

**POLYMERIC COATINGS AND FEATURES OF THE PRELIMINARY SURFACE  
TREATMENT OF BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOYS: A REVIEW**

*Pavel Nikolaevich Myagkikh<sup>a</sup>, Evgeniy Dmitrievich Merson, Vitaliy Aleksandrovich Poluyanov,  
Marina Eduardovna Begun, Dmitriy Lvovich Merson*

Togliatti State University, Belorusskaya str. 14, Togliatti, 445020, Russia

<sup>a</sup> feanorhao@gmail.com

---

**ABSTRACT**

Magnesium-based biodegradable alloys are a promising material for developing self-dissolving surgical implants. Coating their surface is one way to give medical products made of magnesium alloys the necessary corrosion characteristics, as well as increase bone affinity and acceleration the healing process, by introducing medicines and nutrients into the coating. For magnesium alloys, oxide coatings are used, obtained by oxidizing magnesium or applying oxides of other metals, as well as metal, ceramic and polymer coatings. This review considers polymer coatings, primarily their effect on the corrosion properties of the material, as well as the features of surface preparation of magnesium alloys before their application. Information about the properties of coatings made from various synthetic (polylactide, polycaprolactone, polydopamine) and natural (chitosan) polymers is given. Attention is paid to various types of surface treatment, such as mechanical grinding, chemical etching, fluorination and alkalisation. For a few of polymer coatings, the results of in-vitro (on cell cultures) and in-vivo (on animals) biocompatibility studies are given. It has been shown that surface pre-treatment has a great influence on characteristics such as coating adhesion and material corrosion resistance.

**KEYWORDS**

Biodegradable materials; magnesium alloys; polymer coatings; corrosion.

**ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ОСОБЕННОСТИ  
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ  
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ: ОБЗОР**

*Павел Николаевич Мягких<sup>a</sup>, Евгений Дмитриевич Мерсон, Виталий Александрович Полуянов,  
Марина Эдуардовна Бегун, Дмитрий Львович Мерсон*

Тольяттинский государственный университет, Россия, 445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14

<sup>a</sup> feanorhao@gmail.com

---

**АННОТАЦИЯ**

Биорезорбируемые сплавы на основе магния – перспективный материал для создания саморастворяющихся хирургических имплантатов. Нанесение покрытий на их поверхность – один

из способов придать медицинским изделиям из магниевых сплавов необходимые коррозионные характеристики, а также увеличить сродство к кости и ускорить процесс заживления путем введения в покрытие лекарственных средств и питательных веществ. Для магниевых сплавов применяются оксидные покрытия, полученные оксидированием магния или нанесением оксидов других металлов, а также металлические, керамические и полимерные покрытия. В данном обзоре рассмотрены полимерные покрытия, в первую очередь их влияние на коррозионные свойства материала, а также особенности подготовки поверхности магниевых сплавов перед их нанесением. Приведены сведения о свойствах покрытий из различных синтетических (полилактид, поликапролактон, полидопамин) и натуральных (хитозан) полимеров. Уделено внимание различным видам обработки поверхности, таким как механическая шлифовка, химическое травление, фторирование и алкализация. Для ряда полимерных покрытий приведены результаты исследования на биосовместимость *in-vitro* (на клеточных культурах) и *in-vivo* (на животных). Показано, что предварительная обработка поверхности имеет большое влияние на такие характеристики, как адгезия покрытия и коррозионная стойкость материала.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Биорезорбируемые материалы; магниевые сплавы; полимерные покрытия; коррозия.

### Введение

За последнее время в мире наметился явный тренд на создание временных имплантатов на основе магниевых сплавов, способных саморастворяться после выполнения служебных функций, что позволяет исключить необходимость повторных операции по их извлечению. Для таких биорезорбируемых имплантатов идеальной является двухстадийная схема резорбции: низкая скорость растворения в период начала заживления тканей, когда имплантат должен сохранять свои эксплуатационные характеристики, и высокая после их заживления, когда необходимость в имплантате отпадет. Наиболее эффективным решением в этом плане является применение защитных покрытий: в первый период идет медленное растворение покрытия, а после завершения этого процесса – быстрая резорбция матричного металла. Для биорезорбируемых магниевых сплавов пытаются применять оксидные [1], керамические [1, 2], металлические [4] и полимерные покрытия. Для нанесения оксидных используется технология микродугового оксидирования [5], химическое оксидирование [6], либо же термическое оксидирование в специальной атмосфере под высокой тем-

пературой [7]. Керамические, представляющие в основном соединения кальция (ортофосфат, гидроксипатит, апатит-волластонит и т.д.) наносят как правило в химическом реакторе в особых, тщательно контролируемых условиях [8]. Металлические покрытия могут быть нанесены вакуумным напылением [4]. Все это сложные процессы, требующие дорогостоящего оборудования и затрат электроэнергии. С другой стороны, полимерные покрытия могут наноситься просто окунанием изделия в раствор полимера. Кроме того, в отличие от оксидных и керамических покрытий полимеры весьма пластичны, а в отличие от металлических не образуют гальванопару с матричным металлом, что может послужить причиной интенсивной электрохимической коррозии, и что особенно актуально для магниевых сплавов. Все это выгодно выделяет полимеры на фоне остальных материалов для покрытий. Также известно, что многие полимеры обладают хорошим сродством к кости, способны ускорять восстановление костной ткани и использоваться для доставки питательных веществ и лекарственных средств. Ниже рассмотрены основные виды полимерных покрытий и способы обработки поверхности металла перед их нанесением.

