графиках зависимости фазового угла θ от частоты (рис. 3.21б и 3.22б).

Для образца в растворе NaCl наибольшее изменение во времени максимума фазового угла связано с длительными процессами образования и разрушения поверхностной пленки. ЭЭС, используемая для моделирования EIS-данных (рис. 3.21в), состоит из R_s (сопротивление электролита) и параллельно соединенных элемента постоянного сдвига фаз CPE_1 и сопротивления R_1 , описывающих емкостное и резистивное поведение коррозионного слоя соответственно.

На спектрах для образца сплава МА8 в MEM (рис. 3.22б) присутствуют две временные константы и на

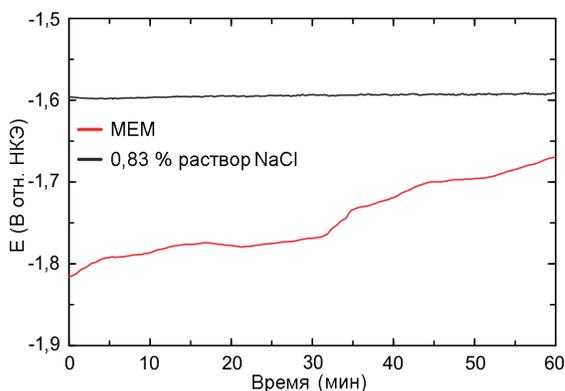


Рис. 3.20. Изменение электродного потенциала для образцов из сплава МА8 в MEM и в 0,83% растворе NaCl в течение 60 мин

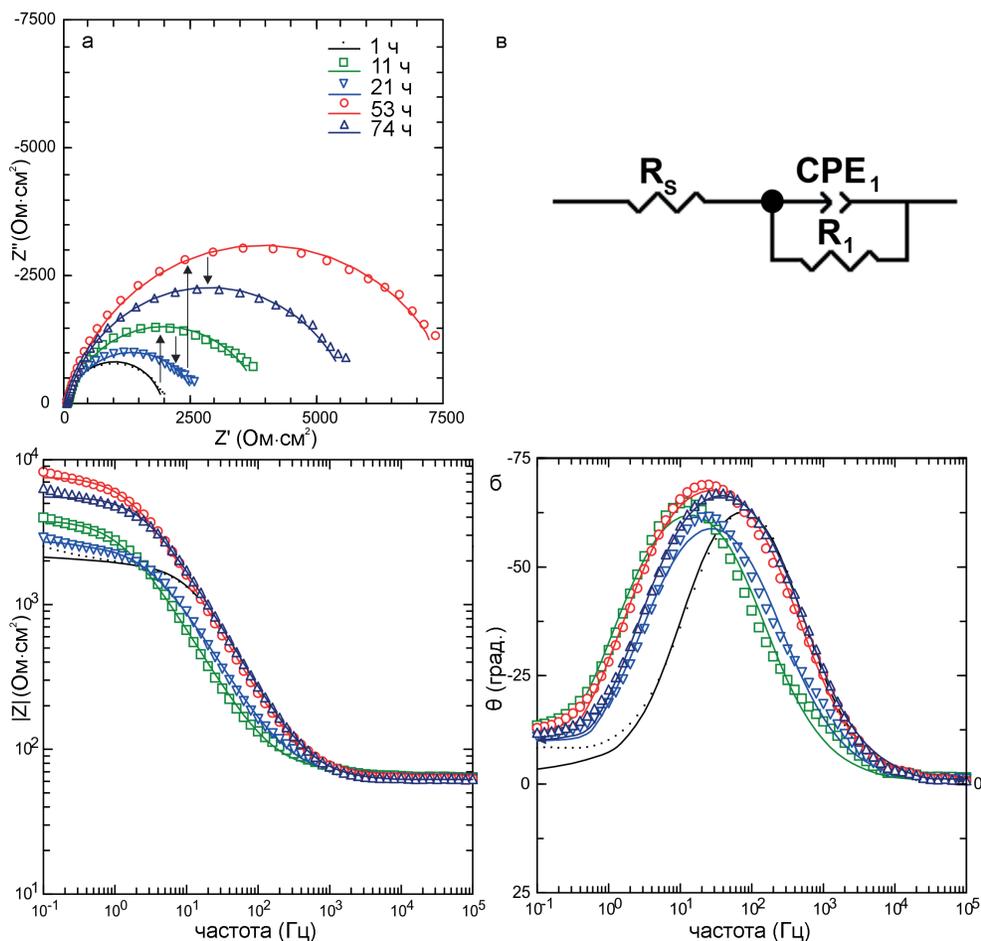


Рис. 3.21. Изменение EIS-спектров (диаграммы Найквиста (а) и Боде (б)) в течение выдержки образца из магниевого сплава МА8 в 0,83% растворе NaCl. Здесь и на рис. 3.22 символами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретические кривые, построенные с использованием эквивалентной электрической схемы (в). Стрелки на рисунке (а) показывают следующий по времени спектр. Расчетные параметры представлены в табл. 3.3

низких частотах появляются первые признаки третьей константы. Это означает, что дополнительный плотный слой продуктов коррозии формируется поверх пленки $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что снижает процесс деградации магниевого сплава в МЕМ по сравнению с образцом в растворе NaCl. Появление третьей временной константы на низких частотах может являться свидетельством протекания коррозионных процессов на поверхности сплава, приводящих к его растворению [412,413]. В исследовании [317] была установлена двухслойная структура коррозионной пленки, образующейся в среде DMEM. Поэтому для сплава магния МА8 в МЕМ использовалась ЭЭС с последовательно-параллельным соединением двух R - CPE -цепочек (рис. 3.22в) [40,81,280,294,352,363,414–419]. Элементы ЭЭС для сплава МА8 в МЕМ (рис. 3.22в) включают R_s (сопротивление электролита); элемент постоянного сдвига фаз CPE_1 , параллельно соединенный с сопротивлением R_1 (представляющие емкостной и резистивный параметры внешнего коррозионного слоя); CPE_2 , параллельно

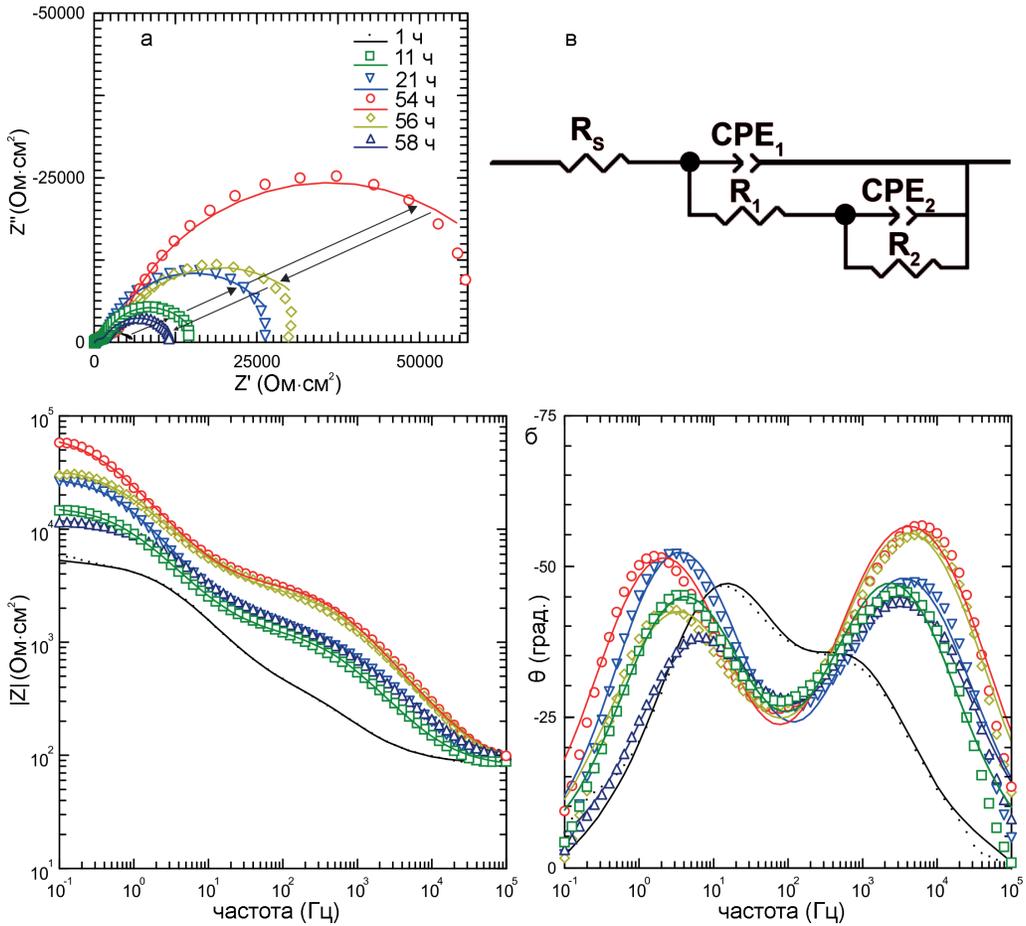


Рис. 3.22. Изменение EIS-спектров (диаграммы Найквиста (а) и Боде (б)) в течение выдержки образца из магниевого сплава МА8 в среде MEM. Расчетные параметры представлены в табл. 3.4

соединенный с сопротивлением R_2 (отвечающие за емкостную и резистивную составляющие внутреннего коррозионного слоя).

Изменение расчетных параметров C и R в ходе выдержки образцов (табл. 3.3, 3.4) в растворах NaCl и MEM представлено на рис. 3.23. Для образца в растворе NaCl после первых нескольких часов были установлены тенденции снижения емкости C_1 (емкость пленки продуктов коррозии) и роста R_1 . Параметр n изменяется в диапазоне от 0,8 до 0,9, что свидетельствует о высоком уровне гомогенности оксидной пленки. Изменение этих параметров указывает на образование частично защищающей пленки продукта коррозии $Mg(OH)_2$.

Тенденция снижения емкости внешнего (C_1) и внутреннего (C_2) коррозионных слоев для образца в MEM в течение 54 ч выдержки обусловлена увеличением толщины указанных слоев, состоящих из продуктов коррозии (рис. 3.23 б, в). Неоднородность исследуемой поверхности описывается параметром n , значение которого меньше 1 (табл. 3.3, 3.4). Следует отметить, что экспоненциальные коэффициенты CPE для образцов в растворах NaCl и MEM (табл. 3.3, 3.4) не изменились в достаточной степени, чтобы внести суще-

Таблица 3.3

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов сплава магния МА8 в течение 74 ч выдержки в растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	C_1 , Ф/см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n		
1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,91	$1,9 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
3	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,83	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
5	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,76	$2,9 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
7	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,81	$2,3 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
9	$5,5 \cdot 10^{-5}$	0,82	$2,6 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
11	$4,4 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,8 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
13	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,84	$4,2 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
16	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
18	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,5 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
21	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,84	$2,5 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
24	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,2 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
26	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,3 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
28	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
30	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,3 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
32	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
34	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,2 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
36	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,4 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
39	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
46	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,84	$2,9 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
48	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,1 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
50	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,86	$5,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
53	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,86	$7,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
55	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
57	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
59	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,86	$4,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
61	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,86	$4,4 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
64	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,86	$4,7 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
69	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,86	$3,8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
71	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,86	$4,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
74	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,86	$5,6 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3.4

Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС для образцов, изготовленных из сплава магния МА8, в течение 74 ч выдержки в среде MEM

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	C_1 , Ф/см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²	C_2 , Ф/см ²
	Q_1 , см·см ⁻² ·с ⁿ	n			Q_2 , см·см ⁻² ·с ⁿ	n		
1	$3,9 \cdot 10^{-6}$	0,85	$0,3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,72	$4,1 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
3	$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,77	$0,6 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,73	$7,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
5	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,78	$0,8 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,74	$9,8 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
7	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,0 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,76	$1,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
9	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,76	$0,9 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,80	$8,8 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
11	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,79	$1,2 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,78	$1,5 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
13	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,4 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,80	$1,7 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
16	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,79	$1,3 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,80	$1,4 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
18	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,2 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,83	$1,9 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
20	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,4 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,83	$2,1 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
22	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,5 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,83	$2,8 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
24	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,78	$1,6 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,80	$2,8 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
27	$9,9 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,7 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,79	$3,1 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^{-6}$
33	$8,6 \cdot 10^{-7}$	0,79	$1,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,79	$3,1 \cdot 10^4$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
40	$7,3 \cdot 10^{-7}$	0,80	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,80	$3,2 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
47	$6,0 \cdot 10^{-7}$	0,80	$2,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	0,81	$3,3 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
49	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,81	$2,3 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	0,78	$3,7 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
51	$4,8 \cdot 10^{-7}$	0,82	$2,6 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	0,77	$4,6 \cdot 10^4$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
54	$5,3 \cdot 10^{-7}$	0,80	$3,3 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,80	$6,6 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^{-6}$
56	$5,7 \cdot 10^{-7}$	0,80	$3,0 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,75	$3,3 \cdot 10^4$	$7,8 \cdot 10^{-6}$
58	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,73	$1,6 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,74	$1,1 \cdot 10^4$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
60	$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,67	$0,8 \cdot 10^3$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,79	$3,5 \cdot 10^3$	$9,2 \cdot 10^{-6}$
62	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,86	$0,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,74	$1,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
65	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,98	79	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,73	$1,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
67	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,98	76	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,74	$0,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
69	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,99	68	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,75	$0,7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
71	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,98	67	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,76	$0,7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
74	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,98	63	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,76	$0,7 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

ственную поправку в интерпретацию тенденции изменения толщины покрытия с использованием анализа параметра Q . Значения n параметров CPE_1 и CPE_2 для образца в МЕМ варьируют от 0,8 до 1,0 и от 0,7 до 0,8 соответственно, что говорит о емкостном поведении CPE . Изменения значений C и Q во времени обнаруживают сходную тенденцию их поведения (табл. 3.3, 3.4; рис. 3.23, 3.24). Следовательно, характер изменения C и Q является результатом процесса образования на поверхности образца продуктов коррозии, снижающих скорость деградации материала. Через 54 ч параметры C и Q начинают увеличиваться, что является следствием разрушения коррозионной пленки. Изменение значений сопротивления внешнего и внутреннего слоев R_1 и R_2 (табл. 3.4, рис. 3.23 б, в) во время выдержки образца также подтверждает увеличение защитных свойств поверхностной пленки в результате уменьшения общего количества дефектов на поверхности в течение 54 ч и деградацию защитного слоя после 54 ч.

Значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), для образца в МЕМ (рис. 3.24а) постепенно увеличивается в течение 54 ч с $5,5 \cdot 10^3$ до $5,8 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, а затем существенно снижается до $1,0 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Это связано с процессами, последовательно протекающими на поверхности образца: с образованием слоя продуктов коррозии (до 54 ч) и его разрушением (через 54 ч). Модуль импеданса для образца в растворе NaCl незначительно изменяется в течение 74 ч. Для данного образца были зафиксированы периоды несущественных роста и спада модуля импеданса с максимальным значением $8,2 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ после 53 ч выдержки. Величина модуля импеданса для образца в МЕМ выше, чем в растворе NaCl, в течение большей части времени эксперимента (рис. 3.24а).

Значения модуля импеданса, измеренные на низкой частоте (рис. 3.24, кривая для МЕМ), и все рассчитанные параметры ЭЭС (табл. 3.4, рис. 3.23) подчиняются вышеупомянутой тенденции, согласно которой точка 54 ч является временем начала разрушения

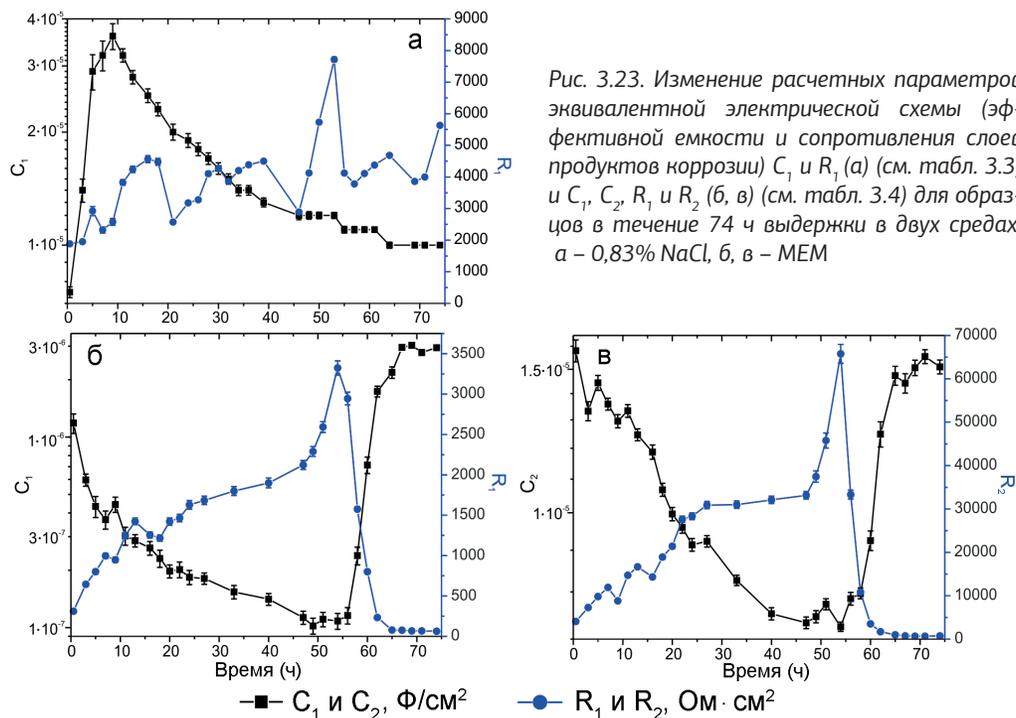


Рис. 3.23. Изменение расчетных параметров эквивалентной электрической схемы (эффективной емкости и сопротивления слоев продуктов коррозии C_1 и R_1 (а) (см. табл. 3.3) и C_2 , R_2 (б, в) (см. табл. 3.4) для образцов в течение 74 ч выдержки в двух средах: а – 0,83% NaCl, б, в – МЕМ

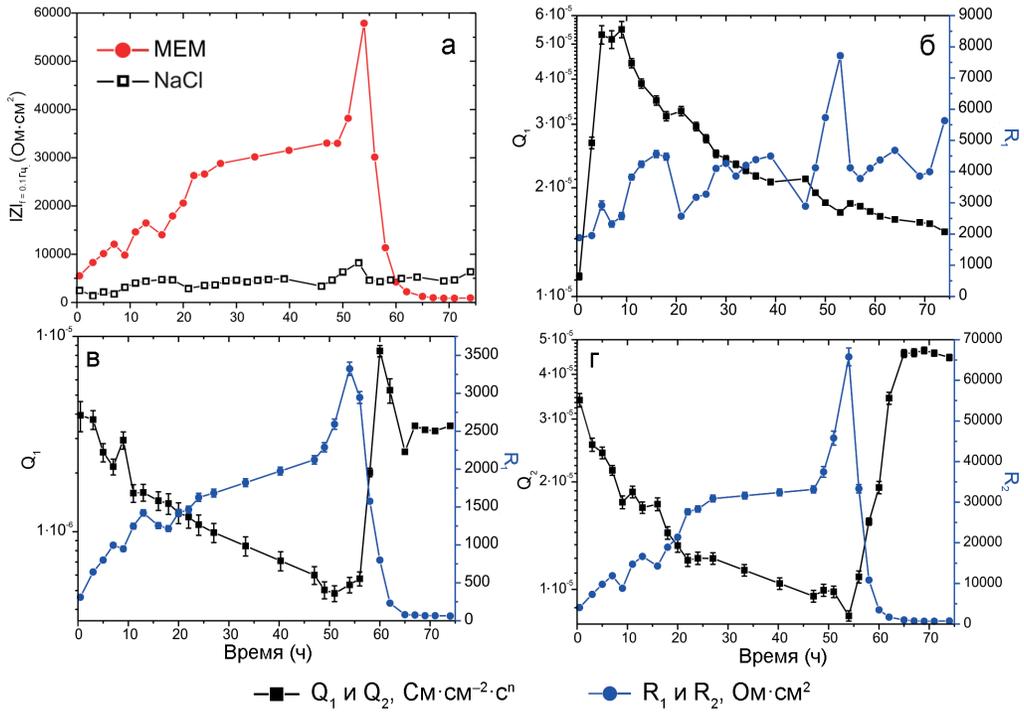


Рис. 3.24. Изменение модуля импеданса ($|Z|_{f=0.1 \text{ Гц}}$) (а) и расчетных параметров элементов эквивалентной электрической схемы Q_1 и R_1 (б) (см. табл. 3.3) и Q_2 , R_2 , R_1 и R_2 (в, г) (см. табл. 3.4) для образцов в течение 74 ч выдержки в двух средах: б – 0,83% NaCl, в, г – MEM

пленки. Изображение поверхности образца, полученное во время его выдержки в MEM, подтверждает процесс деградации поверхностной пленки через 54 ч (рис. 3.25).

С целью изучения изменения электродного потенциала сплава магния в растворах NaCl и MEM его значение фиксировали в течение 110 ч выдержки образцов. Для образца в NaCl было зафиксировано несколько периодов роста и снижения потенциала (рис. 3.26), однако в среднем его величина изменялась незначительно, среднее значение составило $(-1,60 \pm 0,03)$ В. Для образца в MEM значение ОСП серьезно варьировало во время эксперимента. Как и модуль импеданса (рис. 3.24а), электродный потенциал для сплава в MEM непрерывно увеличивался (до $-1,44$ В) в течение 54 ч, а затем уменьшался (до $-1,95$ В) в течение последующих 20 ч. Через 74 ч выдержки образца электродный потенциал снова начал расти. Это свидетельство динамичности процесса формирования и разрушения пленки. Данные периоды роста и деградации коррозионной пленки будут продолжаться до тех пор, пока не будут израсходованы компоненты MEM, особенно это касается таких ионов, как HPO_4^{2-} , HCO_3^- и Ca^{2+} . После этого коррозия Mg будет проходить в соответствии с общей тенденцией его растворения, как в NaCl.

Следует отметить, что, согласно результатам моделирования EIS-данных (табл. 3.3, 3.4), общее сопротивление ($R_1 + R_2$) пленки, сформированной в MEM, было $69,3 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$, что в 9 раз выше, чем сопротивление поверхностной пленки, образованной в растворе NaCl ($7,7 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ через 53 ч выдержки). Это указывает на более высокие защитные свойства пленки из осадочных продуктов коррозии, сформированной на поверхности сплава.

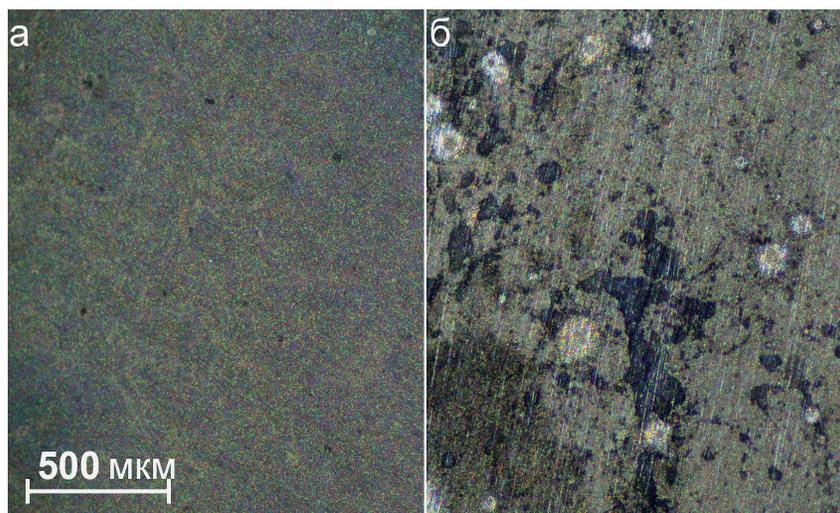


Рис. 3.25. Поверхность образца сплава магния МА8 после 40 ч (а) и 64 ч (б) выдержки образца в среде МЕМ, подтверждающие деградацию поверхностной пленки, реализующуюся между этими двумя временными точками

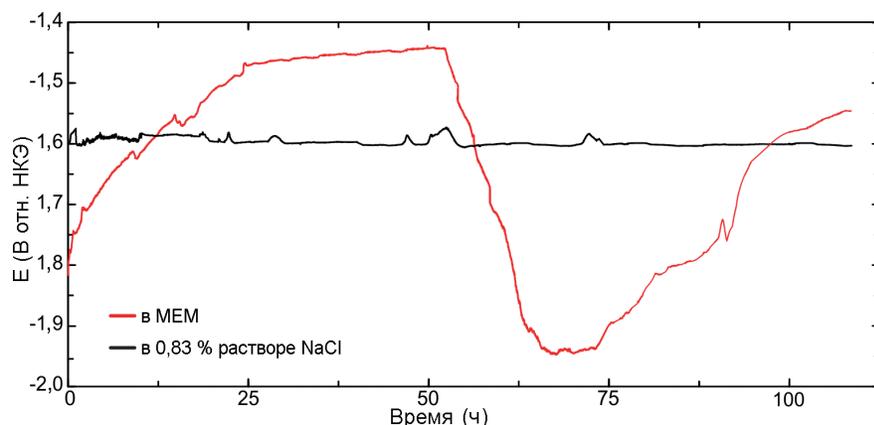


Рис. 3.26. Изменение электродного потенциала во время выдержки образцов из сплава МА8 в среде МЕМ и 0,83% растворе NaCl

ва магния МА8 в среде МЕМ. Такое поведение объясняется постепенным ростом слоя магнийзамещенного гидроксиапатита, частично защищающего магниевый сплав от коррозионного разрушения. Полученные результаты аналогичны данным, представленным в работе [321].

3.3.2 Химический анализ коррозионной пленки, образующейся на сплаве МА8 в МЕМ

После 30 сут выдержки в коррозионных растворах образцы были извлечены, промыты деионизированной водой и высушены на воздухе. Для изучения состава слоев поверхностной пленки и специфических продуктов коррозии, образующихся в ре-

зультате пребывания магниевого сплава в среде МЕМ, в данной работе использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) [314].

Спектры комбинационного рассеяния и изображения поверхности получены на конфокальном микрорамановском спектрометре Alpha 500 (WITec, Ульм, Германия) и обработаны с помощью программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1. Спектры КР записаны на площади 250×250 мкм в интервале от 300 до 4000 см^{-1} , с использованием лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Для получения изображения поверхности образца использовали объектив $10\times$ (Zeiss EC «Epiplan» DIC, Германия) с числовой апертурой 0,25 и рабочим расстоянием 9,3 мм. Полученная карта данных содержала 250×250 спектров КР. Время интегрирования, использованное для получения спектра, равно 0,5 с. В данной работе представлен усредненный по исследуемой области поверхности спектр комбинационного рассеяния. Вычитание фона, коррекция базовой линии и моделирование пиков для полученных спектров выполнены с помощью программного обеспечения Origin.

Спектры КР были записаны на участке, отмеченном на рис. 3.27а рамкой. Полученный усредненный спектр приведен на рис. 3.27б. Отчетливые пики при 417 и 3788 см^{-1} представлены валентными колебаниями связи (O–H) в $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [420]. В спектре зафиксирована широкая полоса в диапазоне волновых чисел $3500\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям гидроксильной (–OH) группы (максимум при 3085 см^{-1}) [421–423]. Полосы комбинационного рассеяния, обнаруженные при 405 см^{-1} (изгибные колебания ν_2), 594 см^{-1} (внеплоскостные (поперечные) изгибные колебания ν_4) и 1084 см^{-1} (асимметричные валентные колебания ν_3), могут быть отнесены к колебаниям HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} функциональных групп [424]. Выраженная полоса около 960 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям ν_1 связи (P–O) функциональной группы HPO_4^{2-} и подтверждает образование гидроксиапатита после 30 сут выдержки в среде МЕМ. Это связано с симметричным валентным колебанием (ν_1) группы PO_4^{3-} апатитовой фазы [424–426].

Пик в диапазоне спектра $900\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ может быть связан с не-

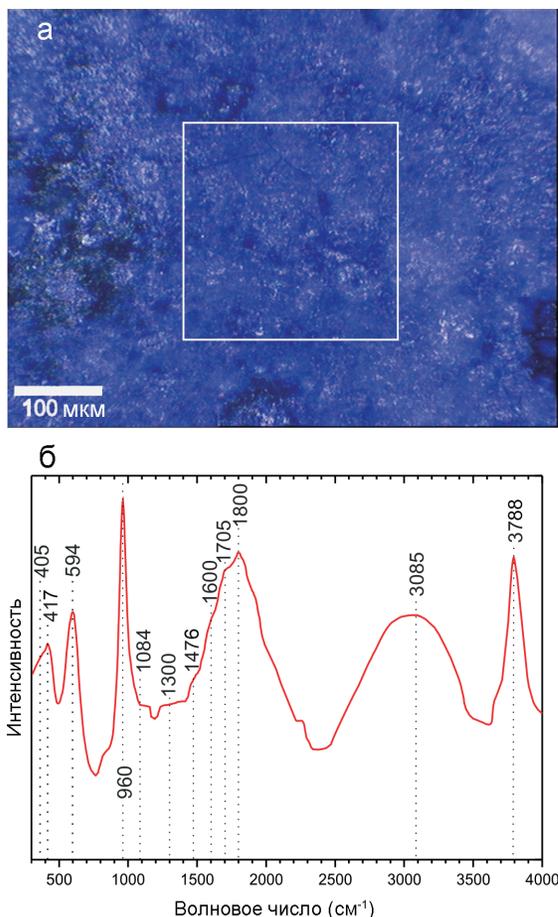


Рис. 3.27. Исследуемая область (а) и полученный усредненный спектр комбинационного рассеяния (б) для образца сплава магния МА8 после 30 сут выдержки в МЕМ

сколькими валентными колебаниями связей С–С и С–N, ν (С–С) и ν (С–N). Полоса при 1135 см^{-1} может быть отнесена к NH_3^+ , при 1242 см^{-1} – к торсионным колебаниям группы CH_2 , τ CH_2 , полосы в области $1300\text{--}1375\text{ см}^{-1}$ – к деформационным колебаниям групп CH , δ CH [427], полоса при 1476 см^{-1} – к валентным колебаниям связи С–N [427].

Благодаря присутствию в МЕМ таких аминокислот, как глутамин, который имеет дополнительную незаряженную аминогруппу и очень чувствителен в области $1500\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, спектр комбинационного рассеяния имеет широкую полосу, где наблюдается наложение колебаний ν COO^- , δ NH_3^+ , ν C=O и δ NH_2 [428–430]. Изгибные колебания группы NH^+ зафиксированы при $\sim 1640\text{ см}^{-1}$, валентные колебания COO^- – при $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ [428–430], а полоса при 1705 см^{-1} может соответствовать ν C=O [421,423,431].

Для изучения морфологии слоя продуктов коррозии, а также распределения элементов в сформированных поверхностных слоях использован сканирующий электронный микроскоп Zeiss EVO 40. Для этого после 30-дневной выдержки в МЕМ на одном из образцов был подготовлен поперечный шлиф с помощью системы Tegamin-25 по методике, указанной в разделе 2.5. Образцы закрепляли акриловой смолой ViaFix. СЭМ-изображения поперечного сечения получены при ускоряющем напряжении 20 кВ. Распределение элементов по поперечному сечению установлено с помощью ЭДС-приставки с кремниевым дрейфовым детектором X-MaxN 80.

Анализ СЭМ–ЭДС-карт (рис. 3.28) свидетельствует о двухслойной структуре пленки продуктов коррозии, образованных в среде МЕМ. Элементный состав внутреннего подслоя представлен преимущественно Mg и O, а внешнего – P, Ca, C и O (рис. 3.28). Толщина слоя продуктов коррозии составила 15–25 мкм.

Результаты спектров комбинационного рассеяния (рис. 3.27) и СЭМ–ЭДС-карт (рис. 3.28) показывают, что соединения MgO/Mg(OH)_2 образуют внутренний подслой про-

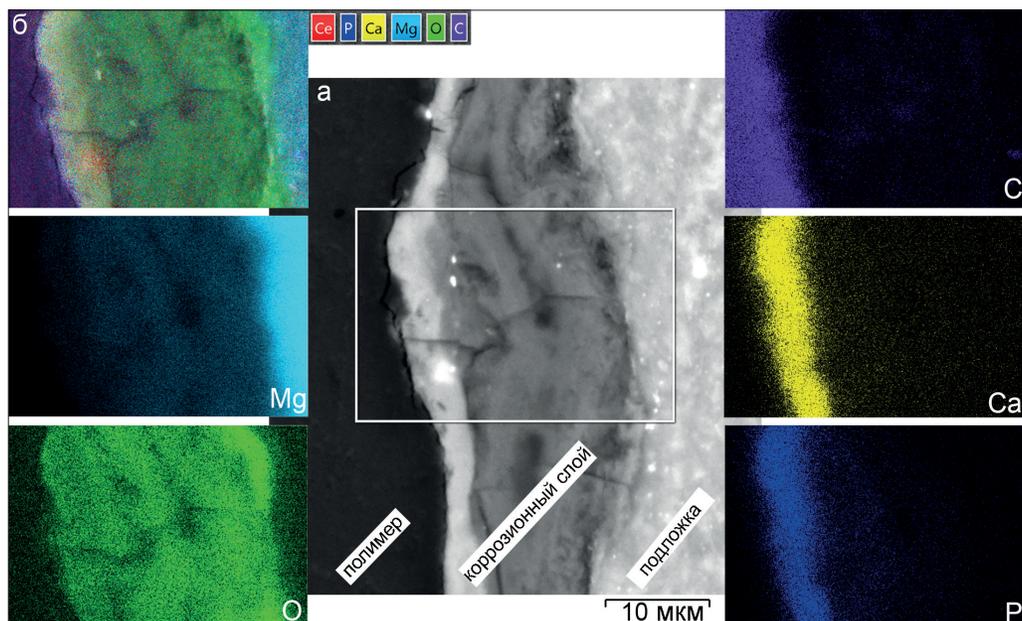


Рис. 3.28. СЭМ-изображение и распределение элементов по поперечному сечению образца из сплава магния МА8 со слоем продуктов коррозии после 30 дней выдержки в среде МЕМ: СЭМ- (а) и СЭМ–ЭДС-изображения (б), а также карты распределения элементов Mg, O, C, Ca, P

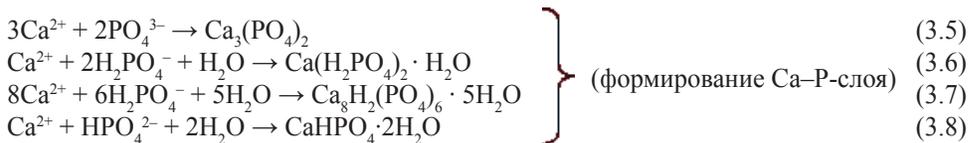
дуктов коррозии, сформированных в МЕМ, а соединения общего состава $\text{Ca}_x(\text{H}_y\text{PO}_4)_z$ – внешний слой. По данным комбинационного рассеяния, гидроксипатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) может образоваться также во внешнем слое. Образование гидроксипатита или гидроксипатитоподобного продукта (магнийзамещенного гидроксипатита) в качестве одного из продуктов коррозии в условиях, близких к условиям в данной работе, было подтверждено различными методами в нескольких статьях [166,317,319,322,377,383,432,433]. Внешний слой также содержит адсорбированные органические вещества и, вероятно, MgCO_3 , что подтверждается наличием соответствующих функциональных групп (CH_2 , CN , CO , NH_2) (рис. 3.27б) и высокой концентрацией углерода (рис. 3.28). Согласно СЭМ–ЭДС-анализу (рис. 3.28б), граница раздела между внутренним и внешним слоями содержит церий. Это связано с растворением магниевой матрицы и интерметаллических фаз, содержащих Се, например Mg_3Ce [131].

3.3.3 Механизм коррозии сплава МА8 в среде МЕМ

Для изучения механизма формирования пленки продуктов коррозии на магниевом сплаве МА8 в МЕМ были выполнены поперечные сечения образцов после 8, 24, 40 и 64 ч выдержки в соответствии с изменениями в поведении образца во времени, зафиксированными методами ОСР и EIS (рис. 3.22–3.24, 3.26). Согласно данным результатам, в течение первых 54 ч образуется поверхностный слой, и после этого происходит его разрушение. Для изучения стадий развития пленки были построены СЭМ–ЭДС-карты распределения элементов в сформированном поверхностном слое (рис. 3.29). Результаты исследования позволили выявить три стадии эволюции слоя продуктов коррозии: активация поверхности / рост пленки, ее частичная деградация, формирование внешнего углеродсодержащего слоя.

На основе экспериментальных результатов представлена схематическая иллюстрация возможного механизма коррозии магниевых сплавов в МЕМ (рис. 3.30). При выдержке образца в МЕМ в течение 40 ч (рис. 3.29 а–в) образуется тонкая пленка, состоящая в основном из Са-, Р-, О-содержащих соединений (рис. 3.29, в1–в3). Это первая стадия процесса коррозии образцов в МЕМ.

Первую стадию коррозии (рис. 3.30а) характеризуют возможные химические реакции (3.5–3.8), а также катодная (2.46) и анодная (2.4) реакции, реакции формирования гидроксида магния (2.21) и гидроксипатита (3.3) как одного из составляющих Са–Р-слоя:



По результатам раздела 3.2.1 данной работы, значения локального рН, измеряемые над поверхностью магниевых сплавов МА8 в течение 70 ч выдержки в МЕМ, находились в диапазоне 7,5–8,5. Было сделано предположение, что образование защитного слоя из магнийзамещенного гидроксипатита стабилизирует значения рН МЕМ около 8,0 и ингибирует коррозию магния. Для корреляции возможных реакций, протекающих на поверхности сплава Mg в МЕМ, со значениями локального рН, представленными в разделе 3.2.1, была построена диаграмма с использованием программы Hydra/Medusa® (<https://www.kth.se/che/medusa/>) [391, 434] (рис. 3.31). Полученная диаграмма показывает значения ло-

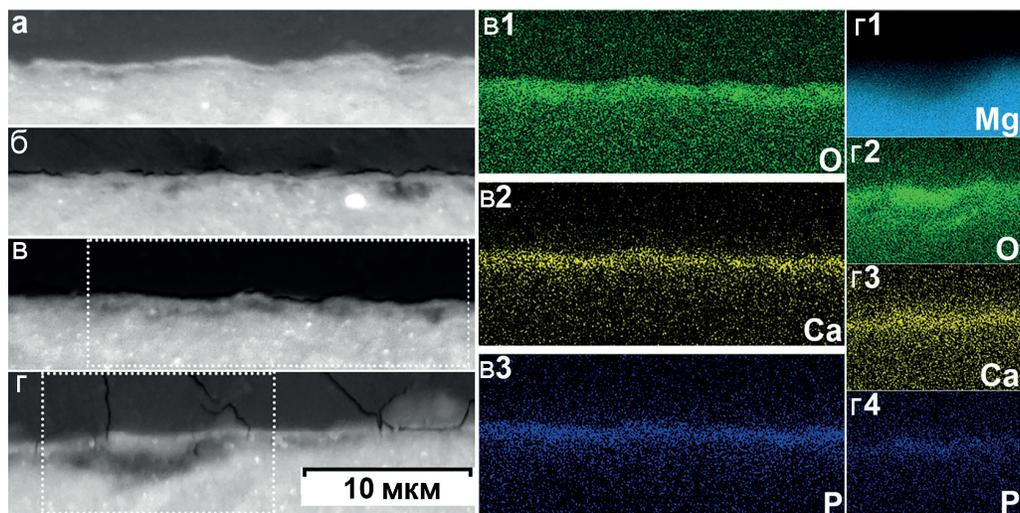


Рис. 3.29. СЭМ-изображения поперечного сечения образцов после 8 ч (а), 24 (б), 40 (в) и 64 ч (г) выдержки в среде МЕМ. ЭДС-карты распределения элементов О (в1), Са (в2), Р (в3), Mg (г1), О (г2), Са (г3), Р (г4) в слое продуктов коррозии после 40 (в1–в3) и 64 ч (г1–г4) соответственно выдержки образца в МЕМ

гарифма концентрации ионов и соединений как функции от pH для исследуемой системы. Анализ результатов свидетельствует, что из представленного списка соединений, сформированных по реакциям (3.3, 3.5–3.8), только гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ является основным компонентом, вносящим вклад в формирование Са–Р-слоя. Помимо гидроксиапатита, другими включениями, стабильными в диапазоне pH 7–9 (диапазон значений выбран на основании данных метода SIET) и, следовательно, имеющими возможность вхождения в состав поверхностной пленки, являются $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, MgCO_3 , и CaCO_3 , образованные согласно (3.9–3.11). Таким образом, наиболее вероятными реакциями, протекающими на поверхности сплава магния в среде МЕМ при измеренных значениях pH, являются (3.3, 3.9–3.11).



Неорганические ионы и их концентрации, используемые для построения диаграммы (рис. 3.31), соответствовали среде МЕМ. Следует отметить, что в процессе выдержки сплава магния в МЕМ концентрация ионов Mg^{2+} увеличивается, особенно вблизи поверхности образца, что приводит к смещению равновесия, и образование $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (реакция (2.21)) происходит при более низком pH, чем указано на рис. 3.31. Результат, полученный с помощью программы Hydra/Medusa®, подтверждает термодинамическую вероятность образования гидроксиапатита в составе продуктов коррозии.

В ходе выдержки образца в МЕМ кальций-фосфатный слой начинает расти и растрескиваться и агрессивная среда проникает к сплаву магния. Это приводит к разрушению материала, появлению участков, заполненных гидроксидом магния (рис. 3.29 г, г1–г4), образованным в соответствии с реакцией (2.21). Это вторая стадия процесса коррозии (рис. 3.30б).

Общая толщина слоя продуктов коррозии увеличивается вследствие интенсивной коррозии, протекающей под Ca-P-слоем, и образуется внутренний подслой $Mg(OH)_2$ (рис. 3.28а, 3.29г). В то же время разрушение пленки после 54 ч выдержки может быть результатом протекания локального процесса нитевидной коррозии, который не влияет на общее коррозионное поведение образца. Вероятно, первая и вторая стадии коррозионного процесса, а именно образование внешнего Ca-P-слоя и внутреннего подслоя, состоящего из $Mg(OH)_2$, могут происходить одновременно. Более того, согласно диаграмме на рис. 3.31 и результатам раздела 3.2 данной работы, $Mg(OH)_2$ не является основным продуктом коррозии. Таким образом, коррозионный слой, обедненный магнием и насыщенный кислородом (рис. 3.29, г1–г4), может состоять из гидроксиапатита (кальций-фосфатный слой).

Сравнительный анализ слоя продуктов коррозии после 30 сут (рис. 3.28а) и после 64 ч выдержки в MEM (рис. 3.29г) показал, что при длительном пребывании образца в коррозионной среде толщина внешнего слоя увеличивается за счет образования на поверхности Ca-P-соединений и сорбции органических веществ (например, глутамина – $C_5H_{10}N_2O_3$, аргинина – $C_6H_{14}N_4O_2$ и т.д.), а также благодаря формированию $MgCO_3$. Формирование C-содержащих соединений подтверждает наличие углерода в самом верхнем слое пленки (рис. 3.28б). Схема сформированного на поверхности магниевого сплава слоя продуктов коррозии представлена на рис. 3.30в (третья стадия коррозии магниевого сплава в MEM).

