

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ31
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПОСЛЕ ТЕСТА НА БИОАКТИВНОСТЬ В РАСТВОРЕ SBF**

К.Х. Шагабудинов, Т.М. Мухаметкалиев, М.А. Сурменова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н.. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

**INVESTIGATION OF AZ31 MAGNESIUM ALLOY COATED WITH HYDROXYAPATITE BY IR-
SPECTROSCOPY AFTER BIOACTIVITY TEST IN SBF**

K.K. Shagabuddinov, T.M. Mukhametkaliyev, M.A. Surmeneva,

Scientific Supervisor: associate professor, R.A. Surmenev

National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30

E-mail: rsurmenev@mail.ru

***Abstract.** The uncoated and hydroxyapatite (HA) coated samples of AZ31 magnesium alloy were immersed in simulated body fluid (SBF) for 7 days. The HA coating was deposited by radio-frequency magnetron sputtering. The structure, chemical composition, morphology of samples were carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The investigation showed that corrosion rate of the HA coated AZ31 magnesium alloy decreased compared with the bare alloy.*

В настоящее время изучение магниевых сплавов является актуальным и перспективным для применения в качестве материалов в современной имплантологии. Сплавы магния обладают широким рядом свойств для данных целей [1], таких как: модуль Юнга близкий к свойствам человеческой кости (≈ 40 ГПа), отсутствие токсического влияния на организм, биodeградация, кроме того магний является естественным элементом метаболизма человека. Однако у магниевых имплантатов низкая коррозионная устойчивость в хлоридсодержащей среде организма. И в данном случае имплантаты преждевременно теряют свои механические свойства, до наступления полного восстановления костного перелома. В связи с данной проблемой, активно ведутся исследования по улучшению коррозионной стойкости магниевых сплавов [2], путем добавления легирующих элементов, создания защитных покрытий и т.д. Создание антикоррозионного, кальцийсодержащего защитного покрытия на магниевом сплаве один из перспективных методов улучшения коррозионной стойкости магниевых сплавов [3]. Данное сочетание позволяет получить максимальную биосовместимость имплантата с костной тканью, и увеличения коррозионной стойкости на несколько порядков [4]. Целью данной работы было исследование поверхности покрытий на основе гидроксиапатита (ГА), сформированных при помощи высокочастотного (ВЧ)-магнетронного распыления, методом инфракрасной (ИК) спектроскопии до и после погружения в раствор, имитирующий внеклеточную жидкость по минеральному составу (SBF).

В качестве объекта исследования был выбран магниевый сплав AZ31. Размеры образцов составили $15 \times 15 \times 1$ мм³ (ширина \times длина \times толщина). Перед нанесением покрытия образцы проходили следующие

этапы подготовки: обработка наждачной бумагой SiC (до 2500), полировка алмазной пастой (размеры частиц 3 мкм), ультразвуковая очистка в ацетоне. Осаждение покрытия толщиной 1200 ± 250 нм осуществлялось при помощи автоматизированной вакуумной ионно-плазменной установки COMDEL (Россия, 13,56 МГц) при мощности 500 Вт в атмосфере чистого аргона и рабочем давлении 0,4 Па. Материалом мишени для распыления служил порошок ГА, синтезированный механохимическим методом. Регистрация ИК-спектров исследуемых образцов производилась на спектрометре «Jasco FT-IR 6300» в атмосферных условиях и диапазоне волновых чисел $7800-550 \text{ см}^{-1}$. Измерения проводились в режиме полного внутреннего отражения (ATR) с помощью Si/ZnSe кристалла при спектральном разрешении 4 см^{-1} . Исследование морфологии покрытия проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, FEI Quanta 200 3D, EDAX) в условиях высокого вакуума. Для исследования биоактивности *in vitro*, образцы погружали в раствор SBF (150 мл), на 7 дней при температуре $37 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. SBF-раствор был подготовлен по методике, описанной в данном исследовании [5]. Производилось взвешивание образцов до и по истечению 1, 3 и 7 дней погружения в SBF.

На Рис. 1. представлены результаты СЭМ образцов с покрытием ГА и без покрытия после 7 дней погружения в SBF. Из анализа полученных результатов можно сделать вывод, что магниевый сплав с покрытием ГА демонстрирует лучшую коррозионную устойчивость, чем образец без покрытия.