## 1. Виды биорезорбируемых полимерных покрытий

### *PLA/PLGA – полилактиды*

PLA (Polylactic acid) и PLGA (Poly [lactide-co-glycolic] acid) полимеры молочной кислоты. Они получают при переработке натурального, преимущественно растительного, сырья, обладают хорошей биосовместимостью и используются во многих приложениях, например, в качестве материала для 3D-печати методом послойного наплавления пластика. В медицине они используются в качестве биорезорбируемого материала для доставки лекарств и создания разнообразных имплантатов: нитей, винтов, пластин и т.д. Известны попытки получения биорезорбируемых имплантатов (винтов) из композита на основе PLA и магниевого порошка, насыщенных питательными веществами (витамином E) [9]. Ввиду выше озвученных свойств полилактиды выглядят перспективным материалом для полимерных покрытий на изделиях из магниевых биорезорбируемых сплавов. Однако, есть ряд

факторов, препятствующих их применению в данной области.

В работе [10] представлены результаты исследования влияния покрытия из PLGA на коррозионные свойства сплавов AZ31 и Mg-4Y, а также на цитотоксичность этих материалов. Покрытия наносились методом окунания и были получены двух толщин: тонкое ~1,6 мкм для обоих сплавов и толстое – 41,8 мкм (для AZ31) и 62,1 мкм (для Mg-4Y). Коррозионные характеристики определялись как при помощи потенциодинамической поляризации (PDP), так и при долговременной выдержке в среде посредством отслеживания концентрации ионов магния в растворе (модифицированный Дульбекко раствор Игла). Результаты PDP представлены в табл. 1.

Авторы отмечают, что покрытие благотворно повлияло на коррозионную стойкость обоих сплавов, особенно отмечая, что с увеличением его толщины эффект усиливается. Однако, результаты испытаний с длительной выдержкой (табл. 2) опровергают эти данные.

**Таблица 1.** Результаты испытаний PDP [10]

**Table 1.** Results of PDP testing [10]

Образец / Sample	$E_{corr}$ , V	$I_{corr}$ , A/cm <sup>2</sup>
AZ31	-1,54	3,1E-5
AZ31-PLGA (1,6 μm)	-1,469	5,2E-6
AZ31-PLGA (41,8 μm)	-1,415	6,05E-6
Mg-4Y	-1,664	4,42E-5
Mg-4Y-PLGA (1,6 μm)	-1,485	8,09E-6
Mg-4Y-PLGA (62,1 μm)	-1,469	6,85E-6

**Таблица 2.** Результаты испытаний выдержкой в среде [10]

**Table 2.** Results of Immersion test [10]

Образец / Sample	Концентрация Mg <sup>2+</sup> (ммоль) в растворе по прошествии: (дней) / Mg <sup>2+</sup> concentration (mmol) in media after: (days)						
	3	6	9	12	15	18	21
AZ31	7,0	4,0	3,6	3,5	2,8	2,8	2,5
AZ31-PLGA (1,6 μm)	5,2	4,4	4,5	3,5	3,9	3,7	3,2
AZ31-PLGA (41,8 μm)	3,0	5,3	7,9	5,8	5,9	5,4	5,0
Mg-4Y	7,0	4,2	4,5	3,8	3,9	3,5	2,8
Mg-4Y-PLGA (1,6 μm)	4,9	4,2	4,5	3,9	4,0	3,6	3,0
Mg-4Y-PLGA (62,1 μm)	4,9	16,5	18,5	12,0	10,0	8,7	7,0

Из результатов видно, что влияние покрытия на коррозионную стойкость исключительно негативное. Для тонкого покрытия это практически незаметно – значения концентрации магния в растворе для образцов с тонким покрытием очень близки к значениям образцов контрольной группы (без покрытия), особенно в случае сплава Mg-4Y. Однако, в случае толстого покрытия отчетливо видно, что на шестой и, в особенности, на девятый день эксперимента значения концентрации магния в коррозионной среде в несколько раз выше, чем у образцов контрольной группы. Это свидетельствует о значительной интенсификации коррозионных процессов в данный период. Исследования морфологии коррозионных повреждений, проведенные как визуально, так и при помощи электронной микроскопии указывают на то, что в данный период происходит образование крупных пузырей водорода под покрытием, с последующим его разрывом. Это приводит к образованию очагов локализованной коррозии, скорость которой способна в несколько раз превышать этот показатель для общей коррозии. Похожая ситуация наблюдалась в работе [6] для оксидных покрытий – сразу после начала локального разрушения покрытия скорость коррозии резко возрастает и доходит до значений, в несколько раз превышающих показатель контрольной группы.