Рис. 3.31. Значения логарифма концентрации неорганических компонентов MEM и их производных как функции от pH. Символ (с) означает кристаллическую структуру вещества. В таблице над рисунком представлены концентрации ионов в MEM

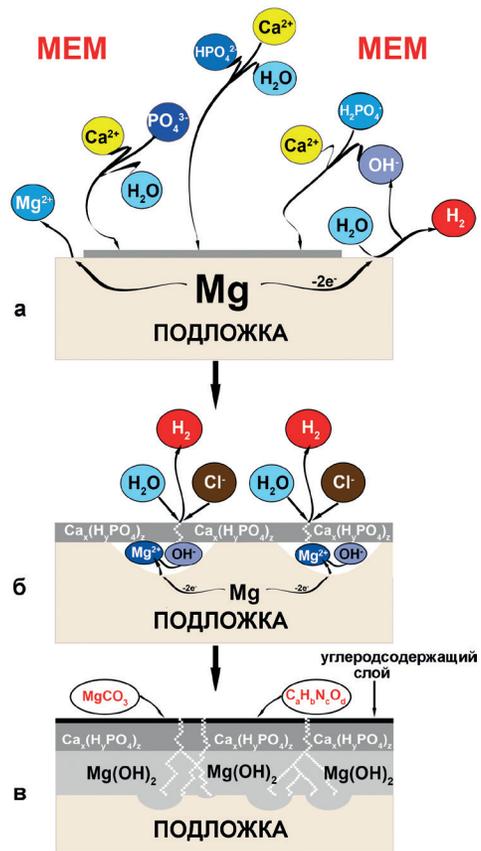
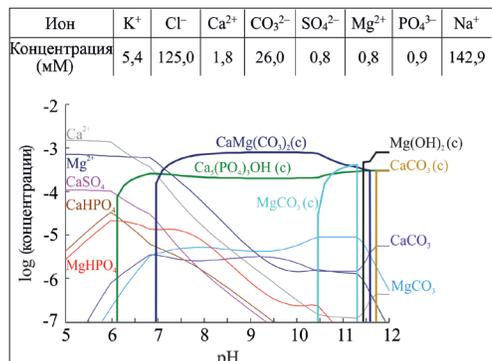


Рис. 3.30. Схематическое изображение возможного механизма коррозии сплава магния МА8 в MEM. Установлены три стадии эволюции слоя продуктов коррозии: а – активация поверхности / рост пленки, б – частичная деградация пленки, в – формирование внешнего углеродсодержащего слоя



Следует отметить, что в зависимости от состояния поверхности сплава магния и среды последовательность стадий, предложенная на рис. 3.30, может измениться.

Таким образом, детальный сравнительный анализ коррозионной активности сплава магния МА8 в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) и в 0,83% растворе NaCl показал более высокие защитные свойства продуктов коррозии на поверхности сплава в МЕМ по сравнению с продуктами, образовавшимися в 0,83% растворе NaCl. Плотность тока коррозии (после 1 ч выдержки образца) была в два раза ниже для образца в МЕМ, чем для образца в растворе NaCl.

Предложен возможный механизм коррозии сплава магния МА8 в среде МЕМ, включающий три стадии эволюции состава продуктов коррозии. Кальций- и фосфорсодержащие соединения, в том числе гидроксиапатит, являются основными продуктами, образованными на поверхности магниевго сплава в среде МЕМ.

3.4 Анализ коррозионного поведения биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca в физиологических растворах

В современном мире общая тенденция к повышению уровня жизни способствует, в частности, расширению области исследования материалов и разработке технологий биомедицинского назначения, направленных на создание новых методов и средств восстановления здоровья при минимизации различного рода вмешательств и побочного действия. К примеру, проблема применяемых на сегодняшний день хирургических имплантатов состоит в отсутствии способности к биодеградации широко используемых изделий из нержавеющей сталей, титановых сплавов, керамики, полимерных материалов и т.д. [435–437]. Эти постоянные имплантаты остаются у пациента на протяжении всей его жизни, а в некоторых случаях требуют удаления, т.е. необходимости повторного хирургического вмешательства [307,438–441].

Возрастание интереса к биорезорбируемым металлическим материалам, в особенности магнию и его сплавам, обусловлено совокупностью их свойств. Модуль упругости и предел текучести при сжатии магния идентичны механическим свойствам натуральной кости [442]. В свою очередь, наличие в организме человека магния как естественного элемента делает процесс биодеградации этого материала относительно безвредным [11,442,443]. Тем не менее, как было сказано ранее, биорезорбируемые материалы на основе магния имеют достаточно высокую электрохимическую активность в организме человека, что может привести к быстрой потере механической целостности имплантата. Также магний чувствителен к локальной и неоднородной деградации, что приводит к ухудшению прочностных характеристик [49]. Таким образом, существует необходимость создания и изучения новых магниевых материалов биомедицинского назначения. Для обеспечения равномерного протекания коррозионных процессов и повышения биосовместимости магния могут применяться различные методы модификации материала, в том числе формирование защитных покрытий и легирование различными элементами [146,169,444–448].

Среди многообразия сплавов магния наибольший интерес для применения в качестве биорезорбируемых имплантатов представляют сплавы системы Mg–Ca [449]. Сплавы этой системы проявляют хорошую биосовместимость, не обладают токсичностью, поскольку кальций, как и магний, является естественным элементом в организме человека, что дает ему неоспоримое преимущество перед другими легирующими элементами [450–454]. В работе [450] авторы изучили деградацию сплава Mg–0,8Ca в организме кроликов и уста-

новили хорошую переносимость этого материала в течение 6 мес. эксперимента. В [451] хорошая биосовместимость сплавов Mg–Ca была выявлена с помощью тестов *in vitro* и *in vivo* в результате оценки цитотоксичности и имплантации материала в диафизы бедренных костей кроликов. Авторы работы [452] изучали влияние сплавов Mg–Ca на функцию дендритных клеток и обнаружили превосходную биосовместимость разлагаемого материала. Прекрасная биосовместимость и биологическая активность сплава Mg–0,8Ca, которые способствуют прикреплению клеточных линий человека к имплантату и процессу заживления кости, были отмечены в [454]. Высокая склонность к деградации, антибактериальные свойства, биосовместимость и остеогенная активность трех сплавов Mg–Ca, перспективных для ортопедических имплантатов, установлены в работе [453]. Доказано, что бинарные по составу Mg–Ca-имплантаты обладают такими свойствами, как остеокондуктивность, обеспечивают хорошую клеточную адгезию и стимуляцию роста клеток на поверхности материала [455]. Авторы работы [454] отметили, что сплавы Mg–Ca перспективны для применения в качестве ортопедических имплантатов. Кальций является важным элементом, он образует гидроксиапатит, отвечающий за жесткость и стабильность кости. В процессе деградации совместное высвобождение ионов магния и кальция благоприятно влияет на процесс заживления и регенерации кости [451].

Однако спорным на сегодняшний день вопросом является оптимальная для достижения комплекса наилучших механических и электрохимических свойств концентрация кальция в сплавах. Различные научные группы [451, 456–460] при изучении свойств сплавов Mg–xCa в широком диапазоне концентраций кальция ($x = 0–16,2$ масс.%) выявили значительное снижение коррозионной стойкости материала с увеличением количества кальция. В работе [461] в среде, моделирующей биологические жидкости (SBF), коррозионное разрушение сплава Mg–0,8Ca со временем замедлялось за счет равномерно растущего слоя продуктов коррозии, в то время как образец сплава Mg–1,8Ca подвергался более интенсивному разрушению, что может негативно сказаться на процессе заживления. Учитывая указанные выше исследования, можно сделать вывод, что наилучшая коррозионная стойкость обеспечивается при концентрации кальция до 1 масс.%. В работе [31] показано, что при массовой концентрации кальция 1–3 масс.% начинают снижаться предел прочности и относительное удлинение сплава при растяжении. Сделан вывод, что при высокой концентрации Ca механические свойства материала не обеспечивают необходимый ресурс для его работы в качестве имплантата. Это позволяет считать, что среди других магниевых-кальциевых сплавов Mg–0,8Ca обладает наиболее оптимальными механическими характеристиками, а также хорошими электрохимическими свойствами, что повышает актуальность его дальнейшего и более детального изучения.

Авторы работы [32] 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 зависит от образующихся продуктов 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 [450, 462–464].

К сожалению, не во всех упомянутых работах приводится скорость коррозии, измеренная по потере массы исследуемого магниевых сплава. Некоторые из них показывают только скорость, рассчитанную на основе измерений потенциодинамической поляризации. Тем не менее особый интерес вызывает определение стационарного значения скорости коррозии (оцененного по потере массы образца) и сравнение полученной величины

с действительной скоростью деградации высокочистого магния в концентрированном растворе хлорида натрия (0,3 мм/год) [465]. Например, скорость коррозии, установленная в испытаниях на потерю массы для различных сплавов Mg в среде для культивирования клеток, была значительно выше, чем действительная скорость разрушения: для чистого магния скорость деградации после выдержки в МЕМ в течение 24 ч была равна 1,8 мм/год [457]. Авторы работы [466] произвели высококоррозионностойкий Mg путем микролегирования кальцием. Полученные сплавы Mg–Ca демонстрируют более низкую скорость коррозии (~0,1 мм/год) при выдержке в 3,5% растворе NaCl, в сравнении с действительной скоростью деградации высокочистого магния. Некоторые из вышеупомянутых исследований представляют скорость коррозии в различных единицах измерения. Для объективного сравнения этих величин мы используем размерность мм/год.

Приведенные выше исследования направлены в основном на изучение электрохимических свойств сплава на макроуровне при помощи методов, отражающих совокупность протекающих на исследуемой поверхности процессов (вольтометрия – измерение объема выделившегося водорода, электрохимическая импедансная спектроскопия, потенциодинамическая поляризация и т.д.). Для более точного понимания процессов биодеградации 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.

Как было показано выше, для локального *in situ* исследования процессов биодеградации на границе раздела электрод/электролит активно используются локальные электрохимические методы [38–45]. Наиболее детально процесс разрушения металлов и их сплавов может быть изучен при одновременном проведении SVET- и SIET-измерений.

При помощи локальных методов, в частности SVET/SIET, были проведены исследования электрохимического поведения соединения Mg₂Ca в составе гальванической пары с чистым магнием в растворе Хэнкса [467]. Однако в данном эксперименте были смоделированы только условия, возникающие при исследовании границы раздела интерметаллидная фаза / металлическая матрица, а также не было исследовано поведение материала в других растворах, имитирующих физиологические условия (например, неорганический и органический состав плазмы крови человека).

Исследования, проведенные в рамках настоящей работы, направлены на установление с помощью традиционных и локальных сканирующих электрохимических методов в условиях *in vitro* влияния состава и характера гетерогенности биорезорбируемого кальцийсодержащего сплава магния (Mg–0,8Ca) на коррозионную активность материала; изучение характера и особенностей электрохимических процессов, протекающих на поверхности сплава.

Учитывая последние успехи в развитии методов исследования коррозионных свойств электрохимически активных материалов, очень важно показать все возможности локальных методов SVET/SIET. Изучение влияния микроструктуры на коррозионное поведение материалов в различных агрессивных растворах является одним из ключевых моментов, предваряющих разработку способов защиты материалов от деградации. Результаты этого исследования показывают, что локальные методы могут быть эффективным инструментом получения необходимой информации.

Суть данного исследования основана на определении локальными электрохимическими методами влияния микроструктуры сплава Mg–0,8Ca на его коррозионное поведение *in vitro*. В качестве сред для проведения электрохимических испытаний использованы

растворы NaCl (0,3 и 0,9 масс.%) и жидкость для культивирования клеток млекопитающих, MEM.

Характеристика микроструктуры сплава

Исследования микроструктуры сплава Mg–0,8Ca проводили при помощи металлографического микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss Group, Германия). Морфология кальцийсодержащего сплава магния и распределение элементов по площади поверхности образца до и после выдержки материала в агрессивной среде были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) с использованием прибора Zeiss EVO 40 с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80.

Оптические изображения образца (рис. 3.32) свидетельствуют о наличии вытянутых зерен, образующихся в процессе прокатки. Установлено [298,468–470], что в результате интеграции кальция в чистый магний размер зерна уменьшается, а вдоль границ зерен образуется интерметаллидное соединение – фаза Mg_2Ca . Данная вторичная фаза распределена не только по границам зерен, но также концентрируется в пределах магниевой матрицы в виде небольших вкраплений. СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения

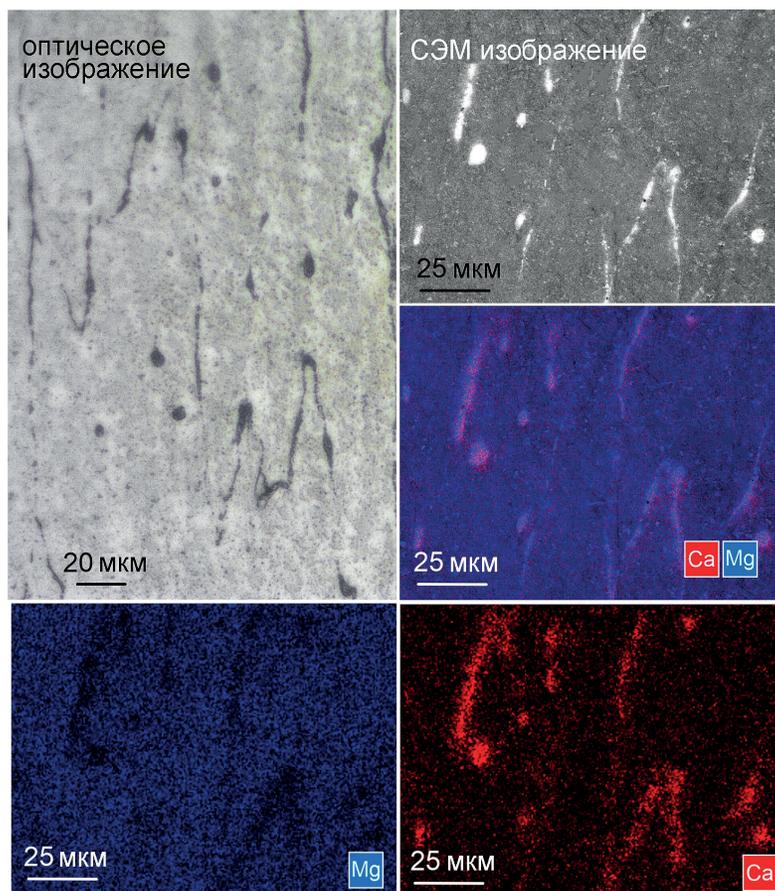


Рис. 3.32. Оптическое и СЭМ-изображения микроструктуры сплава Mg–0,8Ca и распределение элементов (Mg+Ca, Mg, Ca) по поверхности образца

элементов по поверхности образца подтверждают присутствие кальция на границах зерен и в составе вкраплений (рис. 3.32). Более низкая концентрация магния в соответствующих областях (темные участки на рис. 3.32), в сравнении с матрицей α -магния, говорит о наличии кальция в интерметаллидной фазе.

3.4.1 Локальный электрохимический анализ коррозии сплава Mg–0,8Ca

Для испытаний SVET/SIET были механически подготовлены образцы сплава Mg–0,8Ca размером $4 \times 1 \times 4$ мм. С целью обеспечения наилучшей адгезии полимерного материала к исследуемому сплаву образцы были запрессованы в эпоксидную смолу повышенной твердости с минеральными наполнителями EPO moulding compound (Metkon Instruments Ltd., Турция) с помощью гидравлического пресса Metapress-M mounting press (Metkon Instruments Ltd., Турция). Внутренний диаметр формы для запрессовки составил 25 мм, что недостаточно для проведения исследований локальными сканирующими методами с точки зрения расположения исследуемого образца на подвижной в плоскости x – y платформе. По этой причине образцы, полученные горячей запрессовкой, дополнительно подвергались процедуре холодной заливки эпоксидной смолой ViaFix в форму диаметром 30 мм.

Далее исследуемые образцы были механически обработаны шлифовальной бумагой на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000) и отполированы на шлифовально-полировальном станке Tegamin-25. Этапы полировки включали обработку с помощью абразива для тонкого шлифования MD-Largo и полировальных сукон MD-Mol и MD-Nap на магнитных дисках с использованием алмазных суспензий последовательно 9, 3 и 1 мкм.

Локальные электрохимические SVET/SIET-измерения осуществляли с помощью системы SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США) согласно методике, представленной в разделе 1.2.

Калибровка SIET-электрода проводилась в растворах исследуемых сред (MEM, 0,3 масс.% раствор NaCl) с фиксированным значением pH, в соответствии с уравнением Нернста. Угол наклона Нернста составил $(56,0 \pm 0,5)$ мВ/pH (NaCl), $(57,0 \pm 0,6)$ мВ/pH (MEM). Раствор обновляли вручную каждые 0,5 ч с целью пополнения компонентов MEM, расходуемых в процессе коррозии, и стабилизации проводимости среды, равной $2,5 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$. Стоит отметить, что значение проводимости раствора NaCl ($2,6 \text{ мСм} \cdot \text{см}^{-1}$) было сопоставимо с величиной данного параметра для MEM. Перед проведением измерений SVET-система была откалибрована в каждой из используемых сред, принимая во внимание указанные значения проводимости. Во избежание неконтролируемого испарения среды, SVET/SIET-ячейка (4 мл) находилась в контакте с емкостью (500 мл), содержащей исследуемый раствор (NaCl, MEM). Тесты проводили при комнатной температуре [371].

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, рассчитанных по уравнениям (1.9, 1.10). Общие токи ($I_{\text{анод}}$, $I_{\text{катод}}$) были рассчитаны при интегрировании значений плотности тока, установленных методом SVET при сканировании исследуемой области.

Для получения результатов исследований по выбору и отработке режимов сканирования были проведены испытания на образцах с различной площадью изучаемой обла-

сти – 5, 1 и 0,005 мм². Значение площади 0,005 мм² было достигнуто путем изолирования поверхности образца пчелиным воском. Локальные коррозионные характеристики были определены при заданных значениях числа шагов микроэлектродов в плоскости x–y в определенных временных интервалах. Для образца с областью сканирования, равной 5 мм², общее время сканирования в растворе NaCl составило 38,5 ч, количество шагов (в пределах одного сканирования) – 55 × 55, для образца с областью 1 мм² – 22 ч при количестве шагов 41 × 41, для образца с площадью 0,005 мм² – 2 ч при количестве шагов 35 × 10. 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 табл. 3.5.

Таблица 3.5

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	Тип электролита
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 магния в растворе NaCl

На рис. 3.33 представлены SVET-диаграммы, полученные при сканировании сплава в 0,3% растворе хлорида натрия в течение 38,5 ч. Использование 0,3% раствора NaCl в качестве электролита обеспечивает точное значение локальной плотности тока благодаря высокому отношению сигнал/шум. На картах SVET были установлены анодно-катодные зоны, наиболее четкая локализация которых наблюдается в первый час выдержки образца в агрессивной среде. Спустя 1,5 ч выдержки отмечается высокая электрохимическая активность материала (рис. 3.33), о чем свидетельствуют высокие пиковые локальные значения плотности тока в анодных (зоны с более положительным значением плотности тока, представлены красным цветом) и катодных зонах (зоны с более отрицательным значением плотности тока, синий цвет). Изменение тока в начальный момент времени может быть связано с растворением пленки, образовавшейся при приготовлении образца, и ее замещением на пленку, характерную для поверхности материала в этом растворе. С увеличением времени выдержки образца в растворе максимальная разница плотности тока, зафиксированная в анодной и катодной областях сплава (Δi_{\max}), начинает постепенно уменьшаться: 140 мкА/см² (1,5 ч), 63 мкА/см² (6 ч) и стабилизируется 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, протекающих на поверхности материала при выдержке образца в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч (график на рис. 3.33). 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 Mg(OH)₂ в соответствии с уравнениями реакций (2.4, 2.46, 2.21, 3.1). Тем не менее защитные свойства пленки из гидроксида магния

недостаточны для защиты материала от деградации в агрессивной среде, поэтому образец из сплава Mg–0,8Ca продолжает разрушаться с течением времени. Об этом свидетельствуют высокие значения локальных плотностей тока по завершении эксперимента (рис. 3.33). 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 рис. 3.33) подтверждает интенсивную деградацию материала. Области с наибольшим количеством дефектов и питтингов хорошо согласуются с участками высокой анодной активности на картах SVET.

Эволюция во времени распределения локального значения pH по поверхности сплава (карты) и максимального значения локального pH (график) представлена на рис. 3.34. Методом SIET была зафиксирована щелочная область (значение pH достигает 11) по всей исследуемой поверхности образца, обусловленная интенсивным протеканием катодных реакций восстановления воды с выделением водорода (2.46) и восстановления растворенного в электролите кислорода (3.1).

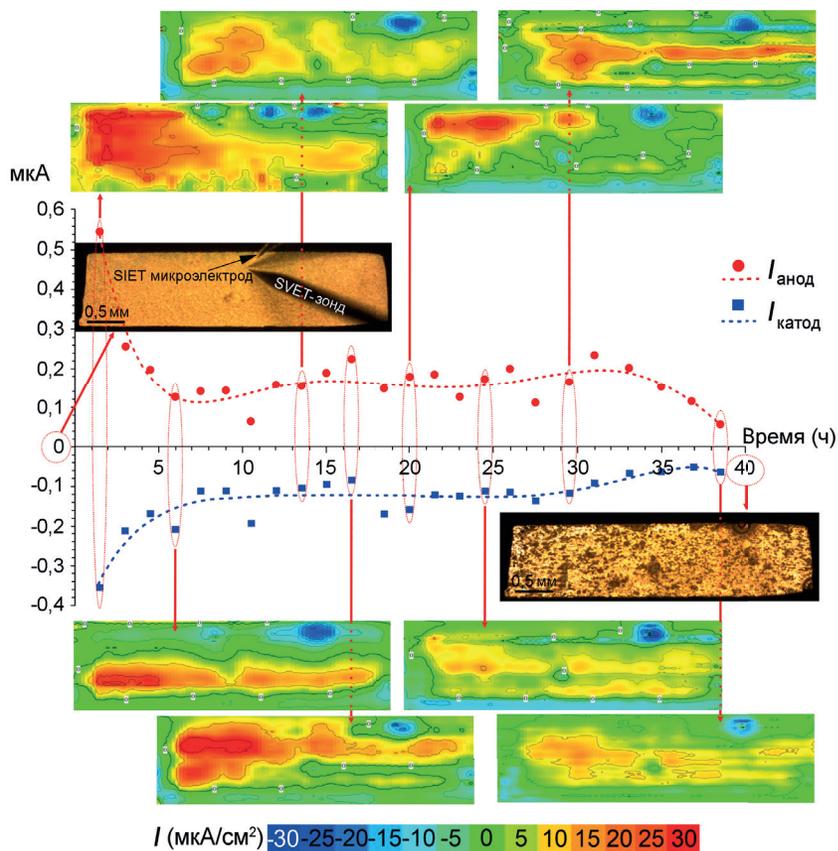


Рис. 3.33. Оптические изображения образца с исследуемой площадью 5 мм² до и после SVET/SIET-испытаний и соответствующие карты распределения локальной плотности тока через 1,5 ч; 6; 13,5; 16,5; 20; 24,5; 29,5 и 38,5 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl. График показывает изменение общих анодных ($I_{\text{анод}}$) и катодных ($I_{\text{катод}}$) токов, установленных с помощью метода SVET, при выдержке образцов в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч

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 присутствие анодной фазы вокруг катодной области в правой части исследуемой зоны (рис. 3.33). Полученные данные говорят 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. Для более точного установления интенсивности протекания электрохимических процессов, связанных со структурой материала и присутствием вторичных фаз, необходимо снизить площадь исследуемой области и уменьшить шаг сканирования SVET/SIET-микроэлектродами. Применение менее коррозионной среды также может повысить степень локализации, поскольку коррозия образца будет низкой.

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

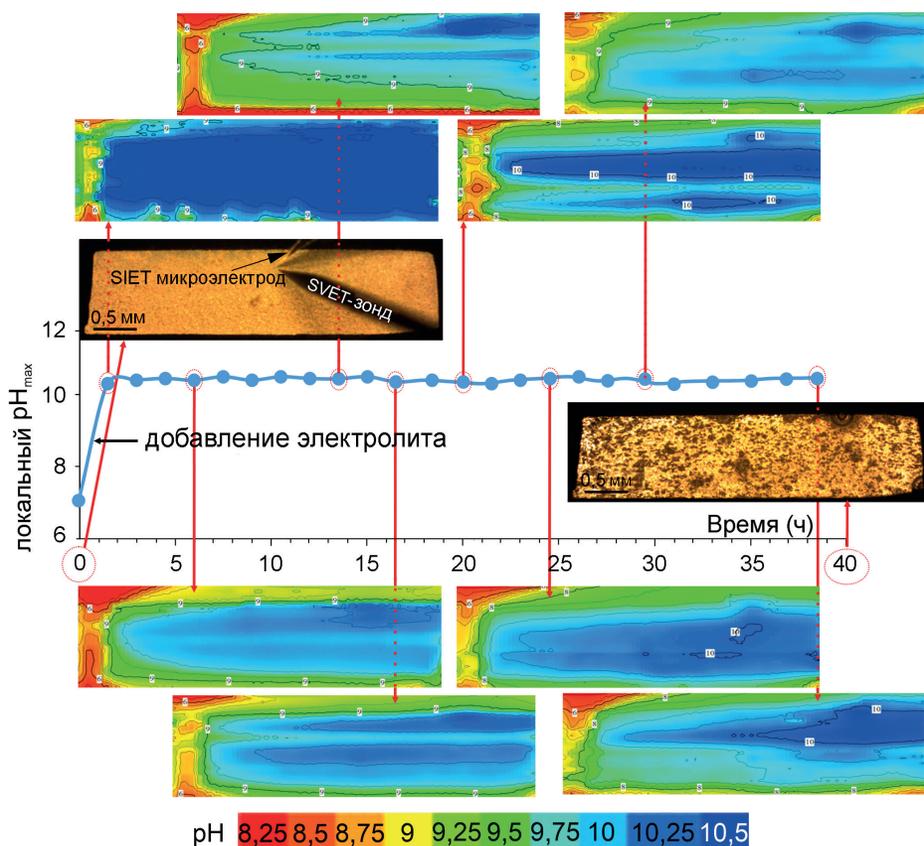


Рис. 3.34. Оптические изображения образца с исследуемой площадью 5 мм² до и после SVET/SIET-испытаний и соответствующие карты распределения локального pH через 1,5 ч; 6; 13,5; 16,5; 20; 24,5; 29,5 и 38,5 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl. График показывает изменение максимальных значений локального pH, установленных с помощью метода SIET, при выдержке образцов в 0,3% растворе NaCl в течение 38,5 ч

отражены на рисунках 3.35, 3.36. Разница в расположении карт SVET и SIET на оптическом изображении исследуемой области соответствует расстоянию между микроэлектродами. Данные SVET- и SIET-диаграмм сопоставимы с результатами, представленными на рисунках 3.33, 3.34. Методом SVET были установлены анодно-катодные участки поверхности и снижение электрохимической активности в ходе эксперимента, о чем свидетельствует эволюция параметра Δi_{\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 увеличилась в сравнении с ранее полученными SIET-данными (рис. 3.34). Изменения состояния поверхности образца в процессе выдержки (рис. 3.35 а, б, в) подтверждают интенсивную деградацию материала.

Результаты СЭМ–ЭДС-анализа поверхностной пленки, сформированной на поверхности материала после 22 ч выдержки образца в 0,3% растворе NaCl, свидетельствуют

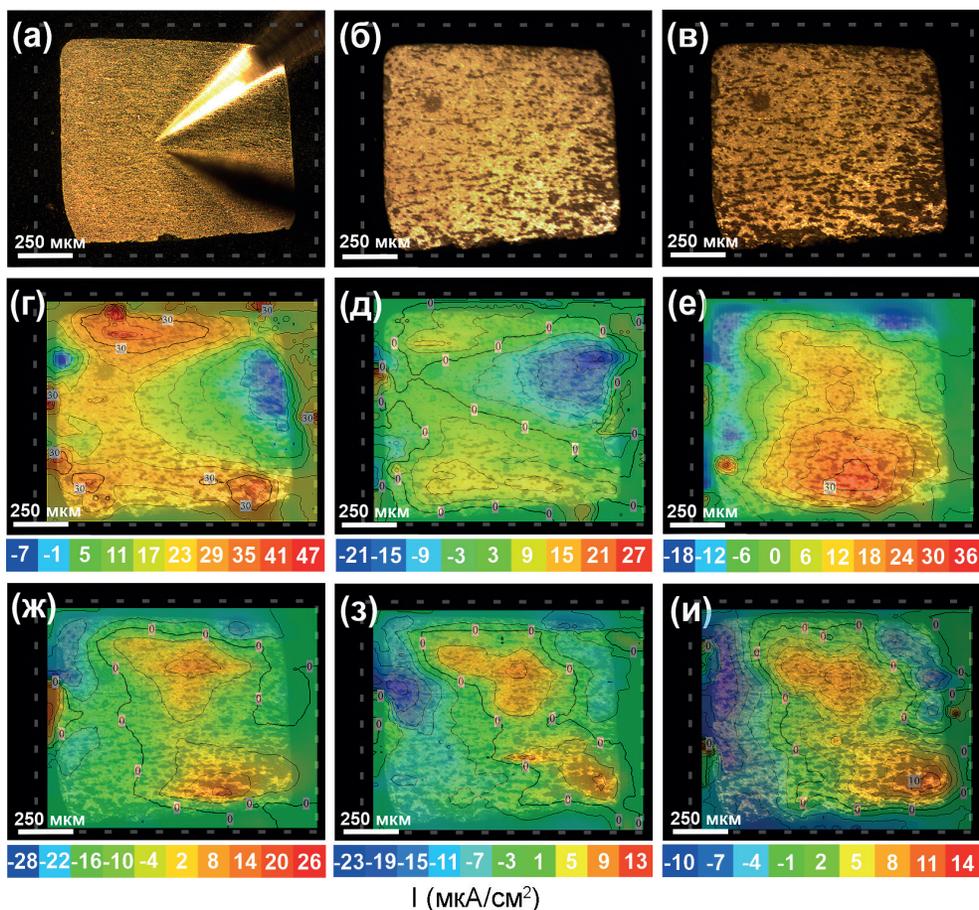


Рис. 3.35. Изображения исследуемой поверхности образца площадью 1 мм² до SVET/SIET-испытаний (а), после 13 ч выдержки в растворе (б) и после завершения эксперимента (в) и соответствующие карты распределения локальной плотности тока после 1 ч (г), 2 (д), 5 (е), 7 (ж), 15 (з), 19 ч (и) выдержки в 0,3% растворе NaCl. Здесь и далее на рисунках область сканирования отмечена рамкой

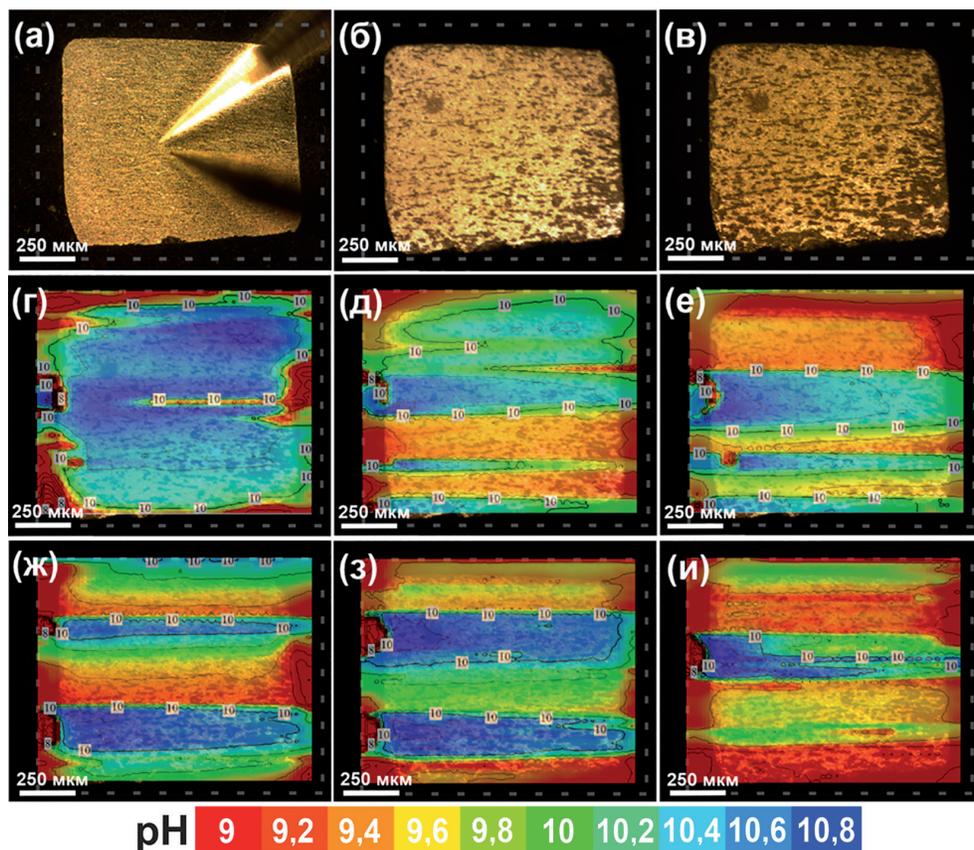


Рис. 3.36. Изображения исследуемой поверхности образца площадью 1 мм² до SVET/SIET испытаний (а), после 13 ч выдержки в растворе (б) и после завершения эксперимента (в) и соответствующие карты распределения локального рН после 1 ч (г), 2 (д), 5 (е), 7 (ж), 15 (з), 19 ч (и) выдержки в 0,3% растворе NaCl

о высокой концентрации магния и кислорода в составе продуктов коррозии (рис. 3.37). В процессе пребывания материала в агрессивной среде на его поверхности образуется слой $Mg(OH)_2$ согласно уравнениям (2.4, 2.46, 2.21, 3.1). Длительная выдержка образца приводит к образованию трещин в слое продуктов коррозии. Незначительные вкрапления кальция (рис. 3.37) связаны с его растворением и вхождением в состав поверхностной пленки. В соответствии с [466] из-за карбонизации электролита в результате растворения CO_2 из окружающего воздуха 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 (с последующим рентгеновским излучением через этот слой).

Коррозионная деградация сплава магния в MEM

Для установления механизма протекания коррозионных процессов на имплантационных материалах необходимо проводить исследования в растворе, близком по ионному со-

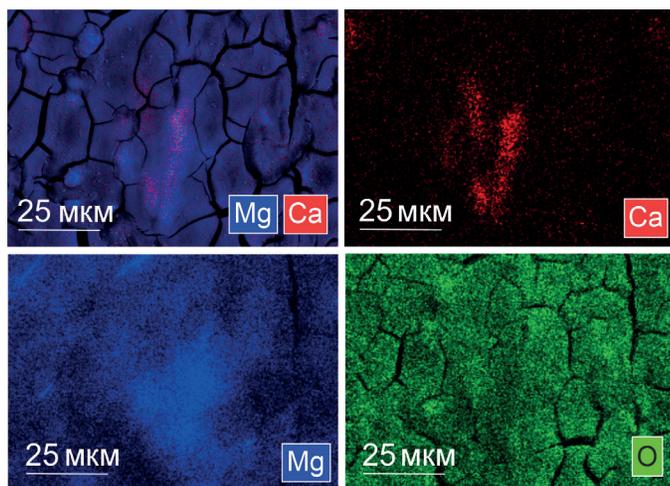


Рис. 3.37. СЭМ-ЭДС-изображения поверхности образца после 22 ч выдержки в 0,3% растворе NaCl

ставу к среде человеческого организма. В данной работе исследования *in vitro* локальной электрохимической активности сплава магния проводились с использованием культуральной среды клеток млекопитающих MEM (minimum essential medium).

Для изучения особенностей процесса деградации материала на ранней стадии его выдержки площадь сканирования была существенно уменьшена (ограничена воском): $S = 0,005 \text{ мм}^2$ (рис. 3.38, 3.39). Этот метод 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 вторичных фаз на процесс коррозии сплава, 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 $\Delta i_{\text{max}} = 40 \text{ мкА/см}^2$. С течением времени оно снижается до 3 мкА/см² (рис. 3.38). Было зафиксировано образование и перемещение на поверхности анодно-катодных областей. Анализ эволюции интегральных анодных и катодных токов указывает на быструю пассивацию материала в течение первых часов выдержки образца в MEM (график на рис. 3.38). Уровень общих токов свидетельствует о существенно более низкой коррозионной активности материала в среде MEM, в сравнении с деградацией сплава в 0,3% растворе NaCl (рис. 3.33). 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.

Полученный результат согласуется с данными, представленными в разделе 3.3, где показаны более высокие защитные свойства поверхностной пленки на сплаве МА8 в MEM по сравнению с 0,83% раствором NaCl. В разделе 3.2.1 методом SVET при выдержке образца Mg МА8 в MEM был установлен более высокий уровень общего тока по сравнению со сплавом в растворе NaCl (рис. 3.10), что являлось следствием бактериального загрязнения MEM при обновлении среды с использованием перистальтического насоса. В текущем эксперименте (рис. 3.33, 3.38) дополнительные токи, обусловленные метаболизмом бактерий и связанным с ним внеклеточным переносом электронов, не были обнаружены, поскольку среда обновлялась вручную. Полученные данные свидетельствуют о влиянии способа обновления раствора на интенсивность роста микроорганизмов.

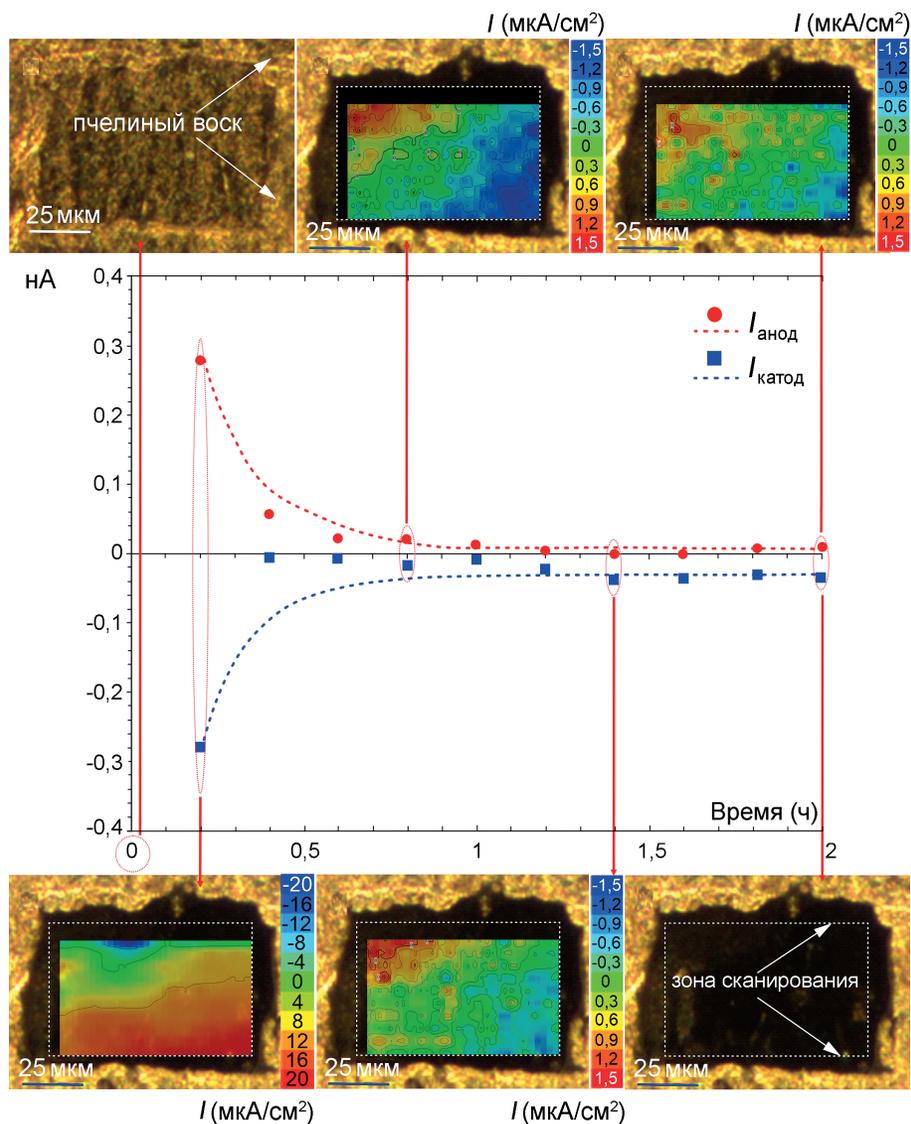


Рис. 3.38. Оптические изображения образца до и после 2 ч выдержки в MEM. Изменение распределения локальной плотности тока по поверхности образца площадью 0,005 мм² после 12, 48, 84, 120 мин выдержки в MEM (карты). На графике изменение общих анодных ($I_{\text{анод}}$) и катодных ($I_{\text{катод}}$) токов, установленных с помощью метода SVET, при выдержке образцов в MEM в течение 2 ч

Методом SIET была установлена быстрая смена коррозионной картины в ходе выдержки образца в течение 2 ч (рис. 3.39). На поверхности исследуемой области образовались микрогальванопары и анодные зоны. При этом в процессе сканирования активность анодных и катодных участков резко изменялась, на что указывает быстрая смена положения данных зон в процессе выдержки материала в среде MEM. Локальное значение pH изменялось в узком слабощелочном диапазоне от 7,4 до 7,5, что подтверждает невысокую интенсивность деградации сплава, установленную методом SVET. Исключение – более

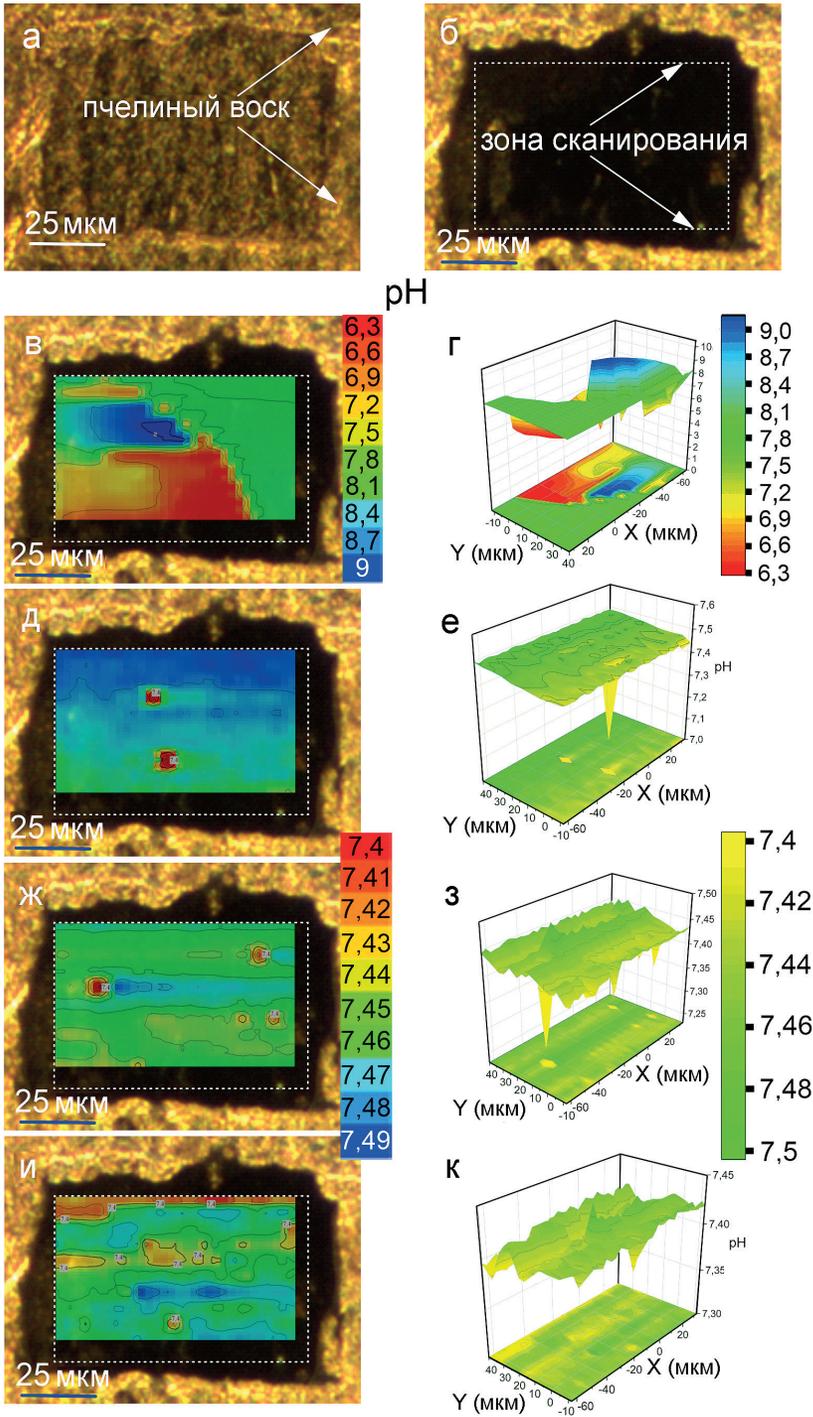


Рис. 3.39. Оптические изображения образца до (а) и после (б) 2 ч выдержки в MEM. Изменение распределения локального pH (на 2D- и 3D-картах) по поверхности образца площадью 0,005 мм² после 12 мин (в, г), 48 (д, е), 84 (ж, з), 120 (и, к) мин выдержки в MEM

широкий диапазон, от 6,3 до 9,0, локального pH, отвечающего за протекание коррозионных процессов на поверхности сплава, наблюдалось во время первого сканирования образца (рис. 3.39в). 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 (3.3). Ионы OH^- , образующиеся при коррозии магния (реакция 2.46), расходуются на образование $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, поэтому традиционно высокие значения pH, наблюдаемые при коррозии магния и его сплавов в растворе хлорида натрия, здесь не были отмечены. 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.

