

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.056.91+621.45.038.72

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.002

ВЛИЯНИЕ ПЕНТАОКСИДА ТАНТАЛА В ПЭО-ПОКРЫТИЯХ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8 НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБНОСТЬ К ОБРАЗОВАНИЮ АПАТИТОВ В УСЛОВИЯХ *IN VITRO*

Игорь Михайлович Имшинецкий^{1†}, Виктория Викторовна Кашепа²,
Константинэ Вахтангович Надараиа³, Дмитрий Валерьевич Машталяр⁴,
Сергей Леонидович Синебрюхов⁵, Сергей Васильевич Гнеденков⁶

^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159, 690022, Владивосток, Россия

¹ igorimshin@gmail.com[†], <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

² kashepavv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1610-095X>

³ nadaraiakv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

⁴ madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

⁵ sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

⁶ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе представлены результаты исследования влияния концентрации пентаоксида тантала в покрытиях, полученных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), на их электрохимические свойства и изучена способность данных покрытий к образованию апатитов в условиях *in vitro*. Согласно результатам анализа электрохимического поведения покрытий в растворе, имитирующем плазму крови человека по минеральному составу (SBF-растворе), модуль импеданса Ta₂O₅-содержащих ПЭО-покрытий, в среднем более чем на 2 порядка выше по сравнению с модулем импеданса сплава МА8 без покрытия. Введение в состав электролита наночастиц Ta₂O₅ и увеличение содержания пентаоксида тантала в составе ПЭО-покрытий приводит к снижению их защитных свойств, по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Установлено, что первые кластеры апатитов появляются на поверхности ПЭО-покрытия уже после 1 дня выдержки в SBF-растворе. Через 28 дней ПЭО-покрытие полностью покрывается слоем апатитов с пластинчатой морфологией. На 21 сутки выдержки Ta₂O₅-содержащего ПЭО-покрытия в SBF-растворе концентрация ионов Ca²⁺ в растворе стабилизируется, что обусловлено достижением равновесия окружающего раствора с образовавшимся слоем апатитов.

Ключевые слова: плазменное электролитическое оксидирование, пентаоксид тантала, магний, антикоррозионная защита, защитные покрытия, биоактивные покрытия.

Благодарности: Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 22-23-00937.

Для цитирования: Имшинецкий И.М., Кашепа В.В., Надараиа К.В., Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Влияние пентаоксида тантала в ПЭО-покрытиях на магниевом сплаве МА8 на их электрохимические свойства и способность к образованию апатитов в условиях *in vitro* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 1. С. 17–27. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.002.

Original article

THE EFFECT OF TANTALUM PENTOXIDE CONTENT IN PEO-COATINGS FOREMED ON MA8 MAGNESIUM ALLOY ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND *IN VITRO* APATITE-FORMING ABILITY**Igor M. Imshinetskiy^{1†}, Victoria V. Kashpa², Konstantine V. Nadaraia³, Dmitry V. Mashtalyar⁴, Sergey L. Sinebryukhov⁵, Sergey V. Gnednikov⁶**^{1, 2, 3, 4, 5, 6} Institute of Chemistry, FEB RAS, 100th anniversary of Vladivostok Ave., 159, Vladivostok, 690022, Russia¹ igorimshin@gmail.com[†], <https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>² kashpavv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1610-095X>³ nadaraiakv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>⁴ madiva@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>⁵ sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>⁶ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper presents the results of a study of the effect of the concentration of tantalum pentoxide in coatings obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) on their electrochemical properties and on the *in vitro* apatite-forming ability. According to the results of the analysis of the electrochemical behavior of the coatings in SBF, the impedance modulus of Ta₂O₅-containing PEO-coatings is, on average, more than 2 orders of magnitude higher than the impedance modulus of the uncoated MA8 alloy. An increase in the content of tantalum pentoxide in the composition of the PEO-coatings leads to a decrease in their protective properties. It was found that the first clusters of apatite appear on the surface of the PEO-coating after 1 day of soaking in SBF. After 28 days the PEO-coating is completely covered with a layer of apatite with plate-like morphology. During 21 days of exposure of the Ta₂O₅-containing PEO-coating in SBF, the concentration of Ca²⁺ ions in the solution stabilizes, which is due to the reaching of equilibrium between the medium and formed layer of apatite.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, tantalum pentoxide, magnesium, corrosion protection, protective coatings, bioactive coatings.

Acknowledgements: The work is carried out within the framework of the project of the Russian Science Foundation No. 22-23-00937.

For citation: Imshinetskiy, I. M., Kashpa, V. V., Nadaraia, K. V., Mashtalyar, D. V., Sinebryukhov, S. L. & Gnednikov, S. V. (2024). The effect of tantalum pentoxide content of PEO-coatings on magnesium alloy on the electrochemical properties and *in vitro* apatite-forming ability. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(1), 17–27. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.002.

Введение

Металлы и сплавы широко используются в качестве биосовместимых материалов в клинической практике. В частности, в силу своих физико-механических свойств и биоинертности, они получили распространённость в качестве материалов для изготовления систем остеосинтеза, незаменимых при лечении костных переломов. Новым этапом в развитии методов репаративной регенерации костной ткани стали биодеградируемые системы фиксации, которые лишены такого недостатка традиционного металлоостеосинтеза, как необходимость вторичной операции по извлечению импланта [1]. Одним из металлов, который потенциально может быть использован в качестве материала для изготовления данных систем, является магний.