Причина этого феномена, очевидно, кроется в проницаемости полилактида для молекул воды. Известно, что PLA пластик, используемый в 3D-печати рекомендуется перед применением просушивать в течение нескольких часов в сушильном шкафу при повышенной температуре, поскольку он абсорбирует влагу из воздуха, что может привести к дефектам печати. В случае покрытия на магниевых сплавах, абсорбированные из коррозионной среды молекулы воды до-

ходят до металлической подложки, где вступают в реакцию с магнием с образованием газообразного водорода, который приводит к отслоению покрытия, появлению газовых пузырей под ним и их последующему разрыву. Все это заставляет с осторожностью рассматривать перспективы применения полилактидных покрытий для магниевых сплавов.

#### *PDA – полидопамин*

Полидопамин – полимер дофамина (DA, сокращение от 3,4-дигидроксифенетиламин), который представляет собой нейромедиатор и является частью системы нейротрансмиттеров человека. Известно, что полидопамин, нанесенный даже обычным методом погружения, имеет превосходную адгезию на поверхности магния. Результаты теста на адгезию по ASTM D 3359, представленные в работе [11], показали практически нулевой процент отслоения покрытия полидопамина, толщиной 1 мкм. Также авторы отмечают значительное увеличение коррозионных свойств в 0,1M NaCl и модифицированном Дульбекко растворе Игла после нанесения покрытия. Однако, следует отметить, что коррозионные испытания проводились только посредством PDP, поэтому нуждаются в проверке иными методами.

В работе [12] полидопамин был применен как в качестве самостоятельного покрытия, так и в качестве прослойки между магнием и покрытием из оксида титана толщиной 3 мкм. Испытания проводились в PBS (phosphate buffered saline – фосфатно-солевой раствор) состава 8,1 г/л NaCl, 0,2 г/л KCl, 0,2 г/л  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  и 2,89 г/л  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ . В табл. 3 показаны результаты выдержки в коррозионной среде образцов в исходном состоянии (промаркированы, как Mg), с покрытием из полидопамина (Mg+PDA), с покрытием из оксида титана (Mg+TiO<sub>2</sub>) и с комбинированным покрытием (Mg+PDA+TiO<sub>2</sub>) в течение 21 дня.

**Таблица 3.** Результаты испытаний выдержкой в среде [12]**Table 3.** Results of Immersion test [12]

Образец / Sample	Объем водорода (мл/см <sup>2</sup> ) / Hydrogen volume (ml/cm <sup>2</sup> )	pH
Mg	5,5	8,4
Mg+PDA	3,4	8,1
Mg+TiO <sub>2</sub>	2,2	8,6
Mg+PDA+TiO <sub>2</sub>	0,2	7,8

Покрытие из полидопамина снизило объем выделившегося водорода (и, соответственно, скорость коррозии) более, чем в 1,5 раз. Покрытие из оксида титана оказалось несколько эффективнее, однако, при испытании образцов с данным покрытием наблюдался самый высокий уровень pH – это может негативно влиять на формирование новой ткани и приводить к гибели клеток. Наибольшую эффективность продемонстрировало гибридное покрытие. Эти результаты позволяют рассматривать полидопамин, как перспективный материал для покрытия имплантатов из магниевых биорезорбируемых сплавов.

#### *PCL – поликапролактон*

PCL – продукт полимеризации  $\epsilon$ -капролактона, биорезорбируемый полиэфир. Он активно применяется в медицине, например, как материал для каркасов тканеинженерных конструкций. Хорошо изученное воздействие поликапролактона на организм человека делает его привлекательным материалом для полимерных покрытий на магниевых сплавах. В работе [13] покрытие из поликапролактона толщиной 0,01 мм наносили на стент из сплава AZ31. Для нанесения авторами был выбран метод погружения с вращением, концентрация PCL в хлороформе 1,5%, скорость вращения 300 об/мин и скорость вытягивания 150 мм/мин, что позволило получить покрытие со значениями

толщины в диапазоне от 5 до 10 мкм. Покрытие наносилось на имитирующий стент образец, вырезанный лазером и протравленный в растворе, содержащем 10 мл азотной кислоты чистотой 65% на 90 мл этилового спирта. Травление по словам авторов обеспечивало снятие оксидного слоя и облегченное отделение образца (стента) от отходов после лазерной резки. После нанесения покрытия стент деформировали так, чтобы его диаметр увеличился с 2 до 3 мм. При деформации стента было зафиксировано отслоение покрытия на дугообразном участке. Из этого авторы делают выводы о недостаточной адгезии поликапролактона.

