

**OBTAINING A ZINC COATING ON A MAGNESIUM ALLOY
BY MAGNETRON SPUTTERING**

*Flyur Vagizovich Nugamanov ^a, Elvira Dinifovna Khaftzova,
Almaz Yunirovich Nazarov, Alexey Andreevich Maslov,
Elmira Damirovna Abdrakhmanova, Milena Vladislavovna Polenok*

Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St., 450076, Ufa, Russia

^a nugamanovflyur@yandex.ru

ABSTRACT

The samples of biodegradable magnesium with a zinc coating applied onto them were studied in the current work. The coating was applied by magnetron sputtering in vacuum using a plasma generator of a non-independent arc discharge "PINK" with a change in the value of the bias voltage to determine the best zinc coating technique. The morphology of the surface was studied, and the thicknesses of the obtained zinc coatings, their chemical composition and the distribution of elements in the cross section of the samples were determined. The results of the analysis of the chemical composition of the coating indicate that the zinc-based coating consists of 90% zinc and 10% oxygen. The presence of a predominant amount of oxygen at the boundary of the coating and substrate is explained by the possible presence of residual oxygen in the sputtering chamber or the possibility of incomplete dissolution of oxide films on the target and substrate during ion and plasma cleaning. The results of measuring the thickness of samples made of magnesium alloy with zinc coating show that the thickness of the obtained coating depends on the choice of sputtering modes by magnetron sputtering. According to the research results, the best mode of spraying a zinc layer on a magnesium alloy, out of the 6 modes presented, is the use of 0 volts of bias voltage at 300 watts of magnetron power, without the use of plasma assistance.

KEYWORDS

Biodegradable magnesium; zinc coating; magnetron sputtering; coating thickness; chemical analysis.

**ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ
МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

*Флюр Вагизович Нугаманов ^a, Эльвира Динифовна Хафизова,
Алмаз Юнирович Назаров, Алексей Андреевич Маслов,
Эльмира Дамировна Абдрахманова, Милена Владиславовна Поленок*

Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

^a nugamanovflyur@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследовались образцы из биodeградируемого магния с нанесенным на них цинковым покрытием. Нанесение покрытия осуществлялось методом магнетронного распыления в вакууме с использованием генератора плазмы несамостоятельного дугового разряда «ПИНК» с изменением значения напряжения смещения для определения наилучшей методики нанесения покрытия из цинка. Производились исследования морфологии поверхности, определения толщины полученных покрытий из цинка, их химического состава и распределения элементов в сечении образцов. Результаты определения химического состава покрытия показали, что цинковое покрытие на 90% состоит из цинка и на 10% из кислорода. Наличие преобладающего количества кислорода на границе покрытия и подложки объясняется возможным наличием остаточного кислорода в камере для напыления или возможностью неполного растворения оксидных пленок на мишени и подложке при проведении ионных и плазменных очисток. Результаты измерения толщины образцов из магниевых сплавов с цинковым покрытием показывают, что от выбора режимов напыления методом магнетронного распыления зависит толщина получаемого покрытия. По результатам исследований, наилучшим режимом напыления цинкового слоя на магниевый сплав, из представленных 6 режимов, является использование 0 вольт напряжения смещения при 300 ватт мощности магнетрона, без использования ассистирования плазмой.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Биodeградируемый магний; цинковое покрытие; магнетронное распыление; толщина покрытия; химический анализ.

Введение

Для изготовления ортопедических имплантатов, применяемых в качестве поддержки поврежденной кости, в большинстве случаев используются нержавеющие стали и титановые сплавы. Однако из-за того, что они не растворяются в организме, имплантатам на их основе необходима повторная операция по удалению [1]. Помимо этого, некоторые элементы нерастворяющихся имплантатов под действием механических нагрузок могут выделять металлические частицы, которые пагубно влияют на организм, а также способны вызывать опухоли [2, 3]. Решением проблемы с необходимостью проведения повторной операции по удалению нерастворяющегося имплантата, а также проблем с их механическими свойствами, является использование биodeградируемых имплантатов.

В настоящее время проводятся активные исследования магния и сплавов на его основе в качестве основного материала для биodeградируемых имплантатов [4–6]. В сравнении с другими материалами, применяемыми для изготовления ортопедических имплантатов, магний обладает рядом преимуществ, таких как хорошие механические свойства, сравнимые со свойствами человеческой кости, высокая биосовместимость, поскольку магний является одним из важнейших микроэлементов в организме человека. Магний проявляет противоопухолевые свойства, связанные со свойствами магниевых имплантатов выделять водород при деградации, однако при использовании таких имплантатов в системах с циркуляцией крови выделяющийся при деградации имплантата водород способен вызывать закупоривание сосудов с последующим нарушением кровообращения [7–9].

