

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY

ROZPRAWA DOKTORSKA

Mgr inż. Dawid Szyba

**Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru
i złota do zastosowań biomedycznych**

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach
naukowych

Promotor

Dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ

Promotor pomocniczy

Dr inż. Aneta Kania

Gliwice 2024

Spis treści

1. Wstęp.....	4
2. Cel i zakres pracy	7
3. Motywacja badań	9
4. Teza badawcza	16
5. Przegląd literatury	18
5.1. Degradacja stopów wapnia.....	23
5.2. Wpływ dodatków stopowych na cytotoksyczność, aktywność korozyjną i własności mechaniczne materiałów biodegradowalnych	26
5.3. Cytotoksyczność stopów wapnia	32
6. Metodyka badawcza	36
6.1. Przygotowanie materiałów do badań	36
6.2. Badania dyfrakcyjne i kalorymetryczne.....	37
6.3. Badania własności mechanicznych	37
6.4. Badania mikroskopowe	38
6.5. Badania elektrochemiczne.....	39
6.6. Badania produktów korozji	40
6.7. Testy cytotoksyczności	42
7. Omówienie wyników publikacji	45
7.1. Wyniki badań strukturalnych	45
7.2. Wyniki badań kalorymetrycznych	49
7.3. Wyniki badań własności mechanicznych.....	51
7.4. Wyniki badań potencjału obwodu otwartego.....	53
7.5. Wyniki badań potencjodynamicznych	58
7.6. Wyniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej	62
7.7. Wyniki pomiarów objętości uwolnionego wodoru dla wytworzonych stopów	68
7.8. Wyniki badań morfologii powierzchni stopów przed i po testach korozyjnych.....	70
7.9. Wyniki badań produktów korozji oraz roztworów pokorozyjnych	77
7.10. Wyniki badań cytotoksyczności.....	93
8. Pełne teksty publikacji	97
8.1. Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution. 98	
8.2. Structural and electrochemical study of resorbable $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x=1, 2, 3$) metallic glasses in Ringer's solution.....	108

8.3. New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization	116
8.4. Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys	132
9. Podsumowanie i wnioski.....	145
10. Literatura	151
11. Streszczenie	170
12. Abstract	172
13. Oświadczenia współautorów	174
14. Dorobek naukowy	185

1. Wstęp

Metale są najbardziej znaną klasą materiałów, przeznaczonych na implanty. Różnią się kształtem, zaczynając od prostych drutów, śrub, po płytki mocujące, protezy itp. Ponadto, implanty metalowe stosowane są w chirurgii sercowo-naczyniowej, chirurgii szczękowo-twarzowej oraz jako materiały stomatologiczne. Wśród najczęściej spotykanych metali i stopów w sprzęcie medycznym wymienia się [1]: stal nierdzewną, tytan, stopy tytanu, stopy na bazie kobaltu i tantalu.

Zgodnie z nazewnictwem zawartym w normach ASTM (ASTM F3268-18a. Standard Guide for in-vitro Degradation Testing of Absorbable Metals) oraz ISO (PN-EN ISO 10993-5:2009. Biologiczna ocena wyrobów medycznych), metale wchłaniające, resorbowalne są biodegradowalne i są stopami metali [2]. Przeznaczone są do zastosowań biomedycznych, głównie jako materiały na implanty tymczasowe, w tym krótkookresowe, takie, jak: stenty wewnątrznaczyniowe, płytki kostne i śruby oraz porowate rusztowania dla regeneracji tkanek. Oczekuje się, że resorbowalne implanty, po dostarczeniu potrzebnej dawki pierwiastków ulegną całkowitemu rozkładowi i wchłonięciu przez organizm człowieka, eliminując, w ten sposób szkodliwe skutki uboczne wykorzystania implantów długookresowych, czego przykładem jest konieczność usunięcia takiego implantu po zakończonym leczeniu [2].

Zastosowanie metali i stopów metali resorbowalnych zmieniło podejście do wykorzystania implantów długookresowych na cele medyczne. Implanty resorbowalne nie powinny być całkowicie odporne na korozję, powinny roztwarzać się w czasie, określonym w procesie ich projektowania. Rodzinę metali resorbowalnych można podzielić, ze względu na wykorzystanie głównie żelaza, magnezu, cynku i ich stopów. Za najlepiej zbadaną grupę materiałów uważa się stopy na bazie magnezu, opisane zarówno za pomocą badań podstawowych i translacyjnych (szybkie przeniesienie odkryć laboratoryjnych na zastosowania kliniczne). Ze względu na problemy z roztwarzaniem resorbowalnych stopów żelaza w warunkach in vivo, prowadzono szeroko objęte prace nad poprawą tej własności, opisane w literaturze [2].

Grupa materiałów metalowych bazujących na cynku jest nowym podejściem do metali resorbowalnych. Norma ASTM oficjalnie opublikowała dwa przewodniki dotyczące metali resorbowalnych: przewodnik F3160 - obejmujący charakteryzację metalurgiczną metali resorbowalnych i przewodnik ASTM F3268, uwzględniający badania degradacji in vitro metali resorbowalnych. Należy jednak wspomnieć, że norma ISO 10993-5 jest najistotniejszym dokumentem zawierającym standardy związane z oceną biologiczną [2].

Szkła metaliczne (z ang. metallic glasses) należą do grupy materiałów inżynierskich. Ich bardziej zaawansowaną postacią są masywne szkła metaliczne (BMGs, z ang. bulk metallic glasses). BMGs na bazie wapnia są stosunkowo nową grupą stopów amorficznych. Pierwsze masywne szkła metaliczne na bazie Ca zostały opisane przez Amiya, Inoue i in. w 2002 roku [3-5]. Naukowcy Ci wytworzyli trójskładnikowe stopy amorficzne, Ca-Mg-Cu i Ca-Mg-Ag, o maksymalnej średnicy 4 mm oraz czteroskładnikowe stopy Ca-Mg-Ag-Cu o maksymalnej średnicy 7 mm. W kolejnych latach, masywne szkła metaliczne: Ca-Mg-Zn, Ca-Mg-Cu, Ca-Mg-Al, Ca-Al-Cu, Ca-Mg-Zn-Cu, Ca-Mg-Al-Zn, Ca-Mg-Al-Cu, Ca-Y-Mg-Cu, Ca-Mg-Al-Zn-Cu, Ca-Y-Mg-Zn-Cu i Ca-Mg-Al-Ag-Cu o grubości do 10 mm przedstawili Senkov i in. [5-11]. Równocześnie Park i Kim [12], opracowali stop Ca-Mg-Zn (fragment o przekroju 15 mm i grubości 2 mm wycięto ze stożkowych wlewków o wysokości 45 mm), który był całkowicie amorficzny. Zaprojektowali także kilka innych amorficznych stopów Ca-Mg-Zn [5,13]. Natomiast Guo i in. [14], przedstawili stopy masywnych szkieł metalicznych, typu: Ca-Al-Cu, Ca-Al-Ag i Ca-Al-Mg [5,14] o maksymalnej średnicy 2 mm oraz Ca-Mg-Al-Cu i Ca-Mg-Al-Ag o maksymalnej średnicy 4 mm [5-7]. Z kolei Li i in. [15], opracowali nowe masywne szkła metaliczne Ca-Li, które charakteryzują się małą gęstością ($<2 \text{ g/cm}^3$). Istotne jest, że takie masywne szkła metaliczne wykazują podobną do polimerów plastyczność. Mogą być poddawane rozciąganiu, ścisaniu, zginaniu w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej [16]. Jiao i in. [17], wytworzyli masywne szkła metaliczne na bazie Ca o składzie Ca-Zn-Mg-Yb, charakteryzujące się niskim modułem Younga (31,9 GPa) i dużą wytrzymałością na pękanie (600 MPa). Krzywe ścisania amorficznych próbek Ca-Mg-Zn-Cu wykazały, że w temperaturze pokojowej, w stanie po odlaniu, amorficzna próbka osiągnęła do 2% odkształcenia sprężystego, a następnie uległa zniszczeniu. Podczas testów wytrzymałości na ściskanie w temperaturach 110, 120, 130 °C wystąpiło uplastycznienie próbek [5].

Masywne szkła metaliczne Ca-Mg-Zn wytwarza się najczęściej metodą odlewania niskociśnieniowego [18]. Zaobserwowano, że krytyczna wielkość odlewu, jak i szybkość korozji stopów jest zależna od ich składu chemicznego. Powierzchnia stopów Ca-BMG po procesie korozji nie jest zbliżona do tej obserwowanej w stopach krystalicznych. W przypadku stopów krystalicznych, po procesie korozji obserwuje się miejscowe wżery, korozję międzykrystaliczną lub selektywną. Morfologia powierzchni próbek stopu Ca-Mg-Zn wykazywała uszkodzenia w formie pęknięć, które można opisać jako niejednorodne rozpuszczanie, zbliżone do selektywnego roztwarzania (dealloying).

Wang i in. [19] ocenili, że masywne szkła metaliczne Ca-Mg-Zn mogą mieć potencjalne zastosowanie medyczne. Stwierdzili, że BMGs na bazie wapnia szybko roztwarzają

się, poza tym nie występują ewidentne reakcje zapalne w miejscu implantacji. Chociaż masywne szkła metaliczne wykazują ogromny potencjał jako materiały ulegające resorpcji, szybkość rozpuszczania, ze względu na własności Ca, może ograniczać ich zastosowania jako biomateriały. W celu zmniejszenia aktywności korozyjnej materiałów metalowych, zwykle stosuje się dwie różne strategie, tj. obróbkę powierzchniową oraz metodę stopowania [20].

Masywne szkła metaliczne, a także stopy o wysokiej entropii (HEA, z ang. high-entropy alloys) różnią się od konwencjonalnych stopów metali dużą rozpuszczalnością pierwiastków stopowych oraz tym, że w przypadku BMGs o wysokiej entropii, struktura amorficzna może być łatwo wytworzona. Badania nowych stopów, które łączą własności stopów o wysokiej entropii i masywnych szkieł metalicznych mają bardzo duże znaczenie dla rozważań i rozwoju nowych materiałów amorficznych. Wyniki badań stopów BMG (Ca-Mg-Zn-Sr-Yb) o wysokiej entropii wykazały, że własności mechaniczne oraz korozyjne amorficznego stopu Ca-Mg-Zn poprawiły się przez dodanie pierwiastków stopowych, takich jak Sr i Yb. Badania *in vitro* oraz *in vivo* potwierdziły, że stopy BMG (Ca-Mg-Zn-Sr-Yb) o wysokiej entropii mogą sprzyjać namnażaniu komórek kostnych [21].

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej są badania mechanizmów korozji (degradacji) oraz zaproponowanie metodyki regulacji aktywności korozyjnej stopów na bazie wapnia, magnezu i cynku. Zakłada się, że możliwe jest wytworzenie amorficznych stopów na osnowie Ca oraz Mg. Ich zadaniem jest redukcja szybkości roztwarzania (degradacji). Zmniejszenie degradacji stopów związane jest z redukcją objętości uwolnionego wodoru w środowisku korozyjnym za pomocą dodatków stopowych, typu: Yb, Au, B. Przewiduje się regulowanie szybkości korozji stopów Ca-Mg-Zn przez modyfikację ich składu chemicznego wybranymi dodatkami stopowymi, zarówno obojętnymi, jak i resorbowalnymi. Dodatkowo, planuje się zbadanie, w jaki sposób dodatki stopowe wpływają na strukturę stopów Ca-Mg-Zn, co prawdopodobnie oddziałuje na przebieg degradacji badanych stopów.

Główny plan badań obejmuje kształtowanie struktury amorficznej resorbowalnych stopów na bazie Ca oraz badania biologiczne, w tym testy cytotoksyczności zaprojektowanych materiałów. Badania biogodności opracowanych stopów są kluczowym zagadnieniem, które zostało przedstawione w rozprawie doktorskiej. Zakłada się więc wykonanie oceny toksycznego działania badanych materiałów prowadzonych na hodowlach komórkowych. W trakcie badań ocenia się aktywność metaboliczną komórek, czyli sprawdza się ich ilość, a także zdolność do proliferacji. Duża zdolność do przeżycia komórek testowych, na poziomie 70%, świadczy o pozytywnym wyniku testu, co oznacza, że materiał przypuszczalnie może być zastosowany do dalszych badań, np. in vivo, z końcowym przeznaczeniem na implanty. Z oceną toksycznego działania badanych materiałów na hodowle komórkowe związany jest proces mineralizacji komórek.

Szczegółowy cel pracy doktorskiej obejmuje:

- a) wytworzenie i weryfikację składu chemicznego resorbowalnych stopów: Ca-Mg-Zn, Ca-Mg-Zn-Yb, Ca-Mg-Zn-Yb-B, Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej, analizy kalorymetrycznej,
- b) badania strukturalne metodami dyfrakcyjnymi, wykorzystując promieniowanie rentgenowskie i neutronowe oraz wysokorozdzielczą elektronową mikroskopię transmisyjną,
- c) badania aktywności korozyjnej próbek metodą zanurzeniową (immersyjną) i potencjodynamiczną oraz pomiary ilości uwolnionego wodoru w funkcji czasu zanurzenia,

- d) analizę składu chemicznego produktów korozji badanych próbek po badaniach korozyjnych za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów,
- e) badania biologiczne uwzględniające testy cytotoksyczności,
- f) zaproponowanie metodyki regulowania aktywności korozyjnej, w tym rozpuszczalności dla wybranych własności powierzchniowych (chropowatości) i mechanicznych (twardości, wytrzymałości na ściskanie).

3. Motywacja badań

Motywacją badań było zastosowanie materiałów resorbowalnych, które mogą wpłynąć na regenerację kości. Wykorzystano w tym celu stopy na bazie Ca-Mg-Zn z dodatkami stopowymi: Yb, B oraz Au. Poniżej opisano wpływ tych pierwiastków stopowych na zdrowie człowieka.

Dane EFSA (European Food Safety Authority, Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności) z lat 2009-2012 dla mieszkańców Europy wykazują, że dzienne spożycie wapnia z pokarmów i napojów wynosi od 950 do 1000 mg dla mężczyzn w wieku 18-25 lat i powyżej 25 lat oraz dla kobiet w tym samym wieku. Dla chłopców oraz dziewcząt, w wieku od 1 do 17 roku życia, średnie dzienne spożycie wapnia z pokarmów i napojów waha się w zakresie od 450 do 1150 mg. Średnie zapotrzebowanie na składniki mineralne w grupie mężczyzn, w wieku 18-25 lat i powyżej 25 lat, a także kobiet w tym samym wieku wynosi od 750 do 860 mg. Dla chłopców i dziewcząt w wieku od 1 do 17 roku życia, AR (AR - average requirement, średnie zapotrzebowanie) mieści się w zakresie 390-960 mg [22-25].