Однако в работе [14] при более подробном исследовании адгезионных свойств поликапролактона на том же сплаве было выявлено, что важное значение имеет подготовка поверхности и время нанесения покрытия (табл. 4). В работе проводилось тестирование на адгезию по ASTM D 3359. В тесте участвовал образец с покрытием поликапролактона, нанесенным на шлифованный материал и на шлифованный материал после травления в 1M растворе HNO<sub>3</sub> в этаноле с последующей промывкой в этаноле. Для последних различалось время нанесения покрытия. Время нанесения покрытия на шлифованный образец подобрано исходя из наилучшего результата, полученного на травленных образцах.

**Таблица 4.** Результаты испытаний на адгезию [14]

**Table 4.** Results of adhesion test [14]

Подготовка / Pre-treatment	Время нанесения покрытия (ч) / Coating duration (h)	Площадь отслоения (%) / Area removed (%)
Шлифовка / Grinding	4	18
Травление в HNO <sub>3</sub> / Etching in HNO <sub>3</sub>	2	9
	4	3
	6	12
	8	18

Из таблицы видно, что время нанесения сильно влияет на адгезионные свойства поликапролактона, причем увеличение времени с 2 до 4 часов имеет значительный положительный эффект, а дальнейшее увеличение – ярко выраженный отрицательный. Также следует заметить, что травление в растворе азотной кислоты улучшает адгезию покрытия в 6 раз.

В той же работе были проведены коррозионные испытания длительностью 120 часов в SBF (simulated body fluid) 5X и испытания на цитотоксичность. Результаты коррозионных испытаний приведены в табл. 5.

Видно, что эффект от нанесения покрытия на шлифованный материал очень мал,

тогда же как для травленого материала наблюдается большой прирост в коррозионной стойкости. Также довольно интересен тот факт, что травление шлифованного образца оказало больший эффект, чем нанесение на него покрытия. Наибольшая разница в скорости коррозии у исследованных образцов проявляется в первые 6 часов, а по истечение 3 суток скорость коррозии становится практически одинаковой для всех образцов. Скорость коррозии травленого материала меньше, чем у шлифованного почти вдвое, что может быть связано как с изменением шероховатости, так и с очисткой поверхности от вредных включений.

**Таблица 5.** Результаты коррозионных испытаний [14]

**Table 5.** Results of corrosion test [14]

Подготовка / Pre-treatment	Объем водорода (мл/см <sup>2</sup> ) / Hydrogen volume (ml/cm <sup>2</sup> )	Скорость коррозии в первые 6 часов (мм/год) / Corrosion rate in first 6 hours (mm/year)
Шлифовка / Grinding	15	26
Шлифовка + покрытие PCL / Grinding + PCL-coating	13	19
Травление в HNO <sub>3</sub> / Etching in HNO <sub>3</sub>	12	15
Травление в HNO <sub>3</sub> + покрытие PCL / Etching in HNO <sub>3</sub> + PCL-coating	5	9

В табл. 6 приведен элементный состав продуктов коррозии после 72 часов испытания, полученный энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС/EDS). Видно, что на шлифованном образце образуются продукты, богатые магнием, хлором и кислородом, т.е. предположительно гидроксид и хлорид магния. В продуктах коррозии остальных образцов хлора и магния существенно меньше, а кислорода, кальция и фосфора – значительно больше. Наименьшая концентрация хлора и наибольшая фосфора и магния в продуктах коррозии самого коррозионно-стойкого материала – травленого образца с покрытием PCL. Это указывает на то, что увеличение коррозионной стойкости обеспечивается в первую очередь формированием на поверхности продуктов коррозии иного состава: ортофосфатов магния и кальция и гидроксиапатита, которые, как известно, выполняют функцию пассивирующих пленок и сами по себе могут применяться, как защитные покрытия для магниевых сплавов [3, 12].

Проведенный в работе тест на цитотоксичность длительностью 72 часа выявил существенное улучшение биосовместимости у образца после травления и нанесения PCL: для него наблюдается не просто сохранение числа живых клеток, но и увеличение их количества, тогда как выживаемость клеток для образца после шлифовки составила около 75%. Все это одновременно демонстрирует как перспективность поликапролактона в качестве покрытия для магниевых сплавов, так и необходимость тщательной проработки

процессов подготовки поверхности и методологии нанесения полимера на нее.

*DEPETES и VTESPT – полисиланы.*

Кремнийорганические полимеры в качестве покрытия на магниевых биорезорбируемых сплавах встречаются реже, чем органические. В работе [16] изучены покрытия из силанов DEPETES (Diethylphosphat oethyltriethoxysilane) и VTESPT (bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfid) на магниевом биорезорбируемом сплаве ZX60. Перед нанесением силанов образцы шлифовались на наждачной бумаге № 1500 и алкализовались в 3М растворе NaOH при температуре 30 градусов в течение 10 дней для образования гидроксидной пленки на поверхности.