Помимо газовой выделения, изделия на основе магния обладают и рядом других недостатков, ограничивающих их применение в организме человека. Чистый магний и ряд сплавов на его основе обладают высокой коррозионной активностью, что негативно влияет на состояние имплантата и приводит к преждевременному его разрушению [10–12]. Помимо этого, магний обладает неоднородностью деградации, что способствует уменьшению механической прочности и возможностью разрушения имплантата до окончательного формирования и заживления поврежденной костной ткани.

Таким образом, основным препятствием в использовании магния и его сплавов в качестве материала для создания биодеградируемых имплантатов является выделение водорода, вызывающее закупоривание сосуда при биодеградации стентов, а также высокая скорость и неоднородность деградации [13, 14]. Поэтому основные исследования в области применения сплавов на основе магния в качестве биодеградируемых имплантатов направлены на регулирование скорости коррозии, устранение неоднородности деградации имплантатов и уменьшение выделения водорода при растворении.

Решением проблем с повышенной скоростью коррозии, а также с неоднородностью биодеградации имплантатов на основе магния, является использование антикоррозионных покрытий, материалами к которым могут выступать различные органические и неорганические материалы, скорость коррозии которых ниже, чем у магния [15–23]. Существует множество способов нанесения покрытий и материалов, выполняющих роль защитного слоя, однако множество из них не подходит для использования в организме человека, так как являются токсичными для него, вследствие чего в качестве материала для покрытия биодеградируемого магния был выбран чистый цинк, нанесенный методом магнетронного распыления в вакууме. Ранее уже проводились исследования нанесения металлических покрытий вакуумным

напылением, однако в качестве основного материала для покрытия рассматривался цирконий. Покрытие из чистого циркония демонстрировало улучшение коррозионной стойкости магниевых сплавов в 1,6 раза при толщине в 0,8 мкм. [24].

В отличие от магния, цинк обладает умеренной скоростью коррозии, что позволяет использовать его в качестве защитного слоя для магния. Помимо этого, цинк обладает необходимой для применения в имплантации биосовместимостью и биорезорбируемостью, однако уступает магнию в механических характеристиках. Вследствие этого предпочтительнее разрабатывать имплантаты из магниевых сплавов, обладающих необходимыми прочностными свойствами, и защищать их поверхностными антикоррозионными пленками, предотвращающими преждевременное растворение имплантата. Поэтому основной целью исследования являлось получение цинкового поверхностного защитного слоя на магниевом сплаве методом магнетронного распыления.

1. Методика проведения исследования

В качестве материала для исследования был выбран магниевый сплав МА14. Заготовки из магниевых сплавов для последующего нанесения покрытия вырезались на электроэрозионном станке с ЧПУ «АРТА 120» в виде прямоугольников 20×20 мм и толщиной 3,5 мм.

Для нанесения покрытий из чистого цинка использовался сбалансированный магнетрон с возможностью разбалансировки, а также источник газовой плазмы несамостоятельного дугового разряда «ПИНК» (рис. 1). Образцы располагались неподвижно перед магнетроном на дистанции 15 см. Процесс состоял из откачки камеры до давления $6,5 \times 10^{-3}$ Па, затем в течение 15 минут при давлении 0,15 Па проводилась ионная очистка образцов аргоновой плазмой, затем в течение минуты проводилась чистка плазмой разбалансированного магнетронного разряда.

