

# Funkcjonalne powłoki konwersyjne na biodegradowalnych stopach magnezu do zastosowań na implanty kostne

Michał Karas

## Streszczenie

Praca doktorska dotyczyła opracowania materiału na bazie stopu magnezu z układu Mg-Zn-Ca-Li o wysokich właściwościach mechanicznych uzyskanych poprzez wyciskanie hydrostatyczne oraz dobrych właściwościach korozyjnych dzięki zabezpieczeniu powierzchni powłokami konwersyjnymi. Problem badawczy stanowiła szybka degradacja stopów magnezu w warunkach fizjologicznych, prowadząca do utraty integralności mechanicznej i wydzielania wodoru przed zakończeniem osteointegracji. Głównym celem pracy było opracowanie metody wytwarzania powłok konwersyjnych w elektrolicie KOH + KF (80 g/l + 300 g/l) przy niskich napięciach (15 - 80 V) jako alternatywy dla toksycznych procesów CCC i wysokonapięciowego procesu MAO.

Zakres badań obejmował odlanie stopów, przeprowadzenie wyciskania hydrostatycznego a następnie wytworzenie powłoki przy zastosowaniu niskonapięciowego procesu MAO a następnie analizy morfologii powłoki (grubość, chropowatość powierzchni), badań mikrostrukturalnych (badania SEM/SE/BSE/EDS/EBSD, TEM/HADDF/EDS/SAED), mechanicznych (statyczna próba rozciąganie, testy zarysowań), badań korozyjnych elektrochemicznych i zanurzeniowych w roztworach symulujących środowisko fizjologiczne oraz przeprowadzanie podstawowych testów biogodności.

Stwierdzono, że stopy w stanie odlewanym miały niejednorodną mikrostrukturę, niskie właściwości mechaniczne i ograniczoną odporność korozyjną, natomiast wyciskanie hydrostatyczne zwiększyło granicę plastyczności (do 325 MPa) i wytrzymałość na rozciąganie (320-340 MPa) oraz zmniejszyło uwalnianie wodoru. Proces MAO przeprowadzono w wysoko stężonym elektrolicie (80 g/L KOH + 300 g/L KF o przewodności 381,6 mS/cm) wraz z pojawieniem się iskrzenia przy stosunkowo niskich napięciach rzędu 35 - 50 V, w

przeciwieństwie do warunków standardowych, gdzie przebicie wymaga zwykle wyższego napięcia zewnętrznego. Otrzymane powłoki składały się głównie z faz MgO, MgF<sub>2</sub> i KMgF<sub>3</sub>, przy czym udział MgO był na poziomie około 40 %, natomiast proporcje faz fluorkowych zmieniały się w zależności od parametrów procesu. Badania elektrochemiczne potwierdziły odporność korozyjną stopu MgZn1Ca0,2Li1 z powłokami ochronnymi wytworzonymi przy różnych parametrach procesowych w zakresie gęstości prądu 5 A/dm<sup>2</sup> i 10 A/dm<sup>2</sup> oraz czasu procesu: 5 min i 10 min. Wyniki jednoznacznie wskazują, że proces wytwarzania powłok prowadzony przy wyższej gęstości prądu i dłuższym czasie zapewnia najskuteczniejszą ochronę powierzchni, a połączenie wyciskania hydrostatycznego i powłok daje efekt synergiczny, prowadząc do najniższych wartości I<sub>corr</sub> i najwyższych R<sub>p</sub>. Badania uwalniania wodoru wykazały całkowite ograniczenie emisji wodoru dla wszystkich próbek z powłokami w trakcie 30-dniowej inkubacji w roztworze Ringera, w przeciwieństwie do próbek odlewanych bez powłok, które przekroczyły ilość uwalnianego wodoru na poziomie 60 mL/cm<sup>2</sup>, oraz próbek po wyciskaniu hydrostatycznym bez powłok, które osiągnęły wartość około 45 mL/cm<sup>2</sup>. Przeprowadzone badania cytotoxycznosci przy użyciu testu LDH wykazały, że zarówno materiał podłoża jak i materiał z powłoką, nie wykazują działania cytotoxycznego zgodnie z kryteriami ISO 10993-5. Zaobserwowano poprawę biogodności materiału z powłoką. Obserwacje mikroskopii fluorescencyjnej i SEM potwierdziły proliferację komórek, ich prawidłową morfologię oraz stabilną adhezję do powierzchni z powłoką ochronną.

Najkorzystniejsze właściwości wykazał stop MgZn1Ca0,2Li1 po wyciskaniu hydrostatycznym z powłoką wytworzoną w warunkach 5 A/dm<sup>2</sup> przez 10 minut. Analiza wyników potwierdziła, że ten układ materiał-obróbka-powłoka zapewnia najbardziej zrównoważone właściwości mechaniczne, mikrostrukturalne i korozyjne spośród badanych i jest szczególnie perspektywiczny dla zastosowań biomedycznych, dlatego został on wykorzystany do przygotowania prototypu implantu w postaci płytki ortopedycznej z naniesioną powłoką.