Благодаря высокой динамической прочности, импланты на основе сплавов магния способны обеспечивать более качественную иммобилизацию кости по сравнению с их полимерными аналогами. К тому же магний является естественным для организма элементом и продукты его коррозии нетоксичны [2]. Вышеперечисленные достоинства делают магниевые сплавы перспективными для удовлетворения потребностей современной медицины в биоразлагаемых металлических материалах, снижающих количество необходимых операций и сроки реабилитации пациентов.

Основным препятствием для использования магниевых имплантов являются высокая электрохимическая активность магния и сложность контроля процесса его биорезорбции. Интенсивные коррозионные процессы, проте-

кающие на поверхности магниевых сплавах в живом организме, приводят к образованию эмфизем вследствие избыточного выделения водорода [3], а также к повреждению окружающих имплант тканей ввиду местного подщелачивания [4]. Данные негативные последствия могут быть исключены путем снижения скорости биорезорбции магния до уровня, при котором продукты его окисления не оказывают негативного влияния на организм и легко интегрируются в естественный метаболический процесс [5].

Для предотвращения быстрой деградации изделий на основе магния, в том числе и внутри живого организма, могут быть применены различные методы модификации поверхности [6]. Перспективными для практического применения являются способы формирования гетерооксидных покрытий с использованием плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). ПЭО-покрытия сами по себе обладают хорошими защитными свойствами и развитой структурой, обеспечивающей большую площадь поверхности для адгезии и пролиферации остеогенных клеток, улучшающей остеоинтеграцию имплантата. Кроме того, такие покрытия могут быть модифицированы различными биоактивными компонентами, например, препаратами, ингибирующими опухолевую инвазию [7], антибиотиками [8], наночастицами обеспечивающими антибактериальные [9] и остеокондуктивные свойства [10], что в совокупности с развитой морфологией ПЭО-покрытий делает их перспективными в качестве защитных слоев для металлических имплантатов.

Существует ряд неорганических соединений, которые обладают биологической активностью и могут быть использованы для модификации ПЭО-покрытий. Одним из таких соединений является пентаоксид тантала (Ta_2O_5), который обладает антибактериальными свойствами и активирует образование кальций-фосфатного слоя [11]. Данный оксид, имеет отрицательный дзета-потенциал в нейтральных водных средах [12], что не только инициирует формирование гидроксиапатита, но и улучшает адгезию белков на поверхности биоматериала [12].

Принимая во внимание вышеизложенное, ПЭО-покрытия, формируемые на поверхности магниевых сплавов, и содержащие в своем составе Ta_2O_5 , представляют интерес в качестве многофункциональных слоев, ускоряющих

процесс остеоинтеграции. Повышение биоактивности материала путем формирования антикоррозионных Ta_2O_5 -содержащих ПЭО-слоев может способствовать улучшению адгезии клеток и белков к поверхности имплантата, повышению способности к интеграции с костной тканью.

Материалы и методика исследования

В качестве подложки для ПЭО-покрытий использовались пластины из магниевых сплавов МА8 (в масс. %: 1,30 Mn; 0,15 Ce; остальное – Mg) размером 20 мм × 15 мм × 2 мм. Перед формированием покрытий образцы шлифовались и обезжиривались. Процесс формирования проводился в биполярном режиме оксидирования, подробно описанном в предыдущей работе. В качестве базового электролита был выбран водный раствор NaF (5 г/л) и Na_2SiO_3 (20 г/л), содержащий наночастицы β - Ta_2O_5 размером до 200 нм (Редкийметалл.рф) в концентрации: 0, 2, 4, 6, и 8 г/л (образцы далее по тексту обозначены как T0, T2, T4, T6 и T8, соответственно).

Оценка способности покрытий к формированию апатитов в условиях *in vitro* производилась в SBF-растворе (SBF – Simulated Body Fluid) [13], близком по ионному составу плазме крови человека. Процесс образования апатитов был изучен на образцах с покрытием, сформированным в электролите, содержащем 6 г/л Ta_2O_5 . Такое покрытие, согласно результатам предшествующей работы, продемонстрировало наилучшие механические характеристики при оптимальном сочетании содержания пентаоксида тантала и морфологических характеристик. Приготовление SBF-раствора и оценка способности покрытий к образованию апатитов проводились в соответствии с методикой, представленной в ISO 23317 [13]. Образцы выдерживали в SBF-растворе в течение 28 дней при температуре $(36,5 \pm 0,5)^\circ C$ с извлечением контрольных образцов после 1, 7, 14 и 21 суток экспозиции. После эксперимента образцы промывались деионизированной водой и сушились в эксикаторе.

Анализ морфологии покрытий до и после выдержки в SBF-растворе проводился с помощью микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Sigma 300 (Carl Zeiss, Германия) в режимах регистрации обратно-рассеянных электронов (ОРЭ) и вторичных электронов (ВЭ).

Картирование элементного состава покрытий осуществлялось с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на аналитической приставке INCA X-act (Oxford Instruments, США).

Элементный состав покрытий исследовали методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) на спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

Контроль состава SBF-раствора в процессе выдержки образцов проводился методом атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС) с помощью атомно-абсорбционного спектрометра AA-6200 (Shimadzu, Япония).