Kiedy pojawiają się pierwsze oznaki niedoboru wapnia, objawy mogą być różnorodne, ponieważ niski poziom Ca w surowicy może wpływać na większość narządów wewnętrznych człowieka [26]. Najczęstszym objawem jest zwiększona drażliwość nerwowo-mięśniowa, w tym: drętwienie okolicy twarzy, mrowienie w dłoniach i stopach oraz skurcze mięśni [27]. Inne oznaki i objawy niedoboru wapnia mogą obejmować: zwapnienie lub uszkodzenie nerek, zwapnienie mózgu, objawy neurologiczne (np. depresję i chorobę afektywną dwubiegunową), zaćmę, zastoinową niewydolność serca, parestezje, drgawki i – w rzadkich przypadkach – śpiączkę [26,27]. Jedną z chorób, wynikającą z niedoboru wapnia jest hipokalcemia, a jej przebieg może być bezobjawowy, zwłaszcza, gdy jej postać jest łagodna lub przewlekła [27].

Magnez, jako pierwiastek jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu, uczestniczy w wielu procesach metabolicznych komórek [28]. Pierwiastek ten aktywuje ponad 300 enzymów biorących udział w metabolizmie węglowodanów, kwasów nukleinowych i białek [29]. Działa jako stabilizator błon komórkowych, zmniejszając ich przepuszczalność. Odpowiada za utrzymanie homeostazy organizmu przez udział w transporcie elektrolitów przez błony komórkowe [30]. Jony Mg są również niezbędne do zachowania anatomicznej i funkcjonalnej integralności różnych organeli komórkowych, w tym mitochondriów i rybosomów [31]. Magnez wpływa na syntezę kwasów DNA i RNA w jądrze komórkowym, ponadto jest ważnym kofaktorem dla ponad 240 reakcji biochemicznych, włączając syntezę białek czy polinukleotydów oraz metabolizm w mitochondriach [32]. Magnez stabilizuje

cząsteczki DNA, a także umożliwia utrzymanie trzeciorzędowej struktury tRNA (nie duże cząsteczki kwasu RNA, składające się z kilkudziesięciu nukleotydów, w cytoplazmie łączą się z wolnymi aminokwasami, aby przetransportować je do rybosomów). Pierwiastek ten odpowiada za prawidłową kurczliwość mięśni, pobudliwość neuronów oraz uwalnianie hormonów i neuroprzebieżników [32]. Magnez działa jako antykoagulant – stabilizuje błony komórkowe płytek krwi oraz hamuje ich agregację i tworzenie się skrzepów ściennych. Oddziałuje na leukocyty przez wpływ na proces fagocytozy i produkcję limfocytów oraz zmniejsza reakcje zapalne [33]. Ciało człowieka o masie około 70 kg zawiera od 20 do 35 g magnezu [34]. Zawartość Mg w poszczególnych tkankach ciała człowieka wynosi [35]: ~60% kości, ~30% mięśnie, ~9% tkanki miękkie i ~1% płyny międzykomórkowe.

Magnez pobudza aktywność osteoblastów i enzymów z grupy fosfataz, które biorą udział w procesie tworzenia kości [36]. Niedobór magnezu wpływa bezpośrednio na gęstość kości. Na podstawie badań na zwierzętach stwierdzono, że jego niewystarczające spożycie w diecie sprzyja rozwojowi osteoporozy [37]. Kości zwierząt z niedoborem Mg są delikatne i łatwo łamliwe, z widocznymi mikropęknięciami beleczkowatymi, a ich własności mechaniczne są znacznie obniżone. W konsekwencji niedobór magnezu ma negatywny wpływ na kość korową wokół implantu, znacznie zmniejszając grubość warstwy korowej kości piszczelowej [38]. Hipomagnezemia spowodowana niedoborem Mg jest korygowana w wyniku uwalniania magnezu z powierzchni kości. Nowo utworzone kryształy hydroksyapatytu są większe, co przyczynia się do sztywności kości [39]. W trakcie czteroletnich badań nie zaobserwowano związku między spożyciem magnezu, a gęstością mineralną kości (BMD, z ang. bone mineral density) [40]. W przypadku grupy kontrolnej kobiet uzyskano wyniki odbiegające od pozostałych danych. Krętarzowe BMD u kobiet wzrastało na każde 100 mg spożytego magnezu. W tym samym badaniu, Orchard i in. [40], poinformowali o zmniejszeniu wyjściowej BMD całkowitej kości biodrowej i całego ciała u kobiet po menopauzie z niższym dziennym spożyciem Mg. Autorzy nie zauważyli żadnego związku pomiędzy niższym spożyciem Mg a wyższym ryzykiem złamań całkowitych lub szyjki kości udowej.

Niedobór magnezu wpływa na kości przez działanie na główne regulatory homeostazy Ca – PTH (PTH, z ang. Parathormon - hormon przytarczycy) i 1,25(OH)₂D₃ (Witamina D₃ w postaci metabolitu). Hipomagnezemia zapobiega uwalnianiu PTH i prawdopodobnie zmniejsza również wrażliwość na krążący PTH w narządach, tworząc w ten sposób wzorzec biochemiczny, identyczny z pierwotną niedoczynnością przytarczyc [41]. Wykazano, że suplementacja Mg koryguje poziomy PTH i 1,25(OH)₂D₃ u kobiet po menopauzie,

chorujących na osteoporozę [42]. Oprócz tego poziom $1,25(\text{OH})_2\text{D}_3$ u chorych na cukrzycę z niskim poziomem Mg, wraca do normy po suplementacji magnezu [43].

Ludzkie ciało zawiera łącznie 2-3 g cynku, co czyni cynk drugim najczęściej występującym metalem przejściowym w wielu żywych organizmach. Zn jest pierwiastkiem śladowym, ważnym dla wzrostu i rozwoju wszystkich organizmów. Jest niezbędnym przeciwutleniaczem, zapobiegającym wystąpieniu reakcji wolnych rodników, które z kolei są niestabilnymi atomami zawierającymi jeden lub więcej niesparowanych elektronów, prowadząc do postępu chorób przewlekłych i zwyrodnieniowych [44]. Cynk reguluje wzrost, rozwój neuronów i odpowiedź układu immunologicznego [45]. Ten pierwiastek pozytywnie wpływa na siłę, elastyczność i architekturę szkieletu organizmów żywych, wspierając aktywność anaboliczną hormonów. W stężeniach fizjologicznych, cynk ma ważne działanie ochronne dla kości, pośredniczy w różnych reakcjach chemicznych. Działa jako stymulator wzrostu, aktywując enzymy wspierające syntezę DNA, RNA i białek, przez co zwiększa aktywność osteoblastów i wspomaga syntezę kolagenu. Zn może również hamować osteoklastyczną resorpcję kości [46], zmieniając równowagę na korzyść anabolizmu [47]. Niedobór cynku może mieć również pośredni wpływ na zdrowie kości, zmniejszając wchłanianie wapnia z jelit i zwiększając poziom krążącego hormonu przytarczyc, który stymuluje obrót kostny [48]. Ostatnie badania na ludzkich mezenchymalnych komórkach macierzystych, pochodzących ze szpiku kostnego (hBMSC, z ang. human (h) bone marrow stromal cells – ludzkie mezenchymalne komórki zrębowe szpiku kostnego), które są prekursorami osteoblastów, wykazały zwiększoną aktywację sygnalizacji kinazy białkowej A (PKA, z ang. protein kinase A – kinaza białkowa A). Aktywacja PKA może prowadzić do ekspresji genu RUNX2 i różnicowania osteoblastów, które są głównie odpowiedzialne za anaboliczne działanie Zn na kości [49]. Podsumowując, Zn prawdopodobnie wpływa na ekspresję genów i funkcje komórkowe, zwłaszcza funkcje osteoblastyczne, a nawet własności na poziomie tkanki przez włączenie do struktury kostnej [47].

Iterb jest rzadkim metalem przejściowym należącym do grupy lantanowców. Jest interesującym jonem metalu w zastosowaniach biomedycznych [50]. Jednak jony Yb^{3+} mogą prowadzić do apoptozy komórek, np. podścieliska szpiku kostnego szczura (rBMSC; r - rat – szczur), gdy stężenie jest większe niż 10^{-3} mol/l [51]. W celu utrzymania stężenia Yb^{3+} w bezpiecznym zakresie, alternatywną metodą jest włączenie pierwiastka Yb do biomateriałów nieorganicznych [52-54]. Na szczęście jony Ca^{2+} w kryształach HA (hydroksyapatyt) są łatwo zastępowane jonami Yb^{3+} w reakcji wymiany jonowej, ponieważ mają one podobne promienie jonowe [55]. Kryształy HA domieszkowane Yb^{3+} (YbHA) o wysokiej biokompatybilności

i własnościach fluorescencyjnych przyczyniają się do śledzenia i monitorowania chondrogeny BMSC w obrazowaniu komórek [52].

Materiał nanohybrydowy MYbHA/CS (iterb domieszkowany hydroksyapatytem) wykorzystano do gojenia ubytków kostnych. Znacznie wzmocnił osteogenezę (powstawanie kości w rozwoju osobniczym) i zdolności do angiogenezy (proces tworzenia naczyń włosowatych). Z jednej strony składniki bioaktywne materiału wspierały makrofagi w ich działaniu, aktywnie działały na migrację komórek śródbłonna i wpływały na regulację VEGFA (czynnik wzrostu śródbłonna naczyniowego A), co spowodowało szybkie tworzenie się naczyń krwionośnych w ubytkach kostnych. Z drugiej strony, domieszki Yb wspierały osteogenne różnicowanie rBMSC i regenerację tkanki kostnej *in vivo*. Po 12 tygodniach od operacji, większość ubytków kostnych zostało uzupełnionych nowo utworzonymi tkankami kostnymi. Dlatego, uwzględniając powyższe, modyfikacja domieszkami Yb jest obiecującą strategią poprawy zdolności gojenia się ubytków kostnych przez osteogenezę i angiogenezę [56].

Można wskazać pięć biomateriałów, w postaci nanokompozytów, wykorzystywanych w naprawie kości: HAP, Yb₂O₃, HAP/Yb₂O₃, HAP/GO i HAP/Yb₂O₃/GO. Poddano je analizie, w celu wykazania zmian w strukturze sieci krystalicznej i prawidłowego wiązania między składnikami nanokompozytów. Badania mikroobszarów, za pomocą mikroskopii elektronowej, wykazały oczekiwany rozkład HAP i Yb₂O₃ w arkuszach GO (GO – tlenek grafenu; sprasowany tlenek grafenu w postaci cienkiego arkusza o grubości 10 μm), przy średniej wielkości ziarna 8 nm i długości 32 nm [56].

Chropowatość powierzchni odgrywa ważną rolę w procesie korozji materiałów metalicznych. Wykazano, że zwiększenie chropowatości powierzchni stali nierdzewnych zwiększa podatność na wżery [57-59] i ogólną szybkość korozji [60]. Podobną tendencję odnotowano dla innych metali, na przykład miedzi [61], oraz w przypadku stopów na bazie tytanu [62]. Jednakże niewiele jest doniesień literaturowych dotyczących wpływu chropowatości powierzchni na zachowanie korozyjne magnezu i jego stopów. Co ciekawe, publikacja Alvareza i in. [63], oparta na badaniu stopu magnezu AE44 jest sprzeczna z wynikami odnotowanymi dla innych materiałów metalicznych. Wyniki badań otrzymane przez autorów potwierdzają, że proces degradacji można spowolnić przez zwiększenie chropowatości powierzchni stopu. Dlatego ważne jest, aby znaleźć zależność pomiędzy chropowatością powierzchni a szybkością degradacji stopu, w celu określenia zachowania pasywnego stopów magnezu [63]. Badanie wyraźnie wskazuje, że chropowatość powierzchni odgrywa kluczową rolę w szybkości korozji stopu magnezu AZ91 w środowisku zawierającym chlorki [64].

Porowatość powierzchni materiałów kompozytowych na bazie Yb potwierdzono badaniami przy użyciu mikroskopii SEM (z ang. scanning electron microscopy – skaningowy mikroskop elektronowy). Uzyskano wartość chropowatości powierzchni kompozytu równą 40,5 nm. Zwiększoną biokompatybilność i bioaktywność HAP/Yb₂O₃/GO potwierdził test żywotności komórek ($97,7 \pm 2,1\%$). Zauważono aktywność przeciwbakteryjną HAP/Yb₂O₃/GO dla wzrostu *E. coli* i *S. aureus* ($12,5 \pm 1$ mm i $11,8 \pm 1,1$ mm), co wskazuje na własności biokompatybilne, biodegradowalne, przeciwdrobnoustrojowe i osteoindukcyjne wybranego materiału. Na podstawie tych obserwacji można proponować trójskładnikowe kompozyty na potencjalne implanty kostne [65].

Nanokompozytowe biomateriały na bazie tlenku iterbu (Yb₂O₃) są powszechnie stosowanymi kompozytami tlenków metali ziem rzadkich, ze względu na ich doskonałe własności fizykochemiczne i mechaniczne [66]. Dodatkowo, posiadają własności antybakteryjne i antykorozyjne [67]. Jafari i in. [68], opracowali i zbadali nanokompozyt Yb₂O₃/GO. Uzyskane wyniki badań wykazały równomierne rozmieszczenie nanocząstek Yb₂O₃ w warstwach tlenku grafenu, co w konsekwencji zwiększyło powierzchnię materiału i poprawiło jego bioaktywność. Ponadto, Zavala i in. [53], badali domieszkowanie hydroksyapatytu jonami Yb dla różnych zastosowań biomedycznych. Wykazali, że jony Yb, równomiernie rozmieszczone w nanocząstkach HA poprawiają biokompatybilność oraz działanie przeciwbakteryjne.