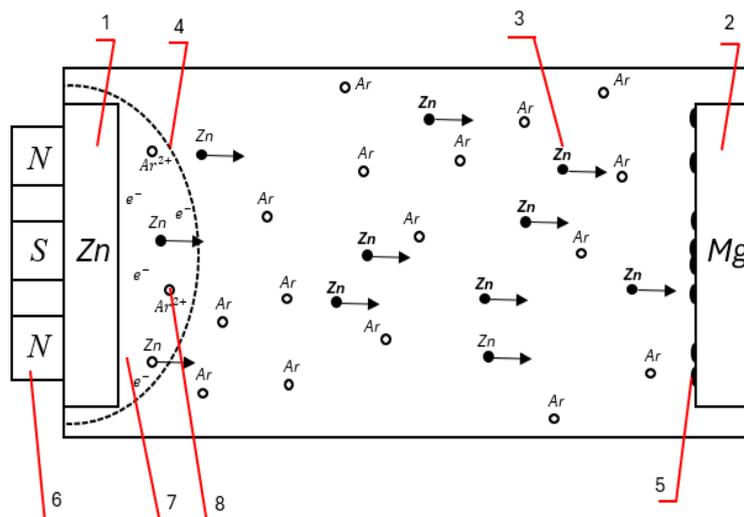


Рис. 1. Упрощенная схема метода магнетронного распыления:
 1 – мишень; 2 – подложка; 3 – вылетевший с поверхности мишени атом; 4 – магнитное поле;
 5 – цинковое покрытие; 6 – система магнитов; 7 – плазма; 8 – ион аргона, выбивающий с поверхности мишени атом

Fig. 1. Simplified scheme of the magnetron sputtering method:
 1 – target; 2 – substrate; 3 – atom ejected from the surface of the target; 4 – magnetic field;
 5 – zinc coating; 6 – magnet system; 7 – plasma; 8 – argon ion knocking out an atom from the surface of the target

После чистки проводилось напыление покрытия в течение 30 минут. Использовался режим стабилизации по мощности 300 Вт, источник питания работал в импульсном биполярном режиме с частотой 50 кГц со временем положительного импульса 3 мкс. Смещение варьировалось и подавалось на образцы в аналогичном импульсном режиме. Напыление покрытия на часть образцов производилось при ассистировании источником газовой плазмы «ПИНК».

В результате были получены образцы из магниевого сплава МА14 с покрытием из чистого цинка с 6 режимами нанесения покрытия, варьировалось напряжение смещения и дополнительно к каждому варианту покрытия с различным значением напряжения смещения применялось ассистирование источником плазмы. В дальнейшем типы об-

разцов с различными вариантами нанесения покрытия будут обозначаться: 0 В, 0 В + ассист. плазмой, 50 В, 50 В + ассист. плазмой, 100 В, 100 В + ассист. плазмой.

Структурные исследования и анализ химического состава образцов с покрытием проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6390, для анализа химического состава покрытия и распределения элементов по толщине покрытия использовалась приставка INCA Energy.

2. Результаты исследования

При помощи метода растровой электронной микроскопии был исследован химический состав поверхности образцов с цинковым покрытием (рис. 2), по результатам которого можно сказать, что покрытие состоит на 90% из цинка и на 10% из кислорода (табл. 1).

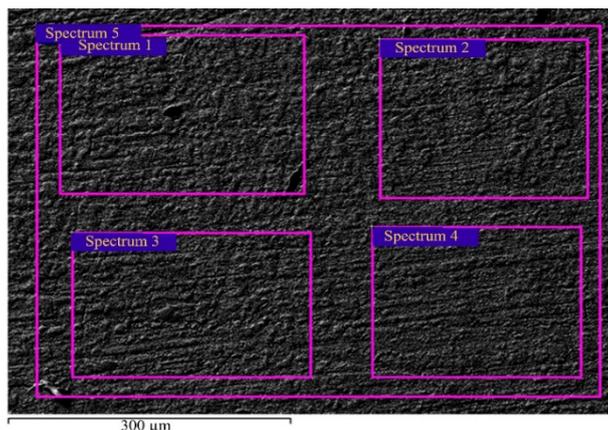


Рис. 2. Расположение спектров при определении химического состава цинкового покрытия при увеличении $\times 200$

Fig. 2. The location of the spectra in determining the chemical composition of the zinc coating at a magnification of $\times 200$

Таблица 1. Химический состав цинкового покрытия, %

Table 1. Chemical composition of the zinc coating, %

Спектр / Spectrum	Zn	O	Итог / Result
Спектр 1 / Spectrum 1	90,55	9,45	100,00
Спектр 2 / Spectrum 2	90,91	9,10	100,00
Спектр 3 / Spectrum 3	91,10	8,90	100,00
Спектр 4 / Spectrum 4	91,25	8,76	100,00
Спектр 5 / Spectrum 5	90,10	9,90	100,00

На рис. 3 и 4 представлен образец с цинковым покрытием, нанесение которого осуществлялось при стабилизации по мощности в 300 Вт со значением напряжения смещения в 100 В с использованием источника газовой плазмы несамостоятельного дугового разряда «ПИНК», где определен химический состав покрытия (рис. 3, табл. 2) и распределение элементов в разрезе образца (рис. 4). Видно, что покрытие сплошное имеет четкую границу с подложкой, однако иногда проступают дефекты, в которых распределение основных элементов практически

равное и составляет 30–40%, также распределение элементов в сечении образца показывает, что основное количество кислорода располагается на границе подложки и покрытия. Предполагается, что кислород на границе оказался по одной из нескольких причин. Во-первых, возможно, во время процесса ионной очистки оксидный слой с поверхности образца и мишени полностью не был вытравлен, о чем свидетельствует большая концентрация кислорода на границе подложки и покрытия. Во-вторых, возможное наличие кислорода в остаточной атмосфере камеры.