Электрохимические свойства сформированных покрытий были исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, подключенной к установке VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). В качестве электролита применялся SBF-раствор. Измерения проводились при температуре $(36,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Рабочая площадь образца составляла 1 см^2 . Для достижения электрохимического равновесия перед началом измерений образцы выдерживались в электролите в течение 30 мин. В качестве возмущающего импульса использовался синусоидальный сигнал амплитудой 10 мВ. Спектр записывался при значении потенциала свободной коррозии в диапазоне частот от

0,01 Гц до 1 МГц, с логарифмической разверткой 7 точек на декаду. Обработку данных и моделирование импедансных спектров производилось с помощью программного обеспечения ZView 4.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования электрохимических свойств покрытий в SBF-растворе методом ЭИС представлены в виде диаграмм Боде (рис.1, таблица 1) как зависимости модуля импеданса $|Z|$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}^2$) и фазового угла θ ($^\circ$) от частоты f (Гц). Результаты моделирования полученных спектров с помощью эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) представлены в таблице 1 в виде оптимальных значений параметров элементов используемой ЭЭС. При моделировании вместо идеальной емкости был использован элемент постоянного сдвига фазы (CPE) вследствие гетерогенности исследуемых покрытий. Импеданс элемента CPE рассчитывается в соответствии с уравнением:

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^n},$$

где ω – круговая частота; Q – предэкспоненциальный множитель, являющийся частотно независимым; i – мнимая единица; n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ($-1 \leq n \leq 1$).

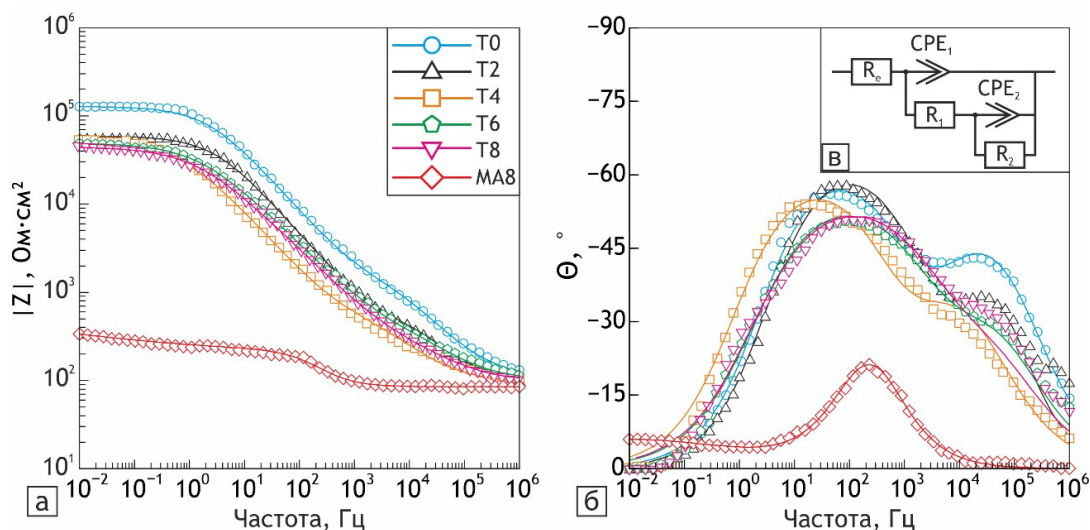


Рис.1. Боде диаграммы для полученных ПЭО-покрытий в SBF-растворе (а, б) и ЭЭС, использованная для их моделирования (в). Экспериментальные данные отображены символами; результаты моделирования представлены сплошной линией

Fig.1. Bode plots for the obtained PEO-coatings in SBF (a, b) and equivalent electrical circuit used for fitting (c). Experimental data are represented by symbols; fitted curve is represented by solid line

Таблица 1. Расчетные параметры элементов ЭЭС для исследуемых образцов. $|Z|_{f=0,01 \text{ Hz}}$ – модуль импеданса, измеренный на частоте $f=0,01 \text{ Гц}$

Table 1. Calculated parameters of equivalent electrical circuit for the studied coatings. $|Z|_{f=0,01 \text{ Hz}}$ was measured at the frequency $f=0.01 \text{ Hz}$

Образец	$ Z _{f=0,01 \text{ Гц}},$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_1,$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_1		$R_2,$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2	
			$\frac{Q_1,}{c^n}$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	n		$\frac{Q_2,}{c^n}$ $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$	n
МА8	$3,7 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,84	$2,8 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,32
T0	$1,3 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	0,71	$1,3 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	0,77
T2	$5,9 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^2$	$9,2 \cdot 10^{-7}$	0,71	$5,9 \cdot 10^4$	$9,3 \cdot 10^{-7}$	0,73
T4	$5,6 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,68	$5,6 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,72
T6	$4,8 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,67	$5,3 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,63
T8	$4,7 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,65	$5,0 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,63

Анализ представленных спектров показывает, что зависимость фазового угла θ от частоты f для полученных покрытий представлена двумя временными константами и может быть описана с помощью ЭЭС, содержащей две соединенные последовательно-параллельно R - CPE -цепочки (рис.1в). R_c отвечает за сопротивление электролита, CPE_1 описывает геометрическую емкость покрытия, R_1 отвечает за сопротивление внешнего пористого слоя, а CPE_2 - R_2 -цепочка отвечает за беспористый подслоя, прилегающий к металлу.

Спектр для сплава МА8 без ПЭО-покрытия может быть описан с использованием идентичной ЭЭС (рис.1в) с двумя временными константами. Элементы CPE_1 и R_1 для магниевом сплава без покрытия ответственны за емкость и сопротивление двойного электрического слоя, CPE_2 и R_2 представляют емкость слоя продуктов коррозии сплава, включающих MgO , $Mg(OH)_2$, и сопротивление переносу заряда через этот слой [14].