Bor jest pierwiastkiem śladowym, który odgrywa ważną rolę w wielu funkcjach biologicznych, w tym w metabolizmie wapnia, wzroście i utrzymaniu tkanki kostnej. Nadal, jednak, nie ma precyzyjnych wskazań dotyczących możliwej roli suplementacji boru i jego ilości dla utrzymania zdrowia kości [69]. Do chwili obecnej, niestety, ze względu na niewystarczającą ilość dostępnych danych, nie ustalono zalecanego dziennego spożycia (RDA, z ang. recommended dietary allowance – zalecane dzienne spożycie) dla boru [47,70]. Jednak Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) oszacowała spożycie B na poziomie 1-13 mg/dzień, jako „dopuszczalną dawkę” dla dorosłych [71]. EFSA przeprowadziła analizę danych toksykokinetycznych i toksykodynamicznych boru. Za bezpieczną dawkę B dla dorosłych uznano maksymalnie 10 mg/dobę (w postaci kwasu borowego i boranów) [72]. Mediana spożycia boru wahała się od 0,75 do 0,96 mg/dobę dla dzieci w wieku szkolnym i od 0,87 do 1,35 mg/dobę dla dorosłych [73]. Wartości te są zgodne z tym, co podkreśla Biego i in. [74], dla populacji francuskiej (1,6 mg/dobę) i nieco niższe od podawanych przez Naghii i in. [75], dla populacji australijskiej ($2,23 \pm 1,23$ mg/dobę). Biorąc pod uwagę pozytywny wpływ suplementacji B w dawce 3 mg/dobę na metabolizm kostny, pierwiastek ten jest uważany za

przydatny do wspierania zdrowia kości. Zalecana dzienna dawka boru (3 mg), która jest znacznie niższa od górnego poziomu wskazanego przez EFSA, wpływa na jego potencjalne wykorzystanie do wytworzenia materiałów na implanty kostne.

Inżynieria tkanki kostnej, w przypadku zastosowania Au, rozwija się głównie w obszarze potencjalnych rusztowań dla zwiększenia wzrostu komórek kostnych. Osteogeneza jest złożonym procesem, który wymaga różnych wspólnych interakcji funkcji, takich, jak: różnicowanie osteoblastów, unaczynienie i modulacja immunologiczna. Rusztowania powinny zapewniać odpowiednie własności mechaniczne, biokompatybilność, biodegradowalność, wydajne dostarczanie bioaktywnych sygnałów, przyleganie komórek, proliferację, migrację i różnicowanie. Naukowcy koncentrują się na opracowaniu wielofunkcyjnych rusztowań, które spełnią wszystkie pożądane wymagania w zakresie ulepszonej regeneracji kości. W ostatnim czasie nanocząstki, a zwłaszcza PNB (PNB, z ang. plasmonic nano-bubble – nanocząsteczki złota zanurzone w ośrodku wodnym), ze względu na ich wielofunkcyjne własności i łatwe do dostosowania wymiary są obiecującym materiałem w inżynierii tkanki kostnej. PNB mogą zwiększać wytrzymałość mechaniczną rusztowań kostnych, a także poprawiać zdolność komórek kostnych do szybszej osteogenezy. Skutecznie wpływają też na bioaktywne bodźce, które decydują o szybkości wzrostu komórek kostnych, zapobiegają infekcji bakteryjnej powstającej podczas operacji. PNB zmniejszają stany zapalne, które spowalniają mechanizmy regeneracji tkanki kostnej i modulują waskularyzację (unaczynienie) w obrębie tkanki kostnej, w celu prawidłowego dostarczania składników odżywczych do rozwijających się komórek kostnych [76-80]. Własności PNB, które podczas regeneracji tkanki kostnej działają na nią w skoordynowany sposób, zapewniają odpowiednią wytrzymałość materiału rusztowania. Zwiększy to również ich osteokondukcję dla adhezji, czyli rozprzestrzenianie się oraz wzrost komórek kostnych. Jednocześnie uwalnianie PNB podczas degradacji rusztowania kostnego lub przedłużone uwalnianie bioaktywnych cząsteczek z ich powierzchni wzmocni proliferację, migrację i różnicowanie komórek kostnych. Dodatkowo, kontroluje infekcje i nasila angiogenezę komórek kostnych, a takie całościowe oddziaływanie PNB wpłynie na zwiększenie wydajności regeneracji kości [81].

W przypadku badanych materiałów, złoto w postaci atomowej rozmieszczone jest w amorficznej osnowie, co prawdopodobnie może wpływać, podobnie, jak nanocząsteczki złota, na regenerację kości, jak również może zmniejszyć aktywność korozyjną wytworzonych stopów amorficznych.

Mając na uwadze własności wybranych stopów podstawowych Ca-Mg-Zn, dające szansę na wykorzystanie tych materiałów w medycynie zaproponowano próbę polepszenie ich

własności przez wykorzystanie pierwiastków stopowych: Yb, B, Au. Złoto w zastosowaniu medycznym poprawia funkcjonowanie komórek kostnych oraz wpływa na przebieg infekcji [81]. Bor jest pierwiastkiem wpływającym na metabolizm kostny, a więc jest jednym z niezbędnych makroelementów, dzięki czemu utrzymuje masę kostną w dobrym stanie [69]. Iterb w zastosowaniu jako MYbHA/CS jest wsparciem dla utrzymania dobrej kondycji układu kostnego - przyspiesza gojenie ubytków kostnych [56].

4. Teza badawcza

Sformułowano tezę badawczą: **Dodatek iterbu, złota oraz boru do stopów Ca-Mg-Zn spowalnia ich degradację w wybranych roztworach fizjologicznych przez zmniejszenie ilości uwolnionego wodoru oraz poprawę parametrów elektrochemicznych. Ponadto, zastosowanie Yb, Au i B zwiększa potencjał stopów Ca-Mg-Zn jako materiałów na potencjalne implanty resorbowalne przez niską cytotoksyczność i zwiększenie ilości komórek kostnych odnotowanych w badaniach cytotoksyczności.**

W celu badania stopu Ca-Mg-Zn zmodyfikowanego innymi pierwiastkami biozgodnymi Ca-Mg-Zn-(Yb, B, Au), wytworzono biokompatybilne, amorficzne stopy Ca-Mg-Zn-Yb, Ca-Mg-Zn-Yb-B, Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au, które mają poprawić proliferację komórek kostnych. Poza tym, dodatki Yb, B, Au mają zmniejszyć aktywność korozyjną wybranych stopów Ca-Mg-Zn.

Wykorzystane w pracy doktorskiej stopy powinny posiadać cechy potencjalnego, zastępczego uzupełnienia ubytku kostnego. W tym celu skupiono się na kontrolowanej rozpuszczalności oraz niskim wskaźniku cytotoksyczności. Wybrany biodegradowalny materiał powinien charakteryzować się wysoką żywotnością komórkową, zwiększoną biokompatybilnością oraz bioaktywnością i stabilną aktywnością korozyjną, a także poprawionymi własnościami mechanicznymi (twardość, wytrzymałość na ściskanie) oraz powierzchniowymi (chropowatość).

W celu zwiększenia żywotności komórkowej, dobrano tak pierwiastki stopowe biomateriałów, żeby po ich zanurzeniu w pożywkę (McCoy'a) wybranej do utworzenia ekstraktu stopowego (pożywka + potencjalne związki chemiczne uwolnione przez biomateriał) przez 24 i 72 h dodawanego do modyfikowanej pożywki komórkowej (McCoy'a uzupełnionej 10% FBS (ang. fetal bovine serum, płodowa surowica bydłęca)) i 100 U·ml⁻¹ penicyliny oraz 100 µg·ml⁻¹ streptomycyny) nie spowodowały zwiększenia cytotoksyczności modyfikowanej pożywki stosowanej jako próbka odniesienia. Prawdopodobnie, pierwiastki takie, jak: wapń, magnez, cynk, iterb, bor oraz złoto spełniają warunki niskiej cytotoksyczności.

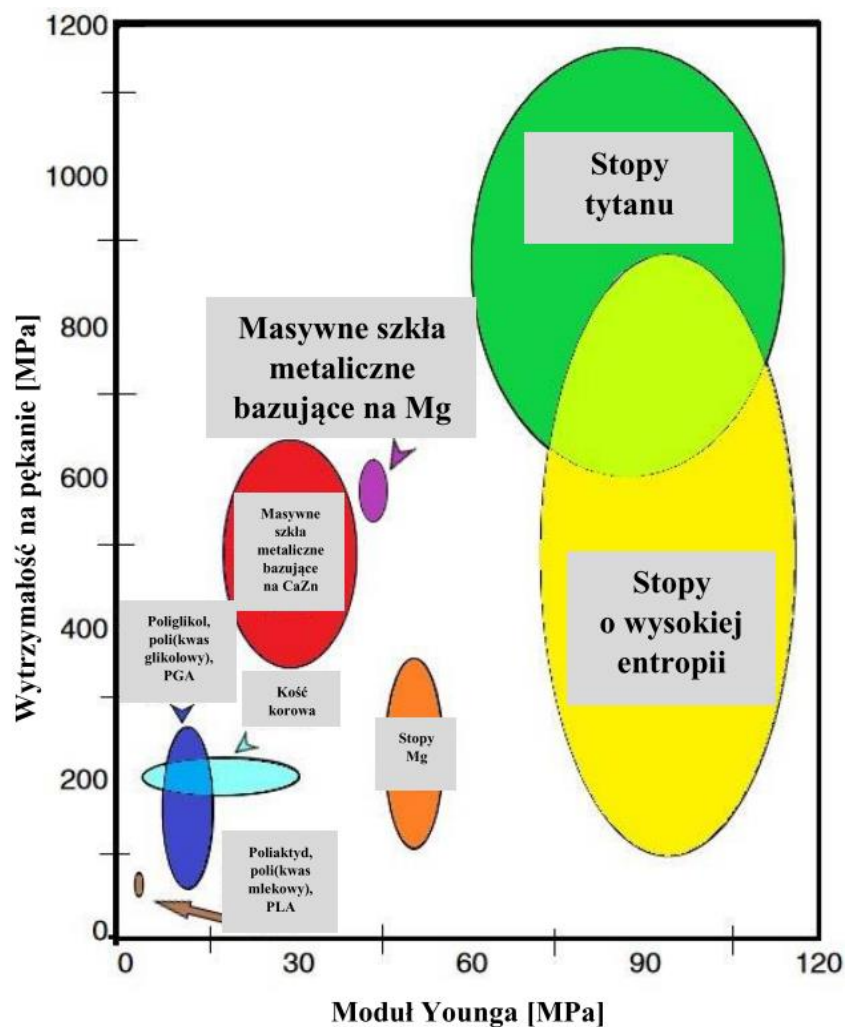
Na podstawie sformułowanej tezy badawczej można postawić następujące pytania badawcze:

- Czy można wpłynąć na aktywność korozyjną amorficznych stopów na bazie wapnia?
- Czy istnieje możliwość zwiększenia biokompatybilności amorficznych stopów na bazie wapnia?

- Czy wytworzony wieloskładnikowy stop amorficzny będzie wykazywał odpowiednie reakcje chemiczne (reakcje anodowe i katodowe) z dwoma wybranymi ośrodkami korozyjnymi?
- Czy powstające na powierzchni amorficznego stopu produkty korozji różnią się składem chemicznym oraz strukturalnie, w zależności od ośrodka korozyjnego?
- Jakie są mechanizmy powstawania produktów korozji w dwóch wybranych ośrodkach korozyjnych?
- Czy dodatek iterbu, boru oraz złota wpłynie korzystnie na uwalnianie wodoru z amorficznych stopów Ca-Mg-Zn?
- Czy w badaniach biologicznych wykonanych na stopach z dodatkiem iterbu, boru oraz złota zajdą istotne zmiany w poziomach cytotoksyczności?
- Czy własności mechaniczne wytworzonych stopów amorficznych będą korzystne dla potencjalnego zastosowania jako krótkookresowe implanty kostne?
- Czy własności powierzchniowe wytworzonych stopów będą odpowiednie dla zmniejszenia aktywności korozyjnej oraz poprawy żywotności komórek kostnych?
- Czy wytworzony stop, który z założenia miał być amorficzny, wykaże w badaniach strukturalnych budowę amorficzną czy mieszaną, np. amorficzno-krystaliczną?

5. Przegląd literatury

Szklą metaliczne są powszechnie opisywane jako jednorodne chemicznie, jednofazowe materiały o określonych własnościach fizykochemicznych. Spośród wielu rodzajów stopów amorficznych, stopy na bazie Ca są interesujące, ze względu na niską gęstość ($2-4 \text{ g/cm}^3$) i niski moduł Younga (20-46 GPa) [5,9,11,13,18,82-84], co scharakteryzowano na rysunku 1, na którym umieszczono również inne pierwiastki lekkie: Mg, Ti, Ca oraz biokompozyty.



Rys. 1. Klasyfikacja masywnych szkieł metalicznych na osnowie CaZn według modułu Younga i wytrzymałości na pękanie w porównaniu do innych materiałów biomedycznych [17]

W zastosowaniach konstrukcyjnych i implantologicznych często wykorzystuje się stopy na bazie Ti-Al-V-(Fe, B, Au) oraz Ti-Mo-Nb. Stosowane są również stopy innych pierwiastków lekkich, takich, jak magnez, gdzie przykładem mogą być komercyjnie wykorzystywane stopy

AZ31, AZ61 oraz AZ91, a także stopy magnezu zawierające: Zr, Yb, Sr oraz Ag i Au, które pełnią funkcję antybakteryjną. W celach badawczych projektuje się i wytwarza także różne materiały amorficzne bazujące na: Mg, Zn, Fe, Zr, Ca i Sr.

Stopy Ti-Al-V, wykorzystywane w przemyśle, charakteryzują się niską gęstością, odpornością na korozję oraz dobrymi własnościami mechanicznymi. Stop Ti-Al-V przetwarza się przez kucie, tłoczenie lub druk 3D. Z tego typu stopów produkuje się elementy konstrukcyjne samolotów, narażone na zmienne obciążenia i cykliczne zmiany szybkości odkształceń. Badania potwierdziły istotny wpływ szybkości odkształcenia podczas przetwarzania materiału na zachowanie mechaniczne stopu Ti-Al-V. Próby rozciągania stopów Ti-Al-V w warunkach dynamicznych wykazały wyższe wartości wytrzymałości na pękanie badanych próbek. Na powierzchniach większości próbek widoczne były wgłębienia, świadczące o pękaniu ciągłym. Zwiększenie szybkości odkształcenia w próbie rozciągania skutkowało większą liczbą obszarów, w których zachodziło płynięcie plastyczne [85]. Ze względu na znaczną wytrzymałość stopów Ti-Al-V, może dochodzić do poluzowania przytwierdzonego do kości implantu medycznego, co z kolei może powodować erozję kości. Wyniki badań wykazały, że komórki hodowane przez 72 godziny na krążkach Ti-Al-V-B wpływały na zwiększenie różnicowania makrofagów i fibroblastów, w porównaniu do standardowych materiałów biomedycznych, takich, jak stal nierdzewna 316L, tytan oraz stopy Ti-Al-V. Stopy zawierające bor mogą ułatwiać różnicowanie osteoklastów pochodzących z makrofagów, które oddziałują z powierzchnią protezy w miejscu przytwierdzenia implantu do kości [86].