Раствор VTESPT готовили путем добавления силана к смеси деионизированной воды и этанола. Соотношение VTESPT/деионизированная вода/этанол составляло 5/5/90 (об.%), pH раствора был 6,5. Раствор силана перемешивали в течение часа, а затем выдерживали в течение 3 дней перед использованием, чтобы обеспечить максимальный гидролиз. Гидролиз DEPETES проводили также в растворе воды и этанола (объемное соотношение силана, воды и этанола 5/50/44). Добавляли 1 об.% уксусной кислоты для поддержания pH 5 перед тем, как оставить раствор для гидролиза на 24 часа. Образцы погружали на 5–7 мин в силановые растворы с различным соотношением DEPETES:VTESPT, а именно 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4 (по объему), а затем высушивали на воздухе в течение 15 мин. Покрытие подвергалось отверждению при 120 °C в течение 1 часа.

**Таблица 6.** Химический состав продуктов коррозии [14]

**Table 6.** Chemical composition of corrosion products [14]

Образец / Sample	Концентрация элемента (ат.%) / Element concentration (at.%)					
	Mg	Ca	P	O	Cl	Na
Шлифовка / Grinding	27,97	0,85	1,0	58,5	10,73	0,95
Шлифовка + покрытие PCL / Grinding + PCL-coating	8,89	8,2	10,3	67,7	2,54	2,34
Травление в HNO <sub>3</sub> / Etching in HNO <sub>3</sub>	8,24	7,8	9,91	69,19	2,47	2,39
Травление в HNO <sub>3</sub> + покрытие PCL / Etching in HNO <sub>3</sub> + PCL-coating	6,92	13,45	14,18	62,58	0,87	2,01

Коррозионные испытания проводили в SBF, скорость коррозии измерялась по выходу водорода. Все образцы с покрытием оказались более коррозионно-стойкими, чем образец контрольной группы, особенно хорошо проявило себя покрытие с соотношением DEPETES: VTESPT 1:4, которое снизило скорость коррозии вдвое. Интересно, что, как и в предыдущем случае, основной эффект вносит снижение скорости коррозии в начале испытания (24 часа). Можно заключить, что несмотря на продемонстрированную эффективность по повышению коррозионной стойкости, кремнийорганические полимеры имеют сложный процесс нанесения и подготовки поверхности.

#### *Хитозан*

Хитозан – натуральный полимер, получаемый из панцирей ракообразных и некоторых других природных источников. В работе [17] отмечено, что в отличие от синтетических полимеров, например, PLA, при разложении хитозана в организме не образуются кислые соединения. Это несомненно положительный момент, поскольку повышение кислотности среды может пагубно влиять на клетки и ускорять коррозию имплантата.

Покрытия из хитозана на сплав Mg-1,4Ca наносили в работе [18]. Шлифо-

ванные на наждачной бумаге № 2000 образцы подвергали химической обработке: пассивация в растворе 10 г/л щавелевой кислоты, а затем активация в растворе 200 мл/л  $H_3PO_4 + 100$  г/л  $NH_4HF_2$ , после чего промывались деионизированной водой. Покрытие 4 различных типов, а также с разным количеством слоев, нанесение осуществлялось погружением.

Результаты коррозионных испытаний в SBF длительностью 250 часов приведены в табл. 7. Видно, что все образцы с покрытием показывают себя существенно лучше контрольной группы, наибольший эффект показал образец с 6 слоями 3-го типа – снижение скорости коррозии более, чем в 6 раз. Авторы связывают это с тем, что покрытия с меньшим количеством слоев имели микротрещины и поры. Также они указывают на зависимость эффективности покрытия от молекулярной массы хитозана (в табл. 7 обозначено, как «Тип / Type»). Из данных результатов очевидно, что хитозан может довольно эффективно повышать коррозионную стойкость магниевых сплавов, но стоит отметить, что в представленной работе отсутствует исследование его адгезионных и прочностных свойств.

**Таблица 7.** Результаты испытаний выдержкой в среде [18]

**Table 7.** Results of Immersion test [18]

Образец / Sample	Объем водорода (мл/см <sup>2</sup> ) / Hydrogen volume (ml/cm <sup>2</sup> )	pH
Без покрытия / Uncoated	13	9
Тип 1, 6 слоев / Type 1, 6 layers	6	8,5
Тип 2, 6 слоев / Type 2, 6 layers	6	8,4
Тип 3, 6 слоев / Type 3, 6 layers	3	8,1
Тип 4, 6 слоев / Type 4, 6 layers	7	8,8
Тип 3, 1 слой / Type 3, 1 layer	7	8,6
Тип 3, 3 слоя / Type 3, 3 layers	5	8,5
Тип 3, 9 слоев / Type 3, 9 layers	4	8,3

Из результатов большинства перечисленных работ становится ясно, что существенное влияние на коррозионные свойства оказывает не только выбор полимера и технологии его нанесения, но и предварительная подготовка поверхности. Поэтому следующий раздел посвящен рассмотрению именно этого процесса.