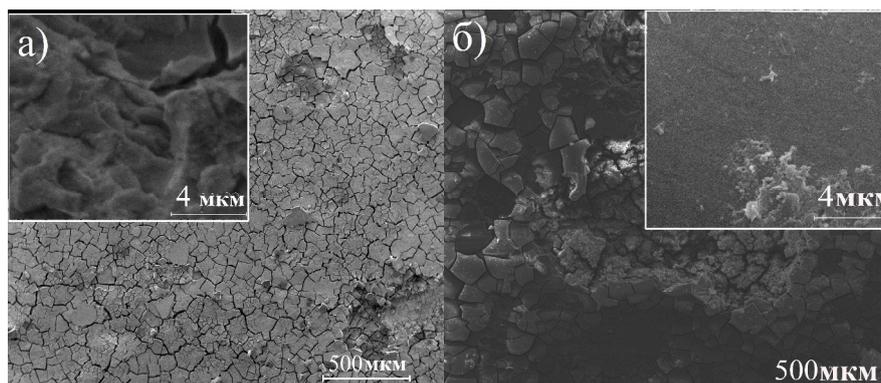


Рис. 1. Результаты СЭМ исходного сплава AZ31 (а) и с покрытием ГА (б) после 7 дней теста на биоактивность

ИК-спектры образцов с ГА покрытием были получены после 1, 3 и 7 дней погружения в SBF-растворе. Результаты представлены на Рис. 2. Рефлексы интенсивности на частотах 600 и 559 см^{-1} , относящиеся к фосфатным группам, указывают на кристаллическую структуру апатита. Рефлексы на 1002 , 1453 , 1654 , 3626 см^{-1} принадлежат PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , H_2O , OH^- (Рис. 2) [6]. Результаты показали, что колебательные полосы 596 , 569 , 958 , 1006 см^{-1} представляют собой типичные пики PO_4^{3-} . Колебательные полосы при 1438 и 1559 см^{-1} относятся к молекулярным соединениям CO_3^{2-} . Согласно [7], предполагается, что пики 1654 и 1738 см^{-1} , характерны для молекул воды. Колебательные полосы при 3468 , 3626 см^{-1} принадлежат OH^- . Рефлекс на 550 см^{-1} относится к MgO [8]. Увеличение интенсивности пиков C-O и H-O в случае образцов с ГА покрытием по сравнению с образцами без покрытия свидетельствует о постепенном растворении покрытия и образования продуктов коррозии, таких как гидромагнезит, брусшит, несквегонит [9].

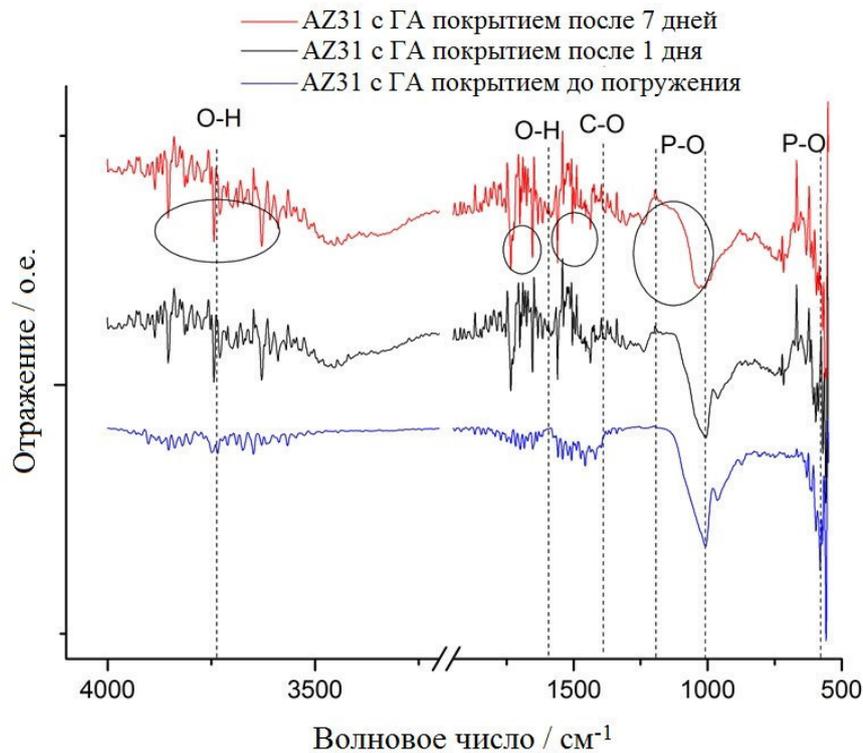


Рис. 2. ИК-спектры магниевого сплава AZ31, с ГА покрытием, до и после погружения в SBF-раствор