Stop AZ31 jest jednym z najczęściej wykorzystywanych stopów magnezu z aluminium. Stosowany jest w przemyśle oraz w medycynie, ze względu na niską gęstość i dobre własności mechaniczne. Stop AZ31 jest wykorzystywany do produkcji płaskich części takich, jak wsporniki, wytwarzane przez odlewanie lub kucie matrycowe na gorąco w 410 °C [87]. Morfologia stopów AZ31 i AZ61, wynikająca z przetwórstwa stopów lub obróbki powierzchniowej, ma kluczowy wpływ na ich zachowanie korozyjne. W zależności od warunków przetwórstwa i innych warunków badań korozyjnych, stopy AZ31 i AZ61 wykazały znacznie zróżnicowane morfologie, które obejmują: korozję jednolitą (korozja, która z zasady przebiega równomiernie na dużych obszarach powierzchni badanego materiału), korozję nitkowatą (zjawisko zaczynające się często w miejscu uszkodzenia lub na krawędzi elementów, czyli w miejscach, np. uszkodzenia powłoki lub w różnicach jej grubości na krawędziach) i miejscowe tworzenie się wżerów oraz wgłębień [88].

Powierzchnię stopów AZ31 można modyfikować przez zanurzenie w kwasie fitynowym (PA, z ang. phytic acid - kwas fitynowy) lub innych biozgodnych roztworach. Stop AZ31 zmodyfikowano roztworem PA metodą zanurzeniową, w celu przygotowania powłoki PA, mającej na celu poprawę odporności korozyjnej oraz bioaktywności powierzchni. Własności korozyjne *in vitro* stopów magnezu AZ31 z powłokami PA oceniano za pomocą elektrochemicznych testów korozyjnych. Natomiast biokompatybilność i bioaktywność powierzchni badano za pomocą krótkoterminowych testów z użyciem komórek kostniakomiesaka MG-63. Odporność korozyjna stopu AZ31 z powłoką PA nie uległa znaczącej poprawie w porównaniu do stopu bazowego, jednak powłoka wykazywała skład chemiczny i strukturę zbliżoną do fosforanów, hydroksyapatytu i kości. Ponadto, powłoka PA zwiększała proliferację komórek i znacznie poprawiała bioaktywność powierzchni stopu AZ31, co czyni stop bardziej odpowiednim do stosowania w implantach kostnych [89].

Zastosowanie magnezu i jego stopów jako degradowalnych implantów ortopedycznych, zdolnych do przenoszenia obciążeń mechanicznych, wymaga wielu badań. Pierwsze kroki obejmują modyfikację szybkości korozji materiałów na bazie magnezu w środowisku fizjologicznym przez eksperymentowanie ze składem stopowym oraz obróbką powierzchni. Niezbędna jest również dokładna ocena cytotoksyczności materiałów magnezowych. Magnez wpływa na proliferację komórek kostnych, dlatego należy prowadzić badania nad różnicowaniem osteoblastów, proliferacją i tworzeniem zmineralizowanej kości oraz wzrostem tkanek w badaniach *in vivo*. Kluczowa będzie integracja implantu z tkanką kostną [90].

Biodegradowalne szkła metaliczne MgZnCa wykazują dużą rozpuszczalność cynku w amorficznej osnowie, co prowadzi do powolnego uwalniania wodoru podczas degradacji *in vitro* i *in vivo*. Znaczne ograniczenie uwalniania wodoru, dzięki zastosowaniu stopów amorficznych na osnowie Mg, zwiększa możliwości wykorzystania magnezu w implantach degradowalnych. Stopy $Mg_{60+x}Zn_{35-x}Ca_5$ ($0 \leq x \leq 7$) są obiecującymi kandydatami do tego typu zastosowań, ponieważ wspierają regenerację tkanki kostnej i charakteryzują się dużą wytrzymałością [91].

Masywne szkła metaliczne wytwarza się bazując na: Pd, Zr, metalach ziem rzadkich oraz Fe, Cu, Ni, Mg i innych pierwiastkach. Amorficzne stopy na bazie Ca posiadają dużą zdolność do zeszklenia przy stosunkowo niskich szybkościach chłodzenia. Wyróżniają się stabilnością termiczną, odpowiednimi własnościami mechanicznymi i fizycznymi w zastosowaniach biologicznych. Mają najniższą gęstość $\sim 2,0 \text{ g/cm}^3$ spośród wszystkich masywnych szkieł metalicznych. Analiza strukturalna stopów na bazie Ca wykazała, że składają się z pierwiastków, których struktura, średnica atomowa i koncentracja atomów

zapewniają efektywne upakowanie klastrów atomowych i prowadzą do zmniejszenia objętości właściwej oraz niższej energii swobodnej tych stopów. Stopy na bazie Ca mają niski moduł sprężystości wzdłużnej. Moduł Younga wynosi od ~ 25 do 35 GPa, moduł ścinania mieści się w zakresie od ~ 9 do 13 GPa, a współczynnik Poissona wynosi od ~ 0,30 do 0,31. Moduł sprężystości zwiększa się, a współczynnik Poissona maleje wraz ze zmniejszeniem temperatury zeszklenia T_g do 0 K. Masywne szkła metaliczne na bazie Ca mają lepszą odporność na utlenianie i degradację, w porównaniu z ich krystalicznymi odpowiednikami. Własności stopów zależą od ich składu. Szkła Ca-Mg-Zn charakteryzują się najgorszą, a szkła na bazie Ca z dodatkiem Al – najlepszą odpornością na utlenianie i korozję. Optymalizacja składu stopu jest konieczna dla uzyskania lepszej kombinacji wymaganych własności [5].

Przykładowe szkła metaliczne na bazie Ca opisywano w wielu pracach: Ca-Mg-Zn [5,8,9,11,13,83,84], Ca-Mg-Cu [5,8,9,12,13,83,84], Ca-Mg-Ag [9,12,13,83], Ca-Mg-Zn-Sr-Yb [21], Ca-Mg-Zn-Cu [5,8,9,11,83], Ca-Mg-Al-Zn [5,9,11], Ca-Mg-Y-Zn-Cu [92] i Ca-Li-Mg-Zn [15]. Składy chemiczne stopów, zaproponowane przez Senkova i in. [5,11,84], można opisać wzorem: Ca-(Y,Ln)-(Mg,Sn)-(Al,Ag,Ga,Zn)-(Cu,Ni,Si).

Masywne szkła metaliczne na bazie Ca, Mg, Zn i Sr mogą być stosowane jako materiały na biodegradowalne implanty metalowe, w postaci stentów wieńcowych i implantów kostnych [17,21,93]. Dodanie Sr do BMGs na bazie Mg poprawia ich cytokompatybilność, zmniejsza objętość uwolnionego wodoru, zwiększa ich zdolność do zeszklenia i umożliwia kontrolowanie szybkości korozji – zatem pozwala zmniejszyć aktywność korozyjną [94]. Bazujące na Mg i Ca stopy wykazują niską objętość uwolnionego H_2 , co jest spowodowane dużym udziałem Zn (od 30 do 38% at.) lub dodatkiem innych pierwiastków, takich, jak: Sr i Yb [17,91,94]. Masywne szkła metaliczne zawierające Sr lub Yb obejmują następujące grupy stopów: MgZnCaSr [94], SrMgZnCu i SrLiMgZn [95,96], SrLiMgZnCaYb [96,97], SrMgZnYbCu [95,96,98], SrMgZnCaYbCu [96,97], CaZnMgYb [17,93] i CaMgZnSrYb [21,96,97].

Stopy, które według autorów cytowanej literatury mają odpowiednie własności dla zastosowań biomedycznych wyszczególniono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie wymienionych w wybranej literaturze stopów, które są lub mogą być zastosowane jako materiały biomedyczne

Przykładowe stopy	Skład chemiczny	Oznaczenie	Literatura
	Fe-C-Si-Mn-P-S-Cr	316L	[86]
	-Mo-Ni		
Stopy bazie Fe	Fe-Cr-P-C	-	[99,100]
	Fe-B-C	-	
	Fe-Mn	-	[100]
	Fe-Ag	-	[101]
	Fe-Au	-	[101]
Stopy na bazie Ti	Ti-Al-V	-	[85,86,102-105]
	Ti-Al-V-B	-	
	Ti-Al-V-Fe	-	[106]
	Ti-Au	-	[107]
	Ti-Nb-Mo	-	[108]
	Mg-Al-Zn-Mn	AZ31	[87-89,109-112]
	Mg-Al-Zn-Mn	AZ61	[88]
	Mg-Al-Zn-Mn	AZ80	[111]
	Mg-Zn-Mn-Si-Fe	ZM21	[113]
Stopy na bazie Mg	Mg-Al-Zn-Mn-Si-Fe-Cu-Ni-Ti	AZ91	[64,109,112,114,115]
	Mg-Zn-Zr	-	[116]
	Mg-Zn-Ca	-	[91]
	Mg-Y-Nd	-	[100]
	Mg-Zn-Sr-Yb	-	[21]
	Mg-Zn-Ca-Sr	-	[94]
	Mg-Zn-Yb-Ag	-	[117]
	Mg-Sn-Zn	-	[118]
	Mg-Zn-X(X = Ca, Mn, Si)	-	[119]
		Zn-Mg	-
Stopy na bazie Zn	Ca-Mg-Zn,	-	[5,8,9,11,13,83,84]
	Ca-Mg-Cu	-	[5,8,9,12,13,83,84]
	Ca-Mg-Ag	-	[9,12,13,83]
	CaZnMgYb	-	[17,93]
	CaMgZnSrYb.	-	[21,96,97]
	Ca-Mg-Zn-Cu	-	[5,8,9,11,83]
	Ca-Mg-Al-Zn,	-	[5,9,11]
	Ca-Mg-Y-Zn-Cu	-	[92]
	Ca-Li-Mg-Zn	-	[15]
	Ca-(Y,Ln)-(Mg,Sn)- (Al,Ag,Ga,Zn)-(Cu,Ni,Si)	-	[5,11,84]
Stopy na bazie Sr	Sr-Mg-Zn-Cu	-	[95,96]
	Sr-Li-Mg-Zn	-	[95,96]
	Sr-Li-Mg-Zn-Ca-Yb	-	[96,97]
	Sr-Mg-Zn-Yb-Cu	-	[95,96,98]
	Sr-Mg-Zn-Ca-Yb-Cu	-	[96,97]
Stopy na bazie Zr	Zr-Cu-Ni-Al	-	[122]
	Zr-Ti-Cu-Ni-Be	-	[123]

5.1. Degradacja stopów wapnia

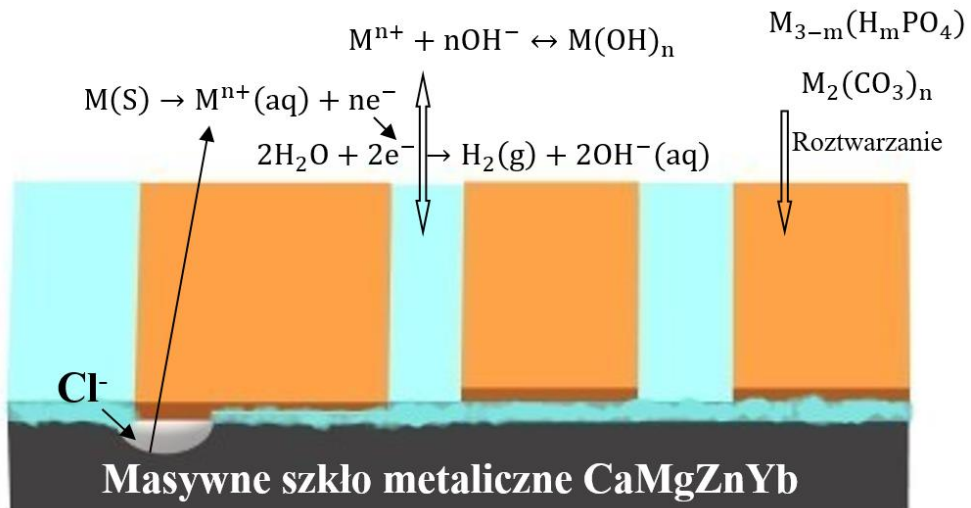
Niektóre czynniki wpływają na degradację stopów metali. Wśród nich wymienia się [124]: napowietrzenie środowiska, rozpuszczone sole, pH roztworu i bakterie. Degradację stopów metali w środowiskach chemicznych i elektrochemicznych można opisać w odniesieniu do utleniania metali, potencjału elektrodowego metali, korozji galwanicznej, korozji naprężeniowej i kruchości wodorowej. Elektrochemiczne roztwarzanie metali i stopów metali wynika z korozji szczelinowej oraz wżerowej [125]. W organizmie człowieka, szybkość korozji stopów metali może wynikać z adsorpcji, jako pierwszego etapu interakcji metal-białko. Jest to ważny mechanizm degradacji stopów metali [126], a do oceny ich roztwarzania wykorzystuje się badania *in vitro* i *in vivo*. Nie ma korelacji między tymi metodami i należy z nich korzystać łącznie dla lepszej oceny stopu. Najlepszą metodą degradacji *in vitro* jest zanurzenie w ośrodku korozyjnym symulującym środowisko fizjologiczne ciała człowieka. Elektrochemiczna metoda zanurzenia w roztworze NaCl nie daje wiarygodnych wyników. Wyniki badań *in vivo* zależą od rodzaju organizmu, np. gatunku zwierzęcia, anatomicznej lokalizacji implantu oraz niektórych parametrów fizjologicznych, takich, jak: pH roztworu, ciśnienie krwi i stężenie jonów chlorkowych. Wszystkie te parametry mogą znacząco zmienić szybkość korozji i odpowiedź ciała gospodarza. Metody te mogą być wykorzystane do badań degradacji stopów magnezu oraz wapnia [127].