SIET-карты содержат участки с четко очерченным локальным минимумом pH, что является результатом вероятного интенсивного образования НА. В результате питтинговой коррозии сплава (растворение анодной фазы) высвобождающиеся ионы участвуют в связывании OH^- по реакции (3.3), что значительно снижает локальное значение pH. Близко расположенные зоны с разным pH (анодная и катодная области) на рис. 3.39 представляют собой микрогальванические пары, обусловленные структурой сплава.

Таким образом, локальными методами установлено и изучено образование электрохимически активных участков на поверхности в первые минуты воздействия MEM на исследуемый материал.

3D-изображения, представленные на рис. 3.39, наглядно демонстрируют резкое уменьшение со временем диапазона значений локального pH, а значит, интенсивности протекания коррозионных процессов. Это происходит вследствие пассивации поверхности материала за счет образования слоя продуктов коррозии. Низкая коррозионная активность магниевых сплавов, зафиксированная в MEM методами SVET/SIET, свидетельствует о том, что через 2 ч выдержки защитная поверхностная пленка уже образовалась.

Стоит отметить, что зоны электрохимической активности – питтинги, зафиксированные методом SIET (рис. 3.39 в, д, ж, и), хорошо согласуются с оптическим изображением исследуемой области после завершения эксперимента (рис. 3.39б), отражающим формирование активных участков на поверхности материала. Это подтверждает взаимосвязь электрохимической активности сплава с его составом и особенностями микроструктуры (влиянием вторичной фазы).

Более того, экспериментальные данные указывают на корреляцию анодных областей, зафиксированных методом SIET, с кальцийсодержащей фазой в сплаве магния, установленной с использованием оптической микроскопии и СЭМ–ЭДС-анализа (рис. 3.32). Как было сказано выше, в результате интеграции кальция в чистый магний вдоль границ зерен и внутри матрицы α -Mg формируется интерметаллидное соединение – фаза Mg_2Ca , формирование которой способствует увеличению прочности и предела текучести при высоких температурах. Присутствие интерметаллидной фазы Mg_2Ca существенно влияет также и на электрохимическое поведение сплава. Полученный результат демонстрирует большие возможности локальных электрохимических методов в исследовании коррозионного поведения материала на микроуровне. Эти методы позволяют установить, что коррозия происходит преимущественно в области вторичной фазы, а Mg_2Ca растворяется в первую очередь.

Существуют работы, посвященные исследованию коррозионного поведения фазы Mg_2Ca [471–476]. Некоторые авторы считали Mg_2Ca катодной фазой в паре с магнием

[451,474,477,478]. Другие с помощью электрохимического анализа доказали более отрицательный коррозионный потенциал этой фазы по сравнению с матрицей α -Mg [471–473,479–484]. В работе [474] был установлен небольшой катодный эффект фазы Mg₂Ca. Авторы объяснили противоречивые результаты относительно электрохимической активности Mg₂Ca наличием примесей и сегрегацией матрицы сплава. Для подтверждения влияния этих параметров и проверки противоположных результатов необходимо провести дополнительные исследования.

В предыдущих разделах монографии установлена эффективность применения комбинации традиционных и локальных электрохимических методов при изучении коррозионных процессов таких сложных систем, как имплантат / физиологический раствор. Для получения результатов, детально раскрывающих локальное коррозионное поведение материала, нужны дополнительные измерения с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии с зондом Кельвина (SKPFM). Измерения SKPFM разности Вольта-потенциалов (которая коррелирует с электрохимическими свойствами металлов в водных растворах) на поверхности образца на микроуровне позволяют определить роль интерметаллидов в распространении коррозии, а также предрасположенность к коррозионной деградации различных элементов микроструктуры материала.

3.4.2 Анализ распределения локального Вольта-потенциала

SKPFM является мощным инструментом для изучения слабого взаимодействия атомов на поверхности исследуемого сплава, которое отражает поверхностный потенциал образца в корреляции с морфологией его поверхности [44,471–473,485–493].

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 вторичных (относительно матрицы α -Mg) фаз сплава Mg–Ca, в результате чего инициирование коррозии происходит преимущественно по фазе Mg₂Ca.

Для анализа распределения Вольта-потенциала на поверхности между матрицей α -Mg и β -фазой сплава магния использовали сканирующий атомно-силовой микроскоп с зондом Кельвина (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 сразу же исследовали во избежание окисления. Измерения проводились на воздухе при комнатной температуре и контролируемой относительной влажности 45–55 %. Распределения Вольта-потенциала исследовали в режиме работы выхода с частотой сканирования 0,8 Гц, разрешением 512 × 512 пикселей.

Для одновременного получения топографии поверхности и карт поверхностного потенциала применяли 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.

На рис. 3.40 представлены топография поверхности и карты распределения потенциала по области сплава Mg–0,8Ca (55 × 65 мкм), содержащей зерна как α -Mg, так и фазы

Mg₂Ca. Разница пиковых высот между зерном и вторичной фазой составляет 300 нм (рис. 3.40а). Такая разница в высоте может быть результатом различий в твердости составляющих микроструктуру сплава. Фаза β-Mg₂Ca более мягкая по сравнению с матрицей α-Mg. Следовательно, твердая матрица α-Mg меньше удаляется в результате шлифования в процессе полировки. После проведения топографических измерений было получено распределение потенциала в той же области исследования.

С помощью такого электроночувствительного параметра, как Вольта-потенциал, можно определить термодинамическую характеристику сплава и роль фаз в электрохимической реакции. На карте (рис. 3.40б) видно, что вторичная фаза, образующаяся в сплаве, имеет отличные от матрицы значения Вольта-потенциала: вторичные фазы Mg₂Ca имеют более темный цвет, чем окружающая эвтектическая смесь матрицы α-Mg (светлая область). При проведении SKPFM-измерений в режиме работы выхода светлые области обозначают зоны с более положительным Вольта-потенциалом, а темные – с относительно более отрицательным. Полученный результат показывает, что вторичная фаза Mg₂Ca более электрохимически активна, чем матрица α-Mg, и менее пассивна в процессе микроразгальванической коррозии.

Распределение Вольта-потенциала по линии профиля (АБ на рис. 3.40б) видим на рис. 3.40в. Средние значения потенциала фазы Mg₂Ca изменяются примерно от -40 до -85 мВ, что ниже, чем потенциал α-Mg (0–15 мВ). Согласно анализу Вольта-потенциала, Mg₂Ca и матрица α-Mg образуют сильную гальваническую связь, при этом вторичная фаза выступает как микроанод и преимущественно корродирует в агрессивной среде.

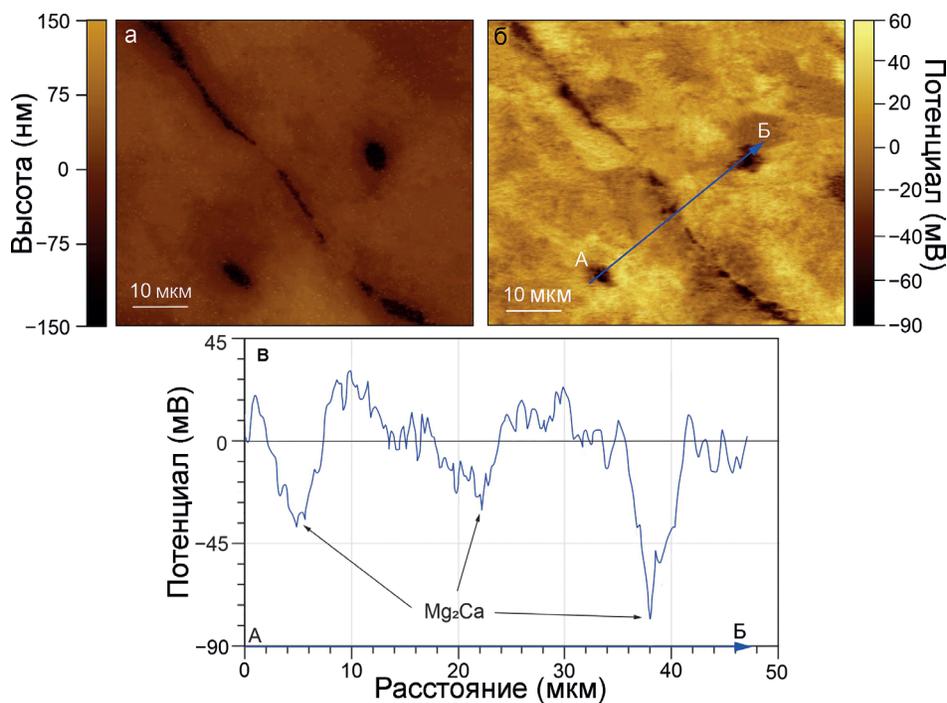


Рис. 3.40. Карта топографии поверхности (а) и карта распределения Вольта-потенциала (б) для сплава Mg-0,8Ca. Распределение Вольта-потенциала по линии профиля (АБ) через фазу Mg₂Ca и α-Mg матрицу (в)

Результаты SKPFM показывают, что вторичная фаза, являясь анодной по отношению к α -матрице, создает локализованную микрогальваническую ячейку, которая способствует растворению Mg_2Ca 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 восприимчивость к точечной коррозии (питтингам) 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. Подтверждено анодное влияние фазы Mg_2Ca на коррозионное поведение сплава.

3.4.3 Химический анализ коррозионной пленки, образующейся на сплаве Mg–0,8Ca в MEM

Данные СЭМ–ЭДС-анализа. Для определения состава продуктов коррозии, образовавшихся на магниевом сплаве в MEM после 24 ч выдержки на том участке, который ранее был исследован методами SVET/SIET (рис. 3.38, 3.39), был использован СЭМ–ЭДС-анализ (рис. 3.41). Данные по морфологии и распределению элементов на поверхности образца свидетельствуют о формировании Ca–P-слоя поверх окисдно-гидроксидной пленки. Как сказано выше, образованные Ca–P-соединения включают гидроксиапатит, замещенный магнием и карбонат-ионами, согласно обобщенной реакции (3.12) [494].



Результаты СЭМ–ЭДС-анализа указывают на образование продуктов коррозии на участках повышенной электрохимической активности, установленных с помощью SVET/SIET. Формирование кальций-фосфатных соединений наблюдается преимущественно на поверхности анодных зон (круглые области на SIET-диаграмме рис. 3.39 и СЭМ–ЭДС-изображениях) за счет их более интенсивного растворения и участия в поставке ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} (рис. 3.41). СЭМ–ЭДС-результаты хорошо согласуются с данными SVET/SIET. Более того, элементный анализ также подтвердил, что анодные области представляют собой фазы Mg_2Ca , которые были зарегистрированы с помощью метода SIET. Небольшое расхождение между оптическим (рис. 3.39б) и СЭМ-изображением (рис. 3.41) является результатом разного времени выдержки образца в MEM – 2 и 24 ч соответственно.

Данные РФЭС анализа. Для понимания механизма деградации сплава в физиологическом растворе необходимо всестороннее исследование состава поверхностной пленки, сформированной на материале в результате выдержки в агрессивной среде. Для химического анализа продуктов коррозии, образующихся на сплаве Mg–Ca в среде MEM, применялась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения проводились на спектрометрическом комплексе SPECS (Германия) с полусферическим электростатическим энергоанализатором RHOIBOS-150 в условиях сверхвысокого вакуума (0,5 мкПа). Использовали немонахроматическое излучение AlK_α с энергией 1486,6 эВ. Все спектры были откалиброваны по линии алифатического углерода (линия C 1s) с энергией связи 285,0 эВ. Исследуемая поверхность была протравлена Ag^+ (с целью очистки поверхности) в течение 5 мин с энергией 5000 эВ. После ионного травления был удален слой, равный 3 нм.

Судя по РФЭС-спектрам, до травления поверхностная пленка образца сплава Mg, образовавшаяся после 30 сут выдержки его в MEM (рис. 3.42а), содержит углерод в алифатическом состоянии в высокой концентрации (42,7 ат.%, табл. 3.6). После 5-минутного

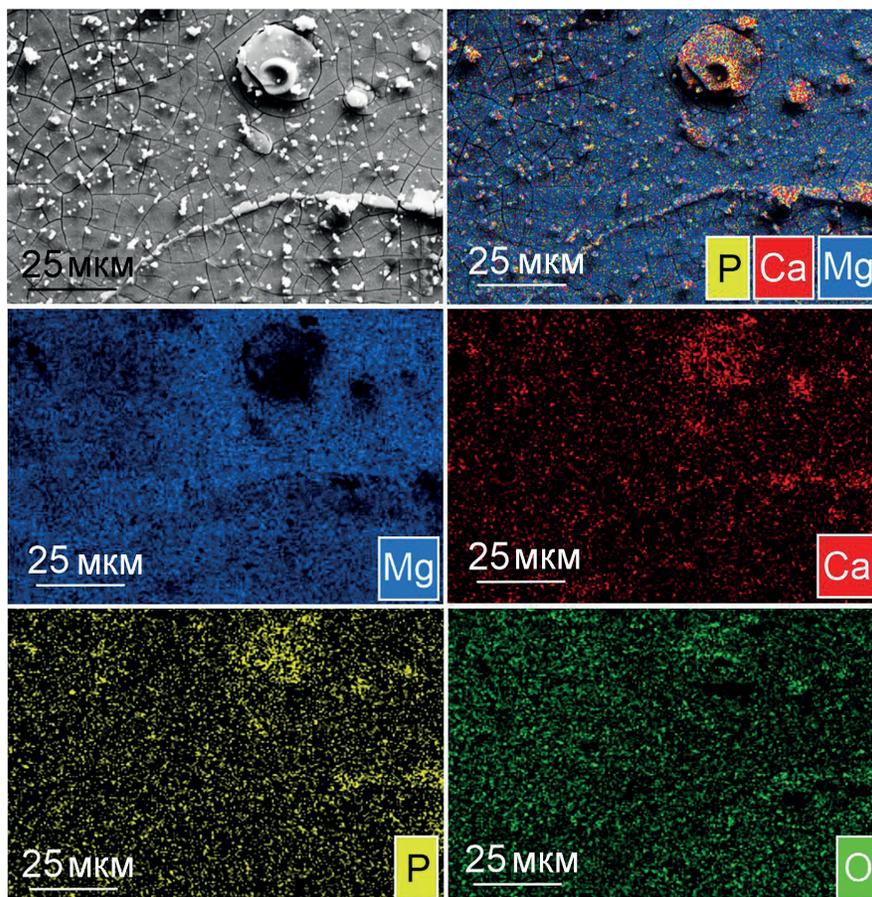


Рис. 3.41. СЭМ-изображение микроструктуры поверхности образца после 24-часового воздействия MEM и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности

травления концентрация углерода уменьшилась до 15,7 ат.% (табл. 3.6). Детальный анализ спектра высокого разрешения C 1s показывает, что около половины количества углерода находится в окисленном состоянии (рис. 3.42б): 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 реальным составом формируемой пленки.

Фосфор, наблюдаемый в коррозионном слое, входит в состав фосфатов кальция и магния, на что указывает характерная энергия связи P 2р-электронов (рис. 3.42в). В поверхностной пленке содержание фосфора практически равномерно распределено и составляет около 12 ат.%.

Анализ спектров высокого разрешения Mg 2р, Ca 2р (рис. 3.42 г, д) показывает, что Mg и Ca присутствуют в коррозионной пленке в виде фосфатов $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 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 наблюдаемого магния находится в металлической форме (вследствие отклика подложки сплава), о чем говорит спектр оже-электронов Mg (рис. 3.42е). Спектры O 1s (рис. 3.42ж) отражают присутствие углерода и металлов (Mg и Ca) в окисленном состоянии при 532

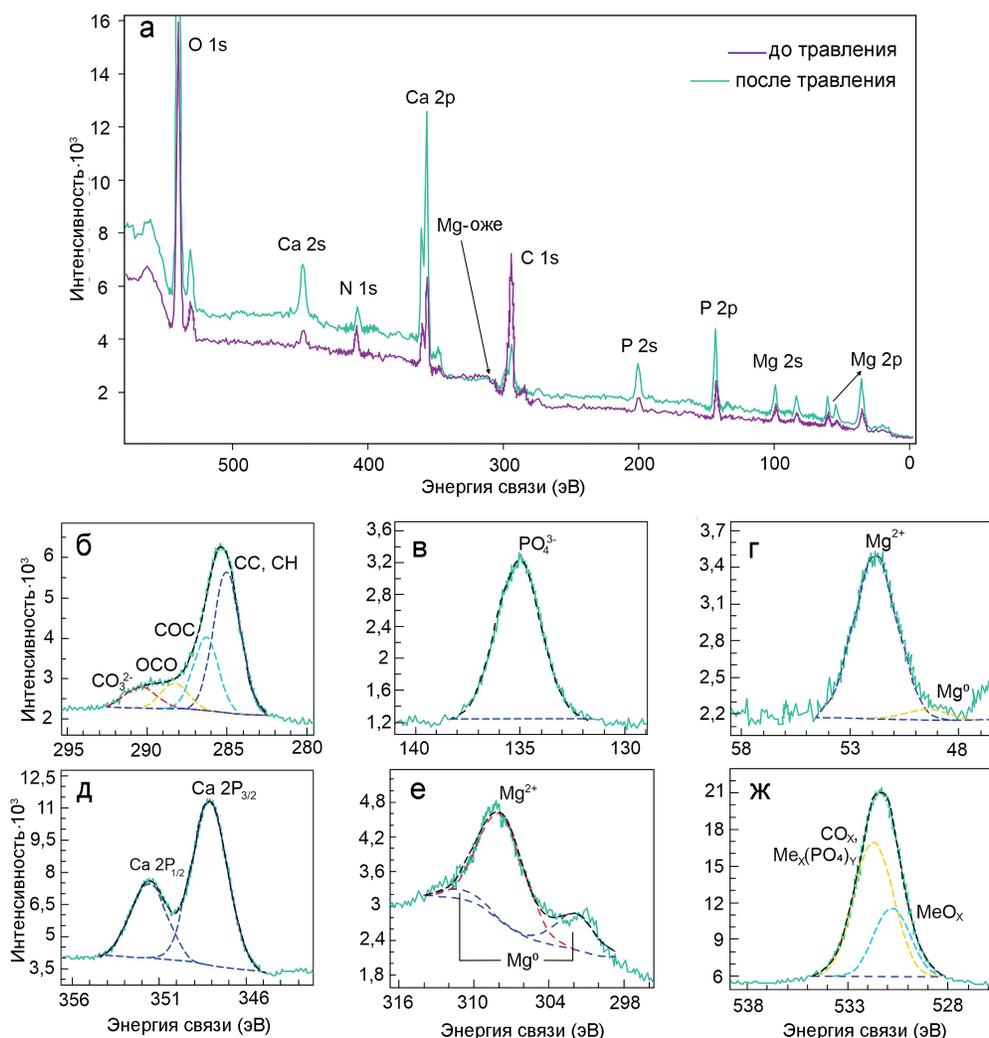


Рис. 3.42. РФЭС-спектры образца Mg–0,8Ca после выдержки в среде MEM в течение 30 сут до и после Ar^+ травления в течение 5 мин (а), а также спектры высокого разрешения: C 1s (б), P 2p (в), Mg 2p (г), Ca 2p (д), Mg-оже (е), O 1s (ж)

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 органическими веществами, адсорбированными 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. Дальнейший анализ поверхностной пленки мы провели с использованием конфокальной рамановской спектроскопии.

Таблица 3.6

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)

Данные конфокальной рамановской спектроскопии. Спектроскопия комбинационного рассеяния применялась для подтверждения наличия гидроксиапатита (НА) в составе коррозионной пленки, образовавшейся на сплаве Mg после 30 сут выдержки в среде MEM, и для определения интенсивности распределения апатитовой фазы на поверхности материала. Был использован рамановский спектрометр Alpha 500, оснащенный лазером 532 нм (мощность 20 мВт) и микроскопом Zeiss EC Epiplan. Использовали объектив 100× и спектральный диапазон для съемки от 100 до 1200 см⁻¹. Микрорамановские спектры накапливались в течение 50 мин (50 спектров).

2D-карта, отображающая распределение интенсивности концентрации компонентов в коррозионной пленке, была построена с использованием режима сканирования. Спектры получены с площади 40 × 34 мкм, которая содержит 40 × 40 микрорамановских спектров. Время интегрирования 1 с. Для работы с полученными спектрами и построения 2D-карт использовалась программа WITec Control.

Анализ оптического изображения свидетельствует о сложной морфологии коррозионной пленки с множеством трещин в ее структуре, образовавшихся в результате коррозионной деградации при длительной выдержке в агрессивной среде (рис. 3.43а). Для получения 2D-карты интенсивности в режиме сканирования были накоплены микрорамановские спектры с области, обведенной рамкой на рис. 3.43а. Полученные спектры находились в диапазоне от 950 до 970 см⁻¹, соответствующем полосе, наиболее характерной для образцов, содержащих НА [495,496].

Анализ построенной 2D-карты интенсивности (рис. 3.43б) показывает области повышенной концентрации НА в составе пленки. Неоднородное распределение НА соответствует микродефектам поверхностной пленки, образовавшимся в результате ее деградации. Наибольшее содержание апатитовой 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 рис. 3.43в. Спектр низкой интенсивности, полученный в точке 2, приведен только для сравнения. Спектр высокой интенсивности отражает полосы, относящиеся к колебаниям фосфатной группы (PO₄³⁻) при 432 и 583 см⁻¹ (соответствующие изгибным колебаниям ν₂ и ν₄ связи O–P–O). Пик при 959 см⁻¹ характеризует невырожденные симметричные валентные колебания ν₁ НА [425,496–498]. Полоса, установленная около 1061 см⁻¹, отвечает за вырожденные асимметричные валентные колебания ν₃ фосфатной группы (связи P–O) [499,500].

Наличие пика ~895 см⁻¹ подтверждает наличие колебаний P–O–H в гидрофосфатной фазе (HPO₄²⁻). Пик, наблюдаемый около 809 см⁻¹, относится к фазе брусита Mg(OH)₂ [424]. В спектрах КР можно наблюдать пик MgO при 994 см⁻¹ [501–503]. Установлено два пика –

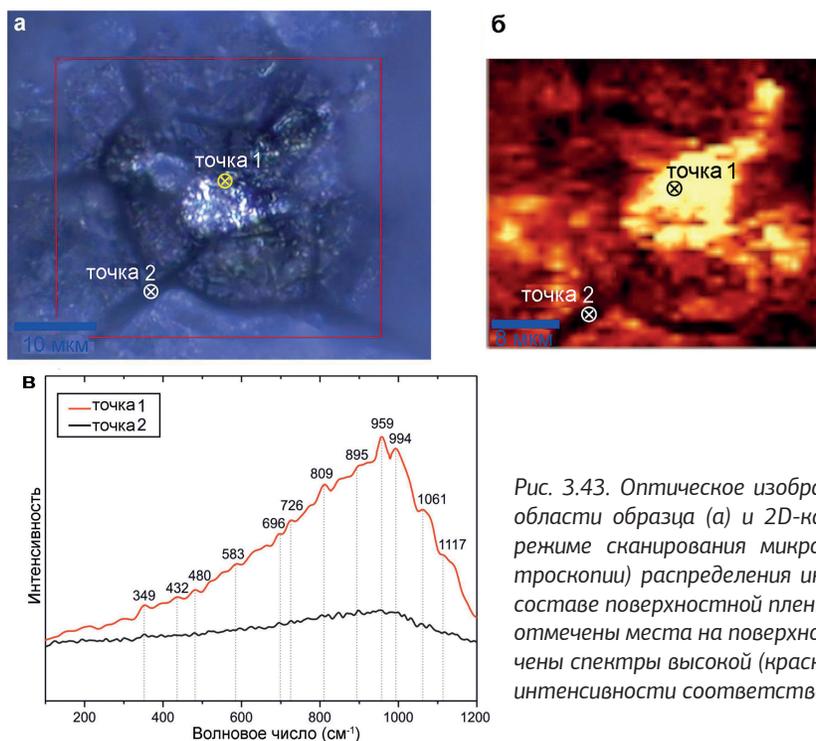


Рис. 3.43. Оптическое изображение исследуемой области образца (а) и 2D-карта (полученная в режиме сканирования микрорамановской спектроскопии) распределения интенсивности НА в составе поверхностной пленки (б). Точками 1 и 2 отмечены места на поверхности, где были получены спектры высокой (красная кривая) и низкой интенсивности соответственно (в)

около 349 и 480 cm^{-1} , обусловленные образованием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [504–507]. Спектры КР указывают также на наличие симметричных валентных колебаний карбонатной группы, для которой характерны пики при 1117, 726, 696 и 400 cm^{-1} [508]. Это может быть связано с присутствием магнийзамещенного гидроксиапатита и карбоната магния в качестве продукта коррозии сплава [454,497,502,509,510].

Полученные результаты свидетельствуют об образовании магний/карбонат-замещенного гидроксиапатита и подтверждают данные РФЭС и СЭМ–ЭДС-анализа.

3.4.4 Анализ коррозионного поведения сплава Mg–0,8Ca традиционными электрохимическими методами

С целью определения изменений основных электрохимических параметров, характеризующих рост и деградацию защитных свойств поверхностной пленки в процессе выдержки образца из сплава магния, помимо локальных электрохимических испытаний, были проведены традиционные электрохимические измерения методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). Измерения проводились при фиксации изменения потенциала свободной коррозии во времени (OCP) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США), при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в MEM и 0,9% растворе NaCl. Площадь исследуемой поверхности составила 1 cm^2 . Электродом сравнения служил хлоридсеребряный (Ag/AgCl). Для установления потенциала свободной коррозии E_c образцы выдерживались в растворе в течение 60 мин. Скорость развертки при потенциодинамических измерениях была равна 1 мВ/с. Поляризация

образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_c - 0,25$ В до $E_c + 0,5$ В. Для оценки величин потенциала коррозии E_c и плотности токов коррозии I_c использовался метод Левенберга–Марквардта, которому соответствует уравнение (2.66).

Значения частоты при снятии импедансного спектра изменялись в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Продолжительность эксперимента составила для образца в MEM 42 ч. Спектры для образца в NaCl приведены для сравнения электрохимических параметров поверхностной пленки, сформированной в двух средах спустя 60 мин выдержки.

В процессе выдержки образца в среде MEM (рис. 3.44а) наблюдается рост потенциала в течение 20 ч от значения $-1,720$ до $-1,475$ В, что обусловлено процессом формирования Ca-P-пленки. После 30 ч выдержки сплава потенциал немного снижается в связи с частичной деградацией поверхностного слоя.

Эволюция импедансных спектров, представленная в виде 3D-изображений диаграмм Найквиста (зависимости мнимой составляющей импеданса от реальной, рис. 3.45а) и Бode (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты, рисунки 3.45б, 3.45в соответственно), наглядно отражает изменение состояние поверхности сплава Mg-0,8Ca в процессе выдержки в среде для культивирования клеток. Полученные данные хорошо согласуются с изменением ОСР во времени и 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 (рис. 3.45), а также значения модуля импеданса, измеренного на низкой частоте ($|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц, рис. 3.44а). При дальнейшем увеличении времени пребывания образца в MEM данные параметры

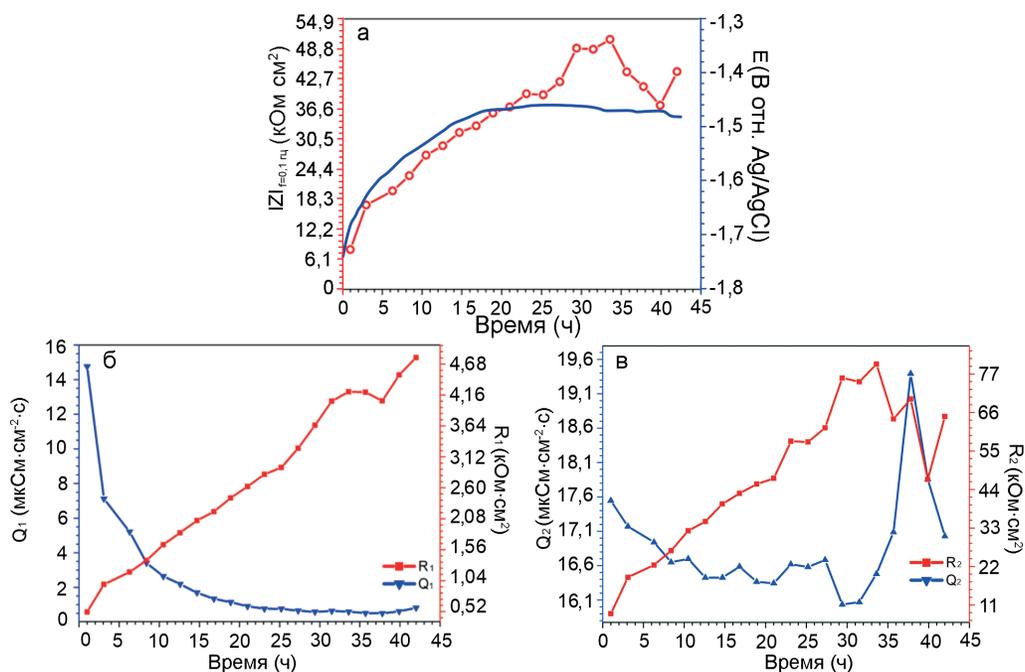


Рис. 3.44. Изменение значений ОСР и модуля импеданса, измеренных на низкой частоте $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц в течение 42 ч выдержки образца в MEM (а). Динамика изменения расчетных параметров (табл. 3.7) при воздействии на образец MEM (б, в)

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 гидроксипатитоподобных продуктов [391].

На рис. 3.45 и далее символами представлены экспериментальные значения, а сплошными линиями – теоретические расчетные кривые. Моделирование EIS-спектров для образца в среде МЕМ осуществлялось с помощью эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с последовательно-параллельным соединением двух R – CPE -цепочек (вставка на рис. 3.45а), учитывая ранее установленную двухслойную структуру поверхностной пленки [391]. Данная схема 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 R_2 – CPE_2 , отвечающие за вторую временную константу, описывающую внутренний слой. Элемент CPE использован взамен идеальной емкости с учетом гетерогенности исследуемой поверхности. Значение импеданса CPE было установлено с использованием уравнения (2.68) [393,394,511]. EIS-спектры описаны с высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$).

Изменение расчетных параметров представлено в табл. 3.7 и на рисунках 3.44б, 3.44в. Анализ данных подтверждает рост внешнего и внутреннего слоя продуктов коррозии в течение 30 ч выдержки образца, о чем свидетельствует снижение коэффициента CPE (Q_1 и Q_2) и рост сопротивления поверхностной пленки (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 , обусловленной частичной деструкцией коррозионного слоя. Эти расчетные данные (рис. 3.44 б, в) подтвердили тенденцию развития коррозии, представленную на рис. 3.44а. Результаты данной работы полностью согласуются с данными, представленными в разделе 3.3 [391], в котором наблюдались схожие процессы формирования поверхностной пленки на поверхности сплава

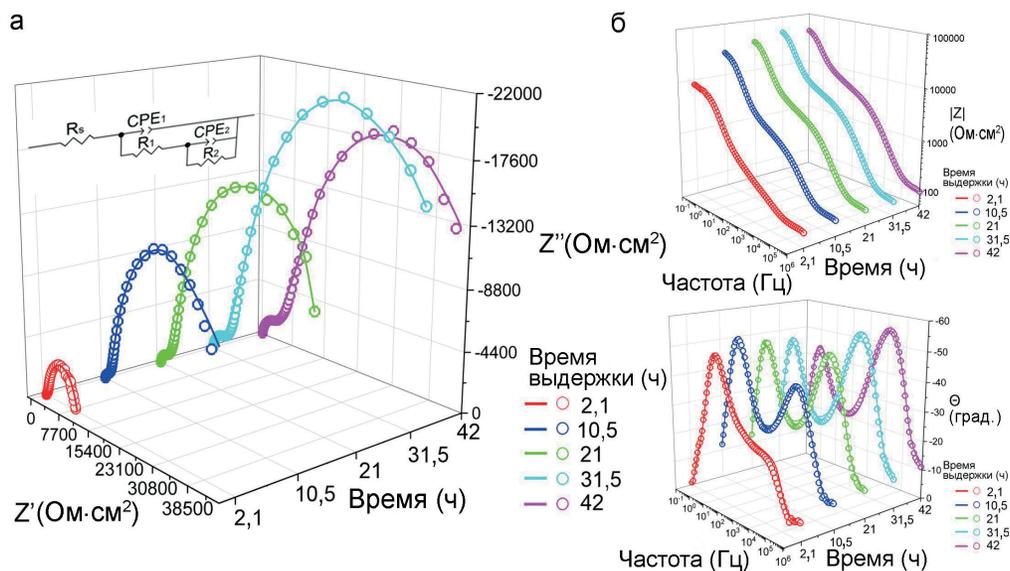


Рис. 3.45. Эволюция спектров импеданса, представленная в виде 3D-изображений диаграммы Найквиста (а) и Боде – зависимости модуля импеданса $|Z|$ (б) и фазового угла θ (в) от частоты при выдержке образцов в МЕМ в течение 42 ч. На вставке рисунка (а) – эквивалентная электрическая схема для моделирования импедансных спектров, полученных при исследовании образцов в МЕМ

МА8 в условиях *in vitro*, однако момент деградации слоя происходил после 50 ч выдержки образца, что обусловлено более высокими защитными свойствами сплава системы Mg–Mn–Ce, в сравнении с изучаемым в данном разделе Mg–Ca сплавом.

Таблица 3.7
Расчетные параметры эквивалентных электрических схем (ЭЭС), полученные при моделировании импедансных спектров при выдержке 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	
1,0	1,48·10 ⁻⁵	0,59	512,1	1,74·10 ⁻⁵	0,81	8 499,0
3,1	7,12·10 ⁻⁶	0,61	976,8	1,71·10 ⁻⁵	0,79	18 886,0
6,3	5,21·10 ⁻⁶	0,63	1184,0	1,69·10 ⁻⁵	0,80	22 383,0
8,4	3,42·10 ⁻⁶	0,65	1380,0	1,66·10 ⁻⁵	0,80	26 493,0
10,5	2,64·10 ⁻⁶	0,66	1644,0	1,67·10 ⁻⁵	0,80	32 204,0
12,6	2,19·10 ⁻⁶	0,67	1845,0	1,64·10 ⁻⁵	0,80	34 838,0
14,7	1,69·10 ⁻⁶	0,69	2050,0	1,64·10 ⁻⁵	0,79	39 868,0
16,8	1,34·10 ⁻⁶	0,70	2198,0	1,65·10 ⁻⁵	0,77	42 870,0
18,9	1,14·10 ⁻⁶	0,71	2430,0	1,63·10 ⁻⁵	0,77	45 522,0
21,0	9,06·10 ⁻⁷	0,73	2621,0	1,63·10 ⁻⁵	0,76	47 167,0
23,1	7,67·10 ⁻⁷	0,74	2827,0	1,66·10 ⁻⁵	0,75	57 767,0
25,2	7,62·10 ⁻⁷	0,73	2941,0	1,65·10 ⁻⁵	0,75	57 553,0
27,3	6,56·10 ⁻⁷	0,74	3265,0	1,66·10 ⁻⁵	0,74	61 606,0
29,4	5,83·10 ⁻⁷	0,75	3650,0	1,60·10 ⁻⁵	0,74	75 842,0
31,5	6,40·10 ⁻⁷	0,73	4055,0	1,61·10 ⁻⁵	0,74	74 755,0
33,6	5,99·10 ⁻⁷	0,74	4215,0	1,64·10 ⁻⁵	0,72	79 836,0
35,7	5,13·10 ⁻⁷	0,75	4208,0	1,70·10 ⁻⁵	0,70	64 144,0
37,8	5,03·10 ⁻⁷	0,75	4060,0	1,91·10 ⁻⁵	0,66	69 859,0
39,9	6,16·10 ⁻⁷	0,72	4497,0	1,77·10 ⁻⁵	0,70	46 883,0
42,0	8,21·10 ⁻⁷	0,70	4789,0	1,70·10 ⁻⁵	0,70	64 832,0

*Нецелочисленные значения являются результатом включения времени EIS-испытаний в общую продолжительность эксперимента.

В процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде наблюдается заметный рост амплитуды первой временной константы фазового угла и соответствующее повышение модуля импеданса в этой области на диаграмме Бode (рис. 3.45 б, в), определяющие эволюцию внешнего Ca–P-слоя.

Эволюция первой временной константы не столь выражена, что является следствием низкой скорости образования и деградации Mg(OH)₂ – внутреннего слоя продуктов коррозии (слой с повышенной концентрацией Mg и O на рис. 3.41). Этот слой образуется на начальной стадии выдержки образца, о чем свидетельствуют высокие значения pH (рис. 3.39 в, г) в первые 12 мин пребывания образца в среде MEM. Несмотря на то что слой Mg(OH)₂ также растет во времени в результате постепенной деградации Ca–P-слоя и проникновения агрессивных компонентов среды к подложке материала, этот процесс не является интенсивным и не может существенно изменить коррозионное поведение образца.

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

Полученные поляризационные кривые (рис. 3.46) указывают на более низкую плотность тока коррозии для образца в MEM (9,5 мкА/см²) в сравнении со сплавом в 0,9% растворе NaCl (110 мкА/см²). Более низкий потенциал коррозии для образца в MEM обусловлен более сложным составом данной среды по сравнению со стандартным раствором NaCl и, как следствие, изменением потенциалоопределяющей реакции, реализуемой в процессе деградации образца и роста толщины поверхностного слоя.

Результаты импедансной спектроскопии (рис. 3.47) подтверждают более высокие защитные свойства и более низкую скорость коррозии для образца в среде MEM, чем для образца в 0,9% растворе хлорида натрия. При выдержке в MEM был зафиксирован модуль импеданса образца на низкой частоте в 45 раз выше, чем при выдержке в среде NaCl. Обобщенные результаты анализа PDP- и EIS-экспериментов представлены в табл. 3.8.

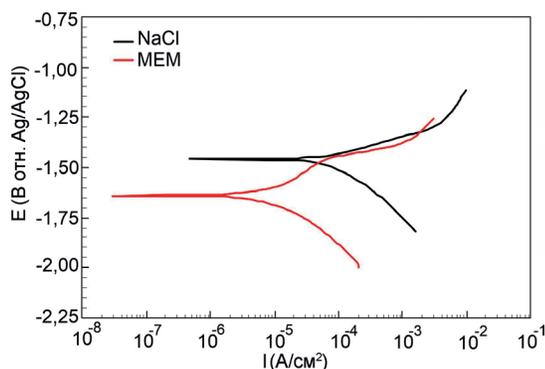


Рис. 3.46. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч выдержки образца Mg-0,8Ca в MEM и 0,9% растворе NaCl

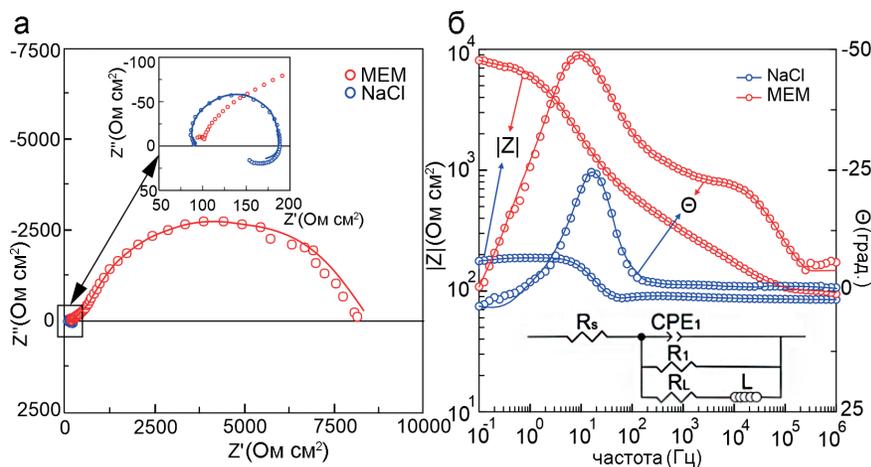


Рис. 3.47. Импедансные спектры, представленные в виде диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), полученные после 1 ч выдержки образцов в MEM и 0,9% растворе NaCl. Приведенную на рисунке (б) ЭЭС использовали для моделирования спектра, полученного при исследовании образцов в 0,9% растворе NaCl

Таблица 3.8

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 (Ag/AgCl)	$ Z _{f \rightarrow 0}$, 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	$1,8 \cdot 10^2$

Для спектра образца в NaCl наблюдаются две временные константы, обусловленные формированием пленки Mg(OH)₂ в результате реакций (2.4, 2.46, 2.21, 3.1) (высоко-частотный диапазон) и протеканием фарадеевских процессов переноса заряда (низкочастотный диапазон). Полученный спектр был описан с использованием ЭЭС (рис. 3.47б), содержащей R_s , R_1 -CPE₁ и R_L -L – индуктивное сопротивление и индуктивность, обусловленные снижением значения модуля импеданса на низкой частоте, вызванным, в свою очередь, интенсивным растворением сплава согласно реакции (2.4). Были получены следующие расчетные параметры элементов ЭЭС: CPE₁ ($Q_1 = 1,1 \cdot 10^{-4}$ См·см⁻²·сⁿ; $n_1 = 0,91$); $R_1 = 217,1$ Ом·см²; $R_L = 78,0$ Ом·см²; $L = 555,2$ Гн·см². Полное сопротивление поверхностной пленки, сформированной в результате пребывания образца в MEM в течение 1 ч ($R_1 + R_2$; $9,01$ кОм·см²), было в 41 раз выше значения данного параметра для слоя продуктов коррозии образца в NaCl ($0,22$ кОм·см²).

3.4.5 Скорость коррозионной деградации сплава Mg–0,8Ca по данным гравиметрического метода

Хорошо известно, что скорость коррозии магниевых сплавов, измеренная с помощью электрохимических тестов, часто не совпадает со значениями, полученными в испытаниях на потерю веса [146,287]. Анализ потери массы образца позволяет рассчитать точное значение стационарной скорости коррозионной деградации магния и его сплавов [465]. Поэтому для оценки перспективности использования материала в качестве имплантационного необходимо установить скорость его коррозионной деградации в физиологическом растворе с использованием гравиметрического метода анализа.

Потерю массы образцов после 7 сут выдержки в среде MEM и 0,9% растворе NaCl измеряли посредством сравнения начальной и конечной массы образцов 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 [371], где исследовалось влияние температуры и скорости потока раствора DMEM на коррозионное поведение технически чистого магния. Было установлено, что повышение температуры (от комнатной температуры до 37 °С) лишь незначительно влияет на коррозионное поведение Mg. Для удаления продуктов коррозии использовали раствор хромовой кислоты (200 г/л CrO₃ + 10 г/л AgNO₃). Скорость деградации (P_w , мм/год) рассчитывали по методике, представленной в разделе 2.4. Четыре образца (с общей площадью поверхности около 28 см²) были испытаны в обеих средах (500 мл раствора). Отношение площади поверхности образца к объему раствора составляло 1 : 18 см²/мл. Частичное обновление раствора проводили каждые 12 ч (для снижения скорости роста бактерий в MEM). Для сопоставимости полученных результатов раствор хлорида натрия также обновляли. Исходное значение объемного pH для 0,9%

раствора NaCl и MEM составляло 7,2 и 7,3 соответственно. Тесты повторяли трижды для обеспечения воспроизводимости данных.