Основываясь на представленных данных, можно сделать вывод, что модуль импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ для образцов с ПЭО-покрытиями более чем на 2 порядка превышает $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ для МА8 без покрытия. Благодаря своей морфологической структуре базовое ПЭО-покрытие

продемонстрировало наибольший модуль импеданса $|Z|_{f=0,01 \text{ Гц}}$ ($1,3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

Добавление наночастиц пентаоксида тантала приводит к снижению защитных свойств покрытий по сравнению с базовым ПЭО-слоем вследствие увеличения гетерогенности и пористости формируемых ПЭО-покрытий. Об увеличении глубины пор и уменьшении толщины беспористой части ПЭО-слоя свидетельствуют уменьшение величин R_2 и увеличение значений CPE_2 (являющимся в первом приближении аналогом электрической емкости) при возрастании концентрации наночастиц Ta_2O_5 в электролите. При этом уровень защитных свойств ПЭО-слоев, содержащих Ta_2O_5 , близок: значения модуля импеданса для T2-T8 варьируются в довольно узком диапазоне от $5,9 \cdot 10^4$ до $4,7 \cdot 10^4 \cdot \text{Ом} \cdot \text{см}^2$. Таким образом, ПЭО-покрытия, содержащие Ta_2O_5 , обеспечивают достаточно высокую противокоррозионную защиту, несмотря на некоторое ухудшение характеристик по сравнению с базовым ПЭО-слоем.

Принимая во внимание развитую морфологию ПЭО-покрытий, которая была подробно изучена в предыдущей работе, удельное сопротивление внешнего пористого слоя R_1 для всех образцов значительно ниже, по сравнению с

сопротивлением барьерного беспористого подслоя (R_2).

В ряду образцов Т2-Т8 наблюдается снижение величин R_1 и R_2 , что свидетельствует об уменьшении сопротивления покрытия в целом.

Показатель степени n в CPE_2 для покрытий Т2, Т4, Т6 и Т8 также снижается с увеличением концентрации наноматериала в электролите, что обусловлено увеличением шероховатости и гетерогенности ПЭО-слоев при внедрении наночастиц Ta_2O_5 .

Согласно результатам предшествующей работы, оптимальное сочетание состава и морфологических особенностей наблюдается для ПЭО-покрытий, полученных в электролите, содержащем 6 г/л Ta_2O_5 (Т6). В соответствии с этим, был проведен анализ способности ПЭО-покрытий Т6 к образованию апатитов в условиях *in vitro*.

На рис.2 представлена сводная гистограмма, обобщающая результаты ЭДРФА-анализа образца Т6 после выдержки в SBF-растворе в течение 1, 7, 14, 21 и 28 дней. Необходимо отметить, что исходный образец Т6 до выдержки в SBF-растворе не содержит кальция и фосфора в составе поверхностных слоев. Как следует из анализа представленных данных, содержание кальция и фосфора на поверхности покрытия Т6 увеличивается со временем выдержки образца в SBF-растворе вследствие взаимодействия компонентов SBF-раствора с ПЭО-покрытием. Под действием таких факторов, как развитая поверхность, состав ПЭО-покрытия, его коррозионная устойчивость, из SBF-раствора [15] на поверхность покрытий осаждаются кальций-фосфатные соединения.

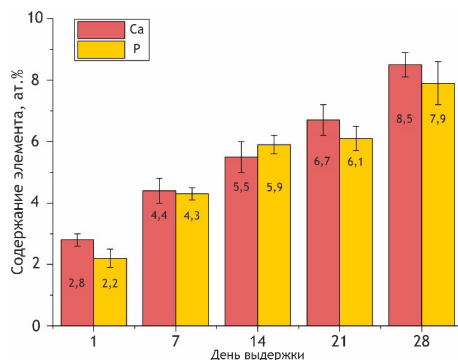


Рис.2. Изменение содержания кальция и фосфора на поверхности образца Т6 в течение выдержки в SBF-растворе

Fig.2. Evolution of the calcium and phosphorus content on the surface of the T6 sample during soaking in SBF-solution

Основными причинами образования апатитов являются насыщенность SBF-раствора ионами кальция и фосфат-ионами, а также наличие большого количества потенциальных центров нуклеации апатитов на развитой поверхности ПЭО-слоя.

Кроме того, коррозионные процессы магниевого сплава в SBF-растворе сопровождаются локальным повышением pH и образованием $Mg(OH)_2$ [4]. Локальное подщелачивание интенсифицирует процесс гомогенного зародышеобразования апатитов [16].

Следует отметить, что взаимодействие ПЭО-покрытия с компонентами SBF-раствора в большей степени обусловлены химическим составом ПЭО-покрытия, а именно содержанием таких соединений как $MgSiO_3$, Mg_2SiO_4 [17] и внедренного Ta_2O_5 [18]. В водной среде гидратированные частицы силикатов магния [19] и пентаоксида тантала [20] имеют отрицательный дзета-потенциал, что способствует сорбции катионов кальция и существенно ускоряет процесс формирования гидроксиапатита [21].

В таблице 2 приведено изменение концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в SBF-растворе в течение выдержки образца Т6, определенное методом ААС. Как следует из представленных данных, концентрация ионов Mg^{2+} постепенно увеличивается со временем выдержки, что связано с протекающими коррозионными процессами.

Таблица 2. Концентрация ионов в SBF-растворе в течение выдержки в нем образца Т6

Table 2. Concentration of ions in the SBF solution after soaking of the T6 sample

День выдержки	Концентрация иона, мг/л	
	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1	112	76
7	157	65
14	188	55
21	211	48
28	256	48

Концентрация Ca^{2+} значительно снижается, что может быть объяснено переходом кальция из его растворенного состояния в твердую фазу апатитов. Длительная выдержка приводит к стабилизации содержания ионов кальция, что, вероятно, связано с формированием равномерного по площади образца кальций-фосфатного слоя [22]. На данном этапе образовавшийся

слой апатитов достигает равновесия с SBF-раствором.