## 2. Виды и особенности подготовки поверхности материала

*Механическая обработка* – самый простой вид подготовки поверхности, к которому относится токарная и фрезерная обработка, шлифовка, полировка на различных суспензиях, пескоструйная обработка и т.д. Тем не менее, на примере работы [14] ранее уже рассматривалось, что механическая обработка (шлифовка) может способствовать меньшей эффективности покрытий, а шлифованная поверхность обладает меньшей коррозионной стойкостью, чем травленая. Также при механической обработке велик риск загрязнения поверхности: при токарной или фрезерной обработке в магний могут индентироваться микрочастицы резца или металлической пыли, образующейся при трении узлов станка, при пескоструйной обработке или шлифовке – частицы абразива, при полировке – частицы суспензий. Это может крайне отрицательно повлиять на коррозионные характеристики, вследствие образования дополнительных гальванических пар и ускорения электрохимической коррозии. В работе [19] было рассмотрено влияние на коррозионные свойства AZ31 нескольких видов механической обработки: шлифовка на наждачной бумаге #1200, пескоструйная обработка, а также резка на абразивном круге. Коррозионные испытания проводились в камере соляного тумана по ASTM B117-11. В результате наибольшую скорость коррозии показал образец после пескоструйной обработки, и почти такую же – образец после резки на абразивном круге и значительно меньшую – шлифованный. Интересно, что разница в скорости коррозии между шли-

фованным и остальными особенно велика в первый период испытания (10 суток), а затем она уменьшается, за счет снижения скорости коррозии образцов после пескоструйной обработки и резки на абразивном круге. Авторы указывают, что на разницу в скорости коррозии, очевидно, повлияла в первую очередь шероховатость образцов. Подтверждается это и результатами работы [20], где сравнивали коррозионные свойства в 3,5% растворе NaCl сплава AZ91D с фосфатным покрытием после пескоструйной обработки, шлифовки на наждачной бумаге разной зернистости и после полировки на суспензии оксида алюминия с размером частиц 2,5 мкм. Скорость коррозии, измеренная в данной работе по объему выделившегося водорода, очень хорошо коррелирует с шероховатостью образцов, подтверждая результаты, полученные в камере соляного тумана. Кроме того, авторы указывают на развитие микрогальванической коррозии на образце, прошедшем пескоструйную обработку. Таким образом можно заключить, что механическая обработка хорошо подходит для магниевых сплавов, при условии, что она позволяет достичь необходимо низкой шероховатости и не приводит к микрогальванической коррозии за счет, например, индентирования в поверхность частиц, способных создавать гальванопару с магнием.

*Фторирование* – обработка поверхности магния фтором, фторидами или плавиковой кислотой. Известно, что фтор и его ионы чрезвычайно агрессивны и способны вступать в реакцию с большинством металлов и даже с кремнием и его соединениями. В то же время, магний не растворяется в плавиковой кислоте, т.к. образующийся на его поверхности фторид магния является хорошей защитной пленкой. Таким образом, фторирование с одной стороны хорошо очищает поверхность магния от загрязнений (например, от частиц вредных включений или металлической пыли), с другой не изменяет его шероховатость, что обуславливает необходимость придания нужной шероховатости

до фторирования. Как указывается в обзорной работе [21] двойка и роль фторидной пленки на поверхности магниевых сплавов: она несомненно улучшает коррозионную стойкость материала, но в то же время фторид магния является токсичным, однако, авторы видят в этом скорее преимущество: фторид способен придавать имплантатам бактерицидные свойства, способствуя гибели вредных микроорганизмов.

*Травление* – обработка поверхности раствором кислот, реже – солей. В данном обзоре уже несколько раз упоминалось травление поверхности магниевых сплавов для придания им коррозионной стойкости и адгезионных свойств. Травление может осуществляться традиционно – окунанием в раствор кислоты, либо с применением дополнительных условий, например, приложением ультразвука [18, 19] (при использовании ультразвуковой ванны рекомендуются более слабые травители, чем при окунании). Травление способствует снижению шероховатости, проявлению структуры, а также может очищать поверхность от загрязнителей. В то же время, режим травления должен быть тщательно подобран для каждого конкретного материала, поскольку химический состав и структура могут оказывать сильное влияние на химическую активность материала, вследствие чего возможен *перетрав* – химическое разрушение поверхности, увеличение шероховатости, образование язв и массивных продуктов химической реакции.

*Алкализация* – обработка магниевых сплавов раствором щелочи. Алкализация в растворе едкого натра упоминается в работе [16], она способствует появлению на поверхности пленки гидроксида магния и улучшению коррозионных и адгезионных свойств. Алкализация может осуществляться в водных растворах едкого натра и едкого калия, а также раствора гидроксида кальция в глицерине. Алкализацию, как и фторирование, следует рассматривать не только как способ обработки поверхности, но и как способ на-

несения защитного покрытия, поскольку в результате на поверхности образуется слой гидроксида. Сравнительные испытания образцов, обработанных фторированием и алкализацией перед нанесением кальций-фосфатных покрытий приведены в работе [8], где указывается на большую эффективность фторидной обработки. К этим данным стоит, однако, относиться с некоторой долей недоверия, поскольку получены они плохо зарекомендовавшими себя электрохимическими методами, в частности электроимпедансной спектроскопией (EIS) [24]. Пассивирующие свойства самого гидроксида магния в хлорсодержащих средах достаточно низкие, кроме того, на воздухе он может взаимодействовать с углекислотой с образованием воды и карбоната магния. Более того, не ясно, как влияет шероховатость на свойства получаемого гидроксидного слоя и его степень укрывистости. С другой стороны, гидроксид магния не взаимодействует с водой, а значит достаточно толстый и плотный его слой может обезопасить в той или иной мере основной металл от проникновения молекул воды через полимерное покрытие, что является основной проблемой для некоторых полимеров, например, полилактидов.