На рис. 3.48 показаны показатели коррозии магниевого сплава после 7-дневной выдержки в 0,9% растворе NaCl и MEM. Оба значения P_w превышали действительную скорость коррозии высокоочищенного 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. 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).

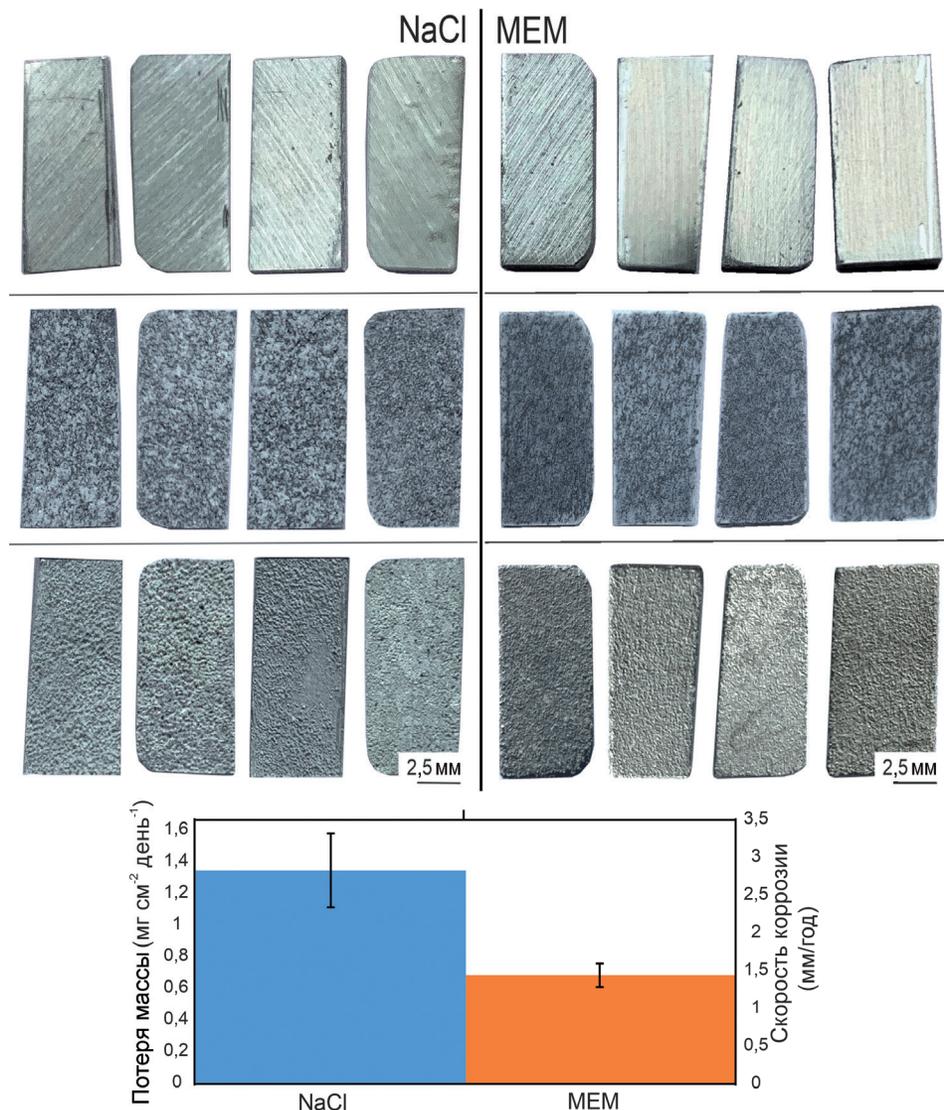


Рис. 3.48. Оптические изображения образцов сплава Mg до выдержки в 0,9% растворе NaCl и MEM (верхняя панель), по извлечении из раствора после 7 сут выдержки (средняя панель) и после травления. Гистограмма внизу, демонстрирующая потерю массы и скорость коррозии сплава Mg-0,8Ca после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl и MEM

Эти результаты согласуются с данными традиционных электрохимических испытаний, которые показали более высокие защитные свойства поверхностной пленки, сформированной на сплаве Mg в MEM, по сравнению с пленкой, сформированной в растворе хлорида натрия. Скорость коррозии, рассчитанная по PDP-кривым, составляет 2,5 и 0,2 мм/год для образцов в растворе NaCl и MEM соответственно. Образующаяся Ca–P-пленка (при выдержке сплава в MEM) 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). При тестах на потерю массы средние значения объемного pH в результате выдержки образцов в MEM и 0,9% раствора NaCl составляли $7,6 \pm 0,4$ и $10,8 \pm 0,3$ соответственно. Значение pH раствора при выдержке сплава магния в MEM практически не изменилось за счет частичного обновления раствора и буферных свойств среды MEM (pH увеличился с 7,3 до 7,6). В отличие от MEM, в растворе NaCl обновление среды не оказывает такого влияния на водородный показатель. pH быстро увеличивается от нейтрального значения (7,2) до 10,8 за счет более интенсивной коррозионной деградации сплава в растворе NaCl по сравнению с образцом в MEM.

Как упоминалось выше, скорость коррозии, определяемая с помощью PDP-измерений, часто плохо коррелирует с длительными испытаниями на потерю массы [494]. Различие в значениях P_w , оцененных по PDP-кривым и тесту потери массы, может быть связано с вкладом реакции восстановления кислорода в общий катодный процесс [366,512] и влиянием отрицательного дифференц-эффекта [513,514]. Следует отметить, что P_w , измеренная с помощью PDP-теста, является мгновенной величиной, которая содержит информацию о поведении материала в определенный момент времени и не отражает данные об изменении скорости коррозии [374]. Испытания же на потерю массы позволяют получить значения стационарной скорости коррозии, рассчитанной на основе длительного воздействия агрессивной среды. Однако в работе [465] P_w , установленная для сплавов Mg по PDP-измерениям, была меньше, чем скорость коррозии, оцененная с использованием потери массы или в результате теста на выделение водорода. Причина, на наш взгляд, в том, что электрохимические измерения обычно проводятся вскоре после погружения образца в раствор, до того, как установится коррозионное поведение материала. P_w вскоре после погружения образца может быть на несколько порядков меньше, чем стационарная скорость коррозии [515,516]. Этот эффект был отмечен и нами. К тому же часть поверхности исследуемого образца может быть изолирована выделяющимся водородом (в результате катодной реакции), что снижает скорость коррозии, измеряемую электрохимическими методами [288,314,517].

В нашей работе несоответствие значений P_w , оцененных по испытаниям на потерю массы и PDP-тестов для образцов в MEM, и корреляция этих значений для образцов, выдержанных в растворе NaCl, могут быть связаны с разными тенденциями изменения скорости коррозии и разными реальными скоростями коррозии материала в этих средах в разное время. Для образца в MEM P_w может существенно изменяться при выдержке, вероятно, за счет образования и разрушения защитной пленки, содержащей гидроксиапатит. Следовательно, исходное значение P_w , определенное с помощью PDP-теста, является результатом действительно низкой коррозии сплава (в результате образования защитной пленки) в этот период времени. В то же время более высокие значения скорости коррозии по потере массы через 7 сут выдержки в MEM могут быть связаны с усилением коррозионной деградации материала (разрушением защитной пленки) за время эксперимента.

Тогда как корреляция показателей P_w для образцов в растворе NaCl, оцененная по двум различным методам, связана с квазипостоянной скоростью растворения Mg (из-за слабой, в плане коррозионной стойкости, защитной пленки гидроксида магния) в этой среде. Таким образом, начальная мгновенная скорость (по PDP) и стационарная P_w (по потере массы) близки друг к другу для образцов 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 [373] и [457], изучая скорость коррозии технически чистого магния в MEM после 24 ч выдержки с использованием тестов выделения водорода и потери массы соответственно, установили значение P_w , равное 1,8 мм/год, что соответствует результату, представленному нами. В [518], используя тесты на потерю веса для ряда сплавов Mg при воздействии MEM на образцы определили скорость деградации высокочистого Mg 2 мм/год (после 7 сут выдержки). Однако авторы работ [519] и [520] показали меньшую скорость коррозии (оцененную с помощью теста на потерю массы) чистого магния после 7 сут выдержки в MEM – 0,73 и 0,57 мм/год соответственно. В [521] скорость деградации на основе анализа потери массы чистого Mg после 1 недели погружения в DMEM составила $0,75 \pm 0,45$ мм/год. В работе [519] также получена более низкая, по сравнению с нашим результатом, скорость деградации сплава Mg–0,8Ca после 7 сут выдержки в MEM – 0,94 мм/год. 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.

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

На основе полученных экспериментальных данных предложена модель механизма процесса коррозионной деградации сплава Mg–0,8Ca в двух средах.

При выдержке образца в MEM происходит рост слоя $Mg(OH)_2$ по реакции (2.21) и Ca–P-соединений. Этот слой включает магний- и карбонатзамещенный гидроксиапатит, сформированный за счет синергетического взаимодействия ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-/ HPO_4^{2-}$, CO_3^{2-}/ HCO_3^- , согласно реакции (3.12) (рис. 3.49а). Стоит отметить, что ионы Ca^{2+} , участвующие в формировании HA, являются компонентами среды MEM и также образуются при коррозии анодной фазы Mg_2Ca , активирующей процесс деградации сплава согласно данным SVET/SIET/SKPFM-измерений. После 30 ч выдержки образца происходит частичная деструкция Ca–P-слоя и пленка $MgO/Mg(OH)_2$ начинает интенсивно формироваться в качестве внутреннего подслоя, что согласуется с результатами анализа электрохимического поведения сплава магния MA8 в MEM (раздел 3.3) [391].

В случае коррозии сплава в 0,9% растворе NaCl (рис. 3.49б) образующийся на поверхности слой продуктов коррозии включает $MgO/Mg(OH)_2$ (по данным СЭМ–ЭДС-анализа). На рис. 3.49 анодная фаза представлена комбинацией α -Mg+ Mg_2Ca в соответствии с результатом работы [454], согласно которому фаза Mg_2Ca характеризуется вкраплениями размером $1,8 \pm 0,6$ мкм, расположенными в объеме эвтектической микроструктуры α -матрицы Mg и на границе зерна. Образующийся на поверхности сплава оксидно/гидроксидный слой (рис. 3.49б) не является плотным и начинает растрескиваться, в результате чего коррозионный процесс в среде NaCl имеет более активное и пролонгированное действие, чем в MEM, для которой более высокие защитные свойства образца обусловлены формированием по-

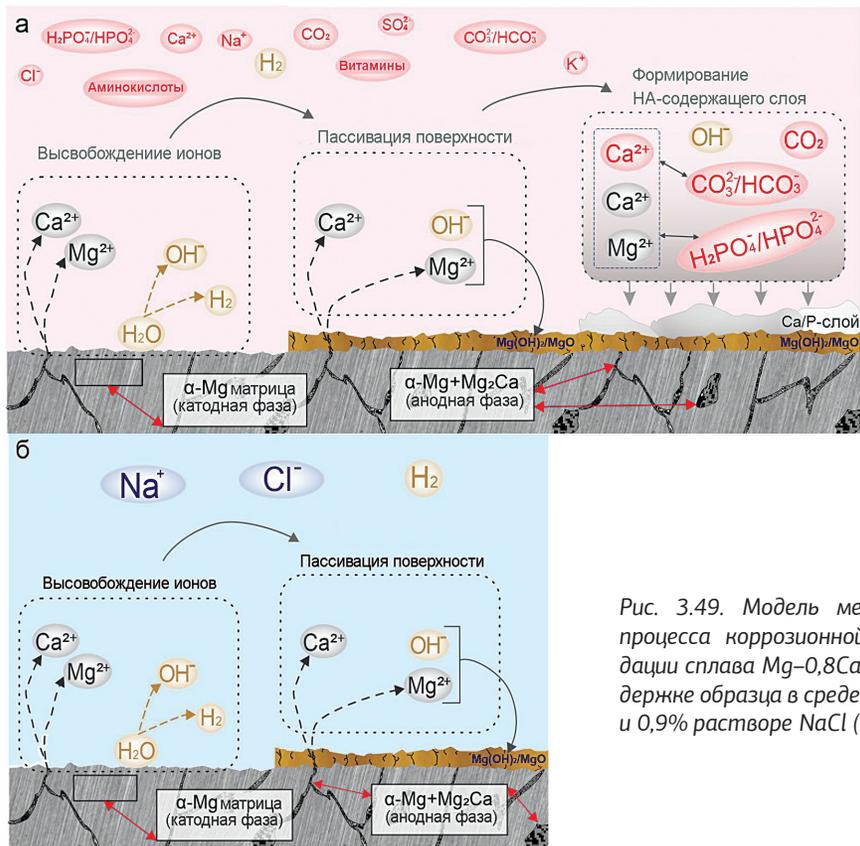


Рис. 3.49. Модель механизма процесса коррозионной деградации сплава Mg-0,8Ca при выдержке образца в среде MEM (а) и 0,9% растворе NaCl (б)

верхностной Ca-P-пленки гидроксипатитоподобных продуктов. Возможное образование CaCO₃ в составе коррозионной пленки на сплаве Mg-Ca в растворе NaCl в результате растворения CO₂ из окружающего воздуха в настоящей модели не учитывалось.

В данной работе в качестве исследуемого материала был выбран сплав Mg-0,8Ca. Этот представитель магниевых сплавов системы Mg-Ca [373] часто используется в биомедицинских исследованиях. Сплав Mg-0,8Ca может служить перспективным биосовместимым, биорезорбируемым материалом для имплантатов, который имеет хорошую биоактивность и совместимость с клеточными линиями человека [454].

Однако добавление таких легирующих элементов, как Ca или Zn, предназначенных для улучшения механических свойств биоматериала на основе магния, приводит и к увеличению коррозионной активности, поскольку способствует образованию микрогальванических пар [451,522,523]. Результаты нашего исследования также свидетельствуют о том, что добавление Ca в систему сплава обуславливает его более интенсивное растворение по сравнению с чистым Mg.

С использованием новых локальных сканирующих (метод сканирующего вибрирующего электрода совместно с методом сканирующего ионоселективного электрода) и традиционных электрохимических методов в сочетании с испытаниями на потерю веса, SKPFM-измерениями, микрорамановской спектроскопией, РФЭС- и СЭМ-ЭДС-анализом, нами проведен детальный анализ коррозии, в результате чего установлено влияние элементов микроструктуры Mg-Ca сплава на общую тенденцию его коррозионной дегра-

дании. Методами SVET/SIET впервые показано, что фаза Mg_2Ca , которая образуется на границах зерен и в α -Mg, является анодной по отношению к матрице сплава. 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 электрохимическим потенциалом, чем фаза α -Mg. Получен полный сценарий развития коррозии, включая установление влияния продуктов коррозии, образующихся на поверхности материала, на скорость его биодеградации. На основании электрохимического анализа установлен механизм биорезорбции сплава *in vitro*.

Результаты этого исследования позволили по-новому взглянуть на анализ коррозионного поведения образца. Нами показаны дополнительные возможности локальных методов SVET/SIET в направлении детального исследования коррозионной активности электрохимически активных материалов (таких как Mg, Al, Zn и т. д.). Применение данных методов позволяет лучше понять влияние микроструктуры на деградацию материалов *in vitro* в различных физиологических растворах. Это ключевая информация, обеспечивающая разработку эффективных способов защиты материалов от коррозии.

Полученные в условиях *in vitro* результаты свидетельствуют о том, что, несмотря на более низкую коррозионную активность образца сплава Mg–0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих по сравнению с 0,9% раствором хлорида натрия, 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 на поверхности сплавов магния многофункциональных композиционных защитных биоактивных покрытий, снижающих скорость биодеградации Mg-содержащих материалов и обеспечивающих их контролируемую резорбцию для персонализированной ортопедии.

3.5 Принципы и способы обеспечения регулируемой резорбции магниевых сплавов для применения в имплантационной хирургии

При травмах для быстрого заживления кости иногда требуется фиксация переломов металлическими имплантатами (винтами, пластинами). Обычно для фиксации кости используются имплантаты, изготовленные из титана и нержавеющей стали. Но для удаления такого имплантационного материала требуется повторная хирургическая операция. Применение биодеградируемых металлических имплантатов в данном случае может быть хорошей альтернативой, исключающей повторные инвазивные операции и сокращающей период заживления.

Магниевые сплавы являются перспективными материалами для биодеградируемых имплантатов, не требующих хирургического удаления [11,299]. В то же время слишком высокая скорость растворения магния и магниевых сплавов ведет к потере их механической целостности до момента восстановления кости и другим проблемам, таким как образование пузырьков газообразного водорода и локальное подщелачивание среды [49,326].

Согласно результатам тестирования (рис. 3.50), пассивная оксидно-гидроксидная пленка, образующаяся на поверхности металла, обладает слабыми защитными свойствами и не препятствует коррозионному разрушению материала [326,330]. В силу высокой коррозионной активности сплавов Mg потеря их механической прочности происходит раньше, чем это необходимо для восстановления костной ткани пациента [330,524].

В настоящее время параллельно развиваются два подхода для улучшения характеристик магниевых биорезорбируемых имплантатов. Первый связан с разработкой новых сплавов с заданным составом и микроструктурой [525], второй – с формированием защитных слоев для контроля скорости растворения материала.

Масштаб развития первого подхода весьма ограничен, так как приемлемы (безопасны) для организма немногие легирующие элементы магниевых сплавов. Например, для биомедицинского применения материалов на основе магния исследована коррозия Al-содержащих магниевых сплавов в SBF-растворе [526]. Однако алюминий, по мнению многих авторов, токсичен для организма человека и может вызывать болезнь Альцгеймера [527].

Ca-содержащие магниевые сплавы считаются хорошим материалом для имплантатов, поскольку кальций играет важную роль в формировании костной ткани человека [451]. Но, к сожалению, скорость деградации Ca-содержащих магниевых сплавов довольно высока и они не могут быть использованы для заживления перелома кости без дополнительной обработки, предотвращающей преждевременную деструкцию их в организме человека (рис. 3.51). В настоящее время разрабатываются способы контроля поведения имплантатов из Mg–Ca сплавов при деградации, заключающиеся в модификации их состава. Одно из таких исследований предлагает перспективный способ получения «нержавеющих» сплавов Mg с низким содержанием Ca: 0,05, 0,1 и 0,15 масс.%. Значения P_w таких сплавов в 3 раза ниже действительной скорости коррозии магния [466].

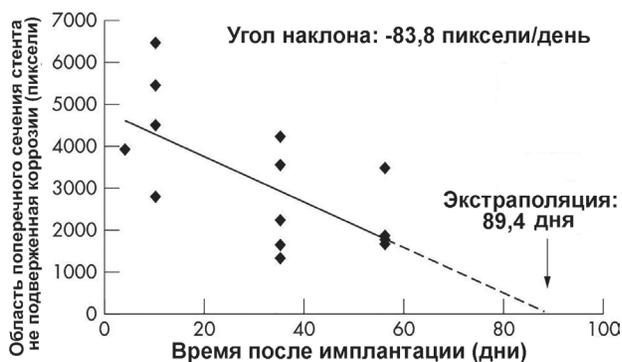


Рис. 3.50. Внутрисосудистая деградация стентов из магниевого сплава в коронарной артерии свиньи. Для морфометрической оценки деградации использовалась статистическая программа SPSS 6.01 (SPSS Inc, США). Время при экстраполяции рассчитывалось исходя из линейной скорости деградации стента [330]

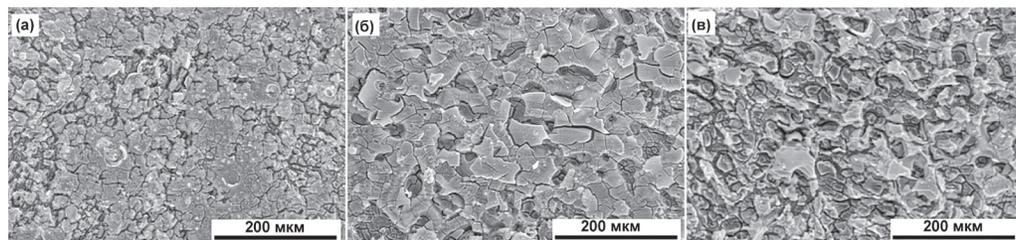


Рис. 3.51. СЭМ-микрфотографии литейных сплавов Mg–1Ca (а), Mg–2Ca (б) и Mg–3Ca (в) после PDP-эксперимента в среде SBF [451]

При втором подходе коррозионная активность магниевых сплавов снижается за счет модификации поверхности, которая заключается в формировании покрытия, ограничивающего или исключаящего доступ активных компонентов среды к материалу имплантата. Существуют различные способы формирования защитного покрытия, которые могут подавить высокую скорость биodeградации материала на основе Mg и обеспечить желаемую биорезорбцию, биосовместимость и биоактивность с целью реализации в имплантационной хирургии [522,528,529]. Такие слои должны обеспечивать контроль процесса биodeградации магниевое сплава для повышения эффективности и безопасности его применения. К методам формирования функциональных покрытий относятся: анодирование (в том числе образование ПЭО-слоев [41,269,530–534]), создание химических конверсионных покрытий (в том числе Ca–P-покрытий, содержащих HA) [535,536] и золь-гель покрытий [537] (рис. 3.52) [15].

В настоящее время существует несколько компаний (BIOTRONIK, Magmaris®; Syntellix AG, Magnezix®; U&i Corporation, Resomet®) (см. [538–540]), которые производят сертифицированные коммерчески доступные имплантаты из магниевое сплава. Они используют имплантаты из высококачественного магния (99,99 %), сплава Mg–Ca или Mg–Y–RE–Zr [541] для лечения переломов костей и стеноза сосудов [542]. Насколько нам известно, эти компании не применяют вышеуказанные способы формирования покрытия. Однако эти материалы для имплантатов также имеют защитные слои на своей поверхности, предназначенные для снижения скорости деградации и повышения биоактивности материала. Например, в магниевых скаффолдах, произведенных Magmaris®, используется система с двойным покрытием, включающая активный биорезорбируемый слой, содержащий поли(L-лактид) (см., например, [538]).

Для надежной защиты от коррозионной деградации магния и его сплавов используют плазменное электролитическое оксидирование [49,81,86,88,145,263,283,543–550], которое позволяет создавать слои широкого спектра по составу, микроструктуре, пористости



Рис. 3.52. Возможные способы защиты сплавов магния для практического применения в медицине [15]

и шероховатости, изменяя состав водных электролитов и параметры режима ПЭО [40,41,87,96,110,113–115,117,131,284,551–560]. Преимущество метода ПЭО состоит в его технологичности, экологичности, а также 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 [561–563]. Существуют работы, посвященные изучению влияния различных добавок в электролит на состав и свойства образующихся ПЭО-покрытий [564–567]. Так, результаты испытаний в биологически активном тестовом растворе на ос-

нове DMEM [474] показали для образца с фторсодержащим ПЭО-покрытием большую концентрацию клеток, хорошо связанных с поверхностным слоем, в сравнении с образцом с покрытием, сформированным в электролите без добавки фторид-ионов. Исследуется также влияние параметров режима оксидирования на состав и морфологию, а следовательно, и свойства полученных поверхностных слоев [568,569]. Установлено, что изменение параметров режима позволяет не только контролировать скорость деградации покрытий, но и повышать их биологическую активность.

Известно, что, благодаря сходному составу с неорганическими компонентами натуральной кости, наилучшей биосовместимостью обладают кальций-фосфатные ПЭО-покрытия [570]. Метод ПЭО позволяет получить в одну стадию Ca-P-содержащие биоактивные слои, которые могут способствовать адгезии/пролиферации клеток, что особенно важно для биомедицинского применения. Ведутся исследования, посвященные вхождению Ca и P из электролита в ПЭО-покрытие на магниевых сплавах [571,572]. Методом ПЭО сформировано покрытие состава $MgO-Na_4Ca(PO_3)_6$ на поверхности технически чистого магния [563]. Известно, что гидроксиапатит ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) является основным неорганическим соединением естественной кости. Поэтому проводятся работы по синтезу HA в составе покрытия во время ПЭО-процесса [573–575]. Авторы работы [413] сформировали ПЭО-покрытия на подложке из Mg в щелочно-фосфатном электролите, содержащие частицы гидроксиапатита. В статье [574] были получены гидроксиапатитсодержащие покрытия на поверхности сплава AZ31 путем микродугового оксидирования при различных значениях прикладываемого напряжения. Было показано, что значения толщины и шероховатости, уровень пористости/дефектов покрытий увеличивались с повышением напряжения. Интенсивность пиков на РФА-диаграмме, соответствующих HA, также возрастала с увеличением напряжения (рис. 3.53). В работе [10] включение HA было достигнуто *in situ* в процессе ПЭО на сплаве системы Mg–Mn–Ce в электролите, содержащем глицерофосфат кальция. В работе [546] сформировали на сплаве AM50 Mg-гидроксиапатитсодержащие ПЭО-слои с шероховатостью поверхности, желательной для применения материала в качестве имплантатов в сфере биомедицины.

Кальций-фосфатные слои (в том числе гидроксиапатитсодержащие), сформированные с использованием метода ПЭО, могут обеспечить необходимую биосовместимость имплантатов и ускорить процесс остеогенеза [576–578]. Однако, учитывая период полного восстановления костной ткани (14–17 недель), уровня защитных свойств кальций-фосфатных ПЭО-покрытий недостаточно для обеспечения необходимой коррозионной

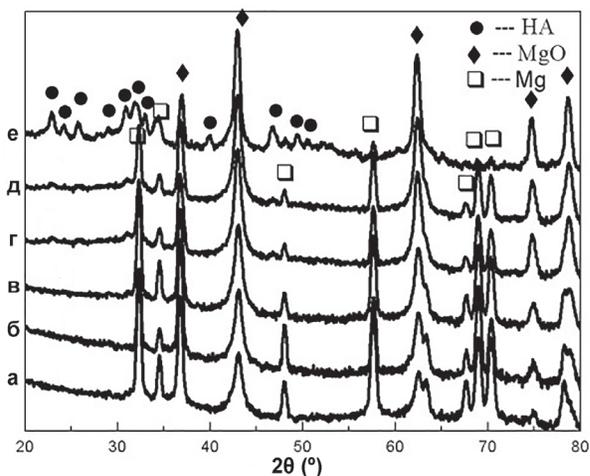


Рис. 3.53. Рентгенограммы ПЭО-покрытий, сформированных в щелочном электролите, содержащем 6 г/л NaOH и 6,3 г/л $C_3H_7CaO_6P$, в потенциодинамическом режиме: 250 В (а), 300 (б), 350 (в), 400 (г), 450 (д) и 500 В (е) с последующей потенциостатической выдержкой в течение 10 мин [574]

стойкости в течение всего периода реабилитации. Это обусловлено тем, что проникновение жидкости человеческого тела к металлической подложке через имеющиеся в структуре покрытия поры и микродефекты (участки инициирования коррозионных процессов) может привести к существенному повышению электрохимической активности металла и дальнейшей потере механической целостности имплантата. По этой причине такие Са–Р-содержащие покрытия не защищают сплав Mg в должной степени от коррозионной деградации.

ПЭО-покрытия на Mg-сплавах, благодаря хорошей адгезии к металлу и барьерным (защитным) свойствам, а также оптимальной для адгезии и роста клеток морфологии, могут быть использованы в качестве матрицы [511] для формирования композиционных покрытий. Представляя собой пористый керамикоподобный материал, ПЭО-слой является хорошей основой для нанесения полимера с целью дальнейшего улучшения коррозионных характеристик [24,294]. Использование полимеров в качестве компонента, импрегнируемого в поры внешней части покрытия и формирующего на поверхности защищаемого материала композиционный слой, является эффективным способом улучшения и контроля кинетики биорезорбции материалов на основе магния в биологических средах. Такие покрытия призваны обеспечить контролируемую скорость растворения магниевых сплавов.

В работе [554] методом ПЭО предварительно обрабатывали образцы магниевых сплавов для формирования гидрофобных покрытий. В [560] получили многослойные «мяг-

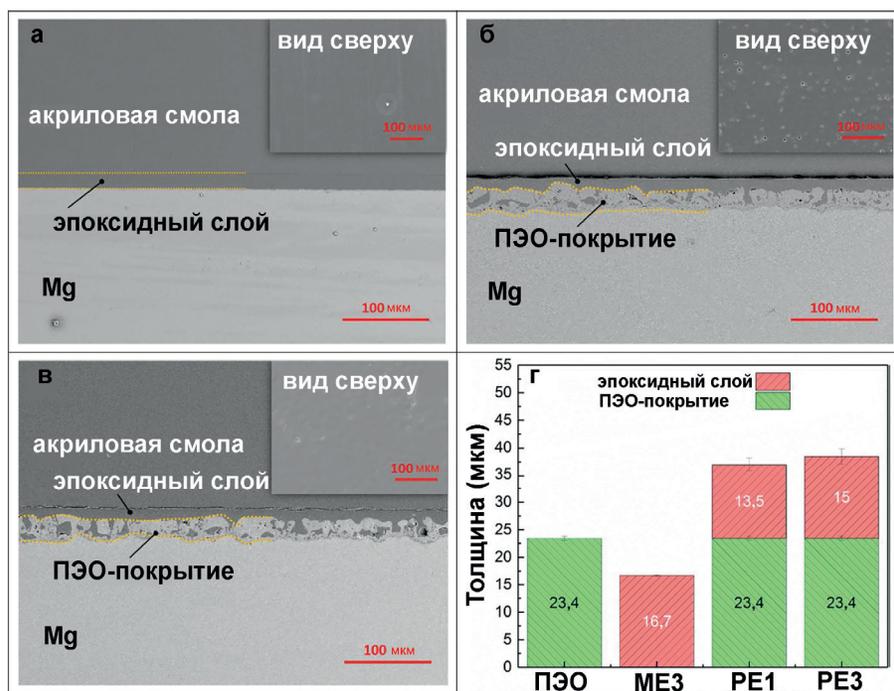


Рис. 3.54. СЭМ-изображения, отражающие морфологию поперечных шлифов и поверхности (представлены на вставках) различных покрытий: эпоксидный слой (трехкратное окунание) (ME3) (а), ПЭО-покрытие + эпоксидный слой (однократное окунание) (PE1) (б), ПЭО-покрытие + эпоксидный слой (трехкратное окунание) (PE3) (в), а также измеренные значения толщин базовых и гибридных покрытий (г), сформированных на магнии [560]

ко-твердые» (“soft-hard”) покрытия на подложках из магния, используя заполнение пор ПЭО-покрытия полимером на основе эпоксидной смолы (рис. 3.54).

В работе [579] авторы использовали хитозан и полиэлектролитные мультислои на основе поли(стиролсульфоната) для герметизации ПЭО-покрытия на сплаве магния WE43 с использованием метода послойной самосборки (LBL – layer-by-layer self-assembly technique). Показано, что нанесение такого покрытия снижает интенсивность растворения сплава (рис. 3.55) и может быть эффективным способом модификации поверхности магниевых сплавов в соответствии с требованиями, применяемыми к биоматериалам. В другой работе [578] кальций-фосфатные композиционные покрытия были сформированы электрофоретическим осаждением смеси хитозана с НА на предварительно обработанном методом ПЭО сплаве AZ91D с последующей выдержкой в PBS-растворе при температуре 37 °C в течение 5 дней для формирования внешнего конверсионного слоя. Показано, что полученное композиционное хитозансодержащее покрытие защищает сплав Mg от коррозии и в модифицированном растворе SBF.

Тем не менее исследований, посвященных импрегнированию ПЭО-покрытий биоинертными полимерами для применения в биомедицинской отрасли, мало. Практически отсутствуют работы, нацеленные на формирование биологически активных покрытий, ускоряющих остеогенез, но при этом существенно замедляющих биорезорбцию магния.

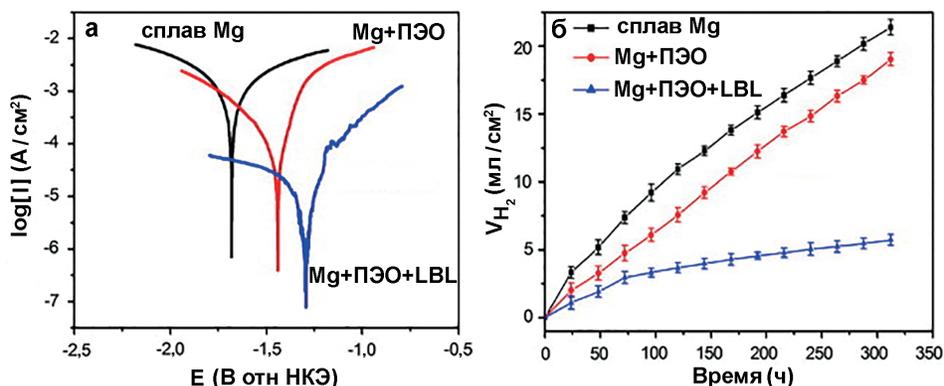


Рис. 3.55. Поляризационные кривые (а) и изменение объема выделившегося водорода во времени (б) для сплава магния WE43 без покрытия, с ПЭО-покрытием, с ПЭО-покрытием и пленкой, полученной методом послойной самосборки (LBL) [579]

К настоящему времени накоплен большой объем данных по установлению взаимосвязи состава и структуры покрытий, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования на поверхности сплавов магния, с их электрохимическими и механическими свойствами. Однако для создания таких покрытий на биорезорбируемых имплантационных материалах необходимы фундаментальные исследования влияния состава и структуры наносимых поверхностных слоев на механизм коррозии биорезорбируемого материала в средах, имитирующих условия пребывания имплантата в организме человека с учетом влияния множества факторов, включая ионный состав и буферную емкость, сорбцию протеинов, жизнедеятельность клеток и т.п.

3.6 Контроль процессов биodeградации магниевого сплава МА8 с помощью ПЭО-слоев и полимерсодержащих покрытий

Перспективно в плане повышения коррозионной стойкости магниевого сплава и биологической активности имплантационного материала использование метода плазменного электролитического оксидирования для создания кальций-фосфатных покрытий. Улучшить защитные антикоррозионные свойства таких слоев можно путем формирования композиционного биоактивного покрытия. Такой гибридный модифицированный полимером слой предотвращает доступ коррозионной среды к подложке из сплава Mg и в то же время увеличивает скорость роста костной ткани. Контроль над деградацией имплантата из магниевого сплава создает новые возможности персонализированной ортопедии для лечения травм костей [15,314]. Предлагаемый подход, ранее не использованный в применении к гетерогенным системам на базе ПЭО, сочетает в себе модификацию поверхности магниевого сплава и улучшение барьерных свойств ПЭО-слоя путем формирования композиционного полимерсодержащего покрытия.

Одна из задач, решаемых в работе, состояла в импрегнировании ультрадисперсным политетрафторэтиленом ПЭО-покрытия, содержащего гидроксипатит (НА). Стоит отметить, что Всемирная организация здравоохранения признала, что ПТФЭ не является канцерогеном для человека [580]. УПТФЭ – биоинертный полимер [581–587], который хорошо совместим с организмом человека и может обеспечивать контролируемую скорость деградации имплантата из магниевого сплава. Разработка методов формирования на магниевых сплавах биоактивных покрытий проводилась с контролем их электрохимических характеристик, а также с определением морфологической структуры, состава и гетерогенности формируемых слоев.

При исследовании поведения магниевого сплава МА8 в среде для культивирования клеток млекопитающих (разделы 3.2, 3.3) было показано, что с учетом особенностей используемой агрессивной среды и различных механизмов коррозии целесообразно проводить электрохимические испытания образцов из Mg-сплавов, перспективных для биомедицинского применения, в физиологических средах, а не в простом растворе NaCl. Был установлен и описан механизм коррозионной деградации сплава МА8 в MEM: локальный pH на поверхности образца не превышал ($8,5 \pm 0,6$), а основной продукт, образующийся в составе поверхностной пленки, был магниезамещенный гидроксипатит.

В данном разделе впервые изучено электрохимическое поведение многофункциональных активных защитных ПЭО-покрытий с полимерной обработкой и без нее на образцах из магниевого сплава в условиях *in vitro* в синтетической среде для культивирования клеток MEM.

Активный контроль за процессом разрушения в среде MEM образцов магниевого сплава с покрытием осуществляли с использованием взаимодополняющих независимых методов исследования, таких как электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS), потенциодинамическая поляризация (PDP), измерение электродного потенциала (OCP) [84,87,588] и локальные электрохимические методы (сканирующего вибрирующего электрода – SVET и сканирующего ионоселективного электрода – SIET) [161,170].

Формирование и характеристика состава сформированных покрытий

В данных экспериментах образцы из деформируемого магниевого сплава МА8 обрабатывали методом ПЭО в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид на-

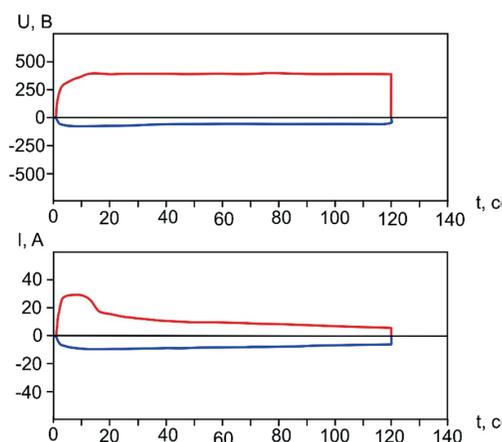


Рис. 3.56. Типовые зависимости изменения значений напряжения U и тока I в процессе плазменного электролитического оксидирования

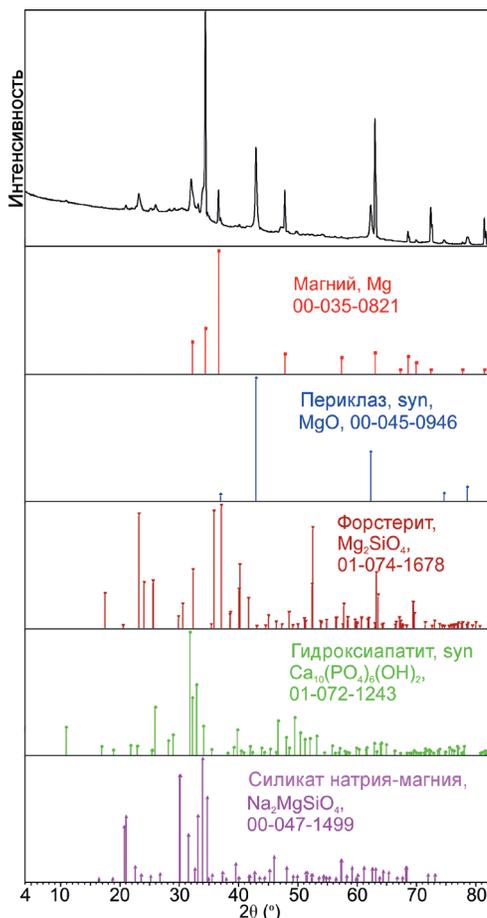


Рис. 3.57. Диффрактограмма образца из сплава МА8 с ПЭО-покрытием

трия и силикат натрия (ГФ-электролит): $(C_3H_7O_6P)Ca_2 \cdot H_2O$, 25 г/л; NaF, 5 г/л; Na_2SiO_3 , 8 г/л [269]. Оксидирование в ГФ-электролите проводили с использованием импульсного биполярного режима ПЭО [10,269]. Анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при 380–420 В, катодная – в гальванодинамическом режиме, при котором ток изменялся от 11 до 6 А (изменение плотности тока составило от 1,3 до 0,8 А/см²) со скоростью развертки 0,045 А/с. Время оксидирования 110 с. Частота поляризующего сигнала 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, пауз нет). Отношение длительности анодного и катодного импульсов равно 1, следовательно, коэффициент заполнения 50 %. Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Типовые зависимости изменения параметров оксидирования во времени представлены на рис. 3.56.

Для определения состава ПЭО-слоя, сформированного на поверхности магниевого сплава МА8, был проведен рентгенофазовый анализ покрытия на дифрактометре SmartLab (рис. 3.57). Из-за низкой отражающей способности поверхностного слоя РФА показал пики высокой интенсивности, характерные для магния, находящегося в составе сплава. ПЭО-слой состоит из MgO (периклаз), Mg_2SiO_4 (форстерит), гидроксиапатита ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) и силиката натрия–магния (Na_2MgSiO_4). Наличие НА в образце с ПЭО-покрытием указывает на его вероятную биологическую активность по сравнению с ранее изученными ПЭО-слоями, сформированными в Si–F-электролитах [589].

3.6.1 Исследования локальными методами SVET/SIET коррозионной активности сплава МА8 с ПЭО-покрытием

Для установления процессов образования дефектов и питтингов в ПЭО-слое, а также для описания характеристик физико-химических процессов, происходящих на исследуемом образце, использовали локальные методы (SVET и SIET) (на установке Applicable Electronics, США). Методология проведения SVET- и SIET-тестов подробно описана в разделе 1.2. Ионоселективный микроэлектрод откалиброван в среде MEM при фиксированном значении pH в соответствии с уравнением Нернста, угол наклона электродной функции ($56,0 \pm 0,7$) мВ/pH.

Активная исследуемая площадь образца сплава Mg МА8 с ПЭО-покрытием составила $5,7 \text{ мм}^2$. Полученные результаты были проверены дважды на аналогичных образцах. Все SVET- и SIET-карты содержали 1764 экспериментальные точки (сетка данных 42×42). Образцы, обработанные методом ПЭО, испытывали в среде MEM при потенциале свободной коррозии. Измерения SVET/SIET проводили в течение 3 сут выдержки образцов в MEM. Для моделирования условий эксперимента, наиболее близко имитирующих движение среды в теле человека, раствор в ячейке SVET/SIET непрерывно обновляли с использованием перистальтического насоса со средней скоростью 1–1,5 мл/мин согласно схеме, представленной на рис. 3.7а.

На рис. 3.58 показана исследуемая область обработанного методом ПЭО образца на разных этапах изучения материала, в том числе перед проведением исследований методами SVET/SIET (рис. 3.58 а, б).