Влияние выдержки в SBF-растворе в течение 1 и 28 дней на морфологию ПЭО-слоя и распределение Ca и P на поверхности покрытия Т6 отображено на СЭМ-изображениях и картах распределения элементов на рис.3. Представленные изображения свидетельствуют о том, что уже после первого дня выдержки на поверхности покрытия наблюдается образование кластеров, которые, вероятно, отвечают агломератам апатитов. После 28 дней выдержки на поверхности ПЭО-слоя четко различимы крупные кластеры кальций-фосфатов, достигающие размера 10-15 мкм. В обоих случаях наблюдаемые образования соответствуют областям с наибольшей концентрацией кальция и фосфора (рис.3в-е), что согласуется с предположением об образовании апатитов.

Стоит заметить, что наблюдаемые в нашем случае кальций-фосфатные соединения были рентгеноаморфны, что может быть обусловлено низкой кристалличностью сформированного

слоя вследствие присутствия ионов магния, замедляющих сорбцию ионов кальция и увеличивающих время образования гидроксиапатита [23]. Возможно также, что концентрация апатитов на поверхности покрытия находится ниже предела обнаружения методом рентгенофазового анализа.

На рис.4 показаны морфологические особенности покрытия Т6 после 28 дней выдержки в SBF-растворе по сравнению с исходной поверхностью образца. Структура образовавшегося слоя апатитов имеет характерное пластинчатое строение, которое хорошо различимо при более высокой кратности увеличения (рис.5) и согласуется с литературными данными [24]. На изображениях, полученных в режиме съемки ОРЭ (рис.4в,г) на поверхности покрытия наблюдаются агломераты, предположительно, наночастиц Ta_2O_5 в виде светлых областей. По истечении 28 дней выдержки в SBF-растворе, кальций-фосфатным слоем покрыта вся поверхность образца Т6, включая агломераты внедренных наночастиц.

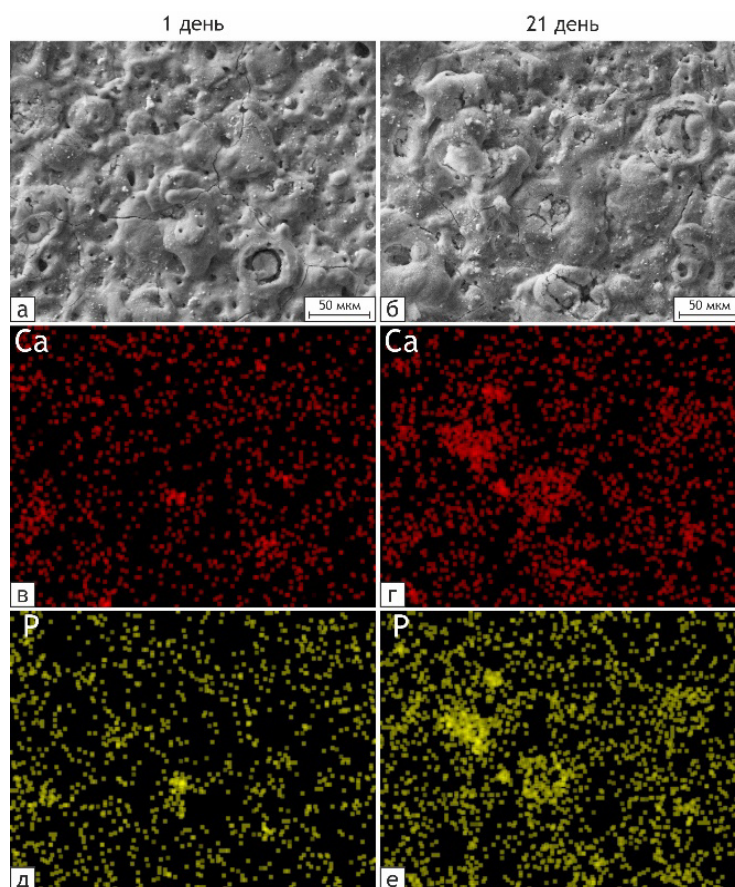


Рис.3. СЭМ-изображения поверхности образца Т6 после 1 (а, в, д) и 28 (б, г, е) дня выдержки в SBF-растворе

Fig.3. SEM images of the surfaces of the T6 sample after 1 (a, c, e) and 28 (b, d, e) days of soaking in SBF

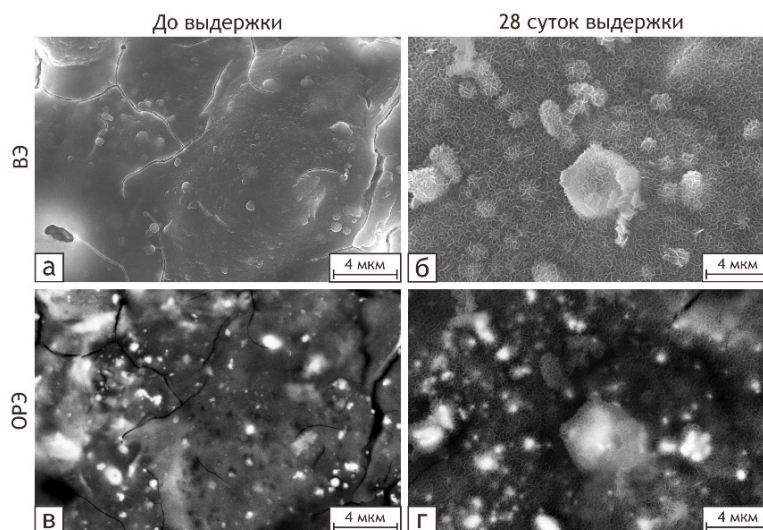


Рис.4. СЭМ-изображения поверхности образца Т6 до (а, в) и после (б, г) 28-суточной выдержки в SBF-растворе, полученные в режиме регистрации вторичных электронов (ВЭ) и обратнорассеянных электронов (ОРЭ)