W literaturze [128], dotyczącej degradacji amorficznych stopów wapnia wykorzystano roztwory Ringera o składzie: $8,6 \text{ g/dm}^3$ NaCl, $0,3 \text{ g/dm}^3$ KCl i $0,48 \text{ g/dm}^3$ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz fizjologiczny PWE ($\text{NaCl} - 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$, $\text{KCl} - 0,38 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,394 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$, $\text{CH}_3\text{COONa} - 4,62 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/dm}^3$). Przykład przygotowania płynu fizjologicznego SBF (SBF, z ang. simulated body fluid) na 1000 ml destylowanej wody, który nie był wykorzystany w omawianej pracy, często był stosowany w cytowanej literaturze [128]: $8,035 \text{ g/dm}^3$ NaCl, $0,355 \text{ g/dm}^3$ NaHCO_3 , $0,225 \text{ g/dm}^3$ KCl, $0,231 \text{ g/dm}^3$ $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0,311 \text{ g/dm}^3$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $1,2 \text{ g/dm}^3$ 1M HCl, $0,292 \text{ g/dm}^3$ CaCl_2 , $0,072 \text{ g/dm}^3$ Na_2SO_4 , $6,118 \text{ g/dm}^3$ $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$.

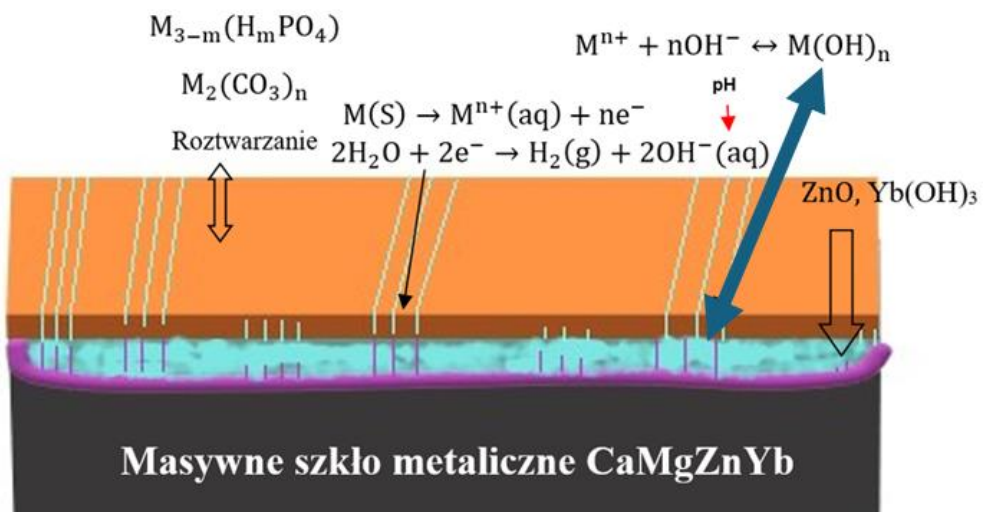
W literaturze [128], stosuje się roztwory SBF i Hanka jako zbliżone składem chemicznym do płynów ustrojowych w ludzkim ciele. Dla sporządzenia roztworu Hanka, na 1000 ml destylowanej wody, należy dodać następujące związki chemiczne [17]: NaCl (58,44 g/mol) 8 g, KCl (74,55 g/mol) 0,4 g, CaCl_2 (110,98 g/mol) 0,14 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

(246,47 g/mol) 0,1 g, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (203,30 g/mol) 0,1 g, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (177,99 mol/g) 0,06 g, KH_2PO_4 (136,09 mol/g) 0,06 g, D-glukoza (dekstroza) (180,16 mol/g) 1 g, NaHCO_3 (84,01 mol/g) 0,35 g.

Schematyczny proces degradacji masywnych szkieł CaMgZnYb w stanie początkowego roztwarzania przedstawiono na rysunku 2, natomiast w stanie stabilnym na rysunku 3.



Rys. 2. Korozja masywnego szkła metalicznego CaMgZnYb w fazie początkowego roztwarzania [17]



Rys. 3. Korozja masywnego szkła metalicznego CaMgZnYb przy stabilnym roztwarzaniu stopu [17]

CaMgZnYb BMGs zanurzone w roztworze Hanka. Ich powierzchnia jest wystawiona na działanie roztworu wodnego, zwłaszcza jonów Cl^- , reakcji anodowych ($\text{M}(\text{s}) \rightarrow \text{M}^{\text{n}+}(\text{aq}) + \text{n}\text{e}^-$) zachodzących w podatnych obszarach oraz reakcji katodowych $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (aq), co prowadzi do zwiększenia pH roztworu w kierunku zasadowym. W wyniku badań korozyjnych stopu $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ zanurzonego w roztworze Hanka w czasie 3h stwierdzono, że wapń najpierw uwalnia się z osnowy. Uwolnione kationy są łączone z grupą OH^- oraz z wodorotlenkami wytrąconymi na powierzchni próbki. Odziaływanie jonów Cl^- może wpłynąć na równowagę $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pomiędzy wytrąceniem a rozpuszczeniem. Powstająca warstwa wodorotlenków jest nietrwała, zwłaszcza w przypadku $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Uwolnione kationy wytrącają się również w postaci fosforanów i węglanów HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} i HCO_3^- . Ponadto, stała rozpuszczalności produktów, K_{sp} , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($2,07 \cdot 10^{-33}$) i CaCO_3 ($3,36 \cdot 10^{-9}$) jest znacznie mniejsza niż $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($5,02 \cdot 10^{-6}$), co będzie wpływać na rozpuszczenie warstwy wodorotlenkowej. W miarę postępu rozpuszczania, wapń jest stopniowo usuwany z obszaru przylegającego do powierzchni i najczęściej wytrąca się w postaci fosforanów i węglanów, co potwierdzają wyniki mapowania EDS i dyfraktogramów rentgenowskich. Jednocześnie zwiększa się wartość pH, co korzystnie wpływa na powstawanie ZnO i $\text{Yb}(\text{OH})_3$ [17].

Uwalnianie H_2 podczas rozpuszczania materiału w postaci płytki spowodowało powstanie porowatej warstwy produktów korozji, które nie zapewniają ochrony antykorozyjnej. Sole NaCl , KCl lub CaCl_2 reagują z zewnętrzną warstwą próbki i inicjują powstawanie korozji wżerowej [82]. Przykłady reakcji w stopach, w których zachodzi korozja wżerowa dla różnych roztworów wodnych przedstawiono w pracy [129].

Dodatek cynku spowodował powstanie tlenku cynku (ZnO), który może działać jako potencjalna warstwa ochronna. Niemniej jednak, proces korozji przebiega dalej [82]. W innej pracy [18], zaproponowano alternatywny mechanizm korozji. W pracy Nowosielskiego i in. [82] oraz w artykule Cao i in. [18], nie zaobserwowano powstawania warstwy ochronnej na powierzchni stopu amorficznego na bazie Ca. Wyniki tych prac zostały niezależnie porównane z pracą Zberga i in. [91]. Zaobserwowano tworzenie się produktów korozji bez własności ochronnych na powierzchni stopu zanurzonego w wodzie destylowanej [129]. Po badaniach korozyjnych stopów Ca-Mg-Zn w wodzie destylowanej zidentyfikowano następujące związki [82,129]: wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, (hydrat wapniowo-cynkowy/uwodniony wodorotlenek wapnia i cynku $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i fazę wapniowo-cynkową Ca_3Zn . W pracy Zberga i in. [91], zamiast wody destylowanej lub wodnego roztworu soli wykorzystano płyn przypominający roztwór fizjologiczny, w którym zanurzone stopy Ca-Mg-Zn.

Należy ocenić rolę innych pierwiastków chemicznych, takich, jak B, w celu zmniejszenia aktywności korozyjnej. Dodatek boru w amorficznych stopach Fe-Cr w 3% roztworze NaCl spowodował zmniejszenie szybkości korozji [99], a dodanie niewielkiej ilości B (0,002-0,006% wag.) zwiększyło odporność korozyjną stopów Al-Cu [130]. Tendencja do tworzenia wżerów w stopach Ti-6Al-4V zmniejszyła się po dodaniu B, a najlepsze wyniki osiągnięto dla stopu o udziale 0,01% wag. B, w którym nie powstały wżery [86]. Stąd metaloidy, takie, jak bor mogą spowolnić szybkość korozji stopów na bazie żelaza, kobaltu i miedzi w roztworze NaCl [131-133].

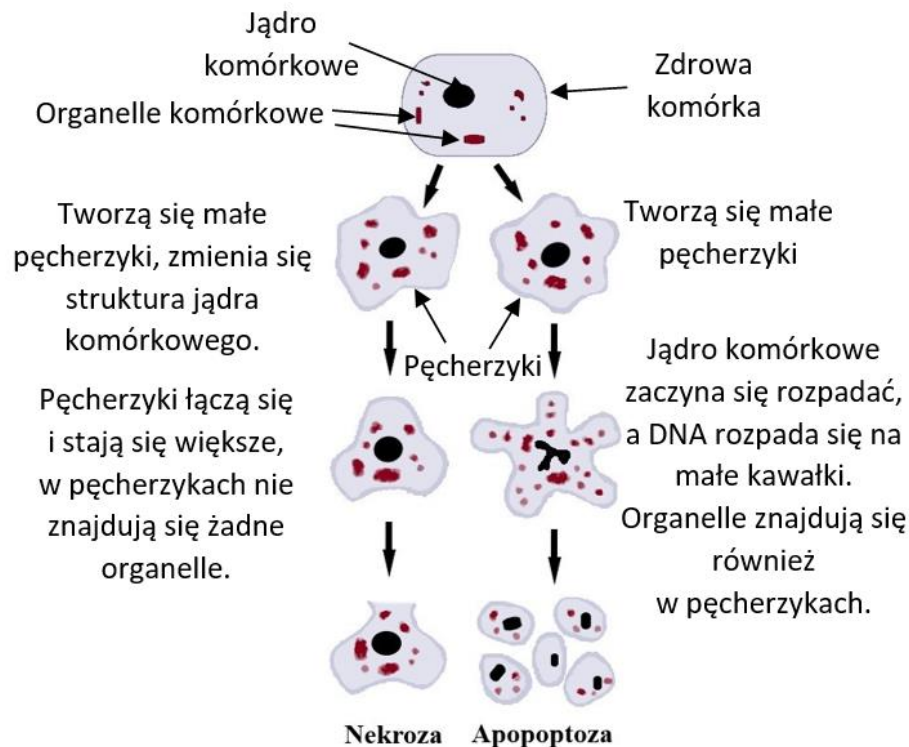
5.2. Wpływ dodatków stopowych na cytotoksyczność, aktywność korozyjną i własności mechaniczne materiałów biodegradowalnych

Obecnie biodegradowalne stopy stanowią obiecującą klasę materiałów biomedycznych, którym poświęcono wiele uwagi, ze względu na ich zastosowanie jako tymczasowe implanty medyczne [100]. W biomateriałach metalowych stosuje się następujące metale: tytan, kobalt, żelazo, magnez, wapń, stront, złoto, molibden, niob, srebro, cynk, iterb oraz inne, które w odpowiednich stężeniach nie wykazują cytotoksyczności w organizmie człowieka. Można również wykorzystać niemetale, takie, jak: krzem, bor, fosfor, węgiel, które również w odpowiednich stężeniach nie wykazują działania toksycznego. W przypadku biomateriałów resorbowalnych można stosować pierwiastki, które charakteryzują się rozpuszczalnością w ciele człowieka i mogą być wykorzystywane do budowy tkanek, na przykład kostnej.

Wapń jest głównym składnikiem ludzkiej kości, a jony Ca są korzystne dla leczenia tkanki kostnej [134]. Z kolei cynk jest określany jako istotny pierwiastek w ludzkim ciele i jest bezpieczny do zastosowań biomedycznych. Zmniejsza aktywność korozyjną w wyniku tworzenia warstwy pasywnej na powierzchni stopów [121], dlatego bardzo interesujące wydaje się przedstawienie zachowania takich stopów w środowisku fizjologicznym człowieka, zwłaszcza z biologicznego punktu widzenia. Należy wspomnieć, że w organizmie człowieka występuje wapń oraz większość innych pierwiastków stopowych (magnez, cynk, iterb, stront, bor i inne pierwiastki nie wykazujące cytotoksyczności), wykorzystywanych w stopach na bazie Ca.

Cytotoksyczność stanowi własność pierwiastków i roztworów, polegającą na działaniu toksycznym na komórki, w konsekwencji czego może dojść do ich zniszczenia (nekrozy) (rys. 4). Na skutek działania cytotoksycznego dochodzi do uszkodzenia genomu lub materiału

genetycznego komórki. Nie każdy środek cytotoksyczny jest genotoksyczny. Cytotoksyczne oddziaływanie powoduje, że komórki mogą ulegać martwicy i szybko obumierać w wyniku lizy. Komórki mogą też przestać rosnać i dzielić się. Apoptoza, czyli zaprogramowana śmierć komórek może być przyspieszana na skutek działania cytotoksycznego. Dlatego cytotoksyczność jest kluczową cechą braną pod uwagę przy opracowywaniu biomateriałów lub leków, np. przeciwnowotworowych [135].



Rys. 4. Cytotoksyczność – różnica między nekrozą (następuje rozpad organelli) a apoptozą komórek [135]

W organizmie człowieka część pierwiastków (np. cynk, bor) występuje w postaci mikroelementów i makroelementów (np. wapń, magnez). W literaturze wykorzystuje się również określenie - pierwiastki śladowe. Pierwiastki niezbędne do zdrowego funkcjonowania organizmu człowieka znane są również jako biopierwiastki. Wapń w organizmie człowieka w 99% występuje w kościach, w postaci związanej z apatytem, pozostała część występuje w postaci zjonizowanej w płynach wewnątrzkomórkowym i pozakomórkowym. Ponadto, wapń jest niedrogim, lekkim pierwiastkiem o małej gęstości ($1,55 \text{ g/cm}^3$), który jest niezbędny do stosowania w krótkotrwałych stopach na bazie Ca i Mg dla potencjalnego zastosowania jako implanty ortopedyczne [136].

Odporność na korozję implantów ortopedycznych zależy, m.in. od dodatków stopowych. Wapń jako metal lekki zwiększa wytrzymałość i twardość stopów. Obserwuje się

również zmiany wpływające na mikrostrukturę i własności elektrochemiczne stopów zawierających Ca [137]. Pierwiastek ten jest istotny w kontekście kinetyki degradacji implantów, ponieważ zwiększa ich resorpcję. Magnez w stopach na bazie Ca ma własności mechaniczne podobne do ludzkich kości. Niemniej jednak, stopy na bazie Ca charakteryzują się dużą aktywnością korozyjną [137].