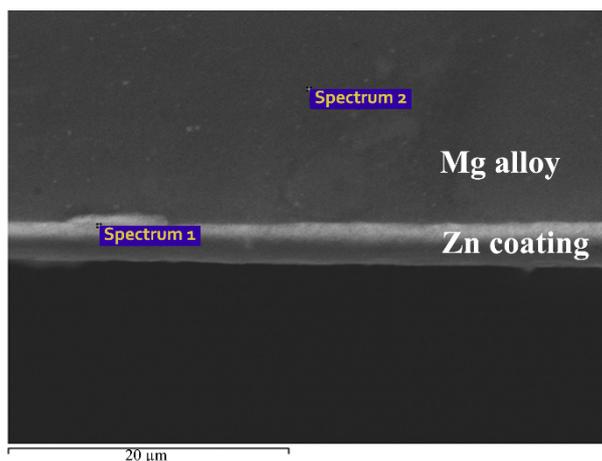


Рис. 3. Расположение спектров при определении химического состава цинкового покрытия при увеличении ×3000

Fig. 3. The location of the spectra in determining the chemical composition of the zinc coating at a magnification ×3000

Таблица 2. Химический состав цинкового покрытия образца 100 В + plasma, %

Table 2. The chemical composition of the zinc coating of the specimen is 100 V + plasma, %

Спектр / Spectrum	Mg	Zn	O	C	Si	Итого / Result
Спектр 1 / Spectrum 1	35,41	40,30	13,26	11,03	0	100,00
Спектр 2 / Spectrum 2	77,02	5,23	1,85	15,38	0,52	100,00

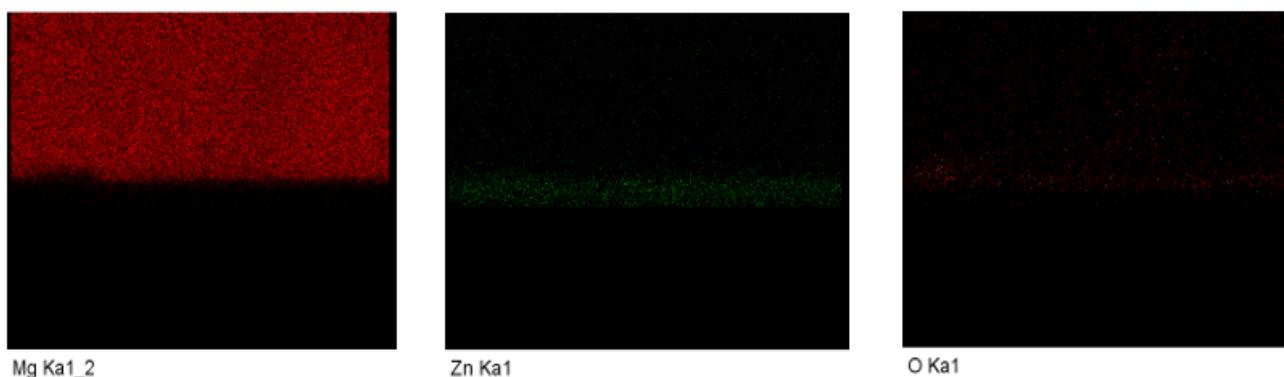


Рис. 4. Расположение элементов при определении химического состава цинкового покрытия при увеличении ×3000