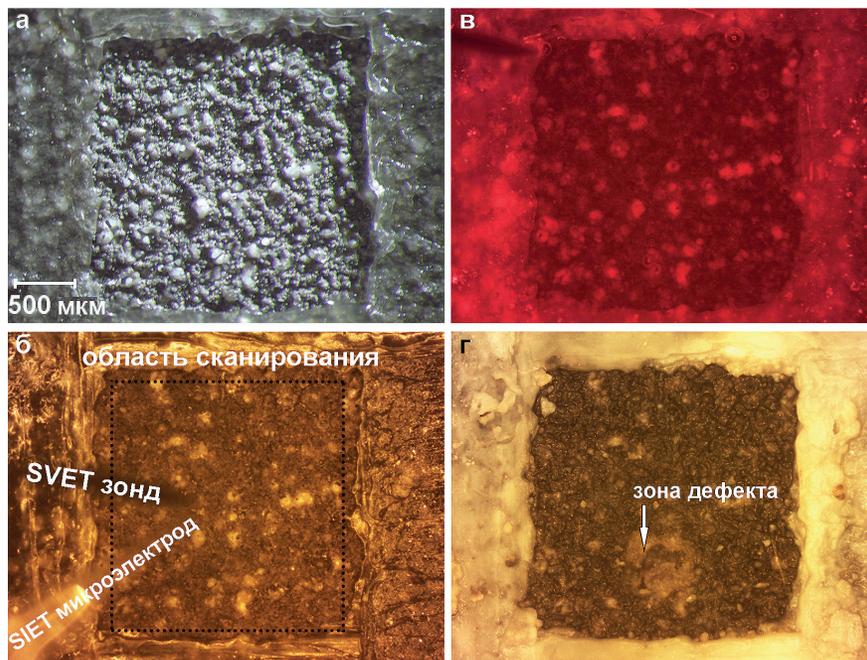


Рис. 3.58. Оптические изображения исследуемой области образца, обработанного методом ПЭО: после ограничения воском (а), после установки образца в электрохимическую ячейку для проведения исследований методами SVET/SIET (исследуемая область отмечена рамкой) (б), через 6 ч выдержки образца в среде MEM (в), в конце электрохимических испытаний после удаления из MEM (г)

Небольшие изменения плотности тока и pH были обнаружены через 1 ч после выдержки образца (рис. 3.59 а, г). Через 6 ч зафиксированы первые признаки разрушения покрытия (рис. 3.59 б, д). В то же время визуально в этот период не были зафиксированы дефекты, питтинги или другие изменения поверхности ПЭО-покрытия (рис. 3.58в). Локальные плотность тока и pH продолжали увеличиваться в ходе выдержки образца в MEM за счет коррозии сплава Mg в результате дегradации ПЭО-слоя (рис. 3.59 в, е). После 30 ч коррозионная активность сплава с покрытием, по данным SVET/SIET, практически не изменялась до конца эксперимента. Оптическое изображение поверхности образца после удаления среды MEM (рис. 3.58г) подтверждает образование дефекта на участке

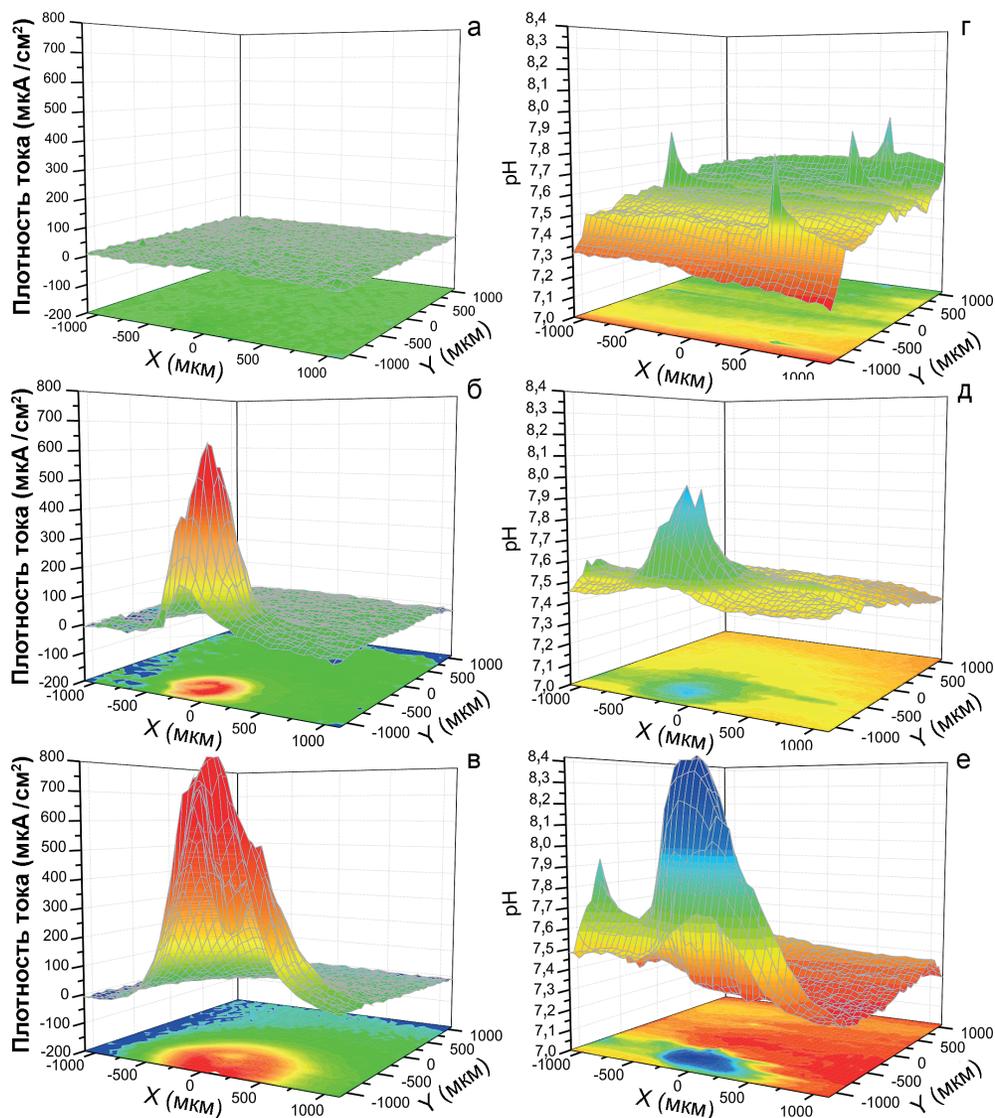


Рис. 3.59. 3D-карты распределения плотности тока – SVET (а, б, в) и pH – SIET (г, д, е) для образца с ПЭО-покрытием через 1 (а, г), 6 (б, д) и 30 ч (в, е) выдержки в растворе MEM

ПЭО-покрытия, где методами SVET и SIET была зафиксирована высокая электрохимическая активность. Цветовая неоднородность зоны дефекта на SVET-карте (рис. 3.59 б, в) указывает на наличие катодной зоны внутри анодной за счет присутствия гальванопары, ускоряющей процесс коррозии и деградации материала.

Эволюция значений локальных pH_{max} и pH_{min} для образца с ПЭО-покрытием в течение 72 ч, установленная с использованием метода SIET, представлена на рис. 3.60. До момента образования дефекта среднее значение pH было равно $7,4 \pm 0,2$. После формирования дефекта значения pH не превышали 9,0, что соответствует величине водородного показателя среды MEM для сплава МА8 без покрытия, приведенной в разделе 3.2.1. Значения pH_{max} и pH_{min} для образца, обработанного методом ПЭО, в MEM изменялись в диапазоне 7,5–9,0 и 6,3–8,3 соответственно. Более низкие значения pH для сплава магния в MEM по сравнению с величинами для образца в NaCl (pH около 10–11) являются результатом об-

Рис. 3.60. Изменение значений локальных pH_{max} и pH_{min} в течение 72 ч выдержки образца с ПЭО-покрытием в MEM

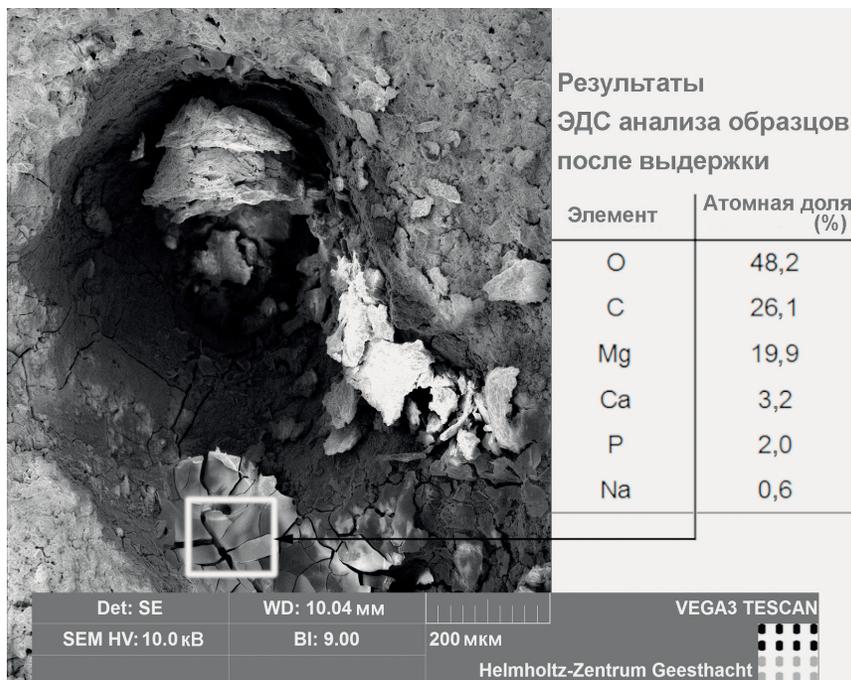
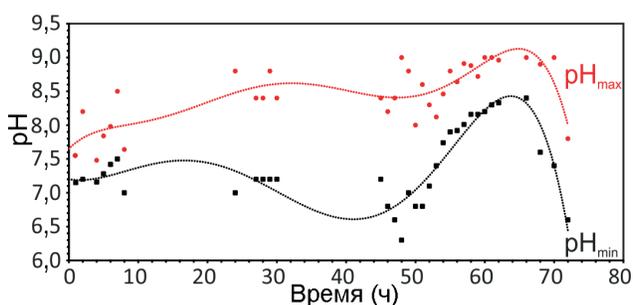


Рис. 3.61. СЭМ-изображение зоны питтинга образца с ПЭО-покрытием после 72 ч выдержки в MEM и ЭДС-анализ образовавшихся продуктов коррозии

разования гидроксиапатитоподобного защитного слоя, который стабилизирует локальный рН (значения не превышают 9,0) [361].

Морфология и химический состав разрушенной коррозией поверхности образца с ПЭО-покрытием после проведения SVET/SIET-теста в МЕМ были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN (Vega3 SB, Чешская Республика) в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. СЭМ-изображение зоны дефекта, полученное при ускоряющем напряжении 10 кВ с помощью SE-детектора, после 72 ч исследования методами SVET/SIET (рис. 3.61) иллюстрирует интенсивное распространение коррозии и деградацию покрытия с образованием Са-Р-содержащих продуктов, это согласуется с данными ЭДС.

Таким образом, остеогенерирующее биологически активное ПЭО-покрытие выполняет две функции: снижает электрохимическую активность магниевого имплантата, с одной стороны, и ускоряет образование костной ткани, с другой, выравнивая скорости растворения магния и костеобразования. В то же время, согласно результатам эксперимента, шести часов защиты образца до момента формирования питтинга и последующего нарушения целостности покрытия недостаточно для обеспечения необходимого срока службы материала, предназначенного для использования в качестве имплантата. Следовательно, необходимо применять дополнительную обработку поверхности, чтобы обеспечить строго определенную скорость деградации магниевого сплава, особенно в начальный послеоперационный период выздоровления.

3.6.2 Топография поверхности ПЭО- и композиционных покрытий (данные СЭМ и OSP)

Для улучшения коррозионной стойкости материала в агрессивной среде пористую часть ПЭО-покрытия импрегнировали ультрадисперсным политетрафторэтиленом. При этом помимо повышения защитных свойств Mg-сплава, обработанного методом ПЭО, необходимо было сохранить биологическую активность ПЭО-покрытий, содержащих НА, после обработки полимером. Ранее [10] мы использовали трибоэлектрический способ нанесения УПТФЭ на поверхность предварительно обработанного методом ПЭО сплава магния для улучшения коррозионной стойкости материала. Затем [590] нами было установлено, что формирование на магниевых сплавах полимерсодержащих покрытий методом электрофоретического осаждения УПТФЭ (EPD) обеспечивает трехкратное снижение плотности тока коррозии и двукратное снижение износа по сравнению с базовым ПЭО-покрытием, полученным в силикатно-фторидном электролите. Однако для обработки полимером биологически активных гидроксиапатитсодержащих ПЭО-слоев на поверхности сплава магния метод EPD ранее не применялся. В данной работе впервые получены биоактивные композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные с использованием метода электрофоретического осаждения УПТФЭ на образцах из магниевого сплава.

Модификацию ПЭО-покрытия проводили с помощью электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена из водной суспензии, содержащей частицы УПТФЭ в концентрации 30 г/л, смачивающий агент (ОП-10, 1 г/л) и анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ, додецилсульфат натрия, 0,5 г/л). АПАВ добавляли для придания заряда частицам. EPD проводили в потенциостатическом режиме при 200 В в течение 25 с [590]. Финальной стадией формирования покрытия была термическая об-

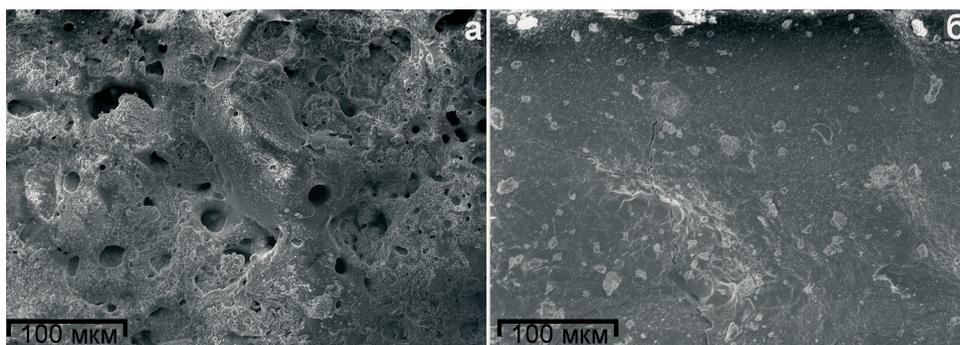
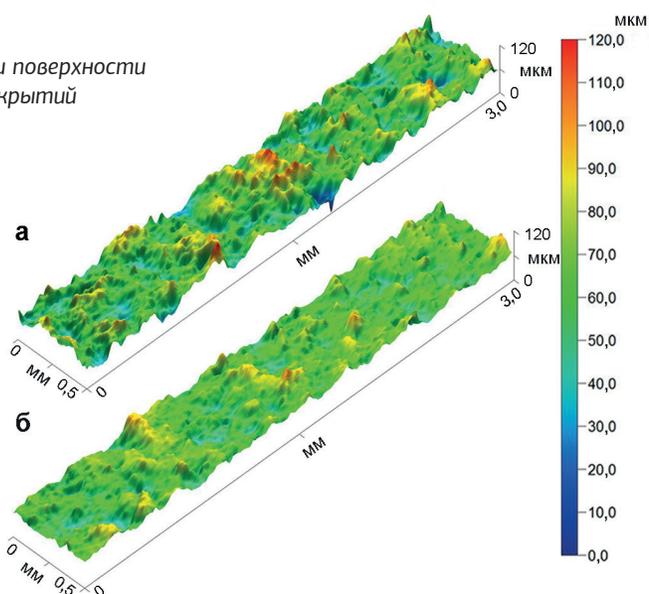


Рис. 3.62. СЭМ-изображения базового ПЭО- (а) и композиционного (б) покрытий

Рис. 3.63. OSP-карты топографии поверхности ПЭО- (а) и композиционного (б) покрытий



работка образцов при 315–350 °С в течение 10–15 мин. После термообработки образец с полимерсодержащим покрытием охлаждали в естественных условиях до 25 °С.

Для установления изменения морфологии поверхности образца после формирования ПЭО-покрытия и композиционного слоя выполнен СЭМ-анализ (рис. 3.62) с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 при ускоряющем напряжении 10 кВ. В результате обработки полимером поверхность покрытия стала более гладкой и однородной по сравнению с ПЭО-слоем, имеющим много пор – возможных мест инициации коррозии. УПТФЭ проникает в поры и образует дополнительный барьер, который обеспечивает более низкую коррозионную активность композиционного покрытия по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Топография поверхности ПЭО и композиционных покрытий, выполненная с использованием метода OSP (бесконтактной лазерной сканирующей профилометрии), представлена на рис. 3.63.

Параметр шероховатости S_a (среднее по площади арифметическое значение отклонений профиля в пределах базовой линии), рассчитанный по экспериментальным данным

(рис. 3.63), составил $(10,8 \pm 0,9)$ мкм для ПЭО-слоя (рис. 3.63а) и $(7,8 \pm 0,5)$ мкм для полимерсодержащего покрытия (рис. 3.63б). Полученный результат подтверждает сглаживание поверхности в результате электрофоретического осаждения УПТФЭ.

3.6.3 Электрохимическое поведение образцов с ПЭО- и композиционным покрытием в среде MEM

Электрохимическое поведение образцов сплава магния МА8 с покрытием исследовали в среде MEM методами EIS и PDP с помощью электрохимической системы 12558WB. Методика проведения традиционных электрохимических испытаний детально описана в разделах 2.2.1 и 3.3.1. Были использованы пластины из магниевого сплава МА8, обработанные методом ПЭО, размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl (НКЭ). Перед проведением испытаний методами EIS и PDP образцы выдерживали в среде MEM в течение 1 ч для достижения состояния равновесия.

На рис. 3.64 представлена эволюция значений электродного потенциала для образцов без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием, в течение 118 ч выдержки в среде MEM. Образец без покрытия показывает самые низкие значения потенциала среди других образцов. Эти величины меняются со временем, что указывает на непрерывный процесс образования и разрушения слоя продукта коррозии [391]. Для образца, обработанного методом ПЭО, наблюдался тренд увеличения потенциала, при этом фиксируемые значения не сильно изменялись в течение времени выдержки. Это результат более низкой скорости растворения сплава по сравнению с чистым материалом, что обеспечивает более низкую скорость образования продуктов коррозии и стабильность покрытия в агрессивной среде. Наибольшие значения ОСР были зарегистрированы для образца с полимерсодержащим покрытием. Значения изменялись в течение эксперимента от $-0,5$ до $0,1$ В относительно НКЭ. Тенденция изменения ОСР для композиционного покрытия соответствует процессу частичного проникновения среды MEM через некоторые не полностью запечатанные поры. Такая проницаемость покрытия не является значительной, что подтверждается более высокими значениями потенциала по сравнению с величи-

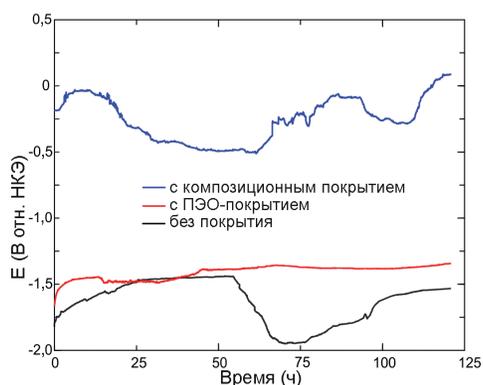


Рис. 3.64. Изменения электродного потенциала для образцов из сплава МА8 без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием в растворе MEM в течение 118 ч

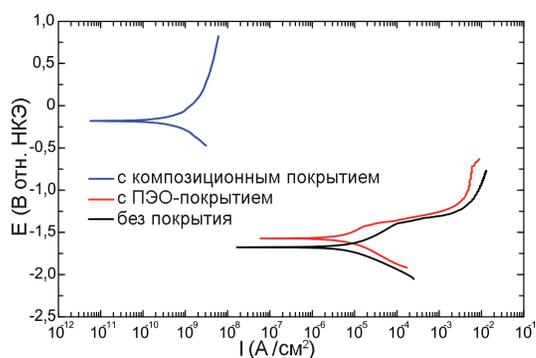


Рис. 3.65. PDP-кривые для исследованных образцов из сплава МА8 без покрытия и с покрытиями в растворе MEM

ной данного параметра для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем. Тем не менее полученное композиционное покрытие обеспечивает контакт среды с биоактивным ПЭО-слоем на поверхности сплава, т.е. будет способствовать как остеогенезу, так и контролируемому разрушению имплантата в течение периода выздоровления.

Испытания методом PDP проводили для оценки барьерных свойств и скорости деградации Mg-сплава с покрытием в растворе MEM. Образцы, обработанные ПЭО, поляризовали в анодном направлении от $E = E_c - 350$ мВ до $E = E_c + 900$ мВ. Для оценки коррозионных свойств исследуемых образцов были установлены потенциал коррозии E_c и плотность тока коррозии I_c . I_c рассчитывали с использованием катодного угла наклона тафелевской кривой, β_c , и прямой горизонтальной линии, проведенной через E_c [392,393,474].

PDP-кривые (рис. 3.65) свидетельствуют, что ПЭО-слой несколько повышает защитные свойства сплава Mg: величина плотности тока коррозии снизилась с $9,2 \cdot 10^{-6}$ до $5,4 \cdot 10^{-6}$ А/см² (табл. 3.9) по сравнению с образцом без покрытия. Композиционное покрытие обладает лучшими защитными свойствами: плотность тока коррозии снизилась до $7,6 \cdot 10^{-10}$ А/см². Для образцов без покрытия и обработанных методом ПЭО анодные кривые характеризуются резким увеличением плотности тока при потенциале около $-1,5$ В, что является результатом питтингообразования в защитном слое и деградации покрытия и согласуется с данными SVET/SIET (рис. 3.58, 3.59). Анодная кривая без перегиба для образца с композиционным покрытием говорит о высоком уровне защиты от коррозии и отсутствии питтингообразования.

Таблица 3.9

Основные электрохимические параметры исследуемых образцов в MEM

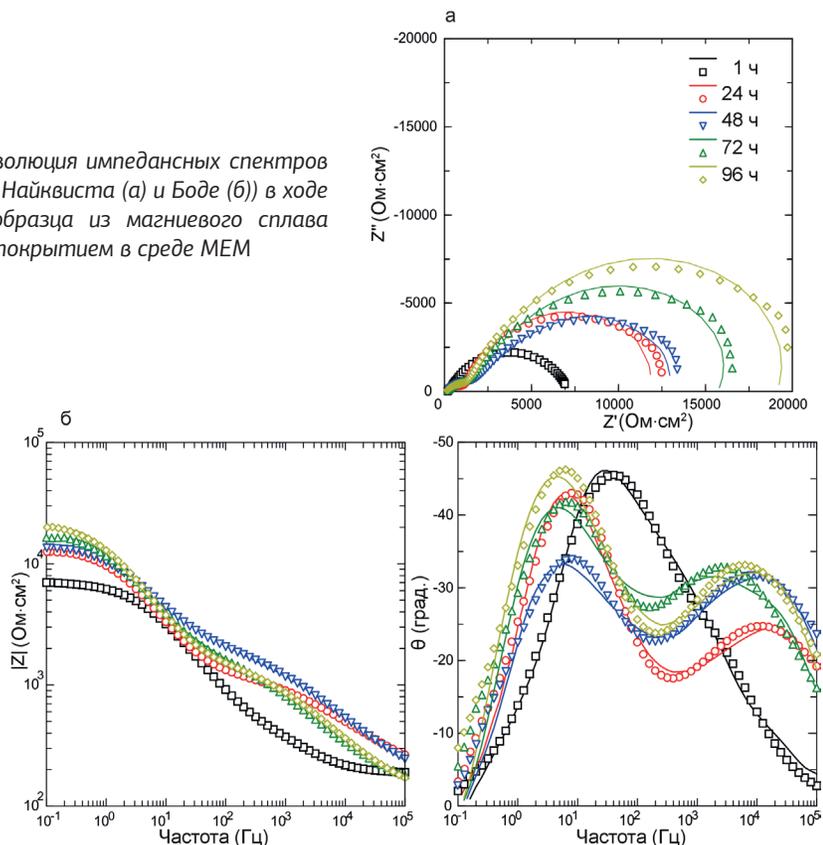
Образец	I_c , А/см ²	E_c , В отн. Hg/Hg ₂ Cl ₂	$-\beta_c$, мВ/декада
Без покрытия	$9,2 \cdot 10^{-6}$	-1,67	256
С ПЭО-покрытием	$5,4 \cdot 10^{-6}$	-1,57	218
С композиционным покрытием	$7,6 \cdot 10^{-10}$	-0,18	395

Для получения информации об изменении барьерных свойств образцов в результате обработки поверхности, а также о деградации границы раздела покрытие/подложка при выдержке в среде MEM использовался метод EIS. Спектры EIS снимали в частотном диапазоне 0,1 МГц – 0,1 Гц (логарифмическая развертка 10 точек на декаду). Образцы выдерживали в течение 1 ч в MEM для достижения стационарного состояния, последнее измеренное значение потенциала поддерживалось потенциостатически при записи импедансного спектра. Тесты EIS проводили каждые 2 ч в течение 107 ч.

Эволюция импедансных спектров в течение 107 ч выдержки в MEM образцов с покрытиями показана на рисунках 3.66 и 3.67, содержащих диаграммы рассеяния экспериментальных значений и расчетные кривые. Экспериментальные данные на рисунках представлены символами, расчетные кривые, полученные с использованием эквивалентных электрических схем (рис. 3.68), – в виде линий. Для построения расчетных кривых использованы параметры, приведенные в табл. 3.10 и 3.11. Поведение импедансных спектров в MEM для сплава MA8 без покрытия подробно описано в разделе 3.3.1.

Для образца с композиционным покрытием спектр EIS в первый час выдержки представлен тремя временными константами (рис. 3.67, 3.68б). Первые две связаны с наличием пористого и беспористого слоев, а третья обусловлена полимерной пробкой УПТФЭ в порах ПЭО-покрытия, образующейся в результате электрофоретического осаждения. В ходе выдержки образца остаются только две временные константы. Это связано с изменением

Рис. 3.66. Эволюция импедансных спектров (диаграммы Найквиста (а) и Боде (б)) в ходе выдержки образца из магниевого сплава МА8 с ПЭО-покрытием в среде МЕМ



морфологии композиционного покрытия за счет образования и осаждения продуктов коррозии с последующим запечатыванием пор (рис. 3.68в). Изменение морфологии отражено на рис. 3.67б: фазовый угол на самой низкой частоте смещается в область отрицательных значений от -6° до -31° , что является следствием более емкостного характера покрытия благодаря частичному закрытию дефектов поверхности. Следовательно, спектры EIS для композиционного покрытия отображают только две временные константы за счет деградации защитного слоя и образования продуктов коррозии (рис. 3.68в).

Импедансные спектры, представленные на рисунках 3.66 и 3.67 (кроме первого для композиционного покрытия), были описаны с использованием последовательно-параллельного соединения двух $R-CPE$ -цепочек [40,280,294,352,363,414–419], где первая в высокочастотном диапазоне отвечает за пористую часть покрытия с осажденными в порах продуктами коррозии (R_1-CPE_1), а вторая, в низкочастотной области, описывает беспористую часть покрытия (R_2-CPE_2), включая слой УПТФЭ внутри пор (рис. 3.68 а, в). Дополнительная третья временная константа (R_3-CPE_3), видимая на начальной стадии выдержки, отвечает за поры, запечатанные полимером (рис. 3.68б; табл. 3.10).

Результаты моделирования спектров EIS (рис. 3.66, 3.67) представлены в таблицах 3.10 и 3.11, где R_1 и R_2 – сопротивление пористой и беспористой части покрытия. CPE (элемент постоянного сдвига фаз) был использован вместо идеальной емкости [24,48,87,275,279,280]. Параметры Q и n представляют собой коэффициент CPE и показатель степени CPE соответственно. Все импедансные спектры были смоделированы при

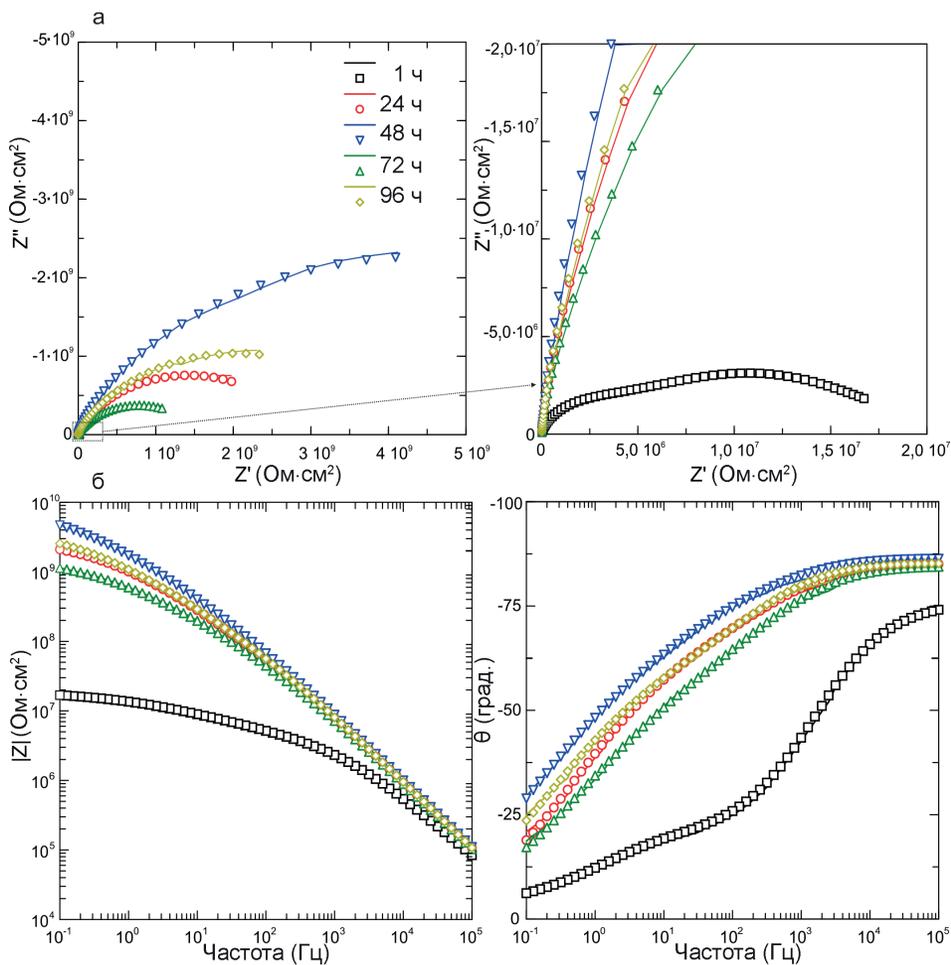


Рис. 3.67. Эволюция импедансных спектров (диаграммы Найквиста (а) и Бode (б)) в ходе выдержки образца из магниевого сплава МА8 с композиционным покрытием в среде МЕМ

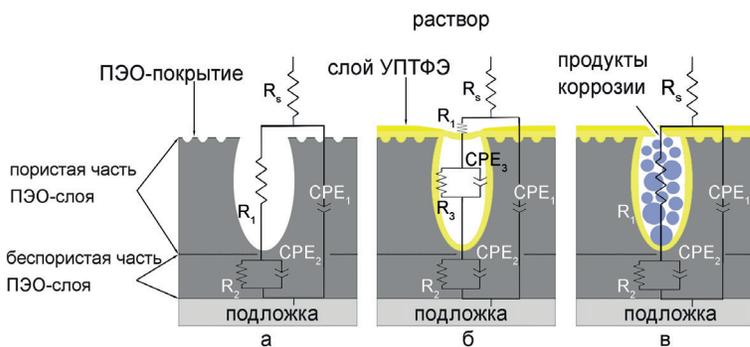


Рис. 3.68. Схема границы раздела электрод/электролит и используемые ЭЭС для базового ПЭО-слоя (а) и полимерсодержащего покрытия до (б) и после деградации (в)

низком значении хи-квадрата ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$), что указывает на высокую степень совпадения экспериментальных результатов и теоретических представлений. Чтобы установить изменение толщины пористого и беспористого слоев покрытий в процессе выдержки в среде МЕМ, была рассчитана эффективная емкость (C) с учетом значений параметров элемента постоянного сдвига фаз, Q и n в соответствии с уравнением (3.4) [391,406,411].

Таблица 3.10

Эволюция расчетных параметров для образцов сплава магния МА8 с композиционным покрытием в течение первого часа выдержки в МЕМ

CPE_1		R_1 (Ом·см ²)	C_1 (Ф/см ²)	CPE_2		R_2 (Ом·см ²)	C_2 (Ф/см ²)
Q_1 (См·см ⁻² ·с ⁿ)	n			Q_2 (См·см ⁻² ·с ⁿ)	n		
$1,5 \times 10^{-10}$	0,85	$2,0 \times 10^6$	$3,6 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-8}$	0,46	$1,5 \times 10^7$	$4,5 \times 10^{-9}$

CPE_3		R_3 (Ом·см ²)	C_3 (Ф/см ²)
Q_3 (См·см ⁻² ·с ⁿ)	n		
$1,8 \times 10^{-8}$	0,41	$2,5 \times 10^6$	$2,1 \times 10^{-10}$

Таблица 3.11

Эволюция расчетных параметров для образцов сплава магния МА8 с ПЭО- и композиционным покрытием во время выдержки в МЕМ

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 (Ом·см ²)	C_1 (Ф/см ²)	CPE_2		R_2 (Ом·см ²)	C_2 (Ф/см ²)
	Q_1 (См·см ⁻² ·с ⁿ)	n			Q_2 (См·см ⁻² ·с ⁿ)	n		
<i>Сплав с ПЭО-покрытием</i>								
1	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,77	$0,4 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$	0,72	$6,6 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^{-6}$
24	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,53	$1,2 \cdot 10^3$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	0,82	$1,2 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^{-6}$
48	$4,9 \cdot 10^{-6}$	0,54	$2,3 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,72	$1,3 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
72	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,57	$2,1 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	0,80	$1,6 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
96	$5,1 \cdot 10^{-6}$	0,58	$1,7 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,81	$2,1 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
<i>Сплав с композиционным покрытием</i>								
24	$3,0 \times 10^{-11}$	0,95	$3,7 \times 10^7$	$2,1 \times 10^{-11}$	$2,4 \times 10^{-10}$	0,54	$3,0 \times 10^9$	$1,8 \times 10^{-10}$
48	$2,4 \times 10^{-11}$	0,96	$5,2 \times 10^7$	$1,8 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-10}$	0,53	$9,4 \times 10^9$	$2,0 \times 10^{-10}$
72	$3,4 \times 10^{-11}$	0,94	$2,3 \times 10^7$	$2,1 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-10}$	0,51	$1,6 \times 10^9$	$3,1 \times 10^{-10}$
96	$2,9 \times 10^{-11}$	0,95	$4,9 \times 10^7$	$2,0 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-10}$	0,54	$4,2 \times 10^9$	$2,6 \times 10^{-10}$

Изменение параметров C и R подтверждает процесс запечатывания пор продуктами коррозии, а также деградацию и удаление этих продуктов из пор (табл. 3.10, 3.11). Этот процесс, как было показано в разделе 3.3 для сплава без покрытия, является динамическим. Периоды роста слоя продуктов коррозии внутри пор на границе раздела покрытие/подложка и его разрушения будут продолжаться до тех пор, пока компоненты МЕМ не будут полностью израсходованы и не произойдет коррозия образца, как в среде NaCl.

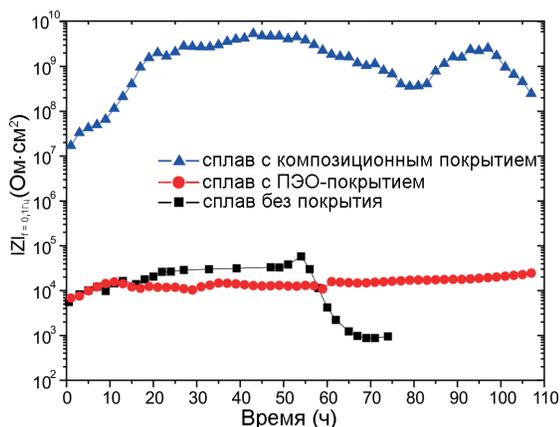


Рис. 3.69. Изменение модуля импеданса ($|Z|_{f=0,1 Гц}$) в ходе 10^7 ч выдержки образцов без покрытия и с защитными слоями в среде MEM

ных стадиях изменения состояния защитного слоя. Тенденции изменения в ходе 10^7 ч выдержки образцов в среде MEM модуля импеданса ($|Z|_{f=0,1 Гц}$) (рис. 3.69) и электродного потенциала (рис. 3.64) схожи. Значение модуля импеданса для образца без покрытия при выдержке до 54 ч увеличилось благодаря образованию слоя продуктов коррозии, а затем уменьшилось за счет разрушения частично защищающей поверхностной пленки. Кривая для образца с ПЭО-покрытием отражает его стабильность в агрессивной среде по сравнению с образцом без покрытия. В течение 107 ч выдержки образца, обработанного методом ПЭО, значения модуля увеличились с $0,7 \cdot 10^4$ до $2,5 \cdot 10^4$ Ом·см². Для образца с композиционным покрытием модуль импеданса имеет наибольшие значения, периодически увеличивающиеся (до $5,4 \cdot 10^9$ Ом·см²) и уменьшающиеся (до $1,7 \cdot 10^7$ Ом·см²) в процессе выдержки. Это свидетельствует, с одной стороны, о высоких защитных свойствах образца, с другой – о структурных особенностях покрытия, следствием которых является проникновение MEM сквозь не полностью запечатанные поры до беспористой части ПЭО-слоя.

Таким образом, сформированное на магниевом сплаве МА8 функциональное пористое кальций-фосфатное ПЭО-покрытие имеет ограниченные барьерные свойства. Лучшими защитными свойствами обладает композиционное полимерсодержащее покрытие, которое было сформировано с помощью электрофоретического осаждения ультрадисперсного политетрафторэтилена на предварительно обработанный ПЭО магниевый сплав: $|Z|_{f=0,1 Гц} = 5,5 \cdot 10^3$ Ом·см², $I_C = 9,2 \cdot 10^{-6}$ А/см² – для сплава без покрытия; $|Z|_{f=0,1 Гц} = 6,9 \cdot 10^3$ Ом·см², $I_C = 5,4 \cdot 10^{-6}$ А/см² – для ПЭО-покрытия; $|Z|_{f=0,1 Гц} = 1,7 \cdot 10^7$ Ом·см², $I_C = 7,6 \cdot 10^{-10}$ А/см² – для композиционного покрытия. УПТФЭ проникает внутрь пор, образуя дополнительный барьерный слой и повышая гомогенность поверхности сплава.

Полученные экспериментальные данные в сочетании с электрохимическим моделированием позволили установить механизм коррозионных процессов, происходящих на границе имплантат с защитным покрытием / MEM. Процесс коррозии сплава с композиционным покрытием связан с частичной деградацией его верхнего слоя, содержащего полимерный материал, и запечатыванием пор ПЭО-покрытия коррозионными продуктами. Следовательно, обработка полимером не делает имплантат полностью биоинертным, сохраняется контакт среды с материалом, необходимый для создания контролируемой скорости его разрушения.

После 96 ч выдержки образца в MEM полное сопротивление ($R_1 + R_2$) ПЭО-покрытия было равно $22,3$ кОм·см², тогда как сопротивление композиционного покрытия было более чем на 5 порядков выше – $4,2$ ГОм·см². Это говорит о значительном повышении защитных свойств образца после обработки ПЭО-слоя полимером, что также подтверждается PDP-испытаниями (рис. 3.65).

Как было показано в предыдущих разделах главы, анализ эволюции модуля импеданса, измеренного на самой низкой частоте, предоставляет дополнительную информацию о коррозионном поведении материала в агрессивной среде и основ-

3.6.4 Влияние коррозии на морфологию и элементный состав сплава МА8, обработанного методами ПЭО и EPD (данные СЭМ-ЭДС)

Изменение морфологии и элементного состава материалов в результате воздействия агрессивной среды и формирования продуктов коррозии исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Образцы с покрытием, сформированным электрофоретическим осаждением УПТФЭ из водной суспензии, размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм выдерживали в среде МЕМ (рН 7,45) в течение 7 сут. В конце испытаний образцы извлекали из МЕМ, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Поперечные шлифы образцов с ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим слоем были изготовлены с использованием оборудования Tegramin-25 по методике, описанной в разделе 2.5. Подготавливались шлифы исходных образцов (до коррозии) и образцов после 7 сут выдержки в среде МЕМ. Образцы, запечатанные в эпоксидную смолу Specifix, шлифовали, а затем полировали на композитных MD-дисках.

Микроструктура поверхностных слоев была исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Распределение элементов в поверхностных слоях образцов изучали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью приставки X-MaxN 80.

СЭМ-изображения поперечных шлифов исходного образца с ПЭО-покрытием и образца после 7-дневной выдержки в МЕМ (рис. 3.70) показали, что высокая пористость покрытия создает условия для проникновения агрессивной среды к подложке образца. Это приводит к ее растворению и образованию продуктов коррозии под ПЭО-слоем. Кор-

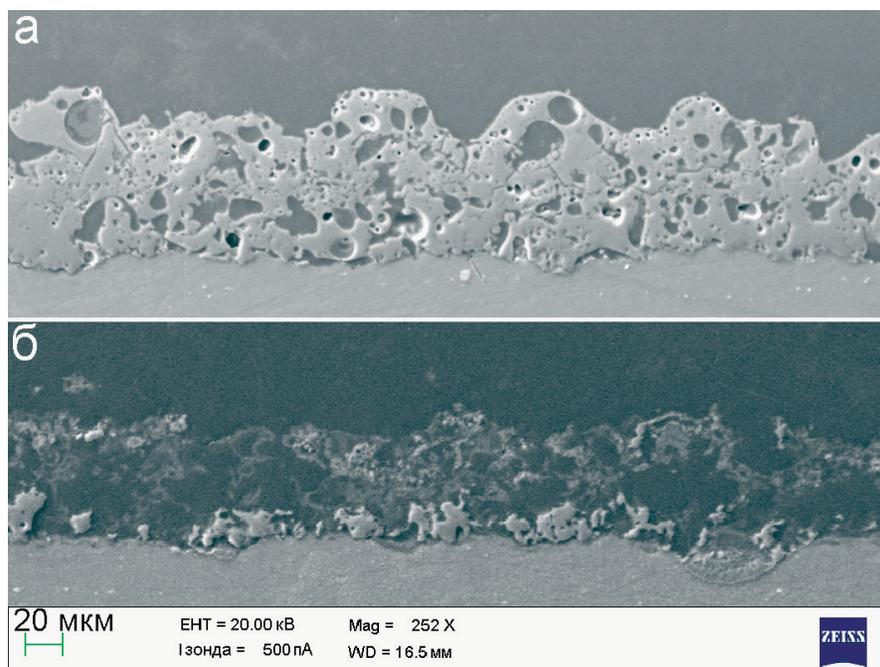


Рис. 3.70. СЭМ-изображения поперечного шлифа образца с ПЭО-покрытием до (а) и после (б) 7 сут выдержки в среде МЕМ

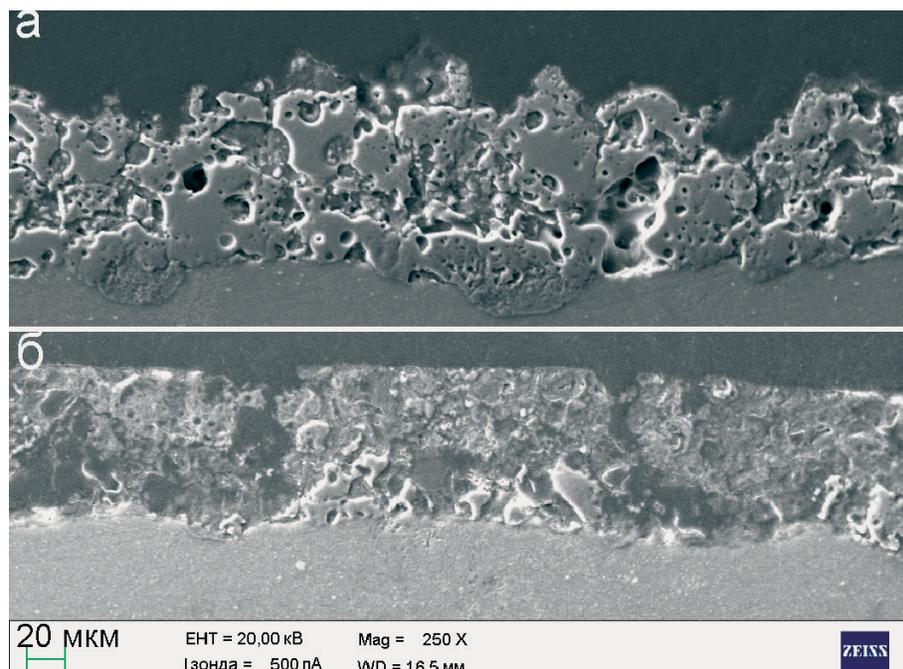


Рис. 3.71. СЭМ-изображения поперечного шлифа образца с композиционным полимерсодержащим покрытием до (а) и после (б) 7 сут выдержки в среде MEM

розионное воздействие MEM способствует также деградации поверхности ПЭО-слоя, что ускоряет доступ среды к магниевому сплаву.