*Другие виды обработки.* Электролитическая полировка заключается в помещении материала в электролит с приложением к нему внешнего напряжения, способствующего растворению неровностей поверхности. Для магниевых сплавов известен способ электрополировки в растворах ортофосфорной и уксусной кислот (патент RU 2403326), где изделие используется в качестве анода. В патенте приведены примеры использования на сплавах MA14 (ZK60), MA2-1 (AZ31) и MA20. Электрохимическое полирование ведут при плотности тока 15–25 А/дм<sup>2</sup> и напряжении 3–7 В в течение 10–180 с. Близка к предыдущей методике и технология электролитно-плазменной полировки. Отличие заключается в том, что при электролитно-плазменной полировке используются высокие значения напряжения, способствующие

возникновению плазменно-паровой рубашки. Известен способ электролитно-плазменной полировки магниевых сплавов (патент ВУ 15388) в водном растворе хлорида калия и лимонной кислоты. Авторы отмечают, что данный способ предполагает удаление кусков лакокрасочных покрытий, заусенцев и микронеровностей с поверхности. В качестве примера использования приведена очистка поверхности сплава МЛЗ (AZM310). Авторы указывают на безопасность утилизации электролита, являющегося по большей части раствором хлорида калия. Следует отметить, что оба выше перечисленных способа хорошо подходят для обработки изделий со сложной геометрией, которыми и являются хирургические имплантаты. Ионно-лучевая полировка заключается в бомбардировке поверхности образца ионами инертного газа, например, аргона, под определенным углом. При этом снижается шероховатость, проступает структура и все ее дефекты, становятся хорошо видны частицы вторичных фаз. Ионная полировка без сомнения является лучшим способом пробоподготовки образцов в исследовательских целях, в то же время в промышленности она крайне сложно реализуема, ввиду невозможности подготовки образцов сложной геометрии и дороговизны.

### Выводы

В работе рассмотрены основные виды полимерных покрытий на биорезорбируемых магниевых сплавах, сделаны заключения об их применимости, достоинствах и недостатках. Детально изучены некоторые методологические аспекты, в частности вопрос подготовки поверхности для нанесения покрытий: рассмотрены основные методы подготовки, их достоинства и недостатки, приведены запатентованные методики. В заключении хотелось бы сделать вывод о необходимости всестороннего рассмотрения методологических нюансов подготовки поверхности и нанесения покрытия, поскольку

как явно показано в данной работе, они в значительной мере влияют на получаемый результат, но в то же время уже долгие годы остаются без должного внимания.

### Благодарности / Acknowledgments

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-79-10378).*

*Financial support from the Russian Science Foundation through the grant-in-aid No. 21-79-10378 is gratefully appreciated.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeng Q., Chen S., Song P., Li H., Zeng X. Enhanced Plasticity and Corrosion Resistance in Mg-Zn-Ca-Cu Amorphous Alloy Composite via Plasma Electrolytic Oxidation Treatment // *Metals (Basel)*. 2022. V. 12, Iss. 2. Article number 300. DOI: 10.3390/met12020300.
2. Zhang Y., Ma Y., Chen M., Wei J. Effects of anodizing biodegradable Mg-Zn-Zr alloy on the deposition of Ca-P coating // *Surf. Coatings Technol.* 2013. V. 228. P. S111–S115. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.023.
3. Li K. K., Wang B., Yan B., Lu W. Preparing Ca-P coating on biodegradable magnesium alloy by hydrothermal method: In vitro degradation behavior // *Chinese Sci. Bull.* 2012. V. 57, No. 18. P. 2319–2322. DOI: 10.1007/s11434-012-5067-5.
4. Linderov M. L., Afanasyev M. A., Asmolov A. N., Danilov V. A., Merson D. L. Regulation of corrosion damage of magnesium alloys through the use of vacuum zirconium coatings // *Lett. Mater.* 2021. V. 11, Iss. 3. P. 357–362. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-3-357-362.
5. Gu Y., Bandopadhyay S., Chen C. fu, Ning C., Guo Y. Long-term corrosion inhibition mechanism of microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications // *Mater. Des.* 2013. V. 46. P. 66–75. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.09.056.
6. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corros. Sci.* 2007. V. 49, Iss. 4. P. 1696–1701. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.01.001.
7. Hänzi A. C., Gunde P., Schinhammer M., Uggowitzer P. J. On the biodegradation performance of an Mg-Y-RE alloy with various surface conditions in simulated body fluid // *Acta Biomater.* 2009. V. 5, Iss. 1. P. 162–171. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.07.034.
8. Jiang S., Cai S., Lin Y., Bao X., Ling R., Xie D., Sun J., Wei J., Xu G. Effect of alkali/acid pretreatment on the topography and corrosion resistance of as-deposited CaP coating on magnesium alloys // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 793. P. 202–211. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.198.