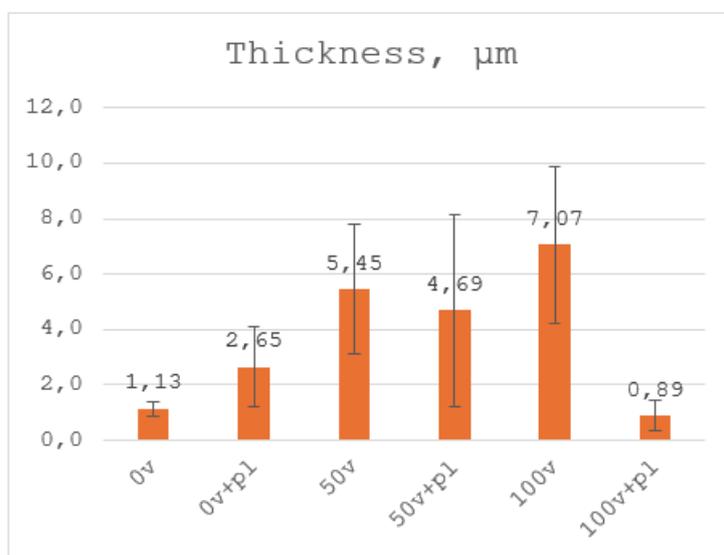
Fig. 4. The location of the elements in determining the chemical composition of the zinc coating at a magnification ×3000

С помощью растрового электронного микроскопа было произведено исследование толщин цинковых покрытий, нанесенных методом магнетронного распыления в вакууме, результаты которого приведены в табл. 3. Расчет значения толщины покры-

тия производился по результатам исследований методом РЭМ, через определенный шаг в программном пакете «GrainSize» определялось 2 десятка значений толщины покрытия, их усредненные значения и погрешности были приведены на диаграмме (рис. 5).

Таблица 3. Значение толщин цинковых покрытий, при различных условиях нанесения**Table 3.** The value of the thickness of zinc coating thickness under different application conditions

Режимы / Modes	0 В / 0 V	0 В + ассист. пл. / 0 V + pl. assist.	50 В / 50 V	50 В + ассист. пл. / 50 V + pl. assist.	100 В / 100 V	100 В + ассист. пл. / 100 V + pl. assist.
Толщина, мкм / Thickness, μm	1,13±0,27	2,65±1,43	5,45±2,34	4,68±3,45	7,07±2,82	0,89±0,54

**Рис. 5.** Средние значения толщины покрытия**Fig. 5.** Average values of coating thickness

Выводы

На магниевом сплаве МА14 были получены покрытия, нанесенные методом магнетронного распыления. По результатам химического анализа покрытия состояли на 90% из цинка. Была определена толщина цинкового покрытия и его распределение по образцу. Установлено, что среди представленных 6 режимов напыления цинкового слоя на магниевый образец наилучшим является использование режима работы магнетронной распылительной системы при 0 вольт напряжения смещения и 300 ватт мощности, без использования ассистирования плазмой.

При таких режимах напыления покрытие имеет наилучшее значение толщины, равное порядка 1 мкм, а также равномерное распределение цинка по всей поверхности образца.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Уфимского университета науки и технологий (ПРИОРИТЕТ-2030).