Воздействие агрессивной среды на целостность композиционного покрытия (рис. 3.71) по сравнению с базовым ПЭО-слоем было не столь разрушительно. В структуре полимерсодержащего покрытия меньше дефектов благодаря запечатыванию пор УПТФЭ, которое предотвращает быструю деградацию материала. Граница раздела подложка/покрытие после 7-дневной выдержки (рис. 3.71б) является гладкой, без коррозионных дефектов, в отличие от образца с ПЭО-слоем.

Распределение элементов в ПЭО-слое до и после 7 сут выдержки представлено на рис. 3.72. Базовое оксидное покрытие состоит из фосфора, кальция и кремния. Фосфор равномерно распределен в покрытии, тогда как кальций и кремний сконцентрированы более во внешнем пористом слое. Магний также обнаружен в составе покрытия, но из-за высокой его концентрации в подложке интенсивность цвета, отражающая его распределение в ПЭО-слое, была ниже. Карта для фтора приведена на рис. 3.72 только для сравнения его концентраций в ПЭО-слое и композиционном покрытии (рис. 3.73). Распределение элементов и их более низкая цветовая интенсивность после 7 сут выдержки образца с базовым ПЭО-покрытием свидетельствуют о росте проницаемости защитного слоя и деградации покрытия.

Полимерсодержащее покрытие, как показано на рис. 3.71, имеет меньше дефектов по сравнению с базовым ПЭО-слоем, и, следовательно, подложка сплава менее подвержена коррозионной деградации. Проницаемость композиционного покрытия ниже по сравнению с базовым ПЭО-слоем, что подтверждено распределением элементов и малой деструкцией покрытия даже после 7 сут выдержки (рис. 3.73). Концентрация углерода

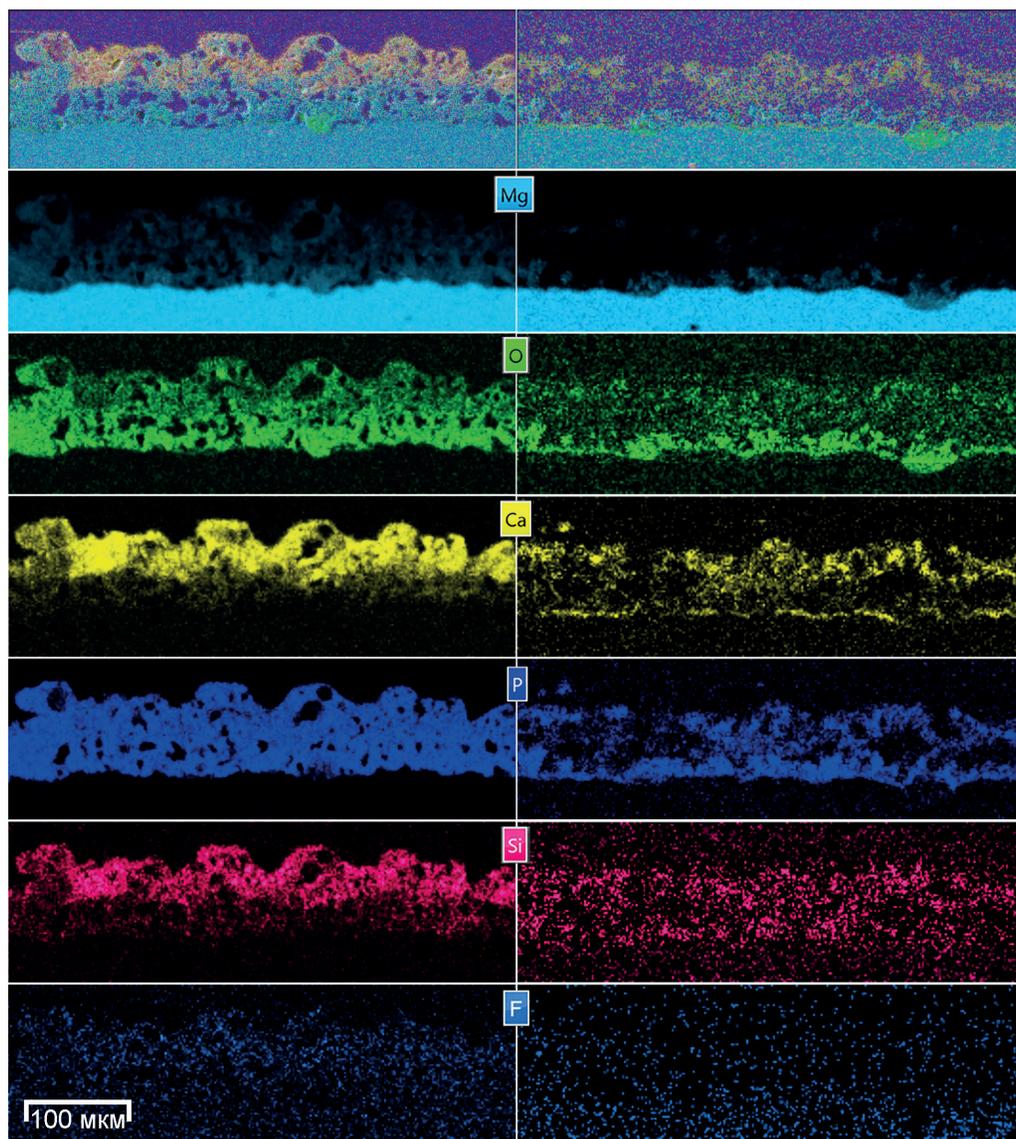


Рис. 3.72. СЭМ–ЭДС-изображения (верхняя панель) и карты распределения Mg, O, Ca, P, Si, F по поперечному сечению образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в среде MEM

в композиционном покрытии (рис. 3.73) связана с импрегнацией полимером пористой части ПЭО-слоя, что приводит к улучшению защитных свойств покрытия. Запечатывание пор с помощью УПТФЭ также подтверждается высокой концентрацией и распределением фтора в покрытии до и после выдержки образцов. Следует отметить, что распределение фтора в покрытии повторяет геометрию пор в структуре защитного слоя (рис. 3.71, 3.73). В то же время обработка полимером покрытия не полностью предотвращает его деградацию из-за неполного запечатывания пор.

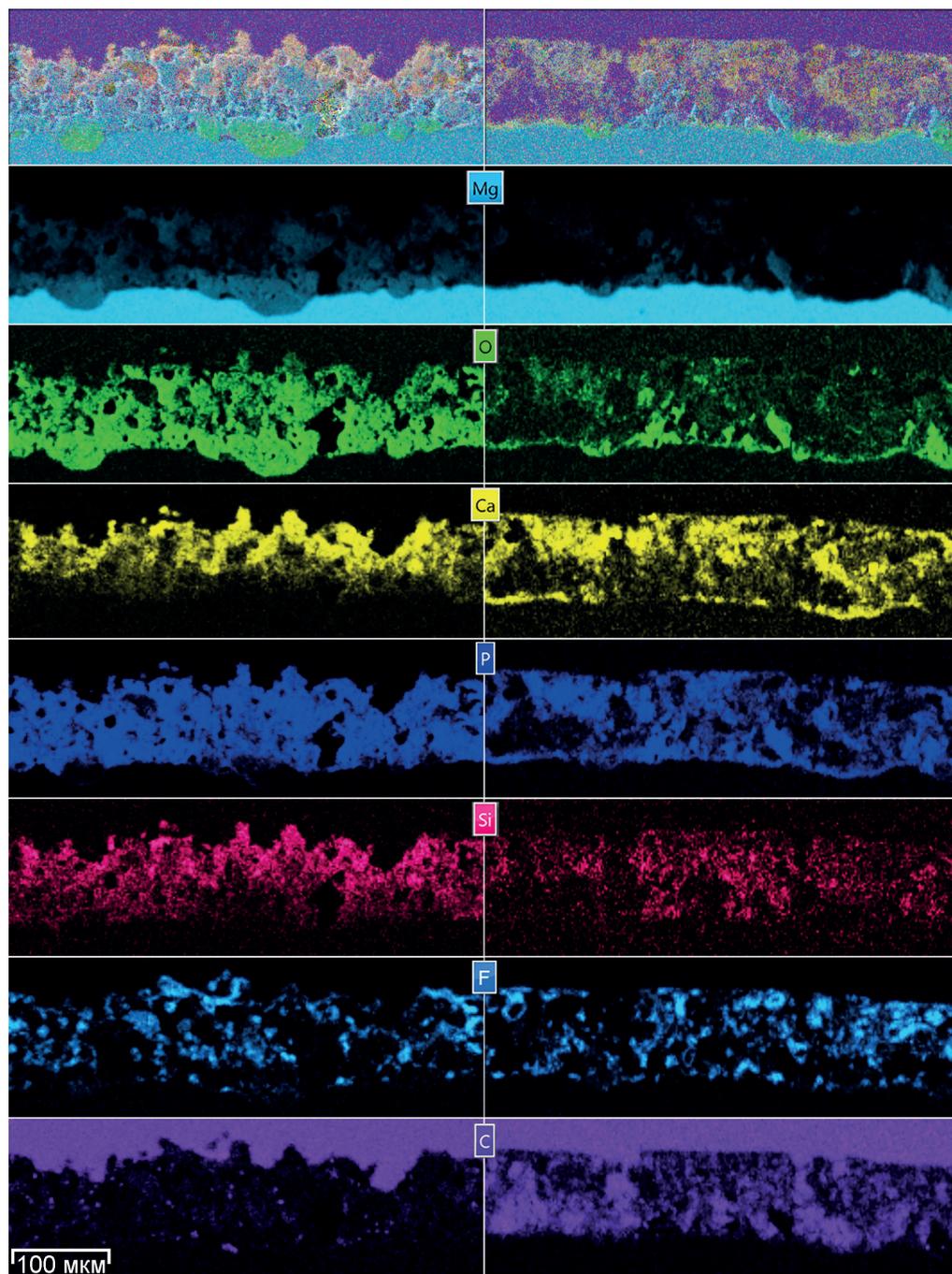


Рис. 3.73. СЭМ–ЭДС-изображения (верхняя панель) и карты распределения Mg, O, Ca, P, Si, F по поперечному сечению образца сплава магния МАВ с композиционным покрытием до (слева) и после (справа) 7 сут выдержки в среде MEM

Анализ взаимодополняющих результатов исследований образцов с покрытиями методами EIS и PDP и с помощью сканирующей электронной микроскопии позволяет сделать вывод, что композиционное покрытие, полученное в результате EPD-нанесения полимера, не только повышает защитные свойства материала за счет блокирования путей для проникновения коррозионно-активной среды к металлической подложке, но и обеспечивает ее контакт с биоактивным Са-Р-слоем в результате частичной деградации (отслоения) верхнего слоя покрытия, содержащего УПТФЭ. Иными словами, метод EPD обеспечивает высокую защиту сплава магния наряду с сохранением биофункциональности гидроксипатитсодержащих ПЭО-слоев.

3.6.5 Скорость коррозии сплава с ПЭО- и композиционным покрытием (волюмометрические данные)

Скорость коррозионной деградации магниевого сплава без покрытия, с ПЭО-слоем и с композиционным полимерсодержащим покрытием определяли путем измерения объема выделившегося в результате коррозии водорода. Образцы с покрытием размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм выдерживали в среде MEM (pH 7,45; 500 мл). Тесты на выделение водорода проводили с использованием коррозиметра в течение 7 дней при комнатной температуре [371]. Значения pH раствора измеряли каждые 24 ч. Общая площадь поверхности образцов была равна 35 см^2 . Для имитации процесса обновления среды организма человека и снижения скорости роста бактерий в среде MEM раствор обновляли каждые 12 ч. MEM перемешивали при скорости (350 ± 100) об/мин. Перед испытанием стеклянное оборудование стерилизовали сухим жаром в сушильной камере при $180 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч [372].

На рис. 3.74 показаны изменения суммарного, нормированного на площадь образца, объема выделившегося водорода, а также скорости деградации образцов (рассчитанной по методике раздела 2.4) для магниевого сплава с различным типом поверхности. Очевидно, что в результате 7 сут выдержки образец без покрытия демонстрирует самую высокую скорость деградации со средним значением $(0,042 \pm 0,009) \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$, $(0,09 \pm 0,02) \text{ мм/год}$. После ПЭО-обработки скорость коррозии снизилась в два раза – $(0,015 \pm 0,002) \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$, $(0,031 \pm 0,005) \text{ мм/год}$. Образец с композиционным покры-

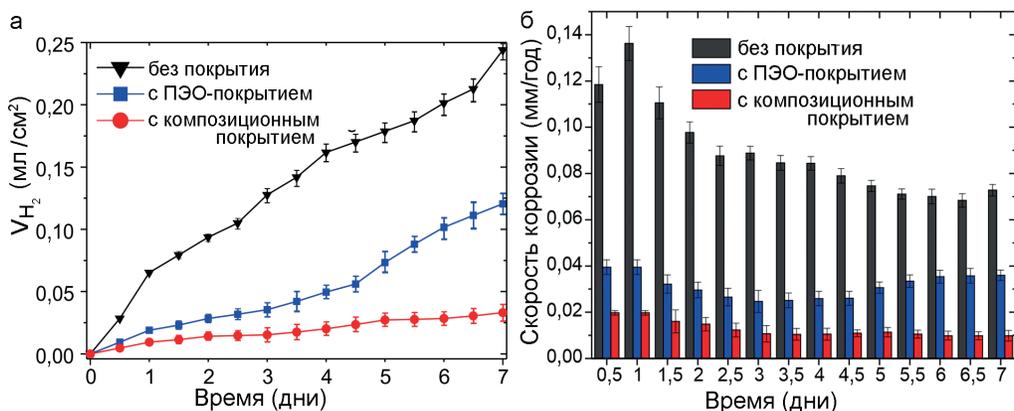


Рис. 3.74. Изменение во времени нормированного на площадь поверхности образца объема выделившегося водорода (а) и скорости деградации (б) для магниевого сплава МА8 без покрытия и с защитными слоями в течение 7 дней выдержки в среде MEM

тием имеет самую низкую скорость – $(0,006 \pm 0,002)$ мл·см⁻²·день⁻¹, $(0,013 \pm 0,003)$ мм/год. Значит, EPD-обработка базового ПЭО-слоя полимером обеспечила материалу лучшую защиту от коррозии. В течение 7 сут выдержки пиковые (максимальные и минимальные) значения скорости деградации были, соответственно, 0,14 и 0,07 мм/год для образца без покрытия; 0,04 и 0,02 мм/год для образца с ПЭО-покрытием и 0,02 и 0,01 мм/год для образца с композиционным покрытием. Максимальная коррозионная активность образцов была зарегистрирована в первый день испытаний, после чего наблюдалось последовательно повышение, затем снижение активности активности вследствие осаждения и деградации продуктов коррозии в пористой части поверхностного слоя. Значения pH в объеме раствора для каждой системы образцов практически не изменялись в течение эксперимента (7.45 ± 0.08).

Таким образом, экспериментальные результаты показали, что ПЭО-обработка выполняет две функции: снижает электрохимическую активность образца и обеспечивает биоактивность материала за счет присутствия гидроксиапатита в составе покрытия. Дополнительная обработка ПЭО-покрытия с помощью УПТФЭ позволяет регулировать скорость деградации образца. EPD-обработка политетрафторэтиленом не изолирует образец полностью, не делает его биоинертным, но создает ограниченный контакт среды с материалом для обеспечения биоактивности имплантата и необходимой скорости его деградации. Модифицированный слой на поверхности биорезорбируемого материала обладает потенциалом для защиты временного имплантата в течение определенного фиксированного периода, предназначенного для лечения травмы.

3.7 Модификация поверхности сплава Mg-0,8Ca методом ПЭО

У сплава магния, легированного кальцием, размер зерна меньше, чем у чистого магния [461], что способствует снижению коррозионной активности за счет повышения равномерности деградации. При этом участки с интерметаллидными фазами Mg₂Ca, как было установлено в разделе 3.4, инициируют коррозионные процессы, образуя микрогальванические пары с α -матрицей магния. Добавление прочих элементов может снизить биосовместимость материала. Например, в случае легирования алюминием его содержание в сплаве не должно превышать концентрацию в сыворотке человеческой крови – 2,1–4,8 мкг/л, во избежание нанесения вреда нейронам и остеобластам [313,433,532]. Значит, для биорезорбируемых металлических материалов (включая магниесодержащие материалы) легирование не является наиболее оптимальным способом повышения коррозионной стойкости.

Снижение коррозионной активности обеспечивается также при помощи модификации поверхности материала защитными покрытиями. Выбор поверхностной обработки биорезорбируемых материалов оказывает существенное влияние на процесс заживления, адгезию клеток и остеогенез. Учитывая, что временный имплантат должен обладать требуемой механической прочностью и надежно фиксироваться в месте вживления, а также полностью резорбироваться и в некоторых случаях замещаться новой костной тканью [444], 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 пузырьков

водорода у поверхности металла, способствующих интенсификации разрушения [591]. Для обеспечения наилучшей биоактивности и остеоинтеграции наиболее подходящими для формируемых покрытий будут неорганические компоненты человеческой кости – Ca, P, Mg и их соединения, включая гидроксиапатит (HA) [326,592]. По данным работы [593], магний оказывает положительное влияние на активность остеобластов и остеокластов и, как следствие, на рост костной ткани. В свою очередь, высвобождение ионов кальция и фосфора из соединений, входящих в состав поверхностного слоя, образует на границе раздела насыщенный ионный раствор. Высокая концентрация ионов Ca и P способствует миграции к поверхности материала мезенхимальных стволовых клеток, которые впоследствии дифференцируются в остеобласты с последующим формированием коллагеновых волокон для дальнейшего отложения кристаллов костного матрикса. При этом между материалом имплантата и костью пациента осуществляется обмен ионами, часть из которых оседает на коллагеновой матрице, формируя новую костную ткань. Анализ литературных данных, посвященных формированию кальций-фосфатных покрытий, подтверждает их положительное влияние на адгезию и дифференциацию клеток как *in vitro*, так и *in vivo* [594]. В литературе представлены разные способы создания кальций-фосфатных покрытий на поверхности нерезорбируемых и резорбируемых имплантационных материалов.

Так, в работе [595] формировали подобное покрытие на поверхности титановой матрицы 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 [596] кальций-фосфатный слой наносили на поверхность магниевого сплава AZ60 методом химической конверсии. Выявлено снижение скорости биодеградации материала *in vivo* в сравнении с материалом без покрытия. Установлено, что для образца с кальций-фосфатным покрытием в качестве имплантата в теле новозеландского белого кролика уже через месяц характерно формирование костной трабекулы на граничном слое. Через 3 мес. имплантации поверхность образца была практически полностью покрыта вновь сформированной остеоидной тканью и костной трабекулой. Для образца без покрытия такие образования были нехарактерны, что подтверждает повышенную биологическую активность Ca-P-покрытий.

Авторами [597] предложен метод двухэтапного формирования кальций-фосфатных слоев на поверхности биомедицинского сплава JDBM системы Mg-Nd-Zn-Zr. Первый этап заключался в формировании слоя брусита методом химического осаждения. Далее образцы обрабатывались в щелочном растворе, содержащем гидрат динатриевой соли кальция этилендиаминтетрауксусной кислоты ((C₁₀H₁₂N₂O₈)CaNa₂, EDTA-2Na) и дигидрофосфат натрия NaH₂PO₄ при pH раствора, равном 8,2. Затем образцы подвергали низкотемпературной гидротермальной обработке в автоклаве при 70 °C в течение 20 мин, 1 ч, 3, 6 и 12 ч. Для всех образцов, подвергнутых гидротермальной обработке, количество клеток существенно увеличилось после 3 сут культивирования. При этом отмечается, что для образца, полученного при 1 ч гидротермальной обработки, характерна удлиненная форма клеток, прикрепленных к краям элементов микроструктуры покрытия. На образцах же при 3 и 12 ч гидротермальной обработки получили равномерную дифференциацию клеток с видимым рядом филоподий [597] (динамических узких выступов клеточной плазматической мембраны, заполненных связанными актиновыми филаментами, позволяющих принимать и передавать внеклеточные сигналы [598]).

В работе [599] формировали слой фторированного гидроксиапатита на титановой матрице 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. После выдержки образцов в растворе SBF в течение 5 дней было обнаружено формирование костеподобных апатитов на поверхности материала. Более того, образцы, полученные при 35 кВт мощности распыления, проявляют наибольшую антибактериальную активность против бактерий золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*) [599].

В работе [600] описан способ нанесения на биомедицинский титановый сплав TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr) гидроксиапатита из суспензии на основе этилового спирта методом электрофоретического осаждения. В результате эксперимента с серыми крысами *Rattus Norvegicus* было выявлено, что слой гидроксиапатита на поверхности титанового имплантата способствует образованию новой костной ткани, которая характеризовалась большой активностью остеобластов. После двух недель эксперимента на поверхности имплантата образовались хондроциты. На образце же без покрытия обнаружена грануляционная ткань, которая свидетельствует о воспалительных процессах. Это подтверждается существенно более низкими значениями фактора некроза опухоли-альфа для образца с HA-содержащим покрытием, чем для образца без покрытия.

Представленные в работе [601] гидроксиапатитсодержащие слои были сформированы на образцах из титанового сплава Grade V (Ti-6Al-4V) двумя способами. Первый заключался в нанесении слоя гидроксиапатита методом плазменного распыления. Вторым способом представлял собой холодное соосаждение порошка гидроксиапатита и апатитного абразива MCD при помощи установки с двумя питателями (подающими механизмами), обеспечивающими одновременное распыление порошков на металлическую подложку. В результате исследований *in vivo* на новозеландских белых кроликах при имплантации было выявлено, что нанесение слоя гидроксиапатита данными способами значительно улучшало остеоинтеграцию образцов.

Как было установлено выше, среди различных способов формирования кальций-фосфатных покрытий наиболее перспективным для магния и его сплавов является плазменное электролитическое оксидирование [602], позволяющее формировать многофункциональные слои на поверхности вентильных металлов. Авторами [568] получено кальций-фосфатное ПЭО-покрытие путем оксидирования магниевое сплава ZK60 в электролите, содержащем моногидрат ацетата 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 и биологические свойства образцов. ПЭО-покрытие, имеющее наибольшую толщину и наименьшую пористость, обладало наилучшей коррозионной стойкостью. Данные экспериментов по определению цитотоксичности свидетельствуют о высокой жизнеспособности клеток и, как следствие, нетоксичности полученных покрытий для живых организмов.

Волластонит-кальций-фосфатные покрытия на поверхности технически чистого титана и титанового сплава Ti40Nb были сформированы в работе [603] методом плазменного электролитического оксидирования. Обработка осуществлялась в растворе порошков гидроксиапатита и волластонита на основе 30% ортофосфорной кислоты при $\text{pH} = 1-2$. Было выявлено существенное влияние параметров режима ПЭО на структуру и свойства формируемых поверхностных слоев, а также фиксировались высокая жизнеспособность клеточных культур, инкубированных на поверхности Ca-P-покрытия и их высокая подвижность на границе покрытие/клетка.

В работе [604] 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 наносимых ПЭО-покрытий характерно формирование биосовместимых соединений, таких как гидроксиапатит и фторапатит. При этом покрытия с высокой шероховатостью ($R_a \geq 3,6$) и высоким содержанием F (~9–11 ат.%) ограничивали формирование структурированного монослоя преостеобластических и эндотелиальных клеток.

Авторами [605] представлен способ формирования ПЭО-слоев на технически чистом магнии, а также сплавах магния систем Mg–Ca и Mg–Ca–Zn в электролите, содержащем цитрат кальция $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Ca}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ортофосфат натрия Na_3PO_4 , гидроксид калия KOH, гидрофторид аммония NH_4HF_2 , глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, триэтаноламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ и перекись водорода H_2O_2 . В результате формирования ПЭО-покрытий наблюдалось существенное увеличение коррозионной стойкости всех исследуемых материалов.

Представленный в работе [606] способ формирования биоактивных покрытий на поверхности технически чистого титана осуществлялся в два этапа. На первом этапе образец оксидировали в электролите, содержащем ацетат кальция $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, метасиликат натрия Na_2SiO_3 , дигидроортофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 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 в результате двухэтапной обработки 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.

В работе [607] представлен способ модификации поверхности магниевого сплава AZ31 в электролите, содержащем дигидроортофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, метасиликат натрия Na_2SiO_3 и гидроксид натрия NaOH. В результате проведения испытаний *in vivo* и *in vitro* было выявлено существенное улучшение коррозионной стойкости образцов после модификации их поверхности методом ПЭО.

Имеющиеся на сегодняшний день исследования посвящены формированию биоактивных ПЭО-покрытий на поверхности нерезорбируемых имплантационных материалов (например, титан и его сплавы) и магниевых сплавов, обработанных в сложносоставных электролитах. Однако мы не нашли публикаций, в которых материал подложки и сформированное покрытие состояли бы исключительно из элементов, входящих в состав костной ткани: Mg, Ca, P. В данном разделе представлен способ модификации поверхности биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca в трехкомпонентном электролите и изучены коррозионные свойства сформированного материала.

Анализ коррозионной активности

Электрохимические исследования проводились методами потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS), а также фиксацией изменения электродного потенциала во времени (OCP) с использованием электрохимической системы VersaSTAT MC. В качестве электролита использовалась среда для культивирования клеток млекопитающих, MEM. Площадь исследуемой поверхности составила 1 см². Электродом сравнения служил хлоридсеребряный (Ag/AgCl) электрод. Для установления потенциала свободной коррозии E_c образцы выдерживались в растворе в течение 60 мин. Потенциодинамические измерения проводились при скорости разверт-

ки 1 мВ/с. Поляризация образца осуществлялась в анодном направлении в диапазоне потенциалов от $E_c - 0,25\text{В}$ до $E_c + 0,5\text{В}$. Значение частоты при снятии импедансного спектра изменялось в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Продолжительность эксперимента в среде МЕМ составила 42 и 104 ч. Импедансные спектры в кратковременном эксперименте (42 ч) записывались каждые 2 ч, а в более длительном в первые 24 ч они записывались через каждые 2 ч, в оставшееся время – каждые 4 ч. Для расчета потенциала коррозии E_c и плотности тока коррозии I_c использовался метод Левенберга–Марквардта (уравнение 2.66) [298,517]. Моделирование полученных импедансных спектров осуществлялось с использованием предложенных в работе эквивалентных электрических схем (ЭЭС) путем расчета параметров элементов.

Характеристика морфологии и состава ПЭО-покрытий

Исследования проводились на пластинах сплава Mg–0,8Ca размером $15 \times 30 \times 1$ мм. С целью стандартизации поверхности образцов и исключения влияния различных поверхностных дефектов образцы были механически отшлифованы с использованием шлифовальной бумаги на основе карбида кремния (SiC) с постепенным уменьшением зерна абразива до 14–20 мкм (P1000). Далее образцы были промыты в изопропиловом спирте и высушены в сушильном шкафу при температуре 40 °С. Формирование базовых ПЭО-покрытий осуществлялось с использованием установки плазменного электролитического оксидирования с автоматическим программным управлением в ГФ-электролите, согласно методике, представленной в разделе 3.6. Поперечный шлиф исследуемого образца был получен холодной заливкой эпоксидной смолой ViaFix в форму диаметром 30 мм. Далее образец был механически обработан шлифовальной бумагой на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000) и отполирован на шлифовально-полировальном станке Tegamin-25.

Морфология ПЭО-покрытия на кальцийсодержащем сплаве магния и распределение элементов по площади поверхности и толщине образца были изучены методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа с использованием прибора Merlin Gemini 2 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift Detector X–MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США).

Представленные на рис. 3.75 СЭМ-изображения поверхности и поперечного шлифа образца с ПЭО-покрытием свидетельствуют о развитой морфологии поверхности – наличии большого количества пор и микродефектов. Сформированная топография обеспечивает образцам увеличение площади удельной поверхности, способствующей адгезии, пролиферации, дифференциации и миграции клеток. При этом высвобождение в процессе деградации ПЭО-слоя ионов кальция (Ca), магния (Mg) и фосфатов (PO_4^{3-}), присутствующих в составе покрытия и равномерно распределенных по толщине защитного слоя, будет способствовать осаждению коллагенообразующих стволовых клеток [593].

3.7.1 Электрохимические свойства и коррозионная стойкость сплава с ПЭО-покрытием

Электрохимические испытания традиционными методами (EIS и PDP)

С целью предварительной оценки уровня защитных свойств сформированных поверхностных слоев в сравнении с материалом без покрытия были проведены электрохимические испытания традиционными методами (EIS и PDP). Длительность экспериментов соответствовала ранее проведенным испытаниям для магний-кальциевого сплава без по-

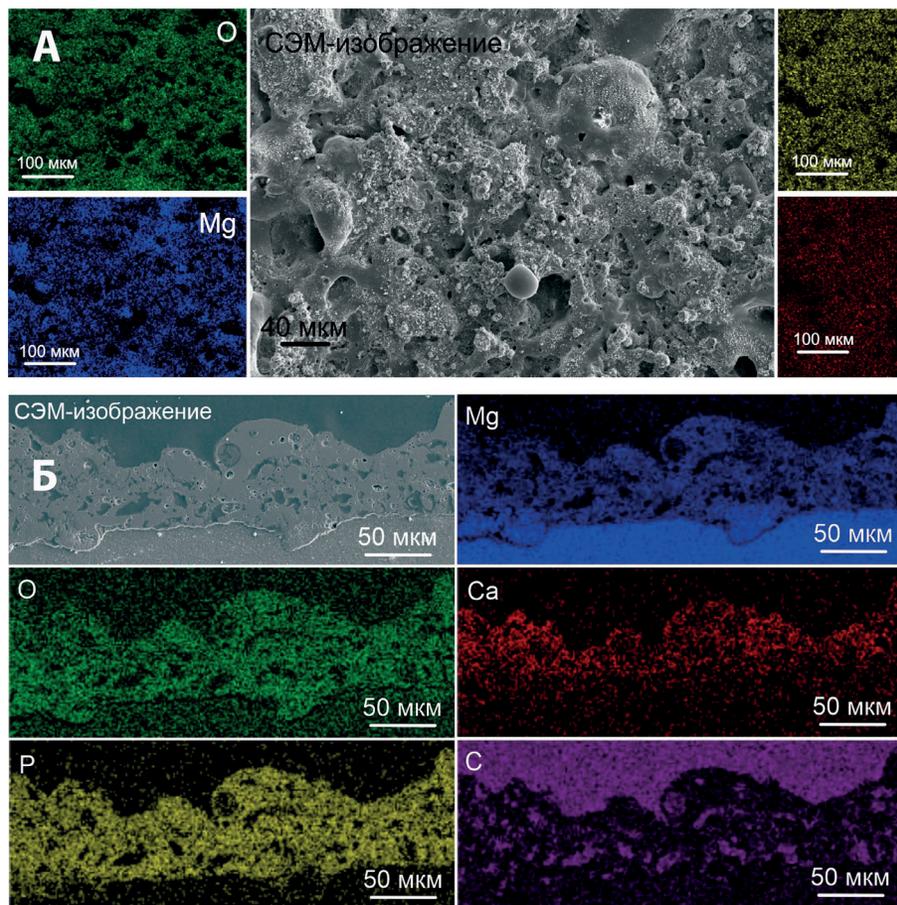


Рис. 3.75. СЭМ-изображение поверхности (А) и поперечного шлифа (Б) и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности (А) и по толщине (Б) сформированного на сплаве Mg-0,8Ca ПЭО-покрытия

крытия – 42 ч. Изменение значений электродного потенциала (ОСР) во времени в процессе выдержки образцов без покрытия и с ПЭО-покрытием представлено на рис. 3.76. Более низкие значения ОСР для образца с ПЭО-покрытием, в сравнении с материалом без покрытия, в течение всего процесса выдержки (рис. 3.76) свидетельствуют об изменении потенциалопределяющей реакции, представляющей собой суперпозицию нескольких (сложноопределяемых) реакций, обусловленных электрохимическими процессами, протекающими на поверхности образца, сорбцией/десорбцией ионов, растворением кальций-фосфатного ПЭО-покрытия с выходом катионов в электролит. Небольшое повышение значений потенциала от $-1,88$ В до $-1,74$ В в течение первых 25 ч выдержки свидетельствует о пассивации сплава на участках образования глубоких пор и микродефектов благодаря формированию слоя продуктов коррозии на поверхности образца. Кратковременное снижение потенциала в промежутке от 25 до 28 ч выдержки обусловлено частичной деструкцией поверхностного слоя, включающего кальций-фосфатные соединения, образованием питтинга. В результате последующей пассивации данного участка и дальнейшего формирования пленки продуктов коррозии происходит стабилизация значений ОСР (рис. 3.76).

Электрохимические испытания методом потенциодинамической поляризации (рис. 3.77; табл. 3.12) показали, что модификация поверхности магний-кальциевого сплава методом плазменного электролитического оксидирования способствует повышению коррозионной стойкости обработанного материала. Образец с ПЭО-покрытием характеризуется меньшей плотностью тока коррозии ($I_C = 2,8 \cdot 10^{-6}$ А/см²) в сравнении с образцом из сплава без покрытия ($I_C = 9,5 \cdot 10^{-6}$ А/см²). Снижение значений потенциала коррозии (рис. 3.77; табл. 3.12) для образца с ПЭО-покрытием свидетельствует об участии защитного слоя в электрохимических процессах, протекающих на поверхности материала при выдержке в коррозионной среде.

Данные электрохимической импедансной спектроскопии также подтверждают более высокую коррозионную стойкость образца с ПЭО-покрытием в сравнении с материалом без защитного слоя. Величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f \rightarrow 0}$ Гц при выдержке в среде МЕМ, для образца с ПЭО-слоем более чем в 2 раза превышает значение для сплава Mg-0,8Ca без покрытия (табл. 3.12, рис. 3.78).

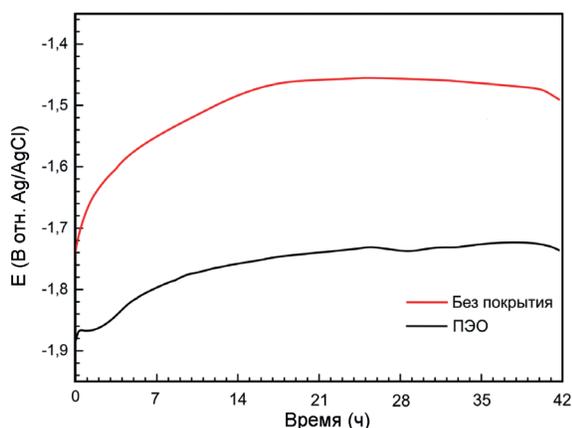


Рис. 3.76. Эволюция значений электродного потенциала в процессе выдержки образцов сплава Mg-0,8Ca в среде МЕМ в течение 42 ч

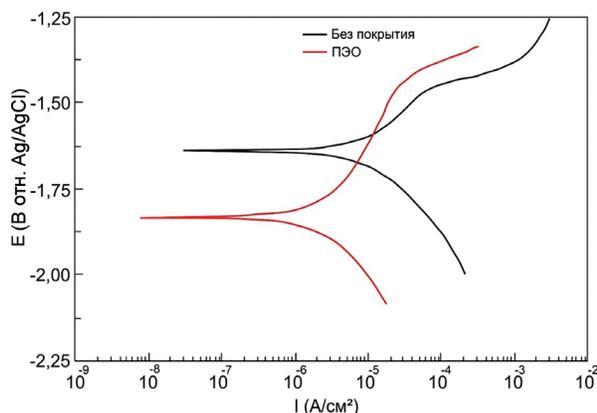


Рис. 3.77. Поляризационные кривые, полученные в результате проведения электрохимических испытаний после 1 ч выдержки в среде

для сплава Mg-0,8Ca без покрытия (табл. 3.12, рис. 3.78). Для образца с покрытием в течение всего времени выдержки наблюдается рост диаметра окружности на комплексной плоскости и значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте (рис. 3.79, 3.80). Это обусловлено формированием Ca-P-пленки из продуктов коррозии образца и компонентов МЕМ-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 Ca-P-соединений.

На диаграмме Бode для образца без покрытия наблюдаются две временные константы (рис. 3.78). Это обусловлено формированием слоя гидроксида магния $Mg(OH)_2$ и Ca-P-соединений, образованных в результате взаимодействия компонентов среды МЕМ с поверхностью магний-кальциевого сплава, в соответствии с механиз-

мом деградации, представленным на рис. 3.49а. Как было установлено в разделе 3.4, при выдержке образца в МЕМ происходит рост слоя гидроксида магния по реакции (2.21) и кальций-фосфатных продуктов, включающих магний/карбонат-замещенный гидроксипатит, сформированный за счет синергетического взаимодействия ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, CO_3^{2-}/HCO_3^- , согласно уравнению реакции (3.12).

Импедансный спектр, описывающий образец с ПЭО-покрытием после 1 ч выдержки в среде МЕМ, не имеет двух четко разделенных временных констант, описывающих внутренний беспористый и внешний пористый слой (рис. 3.79). Это объясняется тем, что при малом количестве времени пребывания образца в исследуемой среде идентификация структуры ПЭО-покрытия затруднительна. При дальнейшей выдержке образца в МЕМ (в течение 42 ч) наблюдается разделение двух временных констант, характеризующих слой ПЭО-покрытия (рис. 3.79, табл. 3.13). В процессе выдержки образца коррозионная

Таблица 3.12
Основные электрохимические параметры для магний-кальциевого сплава, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров во время выдержки в среде МЕМ (1 ч)

Образец	$\beta_{a'}$, мВ/ декада	$-\beta_{c'}$, мВ/ декада	I_c , А/см ²	$E_{c'}$, В (Ag/AgCl)	$ Z _{f \rightarrow 0}$, 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	$1,7 \cdot 10^4$

Таблица 3.13
Расчетные параметры ЭЭС, используемых при описании импедансных спектров, полученных в процессе выдержки образца с ПЭО-покрытием в среде МЕМ

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	17 155
3.1	$5,15 \cdot 10^{-6}$	0,71	299	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,76	18 490
6.3	$7,11 \cdot 10^{-6}$	0,68	420	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0,77	25 151
8.4	$7,51 \cdot 10^{-6}$	0,65	602	$1,35 \cdot 10^{-5}$	0,78	33 096
10.5	$7,30 \cdot 10^{-6}$	0,61	897	$1,12 \cdot 10^{-5}$	0,83	35 242
12.6	$8,06 \cdot 10^{-6}$	0,59	1112	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,86	38 430
14.7	$8,17 \cdot 10^{-6}$	0,57	1252	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,86	42 695
16.8	$7,99 \cdot 10^{-6}$	0,56	1381	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,87	43 987
18.9	$8,13 \cdot 10^{-6}$	0,56	1385	$1,07 \cdot 10^{-5}$	0,87	45 021
21	$7,77 \cdot 10^{-6}$	0,55	1622	$1,11 \cdot 10^{-5}$	0,87	48 721
23.1	$7,41 \cdot 10^{-6}$	0,55	1731	$1,12 \cdot 10^{-5}$	0,87	49 537
25.2	$7,24 \cdot 10^{-6}$	0,55	1835	$1,13 \cdot 10^{-5}$	0,87	52 064
27.3	$7,02 \cdot 10^{-6}$	0,54	1935	$1,15 \cdot 10^{-5}$	0,87	52 820
29.4	$6,80 \cdot 10^{-6}$	0,55	2056	$1,18 \cdot 10^{-5}$	0,86	55 255
31.5	$6,41 \cdot 10^{-6}$	0,55	2113	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,86	57 025
33.6	$5,94 \cdot 10^{-6}$	0,55	2312	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,85	58 237
35.7	$5,40 \cdot 10^{-6}$	0,56	2522	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,85	58 709
37.8	$4,69 \cdot 10^{-6}$	0,57	2737	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,84	56 408
39.9	$4,28 \cdot 10^{-6}$	0,58	3078	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,84	57 315
42	$3,95 \cdot 10^{-6}$	0,58	3575	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,84	55 984

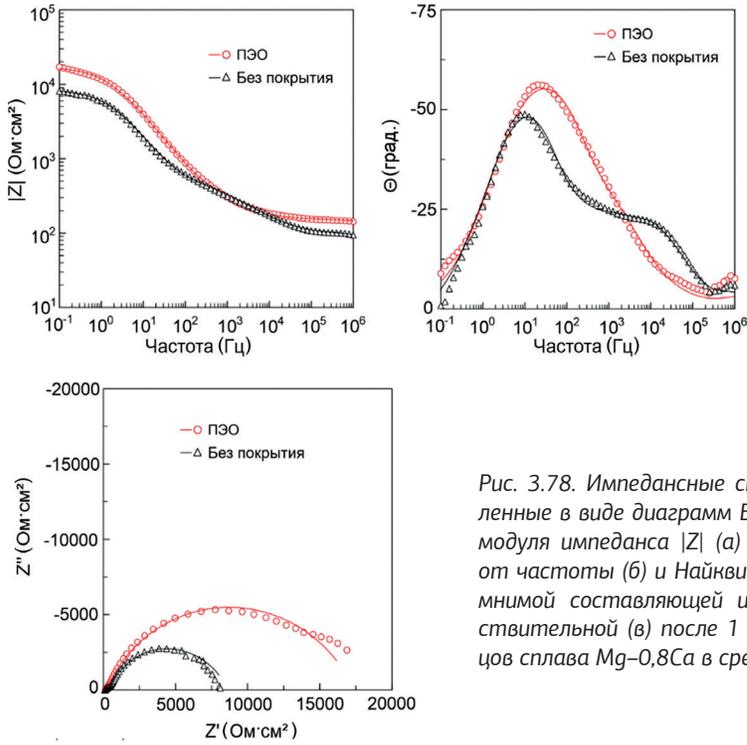


Рис. 3.78. Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Бode – зависимости модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла θ от частоты (б) и Найквиста – зависимости мнимой составляющей импеданса от действительной (в) после 1 ч выдержки образцов сплава Mg-0,8Ca в среде MEM

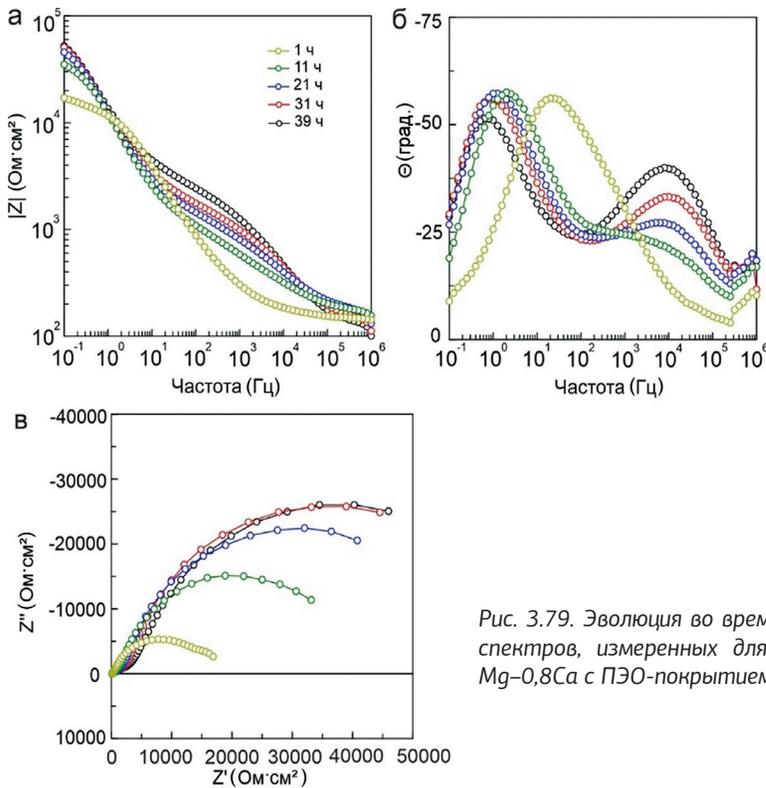


Рис. 3.79. Эволюция во времени импедансных спектров, измеренных для образца сплава Mg-0,8Ca с ПЗО-покрытием в среде MEM

среда МЕМ проникает к подложке сплава и происходит частичная деградация покрытия с образованием продуктов коррозии, в частности кальций-фосфатных соединений, на поверхности и в порах ПЭО-слоя. Это согласуется с данными исследования электрохимического поведения сплава МА8 с ПЭО-покрытием в среде МЕМ [146].

