

Особенности использования магниевых сплавов в биосенсорных системах

Б. В. Владимиров^а, Б. Л. Крит^а, Н. В. Морозова^б, А. В. Эпельфельд^а

^аМАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского, ул. Полбина, 45, г. Москва, 109383, Россия, e-mail: bkrit@mail.ru

^бРоссийская медицинская академия последипломного образования (РМАПО), ул. Баррикадная, д. 2/1, г. Москва, 123995, Россия, e-mail: innat.m@mail.ru

Обсуждена возможность использования магниевых сплавов, поверхность которых модифицирована электролитно-плазменной обработкой (микродуговым оксидированием – МДО), для создания объектов биомедицинского назначения. Определены условия максимальной продолжительности «бездефектной» МДО-обработки сплава МА2-1, влияние состава электролитов на толщину покрытий, их пористость и плотность тока коррозии. Минимальная плотность тока коррозии ($0,0101 \text{ А/м}^2$) наблюдалась при содержании в электролите 4 г/л гидроксида калия и 6 мл/л жидкого стекла (силиката натрия).

Ключевые слова: магниевые сплавы, модифицирование, микродуговое оксидирование, технологические факторы, коррозия.

УДК 620.197: 621.794

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы во всем мире отмечается всплеск интереса к разработке и применению биосенсорных систем. Согласно определению, приведенному авторами сборника [1], биосенсорными системами (биосенсорами, биодатчиками, биочипами) называют персональные медицинские устройства или их функциональные компоненты, «ассоциированные» с организмом человека (имплантируемые, подкожные, носимые) и осуществляющие мониторинг тех или иных параметров жизнедеятельности *in vivo*. Помимо мониторинга, современные биосенсорные системы все чаще выполняют и лечебные функции. В качестве примера можно привести использование ортопедических и сосудистых имплантантов, хирургических имплантантов для внутренней фиксации, а также инвазивных устройств, содержащих требуемые фармацевтические препараты и обеспечивающих их адресную эмиссию в организме [2]. Главной тенденцией развития работ в сфере биосенсорных систем являются миниатюризация имплантируемых устройств, а также снижение дискомфорта, побочных эффектов и болевых синдромов, связанных с имплантацией и функционированием биосенсоров. В этом смысле немаловажным следует считать материаловедческий аспект при разработке и создании подобных устройств. Особое место занимают так называемые биодеградирующие в физиологических жидкостях материалы, то есть материалы, способные к разложению и растворению *in vivo* (подобно «рассасыванию» биоабсорбируемого шовного материала), что позволяет исключить риски и стрессы

повторной хирургии для извлечения имплантированных биосенсоров.

Для изготовления компонентов биосенсорных систем предлагается широкий спектр материалов, тем не менее доля металлов и сплавов остается весьма значительной. Среди металлических материалов большой интерес представляют сплавы на основе магния по причине его легкости, нетоксичности, биологической и механической совместимости с костными и мышечными тканями. Магний – четвертый по численности катион в человеческом организме – участвует во многих метаболических процессах. Однако проблема биомедицинских сплавов на основе магния состоит не столько в недостаточно высоком уровне их коррозионной стойкости вообще и в жидкостях человеческого тела в частности, а в неконтролируемости процесса их растворения. Решением проблемы является разработка изделий с требуемой скоростью коррозии. Это может быть достигнуто в том числе модифицированием поверхности магниевых компонентов биосенсорных систем.

Для этих целей все шире применяется метод микродугового оксидирования (МДО), благодаря которому возможно осуществлять синтез на поверхности изделий из магниевых сплавов нанокерамических слоев, обладающих высокой прочностью сцепления с основой и контролируемой коррозионно-защитной способностью [3].

Попытки создания биодеградируемых материалов на магниевой основе с помощью модифицирования поверхности изделий методом МДО с тем или иным успехом предпринимались и ранее [4, 5]. Тем не менее систематических данных о

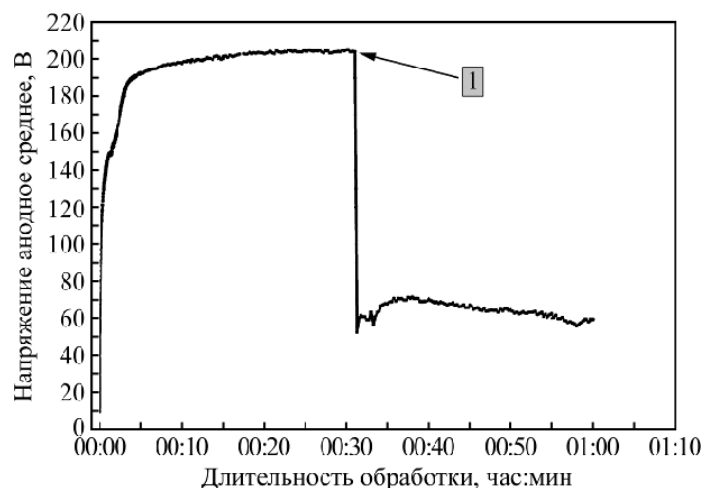


Рис. 1. Формовочная кривая среднего анодного напряжения процесса МДО (1 – спад напряжения).