На Рис. 3. представлена диаграмма изменения массы образцов в SBF-растворе на протяжении 7 дней. Резорбция наблюдалась для всех типов исследуемых образцов, кроме того, у образца с ГА покрытием после 3 дней погружения, наблюдается незначительное увеличение массы. Данный результат может обуславливаться осаждением кальций-фосфатов или образованием продуктов коррозии на поверхности сплава с покрытием ГА [10]. Установлено, что после 7 дней погружения в SBF-растворе покрытие частично растворяется вследствие уменьшения массы образцов.

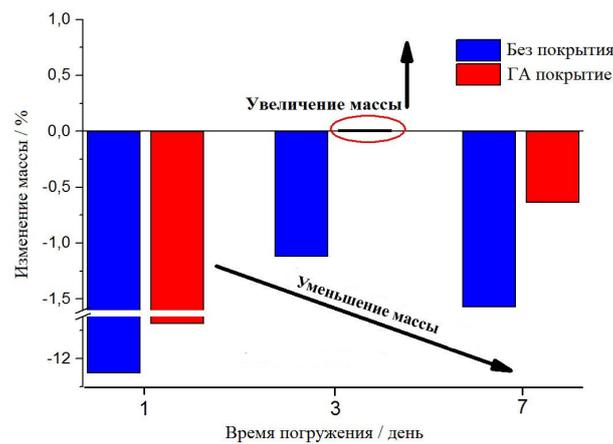


Рис. 3. Изменение массы сплавов магния с ГА покрытием и без, в течение 1, 3, и 7 дней погружения в растворе SBF

В результате *in vitro* исследования на биоактивность, магниевого сплава AZ31 с ГА покрытием, полученного методом ВЧ-магнетронного распыления, с погружением в SBF-раствор, установлено, что потеря массы образцов с ГА покрытием оказалась в 2,5 раза меньше, чем у исходных образцов,

свидетельствуя об улучшении коррозионной стойкости сплава. Полученные результаты показывают, что ГА покрытие на поверхности магниевого сплава AZ31 позволяет снижать и контролировать скорость биодеградации, улучшая биосовместимость и биоминерализацию поверхности.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (14-13-00274). Также мы благодарны за помощь при формировании ГА покрытий Е.С. Мельникову, проведении измерений ИК спектроскопии А. Владеску, И. Пана и исследовании на биоактивность К. Котруту и Д. Вранчану.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черный В. Н. Перспективы применения биodeградирующих сплавов на основе магния в остеосинтезе // Запорожский медицинский журнал. – 2013. – №. 6 (81).
2. Witte F. et al. Biodegradable magnesium–hydroxyapatite metal matrix composites // Biomaterials. – 2007. – Т. 28. – №. 13. – С. 2163-2174.
3. Witte F. et al. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys // Biomaterials. – 2006. – Т. 27. – №. 7. – С. 1013-1018.
4. Dorozhkin S. V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys // Acta biomaterialia. – 2014. – Т. 10. – №. 7. – С. 2919-2934.
5. Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // Biomaterials. – 2006. – Т. 27. – №. 15. – С. 2907-2915.
6. Alvarez-Lopez M. et al. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids // Acta Biomaterialia. – 2010. – Т. 6. – №. 5. – С. 1763-1771.
7. Xin Y. et al. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment // Acta Biomaterialia. – 2008. – Т. 4. – №. 6.
8. Jönsson M., Persson D., Thierry D. Corrosion product formation during NaCl induced atmospheric corrosion of magnesium alloy AZ91D // Corrosion Science. – 2007. – Т. 49. – №. 3. – С. 1540-1558.
9. Pardo A.I. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl // Corrosion Science. – 2008. – Т. 50. – №. 3. – С. 823-83410.
10. Rhee, S.H., J. Tanaka. Hydroxyapatite Coating on a Collagen Membrane by a Biomimetic Method // Journal of the American Ceramic Society. - 1998. - Т 81. - №11. - С. 3029-3031.