Z punktu widzenia aplikacyjnego zastosowana metoda wytwarzania powłok charakteryzuje się szybkością, niskim kosztem i wysoką skutecznością, co dodatkowo zwiększa jej potencjał przemysłowy i kliniczny. Wartością dodaną pracy jest opracowanie całej technologii wytwarzania materiału wraz z powłoką (od odlewania, przez odkształcenie plastyczne po proces nakładania powłoki konwersyjnej) co zostało ujęte w zgłoszeniu patentowym o numerze P.450271 pt.: Sposób wytwarzania płytki kostnej biodegradowalnego stopu do zastosowań na implanty medyczne jako zwieńczenie wyników pracy doktorskiej.

## **Abstract**

The doctoral thesis concerned the development of a material based on a magnesium alloy from the Mg-Zn-Ca-Li system with high mechanical properties obtained through hydrostatic extrusion and good corrosion properties thanks to surface protection with conversion coatings. The research problem was the rapid degradation of magnesium alloys under physiological conditions, leading to loss of mechanical integrity and hydrogen evolution before osseointegration is complete. The main goal of the work was to develop a method for producing conversion coatings in a KOH + KF electrolyte (80 g/l + 300 g/l) at low voltages (15-80 V) as an alternative to the toxic CCC and high-voltage MAO processes.

The scope of the study included casting the alloys, hydrostatic extrusion, and then creating a coating using the low-voltage MAO process. Subsequently, the coating morphology (thickness, surface roughness) was analyzed, along with microstructural tests (SEM/SE/BSE/EDS/EBSD, TEM/HADDF/EDS/SAED), mechanical tests (static tensile testing, scratch tests), electrochemical and immersion corrosion tests in solutions simulating physiological environments, and basic biocompatibility tests.

It was found that the as-cast alloys had a heterogeneous microstructure, low mechanical properties, and limited corrosion resistance. Hydrostatic extrusion increased the yield strength (up to 325 MPa) and tensile strength (320-340 MPa) and reduced hydrogen release. The MAO process was carried out in a highly concentrated electrolyte (80 g/L KOH + 300 g/L KF with a conductivity of 381.6 mS/cm) with the occurrence of sparking at relatively low voltages of 35-50 V, in contrast to standard conditions, where breakdown typically requires a higher external voltage. The obtained coatings consisted mainly of MgO, MgF<sub>2</sub>, and KMgF<sub>3</sub> phases, with the MgO share at approximately 40%, while the proportions of fluoride phases varied depending on the process parameters. Electrochemical tests confirmed the corrosion resistance of the MgZn<sub>1</sub>Ca<sub>0.2</sub>Li<sub>1</sub> alloy with protective coatings produced at various process parameters within the current density range of 5 A/dm<sup>2</sup> and 10 A/dm<sup>2</sup> and process times of 5 min and 10 min. The results clearly indicate that the coating process conducted at higher current density and longer time provides the most effective surface protection, and the combination of hydrostatic extrusion and coatings produces a synergistic effect, leading to the lowest I<sub>corr</sub> and highest R<sub>p</sub> values. Hydrogen release studies demonstrated complete reduction of hydrogen emission for all coated samples during 30 days of incubation in Ringer's solution, in contrast to the uncoated cast samples, which exceeded 60 mL/cm<sup>2</sup> of hydrogen release, and the uncoated hydrostatic extrusion samples, which reached approximately 45 mL/cm<sup>2</sup>. Cytotoxicity studies using the LDH assay demonstrated that both the substrate and coated materials exhibited no cytotoxic activity according to ISO 10993-5 criteria. Improved biocompatibility of the material with the coating was observed.

Fluorescence microscopy and SEM observations confirmed cell proliferation, correct morphology, and stable adhesion to the surface with the protective coating.

The MgZn1Ca0.2Li1 alloy demonstrated the most favorable properties after hydrostatic extrusion with a coating produced at 5 A/dm<sup>2</sup> for 10 minutes. Analysis of the results confirmed that this material-processing-coating system provides the most balanced mechanical, microstructural, and corrosion properties of the tested materials and is particularly promising for biomedical applications. Therefore, it was used to prepare a prototype implant in the form of an orthopedic plate with a coating.

From an application perspective, the coating production method used is characterized by speed, low cost, and high efficiency, further increasing its industrial and clinical potential. The added value of this work is the development of the entire technology for producing the material, including the coating (from casting, through plastic deformation, to the conversion coating application process), which was included in patent application number P.450271, entitled: "Method for manufacturing a biodegradable alloy bone plate for use in medical implants," as a culmination of the results of a doctoral thesis.