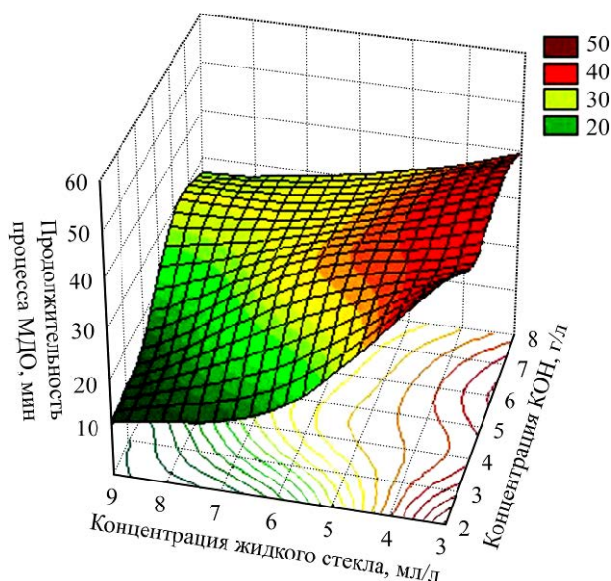


Рис. 2. Влияние состава электролита на максимальную продолжительность «бездефектной» МДО-обработки сплава МА2-1.

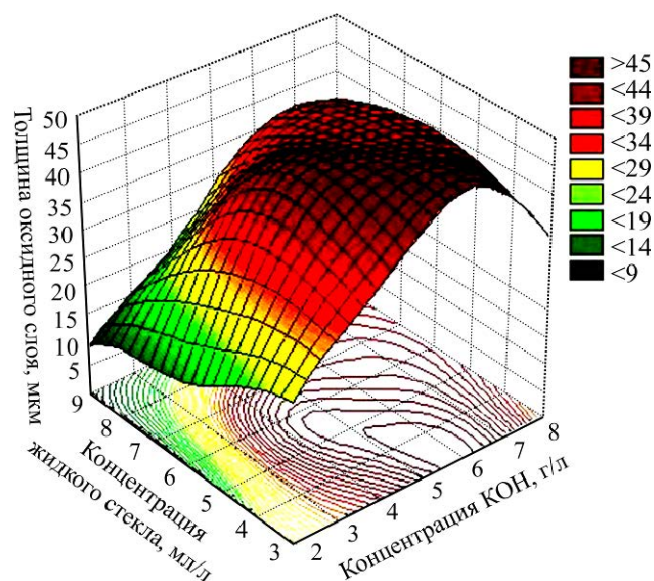


Рис. 3. Влияние состава электролита на толщину сформированных МДО-покрытий.

зависимости скорости коррозии от технологических параметров процесса МДО для подобных материалов нами не выявлено. Данная работа представляет собой первую часть исследований, направленных на разработку научно-технологических основ создания материалов с контролируемой скоростью саморазложения для имплантируемых биосенсоров контроля параметров работы внутренних органов и тканей, и посвящена исследованиям модифицирования методом МДО магниевого сплава МА2-1 (4,2% Al; 1,2% Zn; 0,5% Mn).

МДО-обработка образцов из магниевого сплава МА2-1 проводилась в силикатно-щелочном электролите с варьированием концентрации жидкого стекла (силиката натрия) $C_{ЖС}$ в пределах от 3 до 9 мл/л и гидроксида калия $C_{КОН}$ – от 2 до 8 г/л. Применялся анодно-катодный (50 Гц) режим при равенстве анодного и катодного токов и их суммарной плотности 11 А/дм^2 .

Проведённые эксперименты позволили установить, что при определенной продолжительности процесса МДО наблюдается резкий спад анодного напряжения, сопровождающийся угасанием микродугового разряда и растравливанием сформированного оксидного слоя, что делает его абсолютно непригодным для реализации поставленных задач (рис. 1).