Przeważającą klasą materiałów wykorzystywanych przy tworzeniu krótkookresowych implantów są stopy magnezu. Stosowane są jako elementy ortopedyczne w kościach ręki lub stopy. Biodegradowalny magnez jest wysoce biokompatybilny. Ponadto, magnez jako pierwiastek stopowy, poprawia własności mechaniczne i zmniejsza aktywność korozyjną stopów (resorbowanych), które nie mają wypolerowanej powierzchni, co umożliwia ich pasywację. Ten niezwykle ważny makroelement działa wielokierunkowo na organizm człowieka [136], dlatego stosuje się go w leczeniu i zapobieganiu wielu chorób (w osteoporozie na implanty kostne, jako stenty w chorobach układu krążenia oraz w innych przypadkach chorób nowotworowych). Magnez jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania struktury tkanki kostnej. Oprócz magnezu wapń, witamina D i fosfor wpływają na prawidłową mineralizację kości, chroniąc człowieka przed osteoporozą. Magnez odpowiada za aktywność osteoblastów i osteoklastów, czyli komórek, które biorą udział w metabolizmie kości [137]. Magnez w stopach na bazie Ca charakteryzuje się dużą szybkością korozji [137]. Szybkość korozji może zostać zmniejszona przez dodanie metali i niemetalu, typu: Zn, Yb, B i Au.

Cynk jest katalizatorem wielu reakcji w organizmie człowieka. Uczestniczy w przemianach białek, tłuszczów i węglowodanów. Zn jest niezbędny do utrzymania stabilności błon komórkowych. Wpływa na regulację reakcji błony komórkowej i jej strukturę [138]. Ponadto, cynk uczestniczy w przemianach energetycznych i jest pierwiastkiem niezbędnym do utrzymania właściwej masy ciała. Cynk jako pierwiastek chemiczny można stosować jako dodatek stopowy do stopów na bazie Mg. Dodatkowo, cynk powoduje rozdrobnienie ziarna i powstawanie tzw. faz wtórnych, co wpływa na własności mechaniczne i korozyjne stopów Mg, ponieważ cynk zmniejsza aktywność korozyjną [117]. Ponadto, Zn przekształca zanieczyszczenia, takie, jak: żelazo, miedź i nikiel w nieszkodliwe związki międzymetaliczne, zmniejszając w ten sposób ich działanie korozyjne [139].

Stront wykazuje własności takie jak: niski moduł Younga, słabą reaktywność chemiczną [95] oraz może zapobiegać osteoporozie. Badanie żywotności komórek i aktywności ALP (z ang. alkaline phosphatase, fosfataza alkaliczna) w ekstraktach 100, 50, 25, 10 i 5% dla stopu Mg-Zn-Sr-Yb wykazało znaczący wzrost tych parametrów względem grupy kontrolnej [21].

Wzrost i różnicowanie komórek są wspomagane przez wapń i inne kationy (np. Mg, Zn, Yb, Sr) [17,21].

W ostatnich latach iterb był używany jako obiecujący dodatek stopowy, modyfikujący mikrostrukturę i poprawiający własności mechaniczne tradycyjnych stopów magnezu [139]. Dodatek Yb wpływa na zmniejszenie aktywności korozyjnej amorficznych stopów Ca-Mg-Zn-(Yb) w roztworze Ringera. Degradację stopów, zawierających dodatek Yb, oszacowano na podstawie wyników badań objętości uwolnionego wodoru, badań elektrochemicznych (w tym potencjodynamicznych i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS, z ang. electrochemical impedance spectroscopy)). W niniejszej rozprawie doktorskiej, powstałe na powierzchni stopów produkty korozji identyfikowane były za pomocą spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich XPS (z ang. X-ray photon spectroscopy) i dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD (z ang. X-ray diffraction).

Dai i in. [51], opisali wpływ Yb^{3+} na komórki BMSC, w celu wyjaśnienia mechanizmu metabolizmu kości i zaproponowania bardziej racjonalnego zastosowania związków opartych na Yb do zastosowań medycznych. W wyżej wspomnianym badaniu [51] wykazano, że Yb^{3+} w stężeniu 10^{-7} mol/l nie oddziaływał na żywotność BMSC. Natomiast nieco większe stężenia Yb^{3+} , w zakresie 10^{-6} - 10^{-4} mol/l, wpływały również pozytywnie na żywotność komórek.

Badania cytotoksyczności amorficznych taśm $Mg_{66}Zn_{30}Ca_{4-x}Yb_x$ ($x = 0, 2, 4$) i $Mg_{70-x}Zn_{30}Yb_x$ ($x = 6, 10$) o zmiennym składzie chemicznym przedstawili również Yu i in. [140]. Badania prowadzono bezpośrednio i pośrednio, przygotowując ekstrakty o stężeniu 60%, wykonano również test adhezji. Ekstrakt wykazywał dobrą kompatybilność komórkową z fibroblastami i osteoblastami. Adhezję komórek badano dla taśm bez oraz z dodatkiem iterbu. Liczba komórek w teście adhezji była porównywalna z grupą kontrolną i taśmą amorficzną z dodatkiem Yb. Próbkami bez dodatku Yb wykazały 80% redukcję liczby komórek na ich powierzchni w porównaniu z grupą kontrolną i próbkami z dodatkiem Yb.

Ponadto, Jiao i in. [17], wykorzystali linię komórkową MG-63 (z łac. osteosarcoma; MG-63 cells line, linia komórkowa MG-63 kostniakomięsaka) do oceny cytokompatybilności stopu $Ca_{32}Zn_{38}Mg_{12}Yb_{18}$ i czystego magnezu. Komórki MG-63 na powierzchni stopu z dodatkiem Yb miały nadal zdrowy, wydłużony kształt wrzeciona. Zauważono również, że sole iterbu stymulują przemianę materii. Yu i in. [140] stwierdzili, że dodatek 4% Yb do stopu $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ obniża cytotoksyczność w badaniach in vitro.

Własności chemiczne iterbu, jako pierwiastka ziem rzadkich, są podobne do własności wapnia. Lu i in. [117], przestudiowali tzw. zachowanie korozyjne w symulowanym płynie ustrojowym (SBF), w którym zanurzone były amorficzne stopy Mg-Zn-Yb-Ag o różnej

zawartości iterbu. Stwierdzili oni, że dodatek 4% at. Yb znacznie zmniejszył aktywność korozyjną w porównaniu do innych badanych stopów. Podobnie w pracy [141], gdzie zaobserwowano pozytywny wpływ iterbu na aktywność korozyjną stopów Ca-Mg-Zn w roztworze Ringera, bogatym w chlorki.

Aktualne badania wykazały, że bor jest bioaktywnym pierwiastkiem, który może mieć wpływ na mikroarchitekturę beleczkową kości (z ang. trabecular microarchitecture) i wytrzymałość kości kortykalnej [142]. Istnieją obiecujące dowody na to, że B wpływa na wzrost istoty beleczkowej kości i wyrostka zębodołowego oraz utrzymuje kość w dobrym stanie [143]. Bor zmienia reakcję osteoblastów na poziomie molekularnym, wzmacnia kości, a także pomaga w leczeniu zapalenia stawów (z ang. arthritis). Wykazano, że suplementy zawierające fruktoboran wapnia zmniejszają stopień nasilenia wskaźników stanu zapalnego (z ang. inflammatory stress biomarkers), tzw. biomarkerów w chorobie zwyrodnieniowej stawu kolanowego (z ang. knee osteoarthritis) [144]. Leczenie zapalenia stawów za pomocą 6 mg boru w postaci fruktoboranu wapnia zmniejsza ból i obrzęk [145-148]. Istnieją również wyniki badań potwierdzające, że bor ma właściwości przeciwnowotworowe, co wskazuje, że może spowalniać postęp raka prostaty, szyjki macicy i płuc [144]. Bor jest niezbędny dla metabolizmu organizmu człowieka i dla czynników wzrostu kości, takich, jak: wbudowywanie i wykorzystanie wapnia, magnezu, witaminy D3, estrogeny oraz prawdopodobnie wpływa na testosteron [147,148]. Dodatek B do bioaktywnych szkieł, np. tlenkowych, poprawia wzrost kości, oddziałując na angiogenezę, która znacząco wpływa na regenerację kości, co wykazano w badaniach na hodowlach komórkowych [149]. Bor w organizmie człowieka wpływa również na wydalanie Ca i Mg [145-148]. Suplementacja boru z wykorzystaniem kwasu borowego oddziałuje na prawdopodobny mechanizm promujący proliferację i różnicowanie komórek osteoblastycznych ssaków metodą *in vitro* [150].

Zwiększony wzrost komórek przypominających osteoblasty odnotowano w przypadku cienkich warstw diamentowych, co zauważył Grausova i in. [151]. Po okresie wysiewu wynoszącym trzy dni, gęstość populacji komórek na cienkich powłokach diamentowych domieszkowanych B i powłokach z niedomieszkowanego diamentu nanokrystalicznego wzrosła znacznie bardziej niż populacja komórek w grupie kontrolnej. Zaś ilość komórek na powłokach niedomieszkowanych była mniejsza niż w warstwach domieszkowanych borem.

Bor jako pierwiastek oraz jeden z ważnych makroelementów w diecie ma pozytywny wpływ na układ immunologiczny i wspomaga procesy przeciwzapalne [149,152]. Dzięki temu bor jest przydatny w zapobieganiu osteoporozie i chorobom reumatycznym. Hernandez-Rodriguez i in. [132], zbadali wpływ różnych zawartości boru (0,06, 0,25, 0,5 i 1 wag.% B)

w biokompatybilnym stopie CoCrMo, na aktywność korozyjną stopu w roztworze soli buforowanym fosforanami (PBS, z ang. phosphate-buffered saline). Zaobserwowali poprawę odporności korozyjnej wraz ze zwiększeniem udziału B. Podobne wyniki korozji elektrochemicznej uzyskano podczas zanurzenia w roztworach PBS i Ringera [141,153,154]. Z kolei autorzy w pracy [141] zasugerowali, że dodatek boru do stopów na bazie Ca spowalniał szybkość korozji (dzięki tworzeniu bariery między Ca, jonami B i Cl oraz tworzącej się grubej warstwy produktów korozji) i obniżał objętość uwolnionego H₂.

Złoto wykorzystywane jest w medycynie, np. w implantologii. Implanty na bazie złota są stosowane w chirurgii rekonstrukcyjnej. Au wykorzystywane było w leczeniu reumatoidalnego zapalenia stawów oraz w konstruowaniu stentów wewnątrznaczyniowych [155]. W przypadku stentów, złoto służy do zwiększenia ich biokompatybilności i hemokompatybilności [156]. Ponadto, złoto w stopach z innymi metalami szlachetnymi i nieszlachetnymi jest również stosowane w wyrobach dentystycznych na korony i mosty do naprawy złamanych zębów [157]. Złoto jest znane jako najbardziej obojętne z metali odpornych na korozję [158].

Złoto jako dodatek stopowy ma również działanie przeciwnowotworowe [159]. Wyniki pokazują, że związki Au są bardziej cytotoksyczne dla komórek nowotworowych niż dla zdrowych [160]. Dodatkowo, związki złota wykazują własności lecznicze. Ze względu na reakcje z lipidami skóry, nanocząsteczki złota są w stanie otworzyć warstwę rogową naskórka i przeniknąć przez nią [161], a stopień penetracji zależy od ich własności fizykochemicznych [162].

Dobre własności antykorozyjne [141,154], wynikały również z dodatku złota jako pierwiastka stopowego [163] lub w postaci nanocząstek znajdujących się w naniesionej powłoce [164,165]. Lee i in. [163], badali odporność korozyjną stopów Ti-xAu (x = 5, 10, 15, 20 i 40% wag.) w 0,9% roztworze NaCl, w temperaturze 37 °C. Stwierdzili, że stop Ti-20Au wykazywał najniższą wartość potencjału korozyjnego, E_{corr} , równą -278,33 mV, natomiast najmniejszą gęstość prądu korozyjnego zaobserwowano dla stopu Ti-5Au. Cienkie warstwy złota (o grubości około 50 i 100 nm), które zostały naniesione na stopy Ni-Cr-Mo techniką napyłania magnetronowego, zostały przetestowane przez Wadullaha i in. [165]. Zachowanie korozyjne próbek badano w roztworze sztucznej śliny w temperaturze 37 °C. Autorzy odnotowali niższe wartości gęstości prądów korozyjnych i wyższe wartości potencjałów korozyjnych dla stopów pokrytych złotem.

5.3. Cytotoksyczność stopów wapnia

Podstawową własnością materiału, która decyduje o jego przydatności do zastosowań biomedycznych jest biotolerancja. Ocena biozgodności [166], wymaga przeprowadzenia badań *in vitro* na wyizolowanych komórkach lub tkankach, a także testów *in vivo* na zwierzętach i badań przedklinicznych [167]. Testy *in vitro* są sposobem na wstępne ustalenie reakcji żywych komórek w obecności badanego biomateriału. Jednym z podstawowych testów *in vitro* jest badanie cytotoksyczności materiałów stosowanych w medycynie. Substancje toksyczne uwalniane przez materiał w kontakcie z tkankami lub płynami ustrojowymi mogą uszkodzić błonę komórkową, zmienić aktywność metaboliczną komórek i uszkodzić materiał genetyczny komórki. Cytotoksyczność jest oceną wpływu potencjalnego biomateriału na obserwowane pod mikroskopem komórki - w określonym czasie ekspozycji lub aktywności enzymów potwierdzających żywotność komórki. Należy jednak wspomnieć, że badanie cytotoksyczności nie uwzględnia braku wszystkich warunków występujących w środowisku fizjologicznym, ale jest to badanie oceniające ogólne zachowanie żywych komórek w kontakcie z biomateriałami.