Fig.4. SEM images of the T6 sample surface before (a, c) and after (b, d) 28-days soaking in SBF obtained in secondary electron (SE) and back-scattering electron (BSE) imaging modes

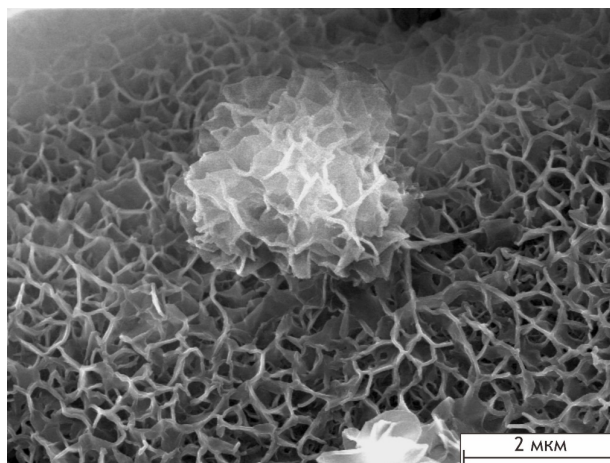


Рис.5. СЭМ-изображение, отражающее морфологию поверхности образца Т6 после 28 суток выдержки в SBF-растворе

Fig.5. SEM image demonstrating T6 sample surface morphology after 28-days soaking in SBF

Заклучение

В настоящей работе были изучены электрохимические характеристики ПЭО-покрытий, содержащих Ta_2O_5 , и образование кальций-фосфатного слоя на поверхности образца в условиях *in vitro*. Методом электрохимической импедансной спектроскопии было установлено, что образцы с ПЭО-покрытием характеризуются модулем импеданса, более чем на два порядка превышающим $|Z|_{f=0,01 Hz}$ для сплава MA8 без покрытия. Внедрение наночастиц Ta_2O_5 приводит к небольшому снижению защитных свойств ПЭО-покрытия (в сравнении с ПЭО-

слоем, не содержащем в своем составе частиц пентаоксида тантала) в результате формирования гетерооксидных слоев с более высокой пористостью.

Первые кластеры кальций-фосфатного слоя появляются на поверхности ПЭО-покрытия уже после 1 дня выдержки в SBF-растворе. Через 28 дней ПЭО-слой полностью покрывается слоем апатитов с пластинчатой морфологией.

При выдержке ПЭО-покрытий в SBF-растворе концентрация ионов Ca^{2+} в нем снижается в течение 21 дня из-за перехода ионов кальция из жидкой в твердую фазу в виде кальций-фосфатов. Данного времени достаточно

для минерализации апатитов на поверхности ПЭО-покрытия, после чего концентрация ионов Ca^{2+} в SBF-растворе стабилизируется.

ПЭО-покрытия, содержащие Ta_2O_5 , проявляют способность к формированию биомиметического апатита *in vitro* и демонстрируют высокую электрохимическую стойкость в среде, имитирующей плазму крови человека по ионному составу, по сравнению с магниевым сплавом без покрытия. Данные слои способны существенно улучшить остеоинтеграцию имплантов из сплавов магния, перспективных для создания биодеградируемых систем накостного остеосинтеза.