Исследовалась зависимость максимальной продолжительности «бездефектной» МДО-обработки от концентрации компонентов силикатно-щелочного электролита (рис. 2). Максимальная продолжительность (54 мин) наблюдалась при $C_{КОН} = 2 \text{ г/л}$ и $C_{ЖС} = 3 \text{ мл/л}$, а минимальная (6 мин) – при $C_{КОН} = 4 \text{ г/л}$ и $C_{ЖС} = 9 \text{ мл/л}$.

Толщину сформированных МДО-покрытий измеряли методом неразрушающего контроля с помощью вихретокового толщиномера. Анализируя полученные результаты (рис. 3), можно отметить, что самые тонкие оксидные слои

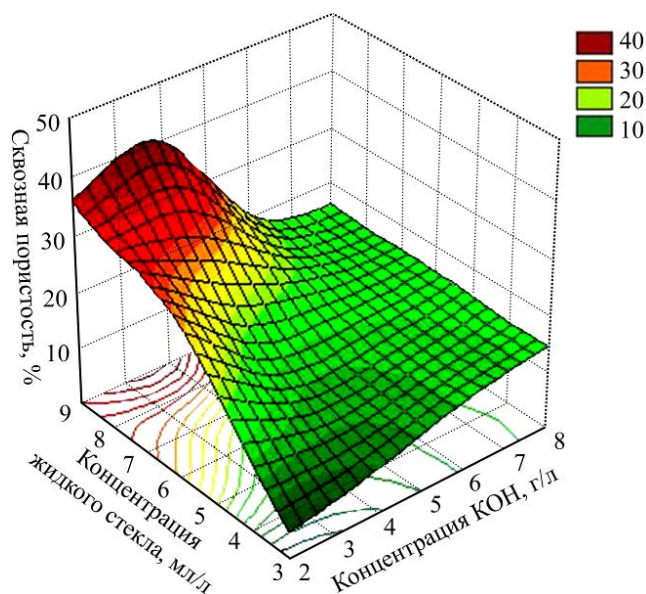


Рис. 4. Влияние состава электролита на сквозную пористость сформированных МДО-покрытий.

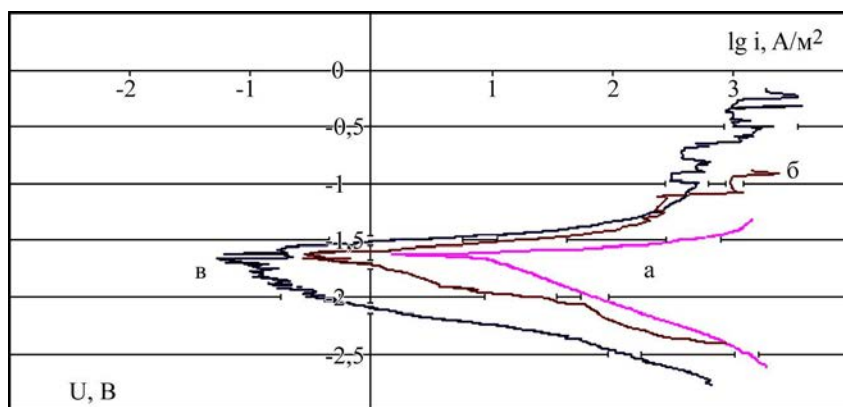


Рис. 5. Поляризационные кривые, полученные на образцах без покрытия (а); в электролите $C_{\text{КОН}} = 2$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 3$ мл/л (б); в электролите $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 6$ мл/л (в).

(10,3÷27,1 мкм) были получены в электролитах, содержащих 2 г/л КОН. Интересным фактом является весьма небольшая (27,1 мкм) толщина оксидного слоя, полученного при $C_{\text{КОН}} = 2$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 3$ мл/л, то есть там, где наблюдалась максимальная продолжительность «бездефектной» МДО-обработки. Причиной этого является, скорее всего, низкое содержание в электролите силиката, который обычно инкорпорируется в оксидный слой, например в виде кварца SiO_2 и/или форстерита Mg_2SiO_4 , увеличивая его толщину. При $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 6$ мл/л имел место максимум значения толщины МДО-покрытий (54,1 мкм).

Анализ сквозной пористости МДО-покрытий [6] показал (рис. 4), что с увеличением концентрации компонентов электролита, особенно жидкого стекла, она растет с 3,4% ($C_{\text{КОН}} = 2$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 3$ мл/л) до 52,1% ($C_{\text{КОН}} = 4$ г/л, $C_{\text{ЖС}} = 9$ мл/л).