Представленные в данной работе EIS-спектры были описаны с использованием эквивалентных электрических схем. Моделирование импедансных спектров для образца без покрытия и с ПЭО-покрытием осуществлялось при помощи ЭЭС с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ -цепочек (рис. 3.68а, табл. 3.13). В случае ПЭО-покрытия 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 был использован взамен идеальной емкости с учетом гетерогенности исследуемых поверхностных слоев. Значение импеданса CPE было установлено с использованием уравнения (2.68) [393,394]. Полное сопротивление сплава с ПЭО-покрытием, включая продукты коррозии, образованные в пористой части защитного слоя в результате пребывания образца в МЕМ ($R_1 + R_2$, табл. 3.13), возрастало в течение 36 ч и выходило на плато без резких изменений, характерных для интенсивной деградации покрытия. Это подтверждает высокую стабильность сплава с ПЭО-покрытием в коррозионно-активной среде, в отличие от материала без покрытия, для которого наблюдалось резкое снижение параметра $R_1 + R_2$ (табл. 3.7) после 33 ч выдержки в МЕМ. Значение параметра коэффициента CPE (Q_1 , табл. 3.13) снижается в течение 42 ч, что является следствием увеличения толщины защитного слоя за счет формирования слоя продуктов коррозии.

Локальные электрохимические исследования

Локальные электрохимические исследования осуществляли с помощью системы SVET/SIET фирмы Applicable Electronics. Площадь исследуемого образца в 1 мм^2 была изолирована пчелиным воском. Учитывая развитость поверхностной морфологии и шероховатость полученных ПЭО-покрытий, SVET-сканирование происходило на расстоянии $110 \pm 5 \text{ мкм}$ от поверхности. Локальные SIET-измерения проводили при помощи сканирующего ионоселективного (H^+) микроэлектрода на расстоянии $60 \pm 5 \text{ мкм}$ от поверхности образца. Калибровка SVET- и SIET-электрода производилась в растворе МЕМ с фиксированным значением pH. Угол наклона составил $58,0 \pm 0,6 \text{ мВ pH}^{-1}$. Дрейф потенциала в ходе эксперимента был учтен при помощи pH-метра Sentron-SI pH-meter с электродом MiniFET. Электролит обновляли каждые 4 ч с целью пополнения компонентов МЕМ, расходуемых в процессе коррозии, и стабилизации проводимости среды, равной $2,5 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$. Замену

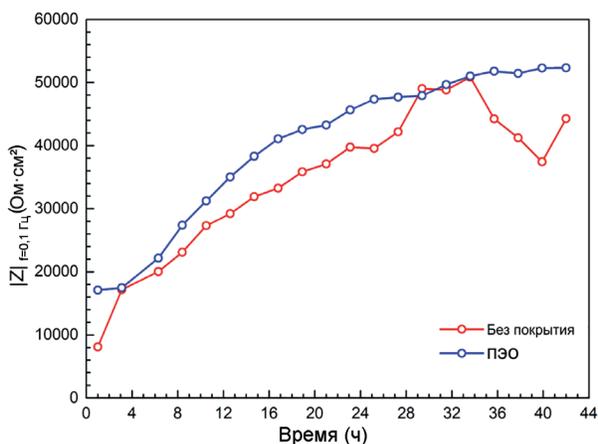


Рис. 3.80. Эволюция модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f \rightarrow 0, \Gamma_{Cl}}$ в течение 42 ч выдержки образцов сплава Mg-0,8Ca в среде МЕМ

SIET-электрода проводили каждые 24 ч во избежание загрязнения кончика капилляра электрода продуктами осаждения из среды MEM. Общая длительность сканирования составила 7 сут, число шагов – 41×41 .

Согласно данным, представленным в разделе 3.2.1 [361], среда для культивирования клеток MEM приемлема для проведения электрохимических испытаний методами SVET и SIET, даже с учетом возможного осаждения органических компонентов на кончике SVET-электрода, а также загрязнения кончика SIET-капилляра и дальнейшего попадания в липофильную фазу мембранного раствора. Оптические изображения области сканирования до и после проведения локальных электрохимических испытаний, 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 ч и 72 ч представлены на рис. 3.81.

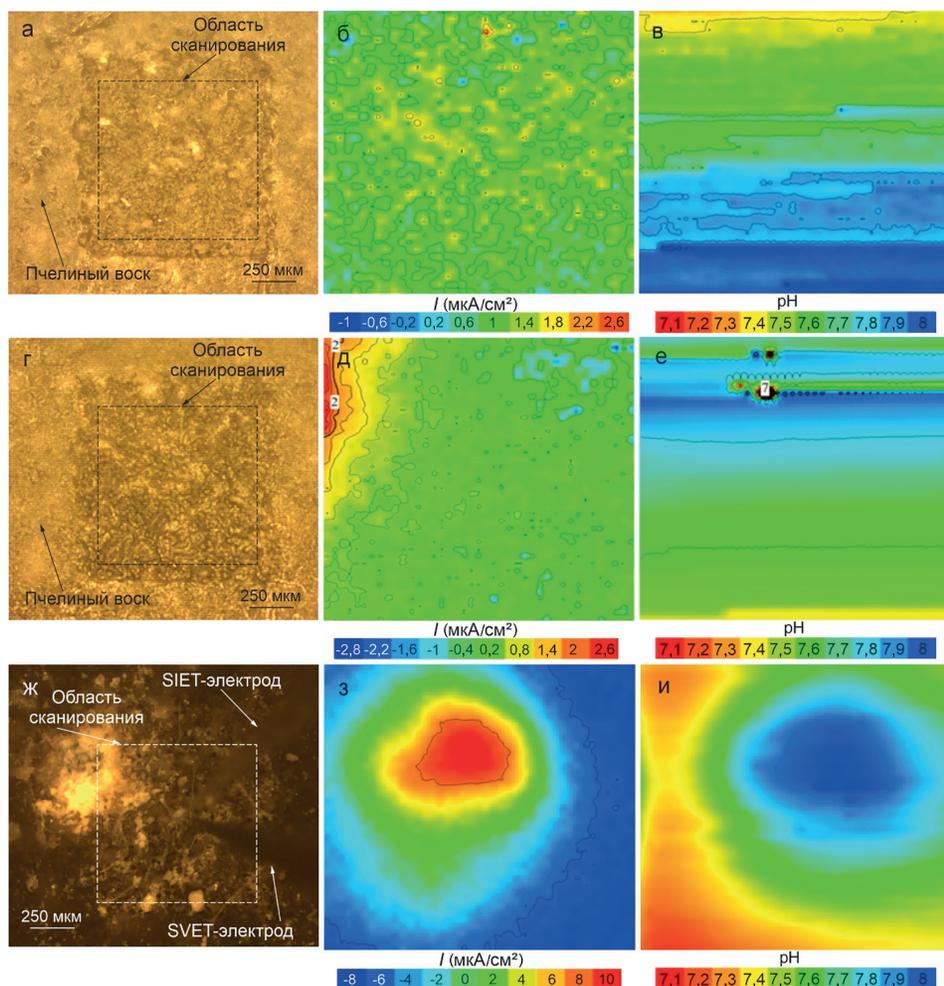


Рис. 3.81. Оптические изображения поверхности образца с ПЭО-покрытием (а, г, ж) и карты распределения локальной плотности тока (б, д, з) и значений pH (в, е, и) после 1 ч (а, б, в), 48 ч (г, д, е) и 72 ч (ж, з, и) выдержки в среде MEM

Для материала без покрытия наибольшая электрохимическая активность была зафиксирована в первые 12 мин выдержки в растворе MEM (рис. 3.38, 3.39) – 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 (рис. 3.81 б, в). А появление первых питтингов зафиксировано через 48 ч выдержки (рис. 3.81д). Было установлено небольшое повышение величины локальной плотности токов в анодной и катодной областях – увеличение Δi_{max} составило 1,8 мкА/см² (с 3,6 до 5,4 мкА/см²). На карте распределения локальных значений pH (рис. 3.81е) наблюдается более четкая локализация коррозионной активности – установлено формирование микрогальванических пар в соответствующей области, подтверждающее инициацию коррозионного процесса. При этом разница в пространственном расположении зоны электрохимической активности, установленном технологиями SVET и SIET, объясняется более высокой чувствительностью метода сканирующего ионоселективного электрода, позволяющей определить концентрацию ионов на пикомолярном уровне и установить начало развития коррозии в области визуально неповрежденного защитного покрытия. Токи, фиксируемые методом SVET, могут быть частично экранированы сформированным ПЭО-слоем. 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 (рис. 3.81 д, е).

Активный процесс коррозии образца был зафиксирован после 72 ч пребывания в исследуемой среде. Это подтверждается существенным увеличением площади анодной области на SVET- (красная зона) и SIET- (синяя зона) картах (рис. 3.81з, 3.81и соответственно), свидетельствующей о частичной деструкции покрытия, а также значительным увеличением значений локальной плотности токов (Δi_{max} составило 18 мкА/см²) (рис. 3.81з) и повышением локального pH среды в пределах области высокой электрохимической активности (рис. 3.81и) вследствие выделения гидроксид-ионов в процессе коррозионной деградации сплава. Методами SVET/SIET установлено, что в процессе выдержки образца зона локальной электрохимической активности перемещается из 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),

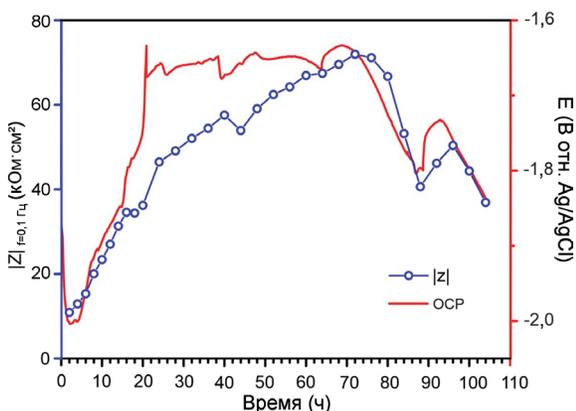


Рис. 3.82. Динамика изменения коррозионного потенциала ОСП и модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f \rightarrow 0,1 \text{ Гц}}$, в зависимости от времени выдержки образца с ПЭО-покрытием в среде MEM

обладающих более высокими защитными свойствами в сравнении с пленкой $Mg(OH)_2$, 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, составляющую 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 (рис. 3.81г) не было обнаружено видимых изменений, что говорит об отсутствии высокой электрохимической активности образца и деградации покрытия. При проведении локальных электрохимических испытаний после 72 ч выдержки образца (рис. 3.81ж) на его поверхности выявлена область деструкции ПЭО-покрытия, соответствующая расположению анодных зон на SVET- и SIET-картах, а также формирование продуктов коррозии.

Полученные данные подтверждают высокую чувствительность методов SVET/SIET при идентификации времени зарождения коррозионного процесса. Эти данные согласуются с результатами проведения долговременной электрохимической импедансной спектроскопии EIS в течение 104 ч (длительность проведения испытаний определялась на основании данных, полученных локальными сканирующими методами) с целью определения уровня защитных свойств сформированных поверхностных слоев (рис. 3.82). Результаты изменения электродного потенциала ОСР, а также динамики изменения значений модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, в зависимости от времени выдержки образца в МЕМ показывают стабильность коррозионного поведения образца с ПЭО-покрытием на протяжении 72 ч выдержки в среде для культивирования клеток млекопитающих, что подтверждает высокие защитные свойства сформированных слоев (рис. 3.82). Дальнейшее снижение значений величин ОСР и $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ свидетельствует о частичном разрушении поверхностного слоя, сопровождающем активный коррозионный процесс. Эти результаты согласуются с данными SVET/SIET-тестов, демонстрирующих интенсивную деградацию образца после 72 ч испытаний. Более того, невысокая электрохимическая активность, зафиксированная локальными электрохимическими методами после 42 ч испытаний, соответствует небольшому снижению модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ на временном отрезке 44 ч. Дальнейшее увеличение $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$ указывает на запечатывание пор продуктами коррозии.

3.7.2 Механизм коррозионной деградации и особенности химического состава покрытия

На основе результатов электрохимических тестов, а также данных о составе сплава, ПЭО-покрытия и среды для культивирования клеток млекопитающих установлен механизм коррозионной деградации (рис. 3.83). По данным работ [608,609], 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 гидроксипатит, имитирующий компонент

природной кости, склонен к деградации по аналогичному механизму. В свою очередь, интенсивность 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 [610].

Фазовый состав ПЭО-покрытия был определен с помощью дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) при CuK_β -излучении, напряжении 42 кВ и токе генератора 140 мА, при комнатной температуре. Измерения проводили в диапазоне $2\theta = 4^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом $0,01^\circ$. По данным рентгенофазового анализа (РФА), в состав ПЭО-покрытия, сформированного в ходе исследования, входят следующие кристаллические фазы: периклаз (MgO) и стехиометрический гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, являющийся основным компонентом защитного слоя (рис. 3.84).

Учитывая результаты работы [610], согласно которым стехиометрический гидроксиапатит, обладая низкой скоростью диссоциации, постепенно растворяется с высвобождением катионов кальция Ca^{2+} , а также анионов PO_4^{3-} и HPO_4^{2-} , и данные о составе сформированных ПЭО-покрытий, можно сделать вывод, что процесс резорбции исследуемого в этом разделе образца 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 магний-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 (рис. 3.83).

Дальнейший процесс ионного взаимодействия между компонентами среды и продуктами диссоциации и последующее формирование гидроксиапатитсодержащих продуктов

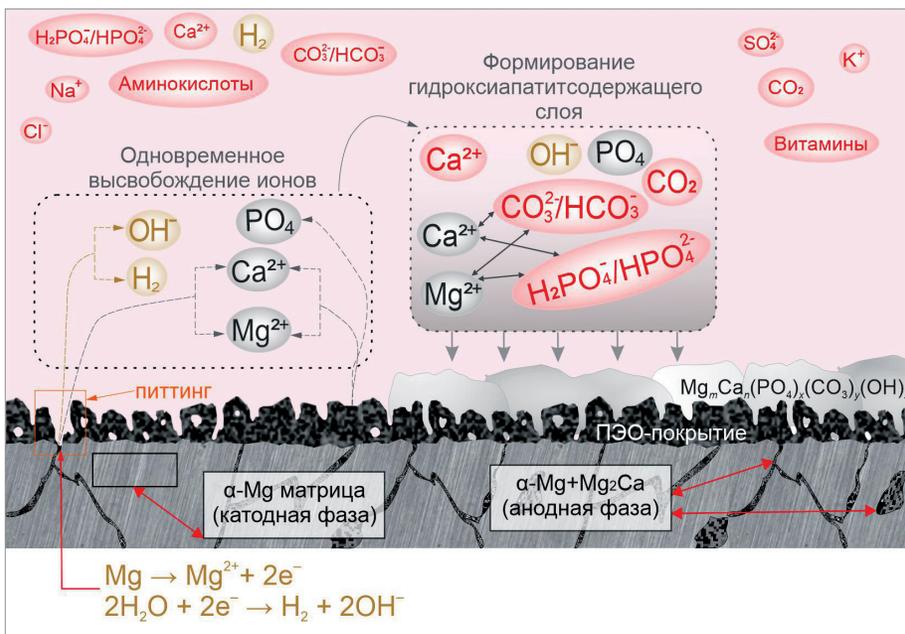


Рис. 3.83. Модель механизма коррозионной деградации сплава Mg-0,8Ca с ПЭО-покрытием в среде для культивирования клеток млекопитающих MEM

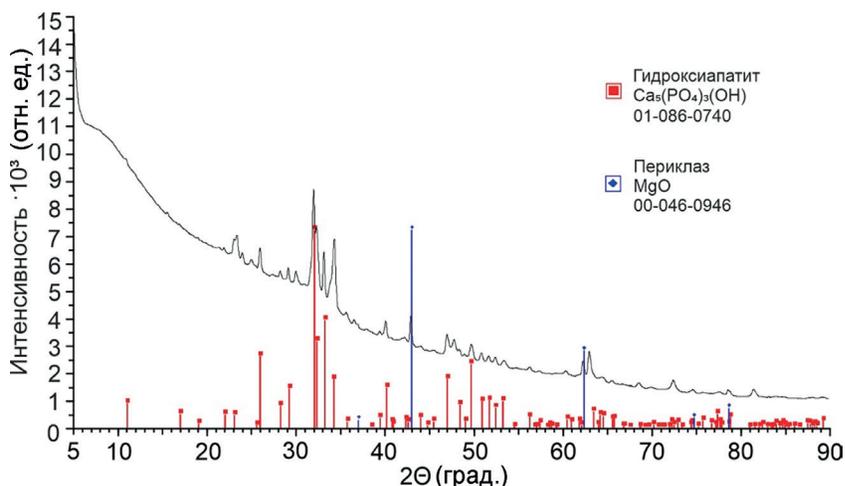


Рис. 3.84. Диаграмма рентгенофазового анализа состава ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве Mg-0,8Ca

и гидроксида магния в порах и дефектах покрытия будет происходить аналогично механизму, представленному для материала без покрытия (рис. 3.49, уравнения 2.21, 3.12). 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 МЕМ во время локальных электрохимических испытаний (рис. 3.85) идентифицируются два слоя, сформировавшиеся в результате взаимодействия сплава с электролитом через поры и микродефекты ПЭО-покрытия. Первый, более тонкий, прилегающий к поверхности подложки сплава Mg-0,8Ca, представляет собой оксидно-ги-

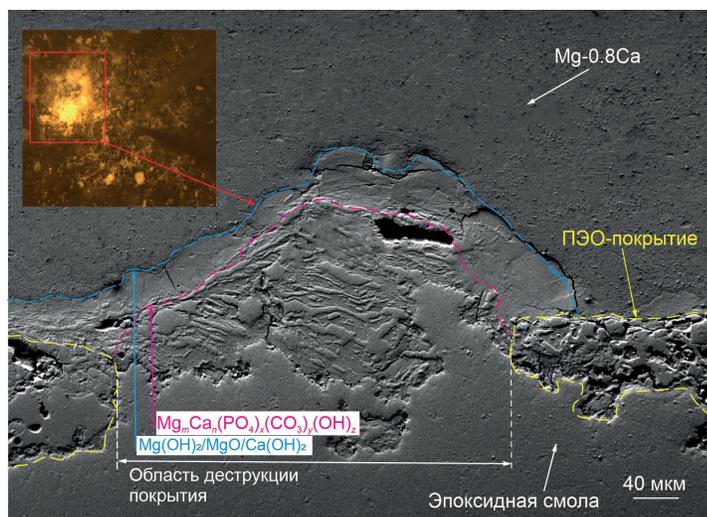


Рис. 3.85. СЭМ-изображение поперечного шлифа области деструкции ПЭО-покрытия в ходе выдержки образца в МЕМ

дроксидную пленку $Mg(OH)_2/MgO$ (сходную с той, что образуется на магний-кальциевом сплаве без покрытия, рис. 3.49). Внешний, более толстый пассивирующий (защитный) слой гидроксиапатитсодержащих продуктов сформировался в результате ионного синергетического взаимодействия между магний-кальциевой подложкой сплава, ПЭО-покрытием и компонентами среды МЕМ. Полученный результат подтверждает реализацию процесса коррозии сплава Mg-0,8Ca с ПЭО-покрытием по механизму, приведенному на рис. 3.83.

Для установления химического состава по толщине ПЭО-слоя в данном исследовании применялась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). С помощью спектрометра Alpha 500 и программного обеспечения WITec Control были получены спектры микро-рамановского рассеяния в диапазоне от 100 до 1200 cm^{-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 микро-рамановского анализа поперечного шлифа ПЭО-слоя. Карты интенсивности распределения апатитовой фазы по поверхности ПЭО-покрытия были получены в режиме сканирования областей площадью 60×65 и 35×35 мкм, содержащих 60×60 и 35×35 спектров микро-рамановского рассеяния соответственно, записанных при использовании времени

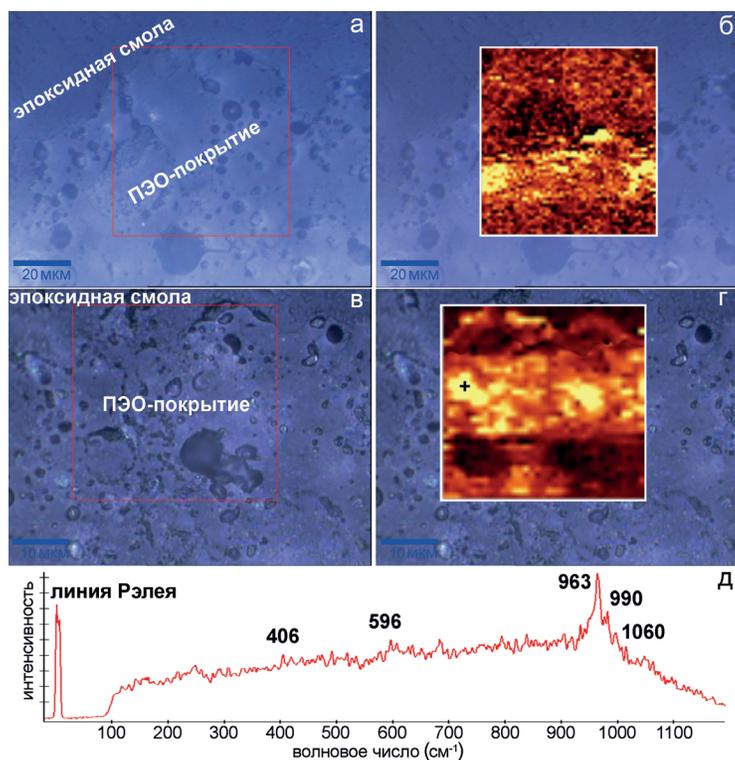


Рис. 3.86. Оптические изображения поперечного шлифа ПЭО-слоя (а–г) со вставками 2D-карт интенсивности распределения апатитовой фазы по толщине покрытия (б, г) и спектр микро-рамановского рассеяния (д), снятый в области, отмеченной символом «+» на рис. 3.86г. Рамкой выделена исследуемая область

интегрирования 1 с. Карты интенсивности были получены при анализе спектров микрорамановского рассеяния в диапазоне 940–980 см^{-1} , соответствующем характеристическому пику для гидроксипатита (полоса при 960 см^{-1} отвечает за симметричные валентные колебания (ν_1) группы PO_4^{3-} апатитовой фазы) [39]. На рис. 3.86 представлены оптические изображения поперечного шлифа ПЭО-слоя (а–г). Карты (вставки на рис. 3.86 б, г) показывают равномерное содержание гидроксипатита в покрытии. Следует отметить, что интенсивность распределения апатитовой фазы соответствует морфологии ПЭО-слоя: области меньшей интенсивности совпадают с порами и дефектами в структуре покрытия; участки, заполненные эпоксидной смолой, также не содержат гидроксипатита по данным микрорамановского анализа (темные области на картах). Анализ спектра (д), снятого в области наибольшей интенсивности (светлая область на рис. 3.86г, отмеченная символом «+»), подтверждает наличие ярко выраженной полосы комбинационного рассеяния при 963 см^{-1} , отвечающей за присутствие гидроксипатита 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. Пик при 990 см^{-1} отвечает за присутствие MgO в составе покрытия.

Таким образом, в результате данного исследования было сформировано биоактивное покрытие на поверхности биорезорбируемого сплава $\text{Mg}-0,8\text{Ca}$ и проведена детальная оценка уровня его защитных свойств при выдержке в среде для культивирования клеток млекопитающих МЕМ. Состав и электрохимические свойства гетерогенных поверхностных структур на сплаве магния доказывают перспективность использования биоактивного ПЭО-покрытия в имплантационной хирургии.

3.8 Перспективы использования аддитивных технологий для формирования изделий из магниевых сплавов

В последние годы усиливается научный интерес к персонализированной медицине, в частности развивается направление, связанное с разработкой имплантатов, подходящих для конкретного пациента, с учетом его анатомических и физиологических особенностей, а также уровня повреждения организма вследствие заболевания или получения травмы. Развитию возможностей создания индивидуальных имплантатов различной геометрии способствует прогресс в области аддитивных технологий.

Аддитивные технологии позволяют изготавливать детали сложной геометрической формы по трехмерной компьютерной модели путем последовательного, послойного нанесения (добавления) необходимого «строительного» материала [611–613]. Принцип действия таких технологий противоположен традиционным способам изготовления изделий – так называемым «технологиям вычитания»: механической металлообработке, прессовке, штамповке, литью. При использовании аддитивной технологии детали изготавливают непосредственно по компьютерному файлу, содержащему трехмерную модель, виртуально нарезанную на тонкие слои. Файл передается в систему 3D-принтера для послойного формирования конечного изделия. Аддитивные технологии позволяют быстро производить продукцию сложной геометрической формы, которую либо невозможно, либо проблематично изготовить с помощью традиционных способов. Сложная конфигурация изделий (к примеру, деталей с полостями и скрытыми внутренними элементами, сетчатыми конструкциями и оригинальным рельефом), которую нельзя получить станоч-

ной обработкой, может быть легко реализована селективным нанесением (добавлением) материала. Использование аддитивных технологий позволяет разработать и реализовать принцип индивидуального подхода в изготовлении имплантата, в том числе из биорезорбируемого (биodeградируемого) материала, с учетом специфики травмы у пациента.

Для создания персонализируемых имплантатов перспективен метод лазерной порошковой наплавки (DLD, direct laser deposition) или DLD-подобные технологии [614,615]. В литературе показано, что лазерная наплавка способствует развитию специализированных отраслей медицины, например протезирования или имплантологии (рис. 3.87) [615–616]. Направленное лазерное спекание используется для аддитивного изготовления имплантата с использованием сплава титана Ti-6Al-4V [614].

Хорошо известно, что магниевые сплавы обладают высокой коррозионной активностью в различных средах [21,45,216,288,617]. В работе [17] изучены причины различий в скоростях коррозии магния в условиях *in vivo* и *in vitro*. Чтобы использовать материал на основе DLD-магния в качестве биорезорбируемого имплантата для восстановления целостности кости, необходимо научиться регулировать скорость его деградации. Авторы статьи [303] использовали фемтосекундную лазерную обработку поверхности для снижения электрохимической активности сплава системы Mg–Ca–Zn посредством уменьшения гальванической коррозии биodeградируемого материала за счет изменения его микроструктуры, а именно снижения доли вторичных фаз.

Как было сказано выше, одним из наиболее технологичных и эффективных современных методов модификации поверхности является плазменное электролитическое оксидирование. Для получения ПЭО-слоев с высокими защитными свойствами используются электролиты различного состава и разные режимы поляризации. В литературе немало публикаций, посвященных формированию защитных слоев на поверхности коммерчески доступных сплавов магния методом плазменного электролитического оксидирования, при этом научных работ, связанных с защитой методом ПЭО образцов DLD-магния, при анализе литературных источников не обнаружено. Также мало исследований гетерогенности поверхностных ПЭО-слоев на биорезорбируемых материалах, полученных по аддитивной технологии, с использованием локальных сканирующих методов (SVET, SIET). Перспективность таких работ не вызывает сомнений, поскольку выявление механизма и стадийности процессов, протекающих на микроуровне в локальных участках гетерогенного пространства, позволяет разработать защитные слои с важными характеристиками, расширяющими область применения функциональных и конструкционных материалов.

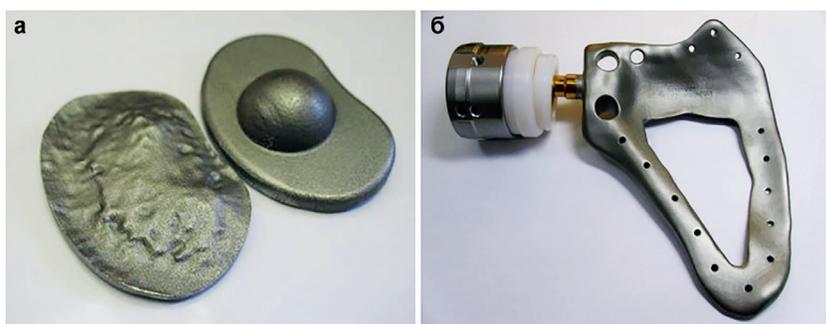


Рис. 3.87. Межпозвоночный дисковый имплантат [616] (а) и полный анатомический аналог лопатки (Implantcast GmbH) (б), полученные из сплава Ti-6Al-4V по технологии лазерной порошковой наплавки [615]

3.9 Механизм коррозии, свойства и способы защиты магниевых образцов, изготовленных по аддитивной технологии

В данном разделе представлены результаты исследований особенностей формирования образца магния по аддитивной технологии – методом лазерной порошковой наплавки (DLD), а также результаты изучения и модификации его свойств, изложенные нами в работах [618–622]. Ключевым моментом является разработка методов снижения коррозионной активности образца DLD-магния с целью его применения в персонализированной медицине в качестве биodeградируемого имплантата.

Для регулирования скорости деградации изготовленного по аддитивной технологии магниевого образца впервые использован способ заполнения пор ПЭО-покрытия на DLD-магнии с помощью биоинертного вещества [623]. В качестве биоинертного материала в данной работе используется ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) [581–584], который в предыдущих исследованиях [10,24,294,589] зарекомендовал себя как надежный материал для формирования защитного композиционного полимерсодержащего покрытия для магниевых сплавов. Установлено, что УПТФЭ-обработка ПЭО-слоя снижает проникновение агрессивных ионов к подложке и скорость деградации сплава магния МА8 [24,294]. Было доказано, что такие поверхностные слои обладают гидрофобными свойствами [624].

Лазерная порошковая наплавка, подготовка образцов для исследований

Для получения образцов чистого магния по аддитивной технологии в качестве исходного материала использован порошок магния марки МПФ-4 (ГОСТ 6001-79) (табл. 3.14). Частицы имели неправильную форму (рис. 3.88а) и размер в пределах 8–160 мкм, при этом большая часть порошка представлена частицами 56–80 мкм.

Таблица 3.14

Характеристики порошка магния, использованного в качестве исходного материала

Гранулометрический состав		Насыпная плотность, г/см ³	Химический состав, масс.%			
Размер, мкм	Массовая доля, %		H ₂ O	Fe	Cl	Mg
>160	< 0,3	0,45–0,49	0,05–0,1	0,02–0,05	0,003–0,005	Остальное
100–160	5–10					
80–100	18–48					
56–80	25–50					
>56	12–28					

Магниевые образцы были получены методом лазерной порошковой наплавки в Центре лазерных технологий Института автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук. Метод реализован на установке, состоящей из волоконного лазера LS-1-K в комплекте с оптической головкой IPRG FLW-D50V, промышленного робота KUKA KR-30 HA с поворотной-наклонной позиционером KUKA DKP-400 и системой подачи технологических газов в зону наплавки (рис. 3.88б). Стандартная схема DLD-процесса представлена на рис. 3.88в, параметры формирования образца следующие: давление при подаче защитного газа (аргона) и смеси порошка и газа (гелия) 0,4 МПа при расходе 5 и 2 л/мин соответственно.

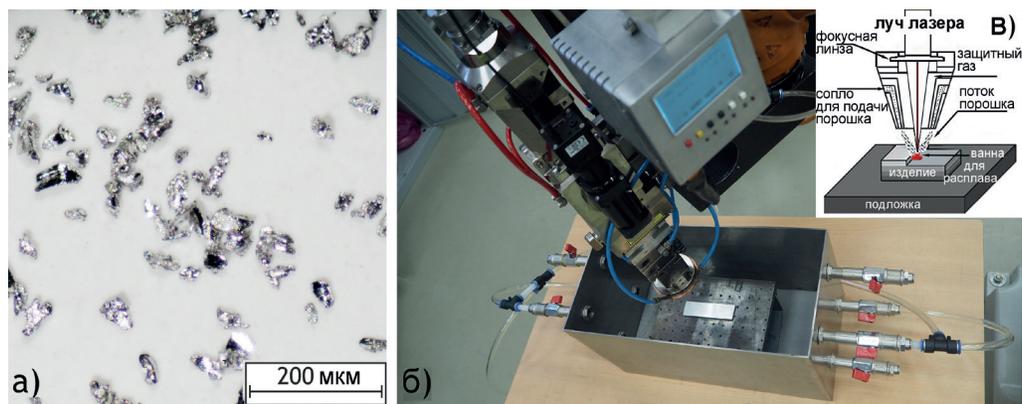


Рис. 3.88. Частицы магниевого порошка МПФ-4 (а) и экспериментальная установка для лазерной порошковой наплавки (б) с традиционной схемой реализации DLD-процесса (в)

Для стабильности процесса формирования образца использовали защитную герметичную камеру из нержавеющей стали при постоянной подаче аргона (Ar – 99,993 %; ГОСТ 10157-79). Послойное лазерное сплавление магниевого порошка проходило в изолированной камере (рис. 3.88б), предназначенной для работы с огнеопасными и легковоспламеняющимися материалами и обеспечивающей создание контролируемой защитной газовой среды. Для получения образцов использовали газопорошковую смесь из магниевого порошка и гелия как носителя материала для подачи его к месту наплавки. Поэтапное формирование осуществляли с использованием лазерного луча диаметром 2,5 мм в защитной среде аргона и гелия. Газопорошковую смесь подавали в ванну для расплава из двух сопел модуля подачи. Через два других сопла модуля подавался защитный технологический газ – аргон. В качестве подложки для создания образца использовали сплав магния МА20 (масс. %: 0,04 Mn; 0,05 Si; 0,005 Ni; 0,04 Fe; 0,03 Cu; 0,02 Al; 1,25 Zn; 0,20 Ce; 0,10 Zr; 0,002 Be; остальное – Mg). Образцы формировали за 25 проходов при скорости движения лазерного луча 5 мм/с с шагом 0,5 мм. Первые 5 слоев были изготовлены при мощности лазерного излучения 250 Вт, остальные 20 – при 230 Вт.

В результате DLD были получены образцы магния размерами $30 \times 15 \times 6$ мм.

Морфология и механические свойства образца DLD-магния без покрытия

Удельную плотность полученного образца определяли по объему вытесненной жидкости (согласно закону Архимеда). В качестве тестовой жидкости использовали этиловый спирт. Рассчитанное значение приведено в табл. 3.16 как среднее по результатам 5 измерений. Механические, упругопластические свойства образца DLD-магния, а именно микротвердость и модуль упругости, изучали на динамическом ультрамикротвердомере DUN-W201 путем вдавливания алмазного индентора (пирамида Виккерса – правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136° между противоположными гранями) в исследуемый материал. Нагрузка на индентор составляла 300 мН. Модуль Юнга определяли по методу Оливера–Фарра [282].

Пористость рассчитывали, анализируя изображения образцов с помощью программного обеспечения ImageJ 1.48v (National Institutes of Health, Бетесда, Мэриленд, США). Доля поверхности, занятая порами, по отношению к видимой площади поверхности приведена в табл. 3.16.

Таблица 3.16

Пористость, плотность и механические характеристики образцов, сформированных из порошка магния

Образец	Пористость, %	Удельная плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
DLD	6	1,622	93,3	0,49 ± 0,09	30 ± 4
Стандартный	0	1,738	100	0,60 ± 0,11	35 ± 2

Примечание. Для характеристики стандартного образца приведены данные работы [625], в которой использован чистый магниевый прокатки (отожженный при 200 °С, с размером зерна 15 мкм).

Поверхность и поперечные шлифы металлического образца изучали на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss Group, Германия). Образцы DLD-магния без покрытия и с защитными слоями исследованы при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 с использованием детектора вторичных электронов SE2. СЭМ-изображения получали при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Магниевый образец, изготовленный лазерной порошковой наплавкой (рис. 3.89), визуально не имеет явных пор и трещин. На поверхности видны четкие границы между дорожками от прохода лазерного луча. Дорожки имеют шероховатую поверхность с множеством нерасплавленных сферических частиц. Полученный образец, в форме параллелепипеда размерами 30 × 15 × 6 мм, отделили от подложки путем линейной прецизионной резки, а затем промыли в ацетоне.

Согласно полученным СЭМ-изображениям поперечного шлифа магниевых образцов, изготовленного на установке Tegamin-25 (см. раздел 2.5) (рис. 3.90 а, б), дефектность материала невысока, лишь на краю трека расположены небольшие трещины. Все края дорожек от прохода луча расположены близко друг к другу, образуя хорошую металлургическую связь между двумя соседними слоями, хотя в структуре материала присутствуют микропоры. Высота наплава, оставленного от прохода лазерного луча, равна 0,37 ± 0,08 мм, а ширина – 1,12 ± 0,09 мм (рис. 3.90 а, б). Поскольку луч имеет ширину около 2,5 мм, то часть каждого слоя уже наплавленного порошка подвергается повторной переплавке, что не только способствует повышению сцепления между соседними дорожками и слоями, но также играет важную роль в формировании микроструктуры образца.

На поперечном шлифе образца видны треки (рис. 3.90 а, б). Трещины между слоями

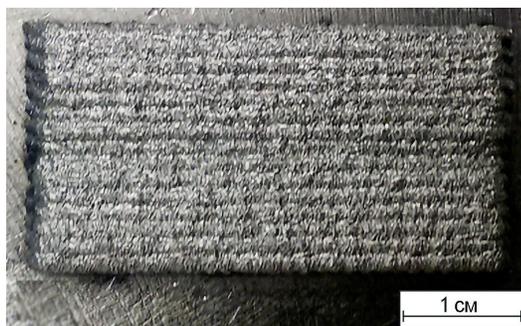


Рис. 3.89. Внешний вид образца магния, сформированного по DLD-технологии

могли возникать по границам зоны расплава при нанесении последующего слоя. Рисунок дает подробную информацию о треках, образуемых после переплавки порошка. Очевидно, что микроструктура образца неоднородна. Во время DLD-процесса, для того чтобы получить качественную связь (высокую адгезию) сплавляемых частиц, расстояние между соседними дорожками должно быть меньше диаметра лазерного луча [611]. Как видно на рис. 3.90 в, г, нерасплавленные частицы расположе-

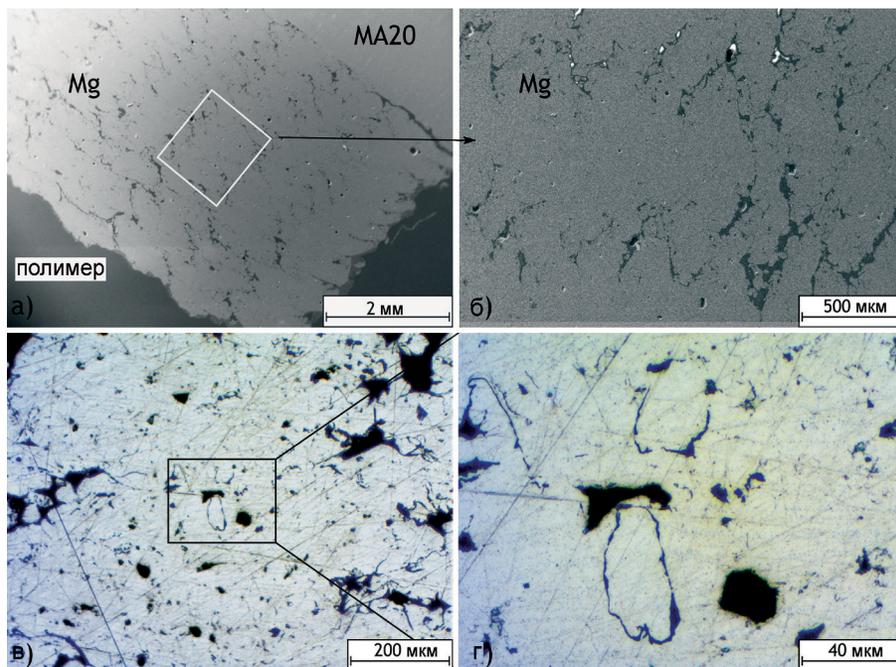


Рис. 3.90. СЭМ-изображения (а, б) и оптические фотографии, полученные с помощью металлографического микроскопа (в, г), поперечного шлифа магниевого образца, сформированного по DLD-технологии

ны преимущественно на границе треков. Микроструктура DLD-образца, вследствие быстрого затвердевания, мелкозернистая [612], что обуславливает высокую относительную плотность и микротвердость (табл. 3.16). В то же время, как следует из рисунков 3.89, 3.90, структура DLD-магния микропористая, с наличием микродефектов. Деформация образца возникает из-за остаточных механических напряжений в результате быстрого плавления и затвердевания [613]. Характеристики образца близки к значениям для объемных образцов магния, полученных методом селективного лазерного плавления [611,626,627].

Локальная коррозия образца DLD-магния

Морфология и химический состав поверхности образца DLD-магния перед экспериментами SVET и SIET были исследованы с помощью металлографического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с кремниевым дрейфовым детектором (X-MaxN 80) (рис. 3.91 и 3.92а). Металлографический анализ показал наличие в материале дефектов, в области которых методами SVET/SIET затем была обнаружена активация процесса коррозии.

Химический состав исследуемой поверхности образца, по данным ЭДС, включает равномерно распределенный магний (рис. 3.92б). Следует отметить, что химический состав темных областей (полос), представляющих собой микропоры и дефекты, и серой матрицы образца одинаков, а разница в яркости обусловлена различным фокусным расстоянием между линзой и объектом исследования. Данный фактор также является причиной меньшей интенсивности сигнала магния, установленной ЭДС, в дефектах по сравнению с поверхностью образца.

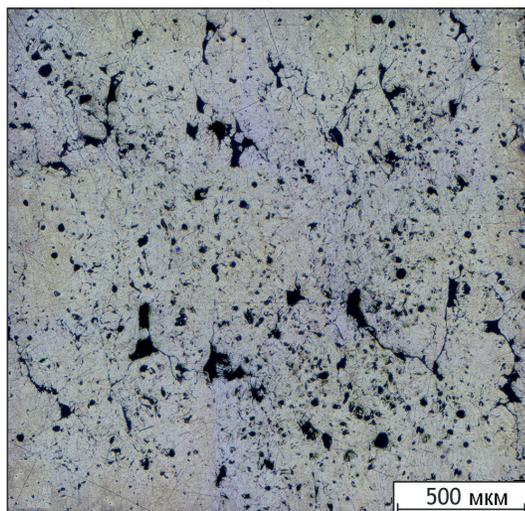


Рис. 3.91. Оптическое изображение образца DLD-магния, полученное с помощью металлографического микроскопа перед проведением тестов SVET/SIET

Локальная коррозия образца DLD-магния изучена методами сканирующего вибрирующего электрода (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) с помощью прибора фирмы Applicable Electronics. Образец помещали в акриловую смолу ViaFix и полировали с использованием алмазной суспензии с размером зерна 3 и 1 мкм. После механической обработки образцы промыли, обезжирили этанолом и высушили на воздухе. Площадь поверхности образца, находившаяся в контакте с раствором при проведении локальных электрохимических измерений, составила $2,1 \times 2,1$ мм. Полученные значения локальных плотности тока и pH представлены в виде карты данных размером 42×42 точки (общее количество значений плотности тока или pH в пределах одного сканирования составляло 1764).

SVET/SIET-измерения проводили каждый час в течение 12 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl при комнатной температуре. pH-селективный SIET-электрод был откалиброван с использованием растворов 0,05 М NaCl с фиксированными значениями pH в диапазоне от 5,0 до 12,5 [164, 167]. Нернстовский угол наклона был равен $56,0 \pm 0,7$ мВ/pH.

На рис. 3.93 представлены оптическое изображение исследуемой области образца DLD-магния и карты SVET и SIET, отражающие распределение значений локальных плотности тока и pH по поверхности материала в процессе выдержки его в растворе NaCl. SVET/SIET-карты фиксируют высокую электрохимическую активность материала сразу после его погружения в раствор (рис. 3.93 а, в).