The research was funded by the Program for Strategic Academic Leadership of Ufa University of Science and Technology (PRIORITY-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian P., Liu X. Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications. *Regen Biomater* 2015; 2(2): 135–151, <https://doi.org/10.1093/rb/rbu013>.
2. Lukyanova E., Anisimova N., Martynenko N., Kiselevsky M., Dobatkina S., Estrin Yu. Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43. *Mater Lett* 2018; 215: 308–311, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.125>.
3. Wolff M., Luczak M., Schaper J.G., Wiese B., Dahms M., Ebel T., Willumeit-Römer R., Klassen T. In vitro biodegradation testing of Mg-alloy EZK400 and manufacturing of implant prototypes using PM (powder metallurgy) methods. *Bioact Mater* 2018; 3(3): 213–217, <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.03.002>.
4. Riaz U., Shabib I., Haider W. The current trends of Mg alloys in biomedical applications-A review. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2019 Aug;107(6):1970-1996. doi: 10.1002/jbm.b.34290. Epub 2018 Dec 7. PMID: 30536973.
5. Sanz-Herrera J.A., Reina-Romo E., Boccaccini A.R. In silico design of magnesium implants: macroscopic modeling. *J Mech Behav Biomed Mater* 2018; 79: 181–188, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.12.016>.
6. Pogorielov M., Husak E., Solodivnik A., Zhdanov S. Magnesium-based biodegradable alloys: degradation, application, and alloying elements. *Interv Med Appl Sci* 2017; 9(1): 27–38, <https://doi.org/10.1556/1646.9.2017.1.04>.
7. Асфандияров, Р. Н., Аксенов, Д. А., Шишкунова, М. А., & Шарипов, А. Е. (2024). Коррозионная стойкость биорезорбируемого магниевого сплава марки МА14, подвергнутого РКУП-Конформ. *Materials. Technologies. Design*, 6(1 (16), 5–12. https://doi.org/10.54708/26587572_2024_61165
8. Song G., Atrens A. Understanding magnesium corrosion: a framework for improved alloy performance. *Adv Eng Mater* 2003; 5: 837–858, <https://doi.org/10.1002/adem.200310405>.
9. Bornapour M., Celikin M., Cerruti M., Pegguleryuz M. Magnesium implant alloy with low levels of strontium and calcium: the third element effect and phase selection improve bio-corrosion resistance and mechanical performance. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2014; 35: 267–282, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.11.011>.
10. Qin H., Zhao Y., An Z., Cheng M., Wang Q., Cheng T., Wang Q., Wang J., Jiang Y., Zhang X., Yuan G. Enhanced antibacterial properties, biocompatibility, and corrosion resistance of degradable Mg–Nd–Zn–Zr alloy. *Biomaterials* 2015; 53: 211–220, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.02.096>.
11. Atrens A., Song G.-L., Liu M., Shi Z., Cao F., Dargusch M.S. Review of recent developments in the field of magnesium corrosion. *Adv Eng Mater* 2015; 17(4): 400–453, <https://doi.org/10.1002/adem.201400434>.
12. Brooks E.K., Der S., Ehrensberger M.T. Corrosion and mechanical performance of AZ91 exposed to simulated inflammatory conditions. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2016; 60: 427–436, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.059>.
13. Johnston S., Dargusch M., Atrens A. Building towards a standardised approach to biocorrosion studies: a review of factors influencing Mg corrosion in vitro pertinent to in vivo corrosion. *Science China Materials* 2018; 61(4): 475–500, <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9173-7>.
14. Uddin M.S., Hall C., Murphy P. Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants. *Sci Technol Adv Mater* 2015; 16(5): 053501, <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/5/053501>.
15. Мягких, П. Н., Мерсон, Е. Д., Полуянов, В. А., Бегун, М. Э., & Мерсон, Д. Л. . (2023). Полимерные покрытия и особенности предварительной подготовки поверхности биорезорбируемых магниевых сплавов: обзор. *Materials. Technologies. Design*, 5(1 (11), 71–82. https://doi.org/10.54708/26587572_2023_511171
16. Gonzalez J., Hou R.Q., Nidadavolu E.P.S., Willumeit-Römer R., Feyerabend F. Magnesium degradation under physiological conditions — best practice. *Bioact Mater* 2018; 3(2): 174–185, <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.01.003>.
17. Noorakma, A.C.W., Zuhailawati, H., Aishvarya, V., et al. Hydroxyapatite-Coated Magnesium-Based Biodegradable Alloy: Cold Spray Deposition and Simulated Body Fluid Studies. *J Mater Eng Perform* 22, 2997–3004 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0589-9>
18. Yazdimamaghani, M.; Razavi, M.; Vashae, D.; Tayebi, L. Development and degradation behavior of magnesium scaffolds coated with polycaprolactone for bone tissue engineering. *Mater. Lett.* 2014, 132, 106–110.
19. Xu, L.; Pan, F.; Yu, G.; Yang, L.; Zhang, E.; Yang, K. In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy. *Biomaterials* 2009, 30, 1512–1523.
20. Ravi Kumar, M.N.V. A review of chitin and chitosan applications. *React. Funct. Polym.* 2000, 46, 1–27.
21. Ye, X.; Cai, S.; Dou, Y.; Xu, G.; Huang, K.; Ren, M.; Wang, X. Bioactive glass–ceramic coating for enhancing

the in vitro corrosion resistance of biodegradable Mg alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 259, 799–805.

22. Wagener, V.; Killian, M.S.; Turhan, C.M.; Virtanen, S. Albumin coating on magnesium via linker molecules—Comparing different coating mechanisms. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 2013, 103, 586–594.

23. Wang, L.; Zhang, K.; Sun, W.; Wu, T.; He, H.; Liu, G. Hydrothermal synthesis of corrosion resistant

hydrotalcite conversion coating on AZ91D alloy. *Mater. Lett.* 2013, 106, 111–114.

24. Linderov, Mikhail & Afanasyev, Maksim & Asmolov, Anton & Danilov, Vladimir & Merson, Dmitry. (2021). Regulation of corrosion damage of magnesium alloys through the use of vacuum zirconium coatings. *Letters on Materials*. 11. 357-362. 10.22226/2410-3535-2021-3-357-362.