Для оценки влияния МДО-покрытий на коррозионно-электрохимическое поведение сплава МА2-1 были проведены потенциодинамические поляризационные измерения в 3% растворе NaCl

со скоростью развертки 1 мВ/с по известной трехэлектродной схеме (рабочий электрод – образец, хлорсеребряный электрод сравнения и вспомогательный поляризующий платиновый электрод). Типичные зависимости представлены на рис. 5.

По полученным поляризационным кривым можно определить величину плотности тока коррозии i ($\text{А}/\text{м}^2$), которая связана с глубинным Π (мм/год) и массометрическим Km^- ($\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) показателями коррозии:

$$\Pi = 8,76 \cdot Km^- / \rho = 8,76 \cdot (i \cdot M) / (F \cdot n \cdot \rho),$$

где ρ – плотность металла ($\text{г}/\text{см}^3$); M – атомная масса металла (г); F – число Фарадея (А·ч); n – валентность металла.

Потенциодинамические поляризационные исследования показали (см. таблицу), что минимальная плотность тока коррозии ($0,0101 \text{ А}/\text{м}^2$) наблюдалась при $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 6$ мл/л, то есть для МДО-покрытий с максимальной толщиной, а максимальная ($0,4048 \text{ А}/\text{м}^2$) – при $C_{\text{КОН}} = 4$ г/л и $C_{\text{ЖС}} = 9$ мл/л, то есть для покрытий с максимальной сквозной пористостью. В по-

следней строке таблицы приведена плотность тока коррозии для образца сплава МА2-1 без покрытия ($0,8 \text{ A/m}^2$).

Результаты потенциодинамических поляризационных измерений

№ опыта	Концентрация КОН, г/л	Концентрация жидкого стекла, мл/л	Плотность тока коррозии, A/m^2
1	2	3	0,025
2	4	3	0,0303
3	6	3	0,0331
4	8	3	0,1016
5	2	6	0,3981
6	4	6	0,0101
7	6	6	0,0653
8	8	6	0,0619
9	2	9	0,3398
10	4	9	0,4048
11	6	9	0,0512
12	8	9	0,0701
Без покрытия	–	–	0,8

ВЫВОДЫ

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод о том, что существуют зависимости между такими технологическими параметрами процесса МДО, как его продолжительность и состав электролита, и коррозионно-защитной способностью сформированных покрытий. Более детальное исследование этих зависимостей позволит сделать управляемым процесс разложения модифицированного сплава на основе магния и создаст предпосылки для разработки научно-технологических основ получения материалов с контролируемой скоростью саморазложения для имплантируемых биосенсоров контроля параметров работы внутренних органов и тканей.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-12038/13 офи_м.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Проблемы создания в России биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально значимых заболеваний* / Под ред. А.А. Балякина, М.: Два капитана, 2013. 96 с.
2. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людин В.Б., Морозова Н.В., Суминов И.В., Цыганов Д.И., Эпельфельд А.В., Семенова Н.Л. Обработка поверхности изделий медицинского назначения в электролитах–суспензиях. Ч. 3. *Технологии живых систем*. 2013, **10**(6), 37–47.
3. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. В 2-х томах. Том II. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
4. Xu X., Lu P., Guo M., Fang M. Cross-linked Gelatin/Nanoparticles Composite Coating on Microarc Oxidation Film for Corrosion and Drug Release. *Appl Surf Sci*. 2010, **256**, 2367–2371.
5. Shi P., Ng W.F., Wong M.H., Cheng F.T. Improvement of Corrosion Resistance of Pure Magnesium in Hanks' Solution by Microarc Oxidation with Sol-gel TiO_2 Sealing. *J Alloy Compd*. 2009, **469**, 286–292.
6. Эпельфельд А.В. Методика измерения сквозной пористости диэлектрических покрытий, получаемых микродуговым оксидированием. *Труды 3-й Международной научно-техн. конф. «Энергосбережение в сельском хозяйстве»*. Ч. 2. М.: ГНУ ВИЭСХ, 2003. С. 325–329.

Поступила 07.11.13

После доработки 18.11.13

Summary

A possibility is discussed of usage of magnesium alloys, with the surface modified by plasma-electrolytic treatment (microarc discharge oxidizing – MDO) in order to make objects for biomedical applications. Conditions of the maximum duration of the “defect-less” MDO treatment of the MA2-1 alloy, the influence of the electrolyte composition on the coatings thickness, their porosity and density of the corrosion current were defined. The minimum density of the corrosion current (0.0101 A/m^2) was observed when the electrolyte contained 4 g/l of potassium hydroxide and 6 ml/l of sodium silicate.

Keywords: magnesium alloys, modifying, microarc oxidizing, technology factors, corrosion.