Różne związki chemiczne pochodzące z biomateriału oddziałują z komórkami na różne sposoby, możliwie zaburzając ich procesy życiowe. Jednym z dokumentów, na podstawie którego wykonuje się badania toksyczności wyrobów medycznych jest norma PN-EN ISO 10993-5:2009 (Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Część 5: Badania cytotoksyczności *in vitro*). Określenie aktywności cytotoksycznej odbywa się na podstawie porównania zmian zachodzących w komórkach pod wpływem badanego materiału w stosunku do próbki kontrolnej [168]. Próbką kontrolną jest hodowla komórkowa prowadzona bez biomateriału lub z materiałem ze znanym zakresem stężeń cytotoksycznych. Przy określaniu żywotności komórek na podstawie liczby martwych komórek należy uwzględnić rodzaj kontaktu z biomateriałem, ponieważ badanie cytotoksyczności może zdyskwalifikować biomateriał do dalszego wykorzystania. Jednym z najczęściej stosowanych testów do badania żywotności komórek jest test MTT (test kolorymetryczny do oceny aktywności metabolicznej komórek, MTT służy do oceny ilości żywych komórek) [169]. Ten test nie dostarcza informacji na temat rodzaju występujących toksyn, ale określa efekty biologiczne zwane cytotoksycznością różnych materiałów wchodzących w skład implantu [170].

Każdy wyrób medyczny lub materiał użyty do jego produkcji, również przeznaczony do implantacji, przechodzi badania biomedyczne (pod względem zgodności), aby stwierdzić, że nie ma negatywnego wpływu na tkanki, komórki i płyny ustrojowe w środowisku

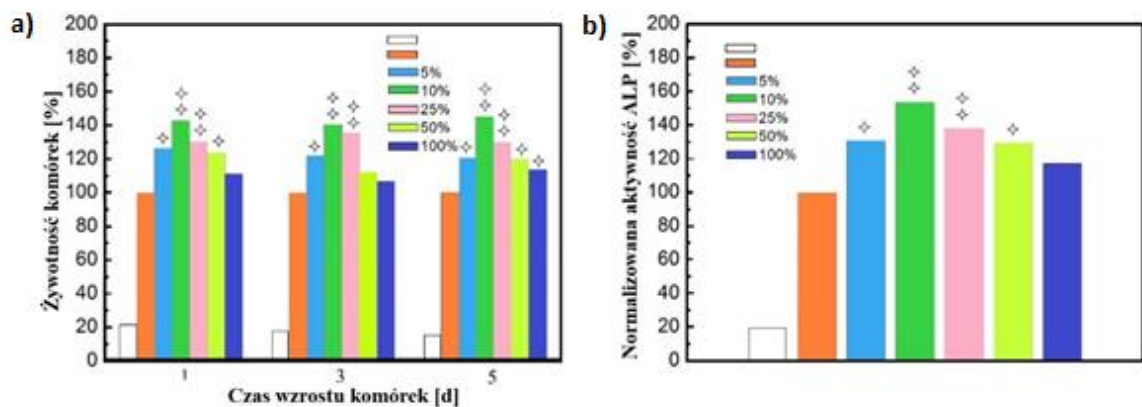
fizjologicznym. Rodzaje metod badań *in vitro* i *in vivo* związane z oceną zgodności biologicznej wyrobów medycznych stanowią treść obowiązującej normy PN-EN ISO 10993-1:2010 (Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Część 1: Ocena i badanie w procesie zarządzania ryzykiem). Wybór metody badań biologicznych zależy od typu zastosowanego wyrobu medycznego, czasu implantacji produktu medycznego w organizmie człowieka oraz rodzaju kontaktu (w tym: kontakt zewnętrzny, wewnętrzny, z nienaruszoną skórą, błoną śluzową, z krwią, tkanką kostną, płynami tkankowymi itp.). Norma PN-EN ISO 10993-1:2010 klasyfikuje wyroby medyczne na te, które pozostają w organizmie pacjenta nie dłużej niż 24 h, ponad 24 h, ale nie dłużej niż 30 dni i te, które pozostają w stałym kontakcie powyżej 30 dni. Wśród badań biozgodności, w zależności od czasu kontaktu z organizmem i rodzaju przeznaczenia biomateriału można wyróżnić [169]:

- cytotoksyczność *in vitro*,
- działanie uczulające,
- działanie drażniące lub reaktywność śródskórną,
- ostrą toksyczność ogólnoustrojową,
- toksyczność podostrą i podprzewleklą,
- genotoksyczność,
- reakcję poimplantacyjną i zgodność z krwią.

Szkła metaliczne Ca-Mg-Zn, ze względu na ich rozpuszczalność i biokompatybilność są potencjalnymi kandydatami na tymczasowe implanty resorbowalne [91]. Innym powodem zastosowania amorficznych stopów Ca-Mg-Zn na implanty ortopedyczne są własności mechaniczne zbliżone do ludzkich kości. Wytrzymałość na ściskanie i moduł Younga dla kości kortykałnej (z ang. cortical bone) wynoszą, odpowiednio 130-180 MPa oraz 3-30 GPa [19]. Wartości modułu Younga, które są bliskie wynikowi modułu ludzkiej kości uzyskano z następujących materiałów amorficznych: dla $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ (22,3 GPa) i $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ (19,4 GPa) [21].

W celu oceny biokompatybilności stopów amorficznych na bazie Ca wykonuje się testy cytotoksyczności. Eksperymenty przeprowadzono na komórkach przypominających osteoblasty (z ang. osteoblast-like), a więc komórkach nowotworowych kostniakomięsaka MG-63 [17,19]. Żywotność komórek MG-63 hodowanych w różnych stężeniach ekstraktów stopów CaMgZnYbSr, aktywność ALP komórek MG-63 hodowanych w różnych stężeniach

ekstraktów stopów CaMgZnYbSr oraz odchylenie standardowe: $n = 5$; $\star p < 0,05$, $\star\star p < 0,01$ zaprezentowano na rysunku 5 [21].



Rys. 5. Wyniki badań cytotoksyczności, w tym: (a) żywotności komórek MG-63 w różnych ekstraktach ze stopów CaMgZnYbSr oraz (b) aktywność fosfatazy alkalicznej tych komórek w różnych stężeniach ekstraktów dla stopów CaMgZnYbSr, odchylenie standardowe: $n = 5$; $\star p < 0,05$, $\star\star p < 0,01$ [21]

W celu przeprowadzenia badań cytotoksycznych wytwarza się ekstrakt z potencjalnych implantów, w tym wypadku ze stopów masywnych szkieł metalicznych Ca-Mg-Zn, roztworząc je w pożywce ekstrakcyjnej (zgodnie z normą PN-EN ISO 10993-5:1999). Z implantów wytwarza się ekstrakty w zakresie stężeń 5-20%. Z otrzymanych wyników badań wnioskuje się, że badane stopy nie miały działania cytotoksycznego i poprawiały żywotność komórek MG-63. Ponadto, ekstrakty Ca-Mg-Zn wzmacniały produkcję enzymu fosfatazy alkalicznej przez komórki MG-63 [19]. Uwzględniając brak istotnego wpływu cynku na aktywność ALP [17], przeprowadzono również testy cytotoksyczności na komórkach MG-63 przy użyciu ekstraktów ze stopów Ca-Mg-Zn-Yb. Zaobserwowano, że stopy nie wykazywały negatywnego wpływu w szerokim zakresie stężeń ekstraktów: 5, 10, 50 i 100%. Szybkość rozpuszczania stopów amorficznych jest spowalniana przez ZnO i wodorotlenki $Mg(OH)_2$, gdy komórki MG-63 stykają się bezpośrednio z produktami korozji [17].

Właściwy dobór składu potencjalnego biomateriału jest niezwykle ważny. Niewłaściwa selekcja metalowego materiału lub stopu stosowanego w implantologii może powodować reakcję alergiczną organizmu, znaną jako metaloza [171]. Typy metalozy rozróżniane są w skali określającej nasilenie objawów chorobowych i nazywane są: metalozą cichą, ostrą i dyskretną. Jest to spowodowane wieloma mechanizmami, takimi, jak: przedostanie się fragmentów implantu do tkanek otaczających implant (co zwykle jest spowodowane ścieraniem

powierzchni implantu), migracja produktów korozji z powierzchni implantu (na powierzchnię otoczenia) lub w wyniku reakcji jonów metali w kontakcie z płynami ustrojowymi człowieka.

W tym kontekście, celem pracy doktorskiej było zbadanie zachowania biologicznego i korozyjnego ośmiu stopów Ca-Mg-Zn-(Yb,B,Au) z różnymi dodatkami boru i złota. Badania *in vitro* są doskonałym sposobem wstępnego określenia zachowania żywych komórek w kontakcie z badanymi materiałami. Ponadto, należy zweryfikować, które z proponowanych składów chemicznych są bardziej cytokompatybilne i odporne na korozję.

W literaturze nie ma zbyt wielu prac w tym zakresie, porównując ilość źródeł informacji na temat stopów na bazie Ti czy Mg. Niewielka liczba artykułów związanych z zastosowaniem stopów na bazie Ca czy Sr daje możliwości kontynuowania badań tych biomateriałów z różnymi dodatkami stopowymi, włączając standardowe dodatki stopowe (Mg, Zn). Dzięki temu również można wykorzystać pierwiastki, jak: Yb, B, Au oraz inne nie cytotoksyczne.

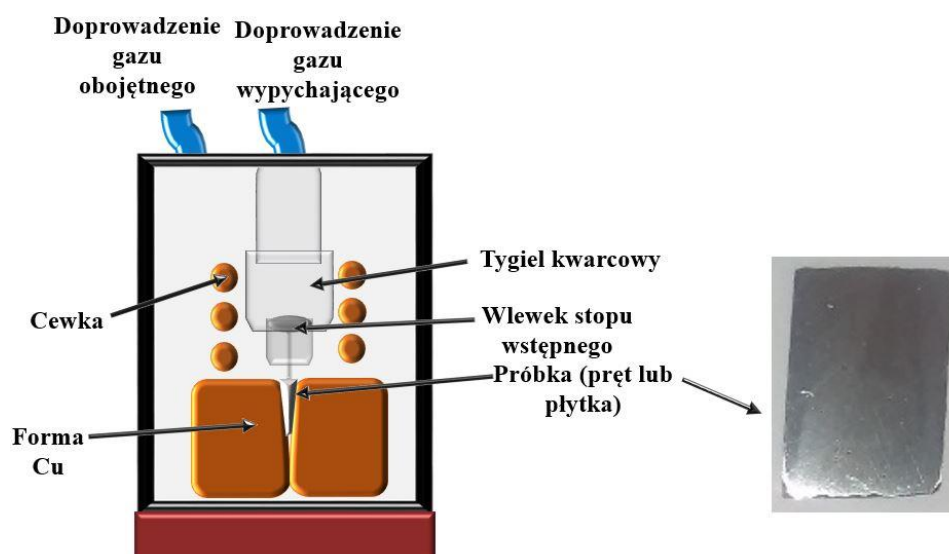
Nowoczesne metody leczenia schorzeń narządu ruchu stawiają wysokie wymagania materiałom biomedycznym, w tym stosowanym do wytwarzania implantów kostnych. Materiały te powinny wyróżniać się odpowiednimi własnościami mechanicznymi, fizykochemicznymi (np.: wiązania chemiczne z tkanką kostną, reakcje biochemiczne między implantem a tkanką), korozyjnymi, ale przede wszystkim powinny być biokompatybilne i nietoksyczne [172]. W ostatnich latach pojawiły się implanty biokompatybilne i biodegradowalne (resorbowalne) takie, jak: polimerowe, ceramiczne i metalowe (np. stopy na bazie magnezu), które po wszczepieniu ulegają powolnej degradacji. Takie biomateriały (o strukturze krystalicznej) zostały szeroko przebadane i są bardziej korzystne, ponieważ zmniejszają koszty opieki zdrowotnej i eliminują wykonanie kolejnej operacji związanej z usunięciem implantu [137,173,174].

6. Metodyka badawcza

6.1. Przygotowanie materiałów do badań

Resorbowalne stopy na bazie Ca o składzie $Ca_{55}Mg_{20}Zn_{25}$, $Ca_{65}Mg_{10}Zn_{25}$ i $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18}$ (at.%), $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-x}B_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%), $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$ at.%) zostały przygotowane przy użyciu generatora indukcyjnego w atmosferze ochronnej argonu. W pierwszym etapie przetopiono metale o podobnej temperaturze topnienia: Ca (842 °C), Yb (824 °C) i Au (1064 °C). Następnie dodano Mg (650 °C) i Zn (419 °C). Bor dodano po otrzymaniu pięcioskładnikowego stopu. Pierwiastki Ca (99,9%), Mg (99,9%), Zn (99,9%), Yb (99,9%), Au (99,9%) miały postać drobnego granulatu lub peletu, natomiast B (99,9%) użyto w stanie sproszkowanym, w celu zwiększenia jego rozpuszczalności w stopionych wstępnie stopach CaMgZnYb i CaMgZnYbAu. Wleki końcowe miały postać cylindrów o średnicy 30 mm.

Otrzymane wleki stopów wstępnych zostały użyte do wytworzenia próbek w postaci płytek metodą odlewania ciśnieniowego PDC (z ang. pressure die casting) (rys. 6) [82,92,175-178]. Wleki w kształcie krążków pocięto na małe kawałki, a następnie umieszczono w tyglu kwarcowym. Dzięki temu procesowi wytworzono masywne szkła metaliczne w postaci płytek o długości i szerokości 10 mm oraz grubości 1 mm. Masywne szkła metaliczne najczęściej są wytwarzane metodą odlewania ciśnieniowego [178] lub metodą odlewania próżniowego (z ang. suction casting) [179].



Rys. 6. Metoda odlewania ciśnieniowego [178]

6.2. Badania dyfrakcyjne i kalorymetryczne

W ramach badań dokonano analizy struktury amorficznej próbek odlewanych. Przeprowadzono badania za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, z ang. X-ray diffraction analysis - dyfrakcja rentgenowska) z wykorzystaniem dyfraktometrów wyposażonych w lampy o anodzie Co K α (długość fali $\lambda = 0,17902$ nm) oraz Cu K α (długość fali $\lambda = 0,154178$ nm).

Dane dotyczące dyfrakcji neutronów (ND, z ang. neutron diffraction - dyfrakcja neutronów) dla płytki Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₁Au₁ w stanie po odlaniu zebrano przy użyciu dyfraktometru proszkowego neutronów MTEST przy długości fali $\lambda = 0,111$ nm. Badania realizowano w Budapesztańskim Centrum Neutronów.