Список литературы

1. Krishnan R., Pandiaraj S., Muthusamy S., Panchal H., Alsoufi M.S. et al. Biodegradable magnesium metal matrix composites for biomedical implants: synthesis, mechanical performance, and corrosion behavior – a review // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 20. P. 650–670.
2. Marukawa E., Tamai M., Takahashi Y., Hatakeyama I., Sato M. et al. Comparison of magnesium alloys and poly-l-lactide screws as degradable implants in a canine fracture model // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2016. V. 104, N 7. P. 1282–1289.
3. Zhao D., Wang T., Nahan K., Guo X., Zhang Z. et al. In vivo characterization of magnesium alloy biodegradation using electrochemical H₂ monitoring, ICP-MS, and XPS // *Acta Biomaterialia*. 2017. V. 50. P. 556–565.
4. Lamaka S.V., Gonzalez J., Mei D., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. et al. Local pH and Its Evolution Near Mg Alloy Surfaces Exposed to Simulated Body Fluids // *Advanced Materials Interfaces*. 2018. V. 5, N 18. P. 1800169.
5. Seitz J.-M., Eifler R., Bach F.-W., Maier H. J. Magnesium degradation products: Effects on tissue and human metabolism // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2014. V. 102, N 10. P. 3744–3753.
6. Tong P., Sheng Y., Hou R., Iqbal M., Chen L. et al. Recent progress on coatings of biomedical magnesium alloy // *Smart Materials in Medicine*. 2022. V. 3. P. 104–116.
7. Li M., Yao M., Wang W., Wan P., Chu X. et al. Nitrogen-containing bisphosphonate-loaded micro-arc oxidation coating for biodegradable magnesium alloy pellets inhibits osteosarcoma through targeting of the mevalonate pathway // *Acta Biomaterialia*. 2021. V. 121. P. 682–694.
8. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G., Imshinetskiy I.M., Piatkova M.A. et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation // *Materials Letters*. 2022. V. 317. P. 132099.
9. Liu D., Deng J., Liu Z., Jin J., Bi Y. et al. Effects of ZnO nanoparticles addition to plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy: Microstructure, in vitro corrosion and antibacterial properties // *Journal of Materials Research*. 2022. V. 37, N 18. P. 2897–2909.
10. Arun S., Lim B.-S., Ahn S.-G., Choe H.-C. Osteoconductive element-doped, porous, and low-elastic-modulus duplex coatings on a Ti-6Al-4 V alloy: a hybrid coating system for accelerating cell growth // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V. 943. P. 169131.
11. Dai X.-J., Li X.-C., Wang C., Yu S., Yu Z.-T. et al. Effect of MAO/ Ta_2O_5 composite coating on the corrosion behavior of Mg–Sr alloy and its in vitro biocompatibility // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 20. P. 4566–4575.
12. Bousse L., Mostarshed S., Van Der Shoot B., de Rooij N., Gimmel P. et al. Zeta potential measurements of Ta_2O_5 and SiO_2 thin films // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991. V. 147, N 1. P. 22–32.
13. ISO 23317:2014 Implants for surgery – In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials. BSI Standards Limited, 2014.
14. Wang L., Snihirova D., Deng M., Wang C., Vaghefinazari B. et al. Insight into physical interpretation of high frequency time constant in electrochemical impedance spectra of Mg // *Corrosion Science*. 2021. V. 187. P. 109501.
15. Zhu P., Masuda Y., Koumoto K. The effect of surface charge on hydroxyapatite nucleation // *Biomaterials*. 2004. V. 25, N 17. P. 3915–3921.
16. Miyazaki T., Ohtsuki C. Design of bioactive bone cement based on organic-inorganic hybrids // *Orthopaedic Bone Cements*. 2008. P. 358–376.
17. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Belov E.A., Imshinetskiy I.M., Kiryukhin D.P. et al. Synthesis of polymeric system based on polyethylene oxide and tetrafluoroethylene telomers to obtain films with switchable wettability // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. V. 350. P. 118225.
18. Horandghadim N., Khalil-Allafi J., Urgan M. Effect of Ta_2O_5 content on the osseointegration and cytotoxicity behaviors in hydroxyapatite- Ta_2O_5 coatings applied by EPD on superelastic

NiTi alloys // *Materials Science and Engineering: C*. 2019. V. 102. P. 683–695.

19. Kusuma A.M., Liu Q., Zeng H. Understanding interaction mechanisms between pentlandite and gangue minerals by zeta potential and surface force measurements // *Minerals Engineering*. 2014. V. 69. P. 15–23.

20. Koshevaya E., Nazarovskaia D., Simakov M., Belousov A., Morozov V. et al. Surfactant-free tantalum oxide nanoparticles: synthesis, colloidal properties, and application as a contrast agent for computed tomography // *Journal of Materials Chemistry B*. 2020. V. 8, N 36. P. 8337–8345.

21. Miyazaki T., Kim H.-M., Kokubo T., Ohtsuki C., Kato H. et al. Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid // *Biomaterials*. 2002. V. 23, N 3. P. 827–832.

22 Yu Y., Bacsik Z., Edén M. Contrasting In Vitro Apatite Growth from Bioactive Glass Surfaces with that of Spontaneous Precipitation // *Materials*. 2018. V. 11, N 9. P. 1690.

23. Eanes E.D., Rattner S.L. The Effect of Magnesium on Apatite Formation in Seeded Supersaturated Solutions at pH 7.4 // *Journal of Dental Research*. 1981. V. 60, N 9. P. 1719–1723.

24. Chou Y.-F., Chiou W.-A., Xu Y., Dunn J.C., Wu B.M. The effect of pH on the structural evolution of accelerated biomimetic apatite // *Biomaterials*. 2004. V. 25, N 22. P. 5323–5331.

Информация об авторах

И. М. Имшинецкий – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

В. В. Кашина – инженер I категории Института химии ДВО РАН.

К. В. Надараиа – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

Д. В. Машталяр – доктор химических наук, заведующий лабораторией композиционных покрытий биомедицинского назначения Института химии ДВО РАН.

С. Л. Синебрюхов – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заместитель директора Института химии ДВО РАН.

С. В. Гнеденков – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор Института химии ДВО РАН.

References

1. Krishnan, R., Pandiaraj, S., Muthusamy, S., Panchal, H., Alsoufi, M. S., Ibrahim, A. M. M., &

Elsheikh, A. (2022). Biodegradable magnesium metal matrix composites for biomedical implants: synthesis, mechanical performance, and corrosion behavior – a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 20, 650–670.

2. Marukawa, E., Tamai, M., Takahashi, Y., Hatakeyama, I. & Sato, M. et al. (2016). Comparison of magnesium alloys and poly-L-lactide screws as degradable implants in a canine fracture model. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 104(7), 1282–1289.

3. Zhao, D., Wang, T., Nahan, K., Guo, X. & Zhang, Z. et al. (2017). In vivo characterization of magnesium alloy biodegradation using electrochemical H₂ monitoring, ICP-MS, and XPS. *Acta Biomaterialia*, 50, 556–565.

4. Lamaka, S. V., Gonzalez, J., Mei, D., Feyerabend, F. & Willumeit-Römer, R. et al. (2018). Local pH and Its Evolution Near Mg Alloy Surfaces Exposed to Simulated Body Fluids. *Advanced Materials Interfaces*, 5(18), 1800169.