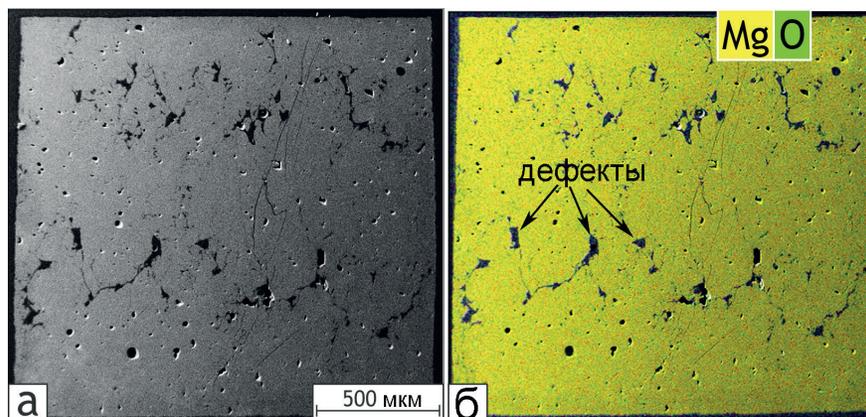


Рис. 3.92. СЭМ-изображение (а) образца DLD-магния перед проведением тестов методами SVET/SIET и соответствующие данные по распределению элементов (Mg, O) в исследуемой области (б)

По данным SVET, плотность тока в анодных зонах после 1 ч выдержки составляла около 3800 мкА/см² (красно-оранжевые области). При сравнении оптического изображения и карты SVET (рис. 3.93а) видно, что образование анодной зоны происходило в области дефектов, которые были зафиксированы в морфологической структуре материала. Следовательно, интенсивный коррозионный процесс реализовался в зоне дефектов в виде питтинга. Присутствие на карте SIET (рис. 3.93в) локальных зон с более низкими (до 6) значениями pH (анодные участки, красно-оранжевые зоны) непосредственно в области питтингообразования подтверждает данное предположение. Более низкие значения pH связаны с реакцией растворения и гидролиза Mg (3.13) и были зафиксированы только в начале эксперимента (первые часы выдержки образца). В то же время среднее значение локального pH на поверхности образца Mg отмечалось в щелочной области и составляло около 10, что обусловлено протеканием катодной реакции восстановления водорода из воды (2.46), сопровождающейся анодным растворением магния (2.4) [9,161]. Увеличение локального pH при коррозии Mg до 10,2 обусловлено величиной произведения растворимости Mg(OH)₂, равной 1,2·10⁻¹¹ [287].



Анализ взаимосвязи плотности катодного тока и значения локального pH раствора показал, что с увеличением плотности катодного тока во время выдержки образца наблюдается рост pH. Это является результатом усиления интенсивности катодной реакции коррозии магния (2.46). Плотность анодного тока в этом случае также увеличилась вследствие усиления интенсивности анодной реакции растворения магния (2.4).

На рис. 3.93 представлены усредненные по фиксируемым значениям SVET/SIET-карты, характерные для коррозионного процесса на DLD-магнии. В течение 12 ч выдержки образца коррозионная активность DLD-магния несколько снизилась (рис. 3.93 б, г). Мак-

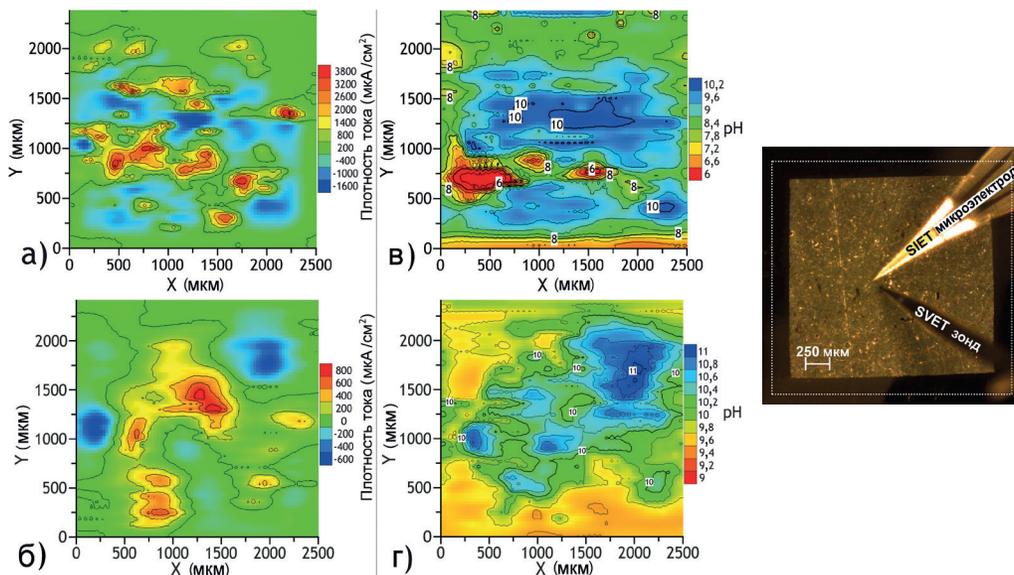


Рис. 3.93. Оптическое изображение исследуемой области образца DLD-магния (зона, отмеченная рамкой) (справа) и карты распределения значений локальных плотности тока – SVET (а, б) и pH – SIET (в, г) после 1 ч (а, в) и после 12 ч (б, г) выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl

симальная разность между плотностями тока в анодной и катодной зонах (Δi_{\max}) уменьшилась с 5,4 до 1,4 мА/см² (рис. 3.93б). Различия между значениями плотности анодного и катодного токов на разных образцах были незначительны. Градиент рН после 12 ч выдержки образца также изменился. Разница между максимальным и минимальным значением Δ рН уменьшилась с 4,2 до 2 (рис. 3.93г). Общий диапазон измеряемых значений рН также сместился в более щелочную область вследствие коррозии магния (2.4, 2.46). Снижение коррозионной активности со временем выдержки образца связано с интенсивным формированием продуктов коррозии, блокирующих ионный ток, фиксируемый SVET-зондом.

Анализ результатов, полученных локальными электрохимическими методами, показал высокую коррозионную активность образца DLD-магния в 0,05 М растворе NaCl (незначительно снижающуюся в результате роста слоя продуктов коррозии).

Коррозионные и механические свойства образца DLD-магния с различными защитными слоями

Для защиты от коррозионного разрушения образец DLD-магния был обработан методом ПЭО. Плазменное электролитическое оксидирование проводили в биполярном режиме в ГФ-электролите по методике, представленной в разделе 3.6. Изменение параметров напряжения и плотности тока в соответствии с выбранным режимом оксидирования при формировании ПЭО-покрытия представлено на рис. 3.94. Никаких различий в характере протекания ПЭО-процесса на образце магния, изготовленном по аддитивной технологии, и на образце из деформируемого сплава магния МА8 не выявлено (рис. 3.94). Сплав МА8 использовался ранее как биологически приемлемый имплантационный материал, на поверхность которого методом ПЭО наносили биологически активное антикоррозионное покрытие [628]. Микротвердость и модуль упругости защитного ПЭО-слоя на поверхности DLD-магния ($1,15 \pm 0,03$ и $36,2 \pm 0,2$ ГПа соответственно) близки к параметрам,

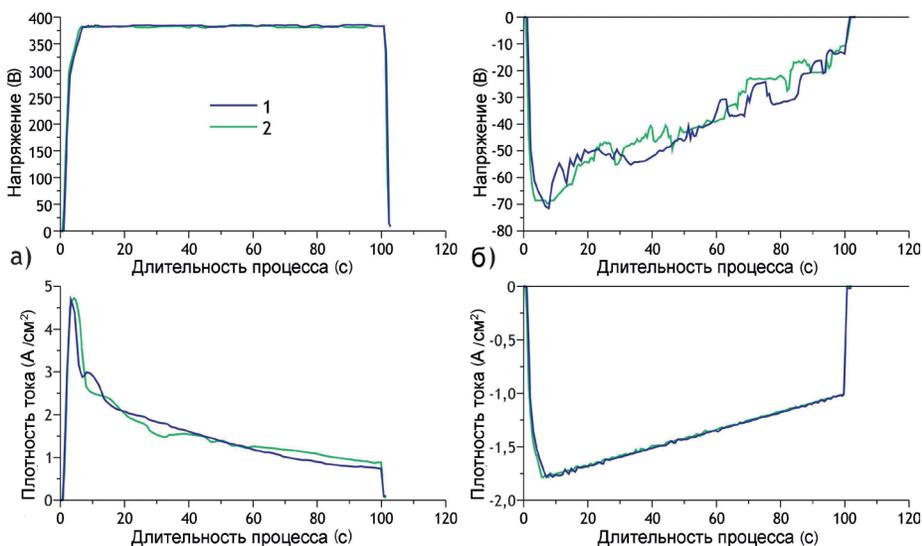


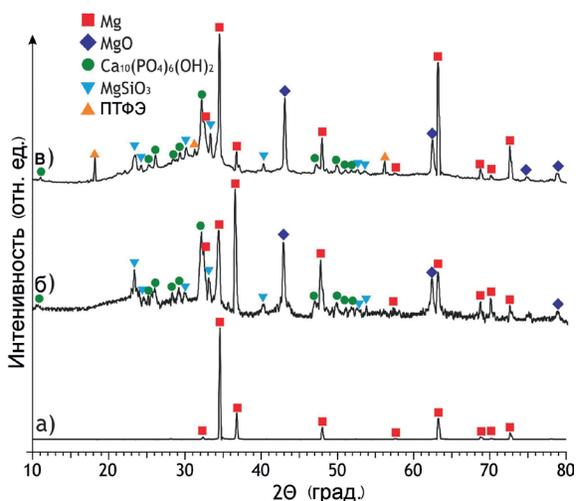
Рис. 3.94. Изменение во времени плотности тока и напряжения для биполярного режима ПЭО в анодной (а) и катодной (б) фазах: 1 – образец магниевого сплава МА8; 2 – образец, сформированный по DLD-технологии

установленным для обработанного методом ПЭО сплава магния МА8 ($1,20 \pm 0,02$ и $36,0 \pm 0,1$ ГПа соответственно).

Далее на основе ПЭО-слоя формировали композиционное покрытие – нанесением полимера (УПТФЭ) путем погружения образца в 15% суспензию УПТФЭ в изопропиловом спирте, с последующей термообработкой по методике раздела 2.5. В данном исследовании операции нанесения полимера, сушки и термообработки повторяли 4 раза.

Фазовый состав поверхностных слоев определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance с использованием программы поиска EVA и базы данных PDF-2 для порошковых образцов. Согласно данным РФА (рис. 3.95), сформированное на DLD-магнии ПЭО-покрытие состоит из оксида магния, силиката магния и гидроксиапатита. Для образца с композиционным покрытием обнаружено наличие пика, отвечающего за политетрафторэтилен.

Рис. 3.95. Дифрактограммы образцов магния, полученных по DLD-технологии, без покрытия (а), с ПЭО-покрытием, сформированным в глицерофосфатно-фторидном электролите (б), и с композиционным полимерсодержащим покрытием (в)



Для изучения влияния толщины и структуры покрытия на коррозионное поведение материала были изготовлены поперечные шлифы образцов с ПЭО-слоем и композиционным полимерсодержащим покрытием. Морфологию и химический состав сформированных защитных слоев исследовали методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (рис. 3.96). СЭМ-анализом установлена пористая структура ПЭО-слоя. Толщина сформированного ПЭО-покрытия составила 29 ± 5 мкм (рис. 3.96а) и практически не увеличилась после УПТФЭ-обработки (30 ± 4 мкм) (рис. 3.96б). По данным ЭДС-картирования, сформированные покрытия состоят из Ca и P, что в соответствии с результатами РФА связано с присутствием гидроксиапатита. Большое количество Si и O обусловлено присутствием $MgSiO_3$ в составе защитного слоя. Наличие фтора в составе композиционного покрытия является результатом заполнения пор ПЭО-слоя полимером вследствие УПТФЭ-обработки. СЭМ-изображения демонстрируют изменение морфологии поверхности, уменьшение пористости покрытия и шероховатости поверхности в результате нанесения полимера (рис. 3.97).

Адгезионные свойства поверхностных слоев изучали методом scratch test с помощью прибора Revetest Scratch Tester (CSM Instruments, Швейцария) с использованием алмазного конусного индентора Роквелла с углом 120° и сферическим закруглением радиусом 200 мкм при вершине. Царапину длиной 5 мм формировали при равномерном увеличении

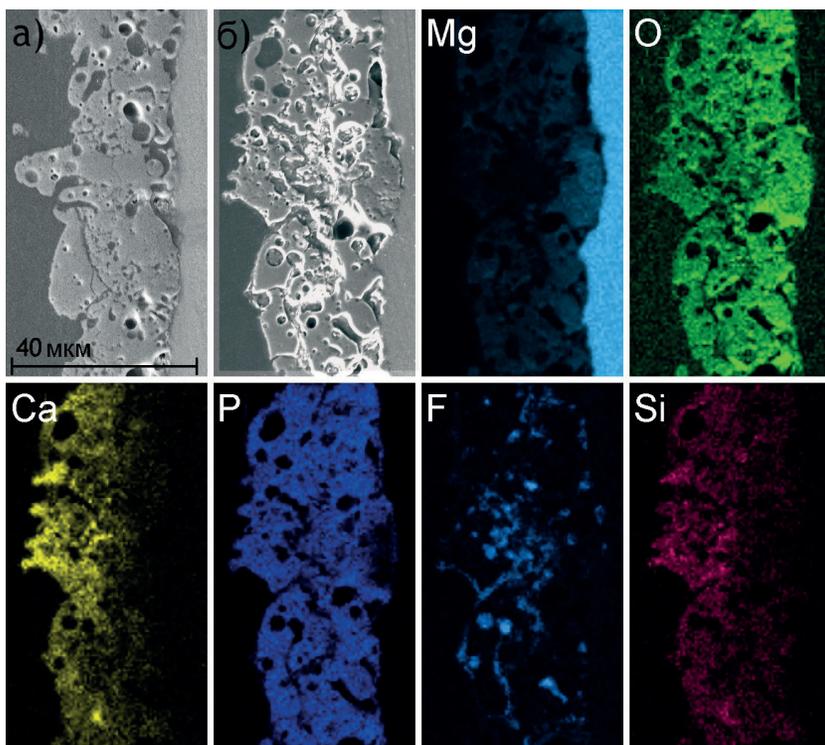


Рис. 3.96. СЭМ-изображения поперечного сечения DLD-образца с ПЭО-покрытием (а) и композиционным полимерсодержащим слоем (б). Распределение магния, кислорода, кальция, фосфора, фтора и кремния в исследуемой области образца с композиционным покрытием

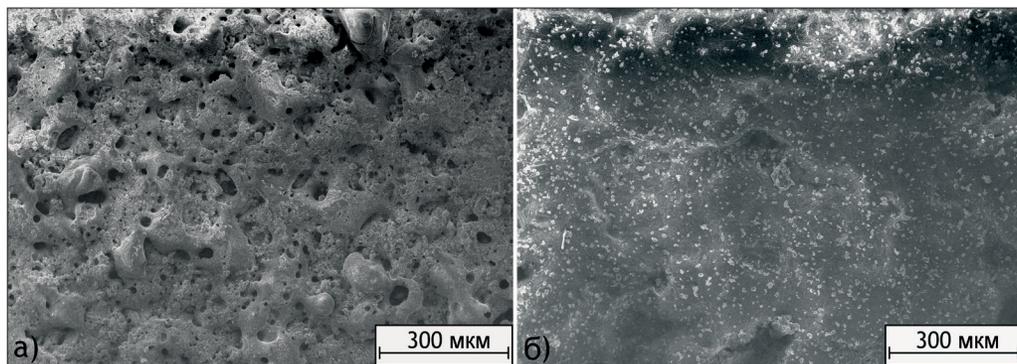
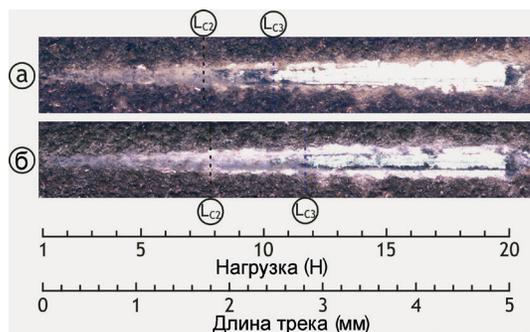


Рис. 3.97. СЭМ-изображения поверхности DLD-образца с ПЭО-покрытием (а) и композиционным полимерсодержащим слоем (б)

нагрузки от 1 до 20 Н со скоростью 10 Н/мин. Анализ результатов показал, что после обработки поверхности базового ПЭО-покрытия полимером возрастает критическая нагрузка L_{C2} (с 7,5 до 7,8 Н), при которой начинают появляться трещины и сколы вдоль краев царапины вследствие прохождения индентора, а также нагрузка L_{C3} (с 10,4 до 11,7 Н), при которой покрытие процарапывается до металла (рис. 3.98 а, б). Полученный результат

Рис. 3.98. Оптические изображения результатов скретч-тестирования поверхности ПЭО-покрытия (а) и композиционного полимерсодержащего покрытия (б). Пунктиром отмечено начало разрушения поверхностного слоя при достижении значений критической нагрузки



демонстрирует схожий механизм разрушения и высокую силу адгезии ПЭО-покрытия и композиционного полимерсодержащего слоя к подложке. Следует отметить, что установленные значения критической нагрузки для ПЭО-покрытий, полученных в ГФ-электролите, близки к определенным ранее для ПЭО-слоев, сформированных в силикатно-фторидном электролите на поверхности магниевого сплава МА8 [629].

Электрохимические свойства поверхностных слоев были исследованы с использованием измерительного комплекса VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). В качестве электролита для проведения электрохимических измерений использовали 3% водный раствор NaCl. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl. Перед проведением измерений методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации для достижения стационарного состояния образцы выдерживали в растворе в течение 60 мин с записью значений электродного потенциала. Управление экспериментом и анализ экспериментальных данных осуществляли с использованием программного обеспечения VersaSTUDIO, ZView и CorrView.

На рис. 3.99 представлены графики зависимости значений электродного потенциала E от времени выдержки в агрессивной хлоридсодержащей среде для исследуемых образцов магния, полученных по аддитивной технологии, без покрытия, с ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим покрытием.

Кривая для образца без покрытия демонстрирует наличие трех явно выраженных временных участков, характеризующихся различной скоростью изменения значений потенциала. Первый из них – начальные 550 с, в течение которых потенциал увеличивается от $-1,620$ до $-1,600$ В, связан с процессами взаимодействия металла с гидроксильными группами и анионами хлора, приводящими к интенсивному растворению подложки с частичным осаждением продуктов коррозии на поверхности. Второй – в промежутке от 550 до 950 с, отмеченный быстрым облагораживанием значений E от $-1,600$

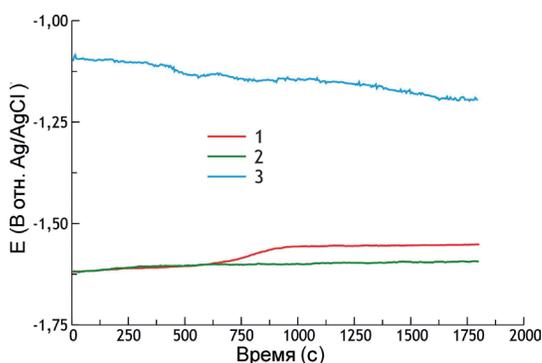


Рис. 3.99. Зависимость электродного потенциала от времени выдержки в 3% растворе NaCl образцов из магния, полученного по DLD-технологии: 1 – без покрытия, 2 – с ПЭО-покрытием, 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

до $-1,558$ В, обусловлен экранированием поверхности металла формирующейся пленкой гидроксида/оксида магния. Третий участок характеризуется стабилизацией значений электродного потенциала, свидетельствующей о замедлении процесса растворения магния вследствие диффузионных ограничений, накладываемых присутствием пористых и проникаемых продуктов коррозии на поверхности.

Для образца с ПЭО-покрытием отмечено наличие двух участков. Первый – изменения в течение 300 с значений E от $-1,620$ до $-1,606$ В. Они обусловлены пористой структурой покрытия с существенно развитой поверхностью (имеющей высокую шероховатость и сложную морфологическую структуру), формирующейся в результате протекания искровых разрядов, плавления и последующего отверждения, а также химическим составом поверхностного слоя, включающим оксид магния, который не обладает высокими барьерными свойствами в хлоридсодержащей среде. Вслед за этим наступает этап стабилизации значений электродного потенциала на уровне от $-1,606$ до $-1,593$ В. Следует отметить, что скорость растворения материала подложки достаточно высока, и требуется дополнительное усиление защитных свойств поверхностного слоя.

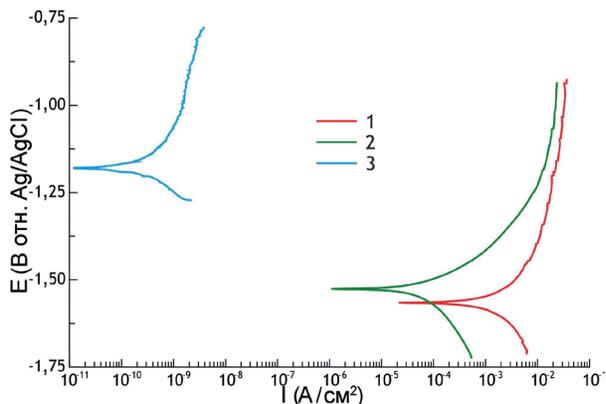
Кривая электродного потенциала для композиционного полимерсодержащего покрытия существенно отличается от кривых, фиксируемых для образца без покрытия и с ПЭО-слоем на поверхности. Вид кривой для ПЭО-покрытий, скорее, отражает процесс равномерной коррозии, а для композиционных полимерсодержащих слоев, напротив, наблюдаются осцилляции без возможности вычленения отдельных стадий. Электродный потенциал постепенно снижается от $-1,093$ до $-1,166$ В. Однако его значения в течение всего периода выдержки существенно выше, чем для образцов без покрытия и с ПЭО-слоем на поверхности. Это достигается за счет дополнительной изоляции поверхностной части гетерооксидного слоя полимером и частичным запечатыванием пор базового ПЭО-покрытия. В то же время присутствие осцилляций обусловлено проникновением коррозионно-активных компонентов электролита к материалу покрытия и подложки через не полностью запечатанные каналы. Это создает возможности для осуществления контролируемой резорбции. Степень заполнения пор регулировали режимом нанесения полимерного слоя.

Потенциодинамическую поляризацию образца проводили начиная от значения -150 до $+600$ мВ относительно потенциала свободной коррозии. Значения коррозионного потенциала E_c , тафелевских констант β_a и β_c и плотности тока коррозии I_c по экспериментальной поляризационной кривой определяли по алгоритму Левенберга–Марквардта (LEV) с использованием уравнения 2.66.

В исследуемом диапазоне потенциалов поляризационные кривые для образцов магния, полученного по технологии DLD (рис. 3.100), отличны от кривых для образцов магния и его сплавов, полученных по классической технологии (литейных или деформированных сплавов) [93]. У этих сплавов на начальном участке анодной кривой происходит пробой естественной оксидной пленки и резкое увеличение значений плотности тока с развитием коррозионного процесса по гетерогенному механизму. В случае DLD-магния (рис. 3.100) вид кривых более характерен для равномерной коррозии.

Рассчитанные значения электрохимических параметров приведены в табл. 3.17. Для образца DLD-магния без покрытия было установлено высокое значение плотности тока коррозии I_c . Оно соответствует значению скорости коррозии $143,9$ мм/год, что в $52,5$ раза выше, чем для чистого магния ($2,7$ мм/год [45]). Высокая плотность тока коррозии образца DLD-магния указывает на необходимость антикоррозионной защиты исследуемого материала.

Рис. 3.100. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl для образцов из магния, полученных по DLD-технологии: 1 – без покрытия; 2 – с ПЭО-покрытием; 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием



Поляризационная кривая образца с ПЭО-покрытием находится в зоне существенно более низких токов по сравнению с кривой образца без покрытия. В активной области снижение токов составляет почти 2 порядка величины.

Вольтамперограмма композиционного полимерсодержащего покрытия демонстрирует уровень барьерных свойств, недостижимый для кальций-фосфатных гетероструктур. При этом дефекты, остающиеся после нанесения полимерного слоя, обеспечивают отчетливую регистрацию катодной и анодной ветвей, в отличие от случаев полного запечатывания поверхностного слоя, когда поляризационная кривая вырождается в прямую вертикальную линию [624], указывая на то, что чувствительность оборудования недостаточна для измерения малых значений тока. Композиционный гетерогенный слой снижает регистрируемую в условиях потенциодинамической поляризации плотность тока коррозии более чем на 7 порядков величины в сравнении с незащищенным металлом и более чем на 5 порядков в сравнении с ПЭО-слоем. Полученные экспериментальные данные по плотности тока коррозии хорошо согласуются со значением поляризационного сопротивления R_p (как определяется R_p , см. в разделе 2.2.1).

Таблица 3.17

Электрохимические параметры образцов из магния, полученного по технологии DLD, с различными видами поверхностной обработки

Образец	$E_{c'}$ В отн. Ag/AgCl	$I_{c'}$ А/см ²	R_p Ом·см ²	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}}$ Ом·см ²	β_a мВ/декада	$-\beta_c$ мВ/декада
Без покрытия	-1,565	$6,3 \cdot 10^{-3}$	18,9	23,7	150	160
С ПЭО-покрытием	-1,527	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^2$	96	217
С композиционным полимерсодержащим покрытием	-1,176	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^7$	$7,9 \cdot 10^7$	171	113

Электрохимические измерения, проведенные с использованием EIS, полностью подтверждают данные, полученные методом потенциодинамической поляризации. Импедансные спектры были записаны при потенциале свободной коррозии в диапазоне частот 1 МГц – 0,01 Гц с логарифмической разверткой (10 точек на декаду). В течение EIS-измерений потенциал свободной коррозии удерживался потенциостатически. На рис. 3.101 представлены результаты импедансных измерений в виде диаграмм Найквиста (рис. 3.101а) и Бode (рис. 3.101б). Перегибы на зависимости фазового угла от частоты, фиксируемые для образца без покрытия, обусловлены наличием на поверхности образца

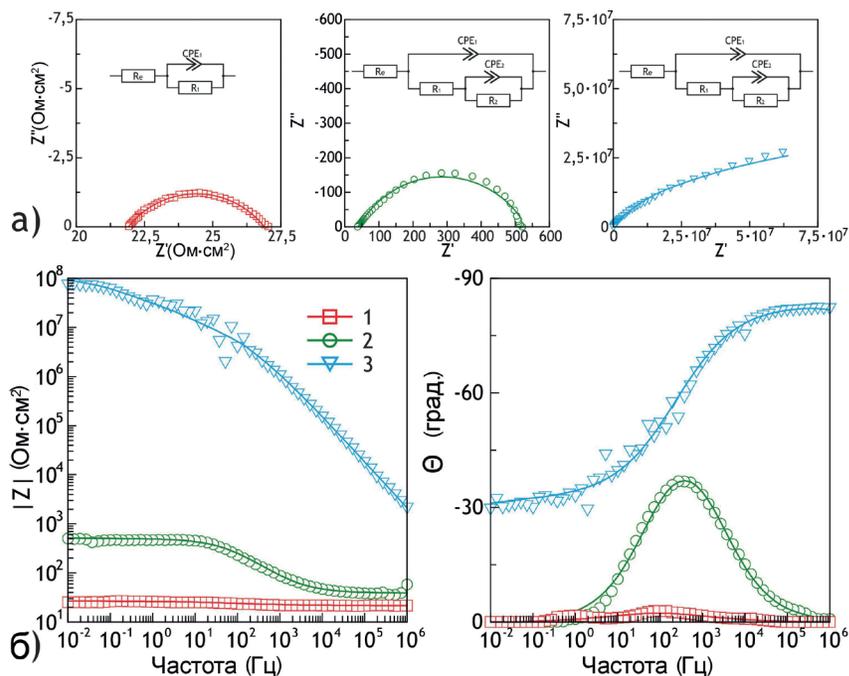


Рис. 3.101. Диаграммы Найквиста с используемыми ЭЭС (на вставках) (а) и Боде (б), снятые в 3% растворе NaCl, для образцов из DLD-магния: 1 – без покрытия, 2 – с ПЭО-покрытием, 3 – с композиционным полимерсодержащим покрытием

тонкой пленки естественного оксида/гидроксида. Значение модуля импеданса для этого образца в области низких частот невелико: $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}} = 23,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, это характеризует материал как коррозионно-активный и нуждающийся в дополнительной защите.

Самыми высокими защитными свойствами среди исследованных покрытий обладает композиционный полимерсодержащий слой. Модуль импеданса на низких частотах для этого образца на 5 порядков величины больше, чем для образца с ПЭО-покрытием. При этом зависимость фазового угла от частоты отражает, с одной стороны, формирование полимерного слоя барьерного типа (на что указывает значение фазового угла, близкое к -90° на высоких частотах), а с другой – подтверждает наличие программируемых дефектов (значение фазового угла -30° на низких частотах).

Для моделирования экспериментальных EIS-спектров использовали эквивалентные электрические схемы (вставки на рис. 3.101а). Элемент *CPE* (элемент постоянного сдвига фаз), включает коэффициент *CPE* (*Q*) и показатель степени (*n*) [24,87,275,280]. Импедансный спектр для образца без покрытия был описан с помощью одной *R-CPE*-цепочки, для образцов с ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим слоем – с помощью последовательно-параллельного соединения двух *R-CPE*-цепочек. Расчетные параметры элементов ЭЭС представлены в табл. 3.18. Для образца без покрытия R_1-CPE_1 соответствует естественной пленке на поверхности магния, о которой упоминалось ранее. Для образцов с покрытием наличие R_1-CPE_1 и R_2-CPE_2 цепочек обуславливается пористой и беспористой частями ПЭО-покрытия. Характер изменения параметров ЭЭС указывает на тенденцию повышения защитных свойств DLD-образца в результате нанесения на его поверхность базового ПЭО-слоя и последующего формирования на его основе компози-

ционного покрытия. В этом случае ПЭО-покрытие представляет собой матрицу, которая не обеспечивает максимальную защиту от коррозии, но придает материалу дополнительную биологическую активность за счет присутствия гидроксиапатита в его составе. Высокопористая структура ПЭО-слоя позволяет запечатывать поры биоинертным материалом, что улучшает его защитные свойства.

Стоит отметить, что с образованием ПЭО-слоя и композиционного покрытия возрастает сопротивление электролита. Этот эффект связан с повышением гидрофобных свойств поверхности за счет формирования покрытия и снижением смачиваемости исследуемой области образца. УПТФЭ-обработка приводит к установлению многомодальной/многоуровневой шероховатости поверхности и обеспечивает формирование трехфазной границы раздела (полимерсодержащий слой / воздух / электролит), вследствие чего модуль импеданса увеличивается в высокочастотном диапазоне на два порядка по сравнению с сопротивлением электролита для образца без покрытия ($2 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ против $20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Таким образом, модуль импеданса на высоких частотах включает в себя не только сопротивление электролита, но и сопротивление воздуха, захваченного на поверхности образца.

Для установления механизма коррозии образцы с защитными покрытиями и без них выдерживали в 3% растворе NaCl в течение 7 дней. После испытания образцы промывали деионизированной водой, высушивали на воздухе и исследовали методом РФА. Дифрактограмма продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности образца, обработанного методом ПЭО, после 7-дневной выдержки в растворе NaCl (рис. 3.102) указывает на присутствие $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в составе материала. Данный продукт, типичный для коррозии магния, был обнаружен в коррозионном слое образцов без покрытия и с ПЭО-слоем. РФА композиционного покрытия, благодаря низкой концентрации продуктов коррозии, был аналогичен спектру, записанному до выдержки образца (рис. 3.95в). Этот результат подтверждает высокий уровень антикоррозионной защиты DLD-магния посредством формирования композиционного полимерсодержащего покрытия.

Схема механизма процесса коррозии образца с композиционным покрытием представлена на рис. 3.103. На начальной стадии выдержки образца в 3% растворе NaCl верхний слой полимера на поверхности ПЭО-покрытия блокирует проникновение агрессивных хлорид-ионов до подложки (рис. 3.103а). При увеличении времени выдержки слой УПТФЭ начинает деградировать (рис. 3.103б) и обеспечивает доступ Cl^- ионов к металлу через не полностью запечатанные поры ПЭО-покрытия (рис. 3.103в), что приводит к образованию и осаждению гидроксида магния в порах покрытия (рис. 3.103г).

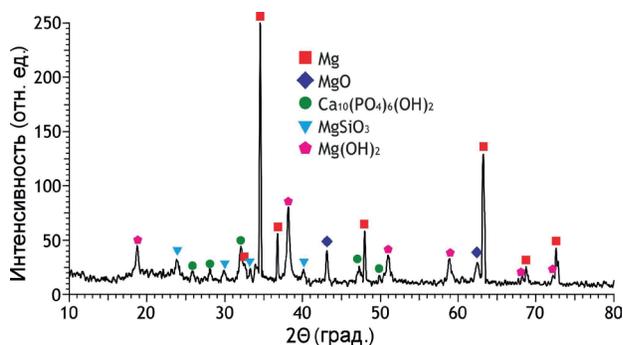


Рис. 3.102. Дифрактограмма образца из DLD-магния с ПЭО-покрытием после 7 дней выдержки в 3% растворе NaCl

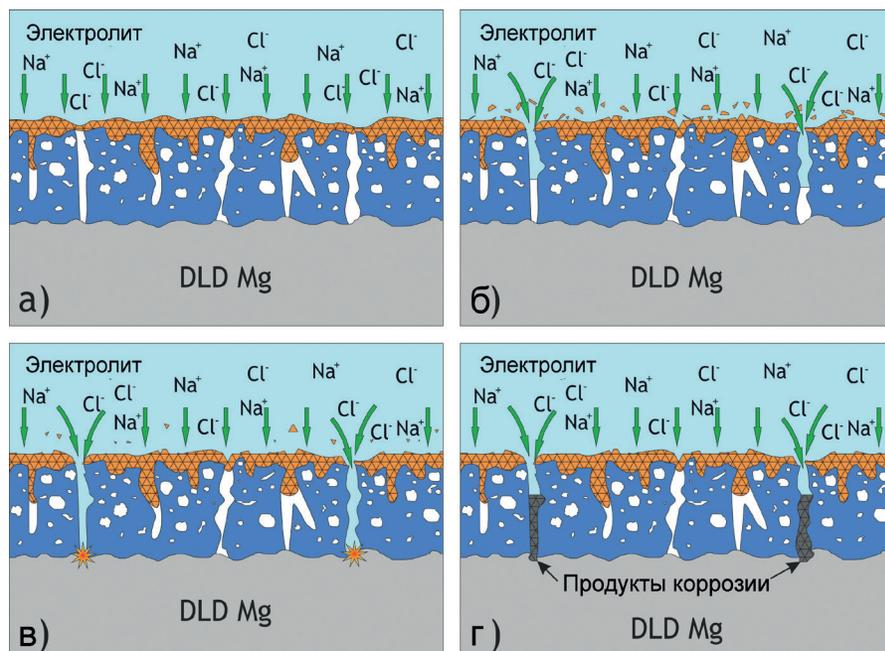


Рис. 3.103. Схема механизма процесса коррозии образца с композиционным покрытием: блокирование проникновения агрессивных хлорид-ионов к подложке DLD-магния (а), частичная деградация верхнего слоя (содержащего полимер) (б), проникновение Cl⁻-ионов к металлу (в), образование и осаждение продуктов коррозии (г)

Проведенные исследования показали перспективность создания магниевых имплантатов методом лазерной порошковой наплавки. Установлено, что использование аддитивной технологии для формирования магниевых имплантатов не требует корректировки режимов плазменного электролитического оксидирования (разработанных для деформируемых магниевых сплавов) при формировании базового покрытия.

Таблица 3.18

Рассчитанные параметры элементов эквивалентных электрических схем для образцов DLD-магния с различными видами поверхностной обработки

Образец	CPE ₁		R ₁ , Ом·см ²	CPE ₂		R ₂ , Ом·см ²
	Q ₁ , см·см ⁻² ·с ⁿ	n		Q ₂ , см·см ⁻² ·с ⁿ	n	
Без покрытия	6,8·10 ⁻³	0,56	5,1			
С ПЭО-покрытием	1,9·10 ⁻⁶	0,64	13,8	3,8·10 ⁻⁵	0,68	490
С композиционным полимерсодержащим покрытием	3,2·10 ⁻¹⁰	0,90	2,4·10 ⁶	1,1·10 ⁻⁸	0,44	1,4·10 ⁸

Сравнение защитных свойств DLD-магния, магниевых деформируемых сплавов МА8 и сплава Mg–0,8Ca указывает на более низкое сопротивление процессам коррозии образцов, полученных по аддитивной технологии, как без покрытия, так и с ПЭО-слоем (таблицы 3.9, 3.12, 3.17). Результаты изучения локальных коррозионных процессов на образце DLD-магния с использованием методов SVET и SIET показали высокую коррозионную

активность образца в 0,05 М растворе NaCl (незначительно зависящую от роста продуктов коррозии и существенно превышающую активность сплава магния МА8) и необходимость формирования защитного покрытия на поверхности материала.

Образцы с композиционными кальций-фосфатными покрытиями, сформированными методом плазменного электролитического оксидирования на объемных образцах DLD-магния с последующей обработкой УПТФЭ, более чем на 6 порядков увеличивают показатели коррозионной стойкости защищаемого изделия по сравнению с необработанными DLD-образцами (табл. 3.17). 4-кратная УПТФЭ-обработка образцов DLD-магния позволяет превзойти антикоррозионные характеристики сплава магния МА8, обработанного полимером методом электрофоретического осаждения (таблицы 3.9, 3.17). Отсутствие продуктов коррозии на образце DLD-магния с композиционным покрытием, по данным РФА, указывает на высокий уровень антикоррозионной защиты, достигнутый за счет обработки полимером. УПТФЭ-обработка поверхности ПЭО-покрытия приводит к изменению морфологии и снижению пористости защитного слоя и шероховатости поверхности. Полученные данные свидетельствуют о низкой скорости резорбции образцов, сопоставимой со скоростью роста костной ткани, что позволяет рассматривать такие материалы и технологии их получения как перспективные для медицины.

Согласно данным скретч-тестирования, сформированные на образцах DLD-магния защитные покрытия обладают высокой адгезионной прочностью.

Таким образом, морфологические, химические, электрохимические и механические свойства защитных, в том числе композиционных, покрытий на образцах магния, полученных по технологии лазерной порошковой наплавки (DLD), обеспечивают возможность реализации контролируемой резорбции персонализированных магниевых имплантатов с биологически активными покрытиями на поверхности в хирургической практике.

В данной главе в результате проведенного детального анализа электрохимического поведения сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в физиологических средах (среда для культивирования клеток млекопитающих – МЕМ, растворы NaCl) установлено влияние состава, микроструктуры и неоднородности биорезорбируемого магниевых сплава на его коррозионные характеристики на микро- и мезоуровне с помощью локальных электрохимических методов, гравиметрического анализа скорости коррозии, традиционных электрохимических испытаний и анализа химического состава поверхности материала.

Установлено 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 МЕМ обеспечивает низкий локальный pH среды вблизи поверхности образца (около 7,4–7,5) в отличие от традиционно высокого значения (около 11) для магния и его сплавов в растворе NaCl. Установлена более низкая электрохимическая активность сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в МЕМ по сравнению с соответствующими характеристиками материала в 0,3 масс.% и 0,9 масс.% растворах NaCl. Например, для сплава Mg–0,8Ca в результате образования слоя, содержащего гидроксиапатит, снижается максимальная разница в локальной плотности тока, регистрируемая между анодной и катодной областями поверхности (с 40 до 3 мкА/см²), и коррозия магниевых сплава замедляется: I_c уменьшается, а $|Z|_{f \rightarrow 0 \Gamma_{II}}$ увеличивается более чем на порядок.

Методом EIS с использованием соответствующих эквивалентных электрических схем для образца в МЕМ установлены периоды формирования и разрушения слоя продук-

тов коррозии переменного состава, что обусловлено концентрацией участвующих в реакциях компонентов МЕМ. Показано, что данные процессы будут повторяться до тех пор, пока ионы, участвующие в формировании поверхностного слоя, не будут полностью израсходованы. Максимальное общее сопротивление пленки, сформированной в МЕМ, в 9 (для МА8) и в 41 (для Mg–0,8Ca) раз превышало значение данного параметра для пленки, сформированной в растворе NaCl.

Взаимодополняющие результаты данных комбинационного рассеяния и СЭМ–ЭДС-анализа поперечного сечения слоя продуктов коррозии, образуемого на поверхности магниевых сплавов в МЕМ, продемонстрировали его двухслойную структуру: соединения $MgO/Mg(OH)_2$ образуют внутренний подслой продуктов коррозии, тогда как соединения $Ca_x(H_yPO_4)_z$ (включая гидроксиапатит) входят в состав внешнего слоя.

Установлен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биодеградации сплавов магния МА8 и Mg–0,8Ca (как без защитного слоя, так и с гидроксиапатитсодержащим ПЭО-покрытием) в среде МЕМ и растворе NaCl. Кальций- и фосфорсодержащие соединения, в том числе гидроксиапатит, являются основными продуктами, образованными на поверхности магниевого сплава в среде МЕМ. Установлены изменения основных электрохимических параметров в процессе эволюции поверхностной пленки, характеризующие стадию ее роста и последующую деградацию. В порах и на поверхности ПЭО-покрытия также выявлено образование гидроксиапатитсодержащих продуктов в результате ионного синергетического взаимодействия между подложкой сплава магния, ПЭО-покрытием и компонентами среды МЕМ. Меньшая величина максимального значения локального pH, равная 8,0, зафиксированная для сплава с покрытием методом SIET, в сравнении с величиной этого показателя для образца без защитного слоя (pH = 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.

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*.

Оценка особенностей протекания коррозионного процесса на 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 биодеградации материала. Установлено, что образец с ПЭО-покрытием повышает устойчивость сплава в физиологических средах (таких как МЕМ). Например, для сплава Mg–0,8Ca с защитным слоем в среде МЕМ максимальная электрохимическая активность была зафиксирована после 72 ч испытаний, тогда как для образца без покрытия – в первые 12 мин пребывания в среде. Более того, формирование ПЭО-покрытия обусловило двукратное снижение величины плотности тока коррозии и увеличение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте, в сравнении с материалом без покрытия. Установлены морфологические изменения защитного слоя, кинетика его деградации в процессе выдержки образца в МЕМ.

С целью создать надежный защитный слой, сохраняющий биоактивные свойства Mg-содержащего материала, была проведена модификация ПЭО-слоя путем EPD-обработки его с использованием УПТФЭ. EPD-обработка снижает шероховатость покрытия

и делает поверхность более гладкой по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Запечатывание пор в базовом ПЭО-покрытии с помощью УПТФЭ было подтверждено с помощью СЭМ–ЭДС-анализа поперечного шлифа образца по распределению фтора в покрытии. При этом сформированное композиционное покрытие со временем обеспечивает контролируемый доступ компонентов активной среды к подложке за счет дозированного запечатывания пор. Композиционные защитные слои ограничивают доступ агрессивной среды к материалу, повышая защитные антикоррозионные свойства покрытий, с одной стороны, и, за счет своего уникального состава, будут ускорять рост костной ткани, с другой, что позволяет рассматривать такие сформированные материалы как перспективные для имплантационной хирургии.

Предложен способ формирования биоактивного антикоррозионного покрытия на поверхности чистого магния, изготовленного по аддитивной технологии, и сплавов магния, принадлежащих к различным системам. Сделано предположение, что высвобождение ионов кальция, магния и фосфат-ионов в процессе деградации покрытия и подложки сплава будут оказывать положительное влияние на процесс формирования костной ткани, а развитый рельеф будет способствовать адгезии и дифференциации клеток, формирующих костный матрикс.

Предложен способ формирования на объемных образцах DLD-магния композиционного кальций-фосфатного покрытия при использовании метода плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой УПТФЭ. Такое покрытие при 4-кратной УПТФЭ-обработке превосходит антикоррозионные характеристики полимерсодержащего покрытия на сплаве магния МА8. При этом сформированное на DLD-магнии керамикоподобное биоактивное кальций-фосфатное покрытие, модифицированное полимером, может способствовать усилению остеогенеза, а антикоррозионные свойства защитного слоя на магниевом имплантате обеспечат необходимую скорость биодеградации материала, сопоставимую со скоростью роста костной ткани.