9. Antoniac I., Popescu D., Zapciu A., Antoniac A., Miculescu F., Moldovan H. Magnesium filled polylactic acid (PLA) material for filament based 3D printing // *Materials (Basel)*. 2019. V. 12, Iss. 5. P. 1–13. DOI: 10.3390/ma12050719.
10. Ostrowski N. J., Lee B., Roy A., Ramanathan M., Kumta P. N. Biodegradable poly(lactide-co-glycolide) coatings on magnesium alloys for orthopedic applications // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2013. V. 24, Iss. 1. P. 85–96. DOI: 10.1007/s10856-012-4773-5.
11. Singer F., Schlesak M., Mebert C., Höhn S., Virtanen S. Corrosion Properties of Polydopamine Coatings Formed in One-Step Immersion Process on Magnesium // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7, Iss. 48. P. 26758–26766. DOI: 10.1021/acsami.5b08760.
12. Chen Y., Zhao S., Chen M., Zhang W., Mao J., Zhao Y., Maitz M. F., Huang N., Wan G. Sandwiched polydopamine (PDA) layer for titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) coating on magnesium to enhance corrosion protection // *Corros. Sci.* 2015. V. 96. P. 67–73. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.03.020.
13. Petrini L., Wu W., Gastaldi D., Altomare L., Farè S., Migliavacca F., Demir A. G., Previtali B., Vedani M. Development of biodegradable magnesium alloy stents with coating // *Frat. Ed Integrita Strutt.* 2014. V. 8. P. 364–375. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.29.32.
14. Hanas T., Sampath Kumar T. S., Perumal G., Doble M. Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. V. 65. P. 43–50. DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.017.
15. Chiu C., Te Lu C., Chen S. H., Ou K. L. Effect of hydroxyapatite on the mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn-Y alloy // *Materials (Basel)*. 2017. V. 10. Article number 10080855. DOI: 10.3390/ma10080855.
16. Gaur S., Singh Raman R. K., Khanna A. S. In vitro investigation of biodegradable polymeric coating for corrosion resistance of Mg-6Zn-Ca alloy in simulated body fluid // *Mater. Sci. Eng. C*. 2014. V. 42. P. 91–101. DOI: 10.1016/j.msec.2014.05.035.
17. Li L. Y., Cui L. Y., Zeng R. C., Li S. Q., Chen X. B., Zheng Y., Kannan M. B. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review // *Acta Biomater.* 2018. V. 79. P. 23–36. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.08.030.
18. Gu X. N., Zheng Y. F., Lan Q. X., Cheng Y., Zhang Z. X., Xi T. F., Zhang D. Y. Surface modification of an Mg-1Ca alloy to slow down its biocorrosion by chitosan // *Biomed. Mater.* 2009. V. 4, Iss. 4. Article number 109. DOI: 10.1088/1748-6041/4/4/044109.
19. Mitchell J., Crow N., Nieto A. Effect of surface roughness on pitting corrosion of AZ31 MG alloy // *Metals (Basel)*. 2020. V. 10, Iss. 5. Article number 651. DOI: 10.3390/met10050651.
20. Zhang C., Liu B., Yu B., Lu X., Wei Y., Zhang T., Mol J. M. C., Wang F. Influence of surface pretreatment on phosphate conversion coating on AZ91 Mg alloy // *Surf. Coatings Technol.* 2019. V. 359. P. 414–425. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.091.
21. Zhai C. Y., Dai C. Y., Lv X., Shi B., Li Y. R., Yang Y., Fan D., Lee E. S., Sun Y., Jiang H. B. Fluoride Coatings on Magnesium Alloy Implants // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2022. V. 2022. Article number 7636482. DOI: 10.1155/2022/7636482.
22. Merson E., Myagkikh P., Poluyanov V., Dorogov M., Merson D., Vinogradov A. The fundamental difference between cleavage and hydrogen-assisted quasi-cleavage in ferritic materials revealed by multiscale quantitative fractographic and side surface characterization // *Mater. Sci. Eng. A*. 2021. V. 824. Article number 141826. DOI: 10.1016/j.msea.2021.141826.
23. Merson E. D., Poluyanov V. A., Myagkikh P. N., Merson D. L., Vinogradov A. Y. Effect of the stress-strain state on the path of quasi-cleavage hydrogen-assisted cracking in low-carbon steel // *Lett. Mater.* 2021. V. 11. P. 298–303. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-3-298-303.
24. Atrens A., Shi Z., Mehreen S. U., Johnston S., Song G. L., Chen X., Pan F. Review of Mg alloy corrosion rates // *J. Magnes. Alloy*. 2020. V. 8. P. 989–998. DOI: 10.1016/j.jma.2020.08.002.