5. Seitz, J.-M., Eifler, R., Bach, F.-W., & Maier, H. J. (2014). Magnesium degradation products: Effects on tissue and human metabolism. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 102(10), 3744–3753.

6. Tong, P., Sheng, Y., Hou, R., Iqbal, M. & Chen, L. et al. (2022). Recent progress on coatings of biomedical magnesium alloy. *Smart Materials in Medicine*, 3, 104–116.

7. Li, M., Yao, M., Wang, W., Wan, P. & Chu, X. et al. (2021). Nitrogen-containing bisphosphonate-loaded micro-arc oxidation coating for biodegradable magnesium alloy pellets inhibits osteosarcoma through targeting of the mevalonate pathway. *Acta Biomaterialia*, 121, 682–694.

8. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Plekhova, N. G., Imshinetskiy, I. M. & Piatkova, M. A. et al. (2022). Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation. *Materials Letters*, 317, 132099.

9. Liu, D., Deng, J., Liu, Z., Jin, J. & Bi, Y. (2022). Effects of ZnO nanoparticles addition to plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium alloy: Microstructure, in vitro corrosion and antibacterial properties. *Journal of Materials Research*, 37(18), 2897–2909.

10. Arun, S., Lim, B.-S., Ahn, S.-G. & Choe, H.-C. (2023). Osteoconductive element-doped, porous, and low-elastic-modulus duplex coatings on a Ti-6Al-4 V alloy: A hybrid coating system for accelerating cell growth. *Journal of Alloys and Compounds*, 943, 169131.

11. Dai, X.-J., Li, X.-C., Wang, C., Yu, S. &

- Yu, Z.-T. et al. (2022). Effect of MAO/Ta₂O₅ composite coating on the corrosion behavior of Mg–Sr alloy and its *in vitro* biocompatibility. *Journal of Materials Research and Technology*, 20, 4566–4575.
12. Bousse, L., Mostarshed, S., Van Der Shoot, B., de Rooij, N. & Gimmel, P. et al. (1991). Zeta potential measurements of Ta₂O₅ and SiO₂ thin films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147(1), 22–32.
13. (2014). ISO 23317:2014 Implants for surgery – *In vitro* evaluation for apatite-forming ability of implant materials. BSI Standards Limited.
14. Wang, L., Snihirova, D., Deng, M., Wang, C. & Vaghefinazari, B. et al. (2021). Insight into physical interpretation of high frequency time constant in electrochemical impedance spectra of Mg. *Corrosion Science*, 187, 109501.
15. Zhu, P., Masuda, Y. & Koumoto, K. (2004). The effect of surface charge on hydroxyapatite nucleation. *Biomaterials*, 25(17), 3915–3921.
16. Miyazaki, T. & Ohtsuki, C. (2008). Design of bioactive bone cement based on organic-inorganic hybrids. *Orthopaedic Bone Cements*, 358–376.
17. Mashtalyar, D. V., Nadaraia, K. V., Belov, E. A., Imshinetskiy, I. M. & Kiryukhin, D. P. et al. (2022). Synthesis of polymeric system based on polyethylene oxide and tetrafluoroethylene telomers to obtain films with switchable wettability. *Journal of Molecular Liquids*, 350, 118225.
18. Horandghadim, N., Khalil-Allafi, J. & Urgen, M. (2019). Effect of Ta₂O₅ content on the osseointegration and cytotoxicity behaviors in hydroxyapatite-Ta₂O₅ coatings applied by EPD on superelastic NiTi alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 683–695.
19. Kusuma, A. M., Liu, Q. & Zeng, H. (2014). Understanding interaction mechanisms between pentlandite and gangue minerals by zeta potential and surface force measurements. *Minerals Engineering*, 69, 15–23.
20. Koshevaya, E., Nazarovskaia, D., Simakov, M., Belousov, A. & Morozov, V. et al. (2020). Surfactant-free tantalum oxide nanoparticles: synthesis, colloidal properties, and application as a contrast agent for computed tomography. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(36), 8337–8345.
21. Miyazaki, T., Kim, H.-M., Kokubo, T., Ohtsuki, C. & Kato, H. et al. (2002). Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. *Biomaterials*, 23(3), 827–832.
22. Yu, Y., Bacsik, Z. & Edén, M. (2018). Contrasting *In Vitro* Apatite Growth from Bioactive Glass Surfaces with that of Spontaneous Precipitation. *Materials*, 11(9), 1690.
23. Eanes, E. D. & Rattner, S. L. (1981). The Effect of Magnesium on Apatite Formation in Seeded Supersaturated Solutions at pH 7.4. *Journal of Dental Research*, 60(9), 1719–1723.
24. Chou, Y.-F., Chiou, W.-A., Xu, Y., Dunn, J. C. & Wu, B. M. (2004). The effect of pH on the structural evolution of accelerated biomimetic apatite. *Biomaterials*, 25(22), 5323–5331.

Information about the authors

I. M. Imshinetskiy – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

V. V. Kashepa – Engineer of the F^t category of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

K. V. Nadaraia – Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Officer of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

D. V. Mashtalyar – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of composite coatings for biomedical applications of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

S. L. Sinebryukhov – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Deputy Director of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

S. V. Gnedenkov – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Director of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 14.11.2023; одобрена после рецензирования 17.01.2024; принята к публикации 01.02.2024.

The article was received by the editorial board on 14 Nov. 23; approved after reviewing 17 Jan. 24; accepted for publication 01 Feb. 24.