Różnicową kalorymetrię skaningową (DSC, z ang. differential scanning calorimetry - różnicowa kalorymetria skaningowa) zrealizowano z zastosowaniem analizatora termicznego NETSCH STA 449 F3 Jupiter przy szybkości grzania 20 K/min, w atmosferze ochronnej He₂. Pomiarów wykonano, w celu określenia temperatury zeszklenia (T_g , z ang. glass-transition temperature), temperatury początku krystalizacji (T_x , z ang. onset crystallization temperature), temperatury pików krystalizacji (T_p , z ang. peak temperature of the crystallization) oraz zachowania krystalizacyjnego próbek amorficznych.

6.3. Badania własności mechanicznych

Przeprowadzono statyczne testy ściskania i badania twardości na analizowanych próbkach do dalszej oceny własności mechanicznych. Do niestandardowych testów ściskania przygotowano próbki w kształcie odlanej płytki o grubości 1 mm oraz wysokości i długości 3 mm (1/3/3). Następnie płytki zbadano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej ZWICK typ 100, w temperaturze pokojowej. Dla każdego stopu wykonano 3 próby ściskania i wyznaczono średnią wytrzymałość na ściskanie.

Badania mikrotwardości przeprowadzono metodą Vickersa, zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2007, na urządzeniu Future-Tech FM-700 przy użyciu automatycznego systemu do badania twardości FM-ARS 9000. Pomiarów prowadzono przy obciążeniu 100 g (0,98 N). Czas odcisku wgłębnika w powierzchnię próbki wynosił 15 sekund. Testy wykonano na 9 różnych obszarach jednej próbki. Próbkami były płytki o przekroju prostokątnym, o wymiarach 3 mm x 1 mm (szerokość x grubość).

6.4. Badania mikroskopowe

Strukturę odlanych próbek przebadano metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM, z ang. high-resolution transmission electron microscopy) oraz wykonano obrazy dyfrakcyjne elektronów z wybranych mikroobszarów próbek za pomocą SAED (SAED, z ang. selected area electron diffraction - dyfrakcja elektronowa wybranych mikroobszarów). Próbki do badań w mikroskopie HRTEM zostały przygotowane przez trawienie jonowe z wykorzystaniem jonów galu w skaningowym mikroskopie SEM-FIB (SEM-FIB, z ang. scanning electron microscope with an focused ion beam - skaningowy mikroskop elektronowy ze skupioną wiązką jonów). Obrazy z mikroskopii HRTEM i dyfrakcje SAED zebrano z wykorzystaniem skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej S/TEM (z ang. scanning-transmission electron microscope) w mikroskopie S/TEM TITAN 80-300 FEI przy napięciu roboczym 300 kV. Mikrostrukturę stopów opisano na podstawie obrazów mikroskopowych w jasnym polu wykonanych mikroskopem Axio Observer firmy Zeiss.

Analizę powierzchni próbek scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej SEM (z ang. scanning electron microscope) przy użyciu mikroskopu Supra 35 firmy Zeiss, ze spektroskopią promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii EDS (z ang. energy dispersive X-ray spectroscopy).

Analizę składu chemicznego przedstawiono z wykorzystaniem mikroanalizy rentgenowskiej na urządzeniu JEOL JXA 8230. Zastosowano napięcie przyspieszające 15 kV, z prądem wiązki elektronów 30 nA. Analizę ilościową składu chemicznego i mapy rozkładu pierwiastków wykonano metodą dyspersji długości fali (WDS, z ang. wavelength dispersive spectrometry - spektrometria dyspersji długości fali). Wielkość analizowanego obszaru, wynikająca z charakterystyki wiązki elektronów oraz obszaru wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego, wynosiła $1 \mu\text{m}^2$. Jako wzorce w analizie ilościowej zastosowano: czysty Zn, wollastonit (CaSiO_3) jako wzorzec wapnia, tlenek magnezu (MgO) jako wzorzec magnezu, fluorek iterbu (YbF_3) jako wzorzec iterbu, borek lantanu (LaB_6) jako wzorzec standardowy boru i czyste Au.

Pomiary topografii i chropowatości próbek wykonano za pomocą mikroskopu konfokalnego Zeiss LSM Exciter 5 z systemem obserwacji obejmującym 4 lasery o długości fali w zakresie od 405 do 633 nm. Urządzenie zostało wyposażone w system akwizycji i analizy obrazu ZEN. Przed wykonaniem obserwacji za pomocą mikroskopu konfokalnego,

powierzchnie próbek polerowano mechanicznie papierami ściernymi SiC o gradacji od 500 do 2400, następnie polerowano je zawiesiną diamentową i czyszczono alkoholem.

Dodatkowo, wykonano analizę chropowatości powierzchni. Wyznaczono parametry chropowatości powierzchni: chropowatość średnią - R_a i średnią kwadratową - R_s , stopów na bazie Ca.

6.5. Badania elektrochemiczne

Aktywność korozyjną stopów Ca-Mg-Zn, Ca-Mg-Zn-Yb, Ca-Mg-Zn-Yb-B, Ca-Mg-Zn-Yb-Au wyznaczono na podstawie oceny objętości uwolnionego wodoru w funkcji czasu, mierzonego podczas testów zanurzeniowych w roztworze Ringera, które przeprowadzono w 37 °C przy użyciu zestawu eksperymentalnego: biurety chemicznej z miarką oraz zaworem, lejka szklanego, naczynia do prób zanurzeniowych oraz korka z otworem, na zamocowanie biurety [180,181], jak i za pomocą badań elektrochemicznych. Roztwór Ringera jest często stosowany w medycynie jako środek do nawadniania, uzupełniający niedobór elektrolitów.

Pomiary elektrochemiczne wykonano przy użyciu potencjostatu Autolab 302 N, wyposażonego w celkę elektrochemiczną z płaszczem wodnym. Pomiary rozpoczęto przy wartościach potencjału obwodu otwartego, E_{OCP} , uzyskanych po czasie 3600 s, następnie badania przeprowadzono przy napięciu pomiarowym o wartości 5 mV, w zakresie częstotliwości 10^{-2} - 10^5 Hz. Elektrodam roboczą była próbka stopu, jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (SCE, z ang. saturated calomel electrode), zaś przeciw elektrodą był pręt platynowy. Krzywe potencjodynamiczne [92], rejestrowano w zakresie potencjału E_{OCP} od -250 do +250 mV. Szybkość skanowania wynosiła 1 mV s^{-1} , a zmiany wartości potencjału obwodu otwartego zbierano przez 3600 s. Parametry korozyjne, takie, jak: potencjał korozyjny (E_{corr}) i gęstość prądu korozji (j_{corr}), wyznaczono metodą ekstrapolacji Tafela, wykorzystując zarówno katodowe, jak i anodowe gałęzie krzywych polaryzacyjnych [182-184]. Opór polaryzacyjny (R_p) obliczono według równania (1):

$$R_p = \frac{1}{2,303 \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) j_{corr}}, \quad (1)$$

gdzie:

β_a i β_c to odpowiednio anodowe i katodowe nachylenia krzywych Tafela, obliczone metodą ekstrapolacji Tafela [182].

Pomiary aktywności korozyjnej stopów, za pomocą testów elektrochemicznych, wykonano w płynie PWE i roztworze Ringera (firmy Baxter), w temperaturze 37 °C [180]. Warunki eksperymentu były zbliżone do środowiska wewnątrz organizmu.

W ramach podsumowania pomiarów potencjodynamicznych, wykonano elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) przy potencjałach obwodu otwartego z amplitudą potencjału ustawioną na 5 mV, w zakresie częstotliwości 10^{-2} - 10^5 Hz. Dane EIS analizowano przy użyciu oprogramowania NOVA w wersji 1.11.2. Zaproponowano obwód zastępczy, uzyskany w wyniku dopasowania krzywych obwodu symulowanego do obwodu rzeczywistego.

Objętość uwolnionego H₂ obliczono metodą przedstawioną w [185]. Dane pomiarowe objętości uwolnionego H₂ w funkcji czasu zanurzenia zostały dopasowane w przybliżeniu do wyników rzeczywistych z wykorzystaniem ekstrapolacji.

Objętość uwolnionego wodoru monitorowano również dla obu stopów podczas zanurzenia przez 30 dni, przy czym pomiary wykonywano w odstępach 24-godzinnych. Wykorzystano próbki o wymiarach 10×10×1 mm. Przeprowadzono również badania zanurzeniowe, w celu obliczenia szybkości korozji (V_{corr} , g/m²·h), według równania (2) [114]:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (2)$$

gdzie:

Δm - różnica masy próbki przed i po badaniu korozji [g],

S - powierzchnia próbki [m²],

t - czas zanurzenia [h].

Błąd względny pomiaru był oszacowany metodą różnicową i mieścił się w zakresie od 1,2 do 2,5%. Dane pomiarowe powstające podczas korozji zanurzeniowej wodoru ekstrapolowano funkcję wielomianową.

6.6. Badania produktów korozji

Po badaniach korozyjnych zrealizowano pomiary z zastosowaniem spektroskopii fotoelektronów XPS korzystając ze spektrometru PHI 5700/660 firmy Physical Electronics. W badaniu XPS stosuje się bardzo wysoką próżnię UHV (z ang. ultra-high vacuum) – 10^{-10} Torr i monochromatyczne źródło promieniowania Al K α (1486,6 eV). Próbki do

eksperymentów XPS trzymano w próżni (10^{-9} Torr) przez 12 godzin. Widma z pomiarów były zbierane przy energii 187,85 eV. Widma przeanalizowano z wykorzystaniem programu MultiPak wersja 9.2, zgodnie z pikiem C1s, który był używany jako pik odniesienia do korekcji odkładającego się ładunku. Wszystkie zarejestrowane poziomy podstawowe linii widma podczas badań XPS były mierzone w rozdzielczości 0,1 eV.

Analizę profilu głębokości (DP-XPS) przeprowadzono podczas cyklicznego trawienia jonowego za pomocą wiązki Ar^+ o wartości 1,5 kV. W każdym cyklu wiązka argonu była emitowana przez 15 min, a następnie uzyskiwano linie poziomu rdzenia dla elementów o największym przekroju fotoemisyjnym. Procedurę powtórzono, uzyskując końcowy czas rozpylania 240 min. Wszystkie wyznaczone widma odniesiono do piku dla orbitalu C1s. Widma pomiarowe zebrano z energią przejścia 187,85 eV i 0,8 eV/krok, podczas, gdy wszystkie linie poziomu rdzenia zmierzono z energią przejścia 23,5 eV i rozdzielczością 0,1 eV. Analizę danych XPS wykonano przy użyciu oprogramowania MultiPak wersja 9.4. Przydział pików i identyfikację stanów chemicznych zrealizowano w oparciu o wewnętrzną bazę danych MultiPak oraz bazę Narodowego Instytutu Norm i Technologii (NIST, z ang. National Institute of Standards and Technology - Narodowy Instytut Norm i Technologii, Gaithersburg, Maryland, USA).

Stężenia Ca, Mg, Zn, Yb, B i Au w roztworze Ringera, przed i po teście zanurzeniowym, oznaczono za pomocą emisyjnego spektrometru atomowego z indukcyjnie sprzężoną plazmą ICP-AES Varian 710-ES, wyposażonego w OneNeb nebulizer i szklaną komorę natryskową Twister. Parametry aparatury pomiarowej oraz wybrane linie emisyjne przedstawiono w tabeli 2 [141]. Dokładność linii emisyjnych wynika z rozdzielczości spektrometru oraz istotnie wpływa na minimalizację zakłóceń spektralnych, związaną z identyfikacją pierwiastków.

Tabela 2. Parametry analizy ICP-AES i linie emisyjne - przedruk z artykułu [141]

Parametry pracy urządzenia podczas pomiaru						
Moc plazmy	1,0 kW					
Natężenie przepływu argonu	15 l·min ⁻¹					
Natężenie przepływu gazu pomocniczego	1,5 l·min ⁻¹					
Ciśnienie nebulizera	210 kPa					
Obroty pompy	15 rpm					
Długość fali	Au	B	Ca	Mg	Zn	Yb
λ [nm]	242,794	49,678	318,127	202,582	292,549	328,937

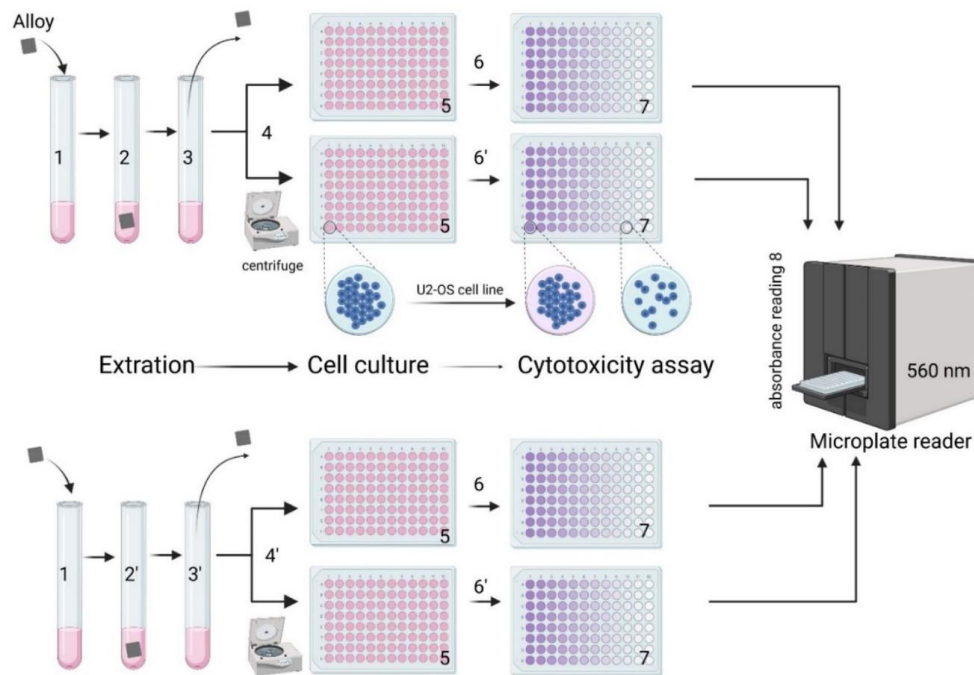
λ [nm]	267,594	249,772	422,673	279,078	206,200	369,419
λ [nm]				280,270	213,857	
λ [nm]				383,829		

Stężenia każdego pierwiastka uzyskano metodą krzywej kalibracyjnej. Krzywe te sporządzono przy użyciu jednopierwiastkowych roztworów wzorcowych o gęstości 1 mg/ml oraz matrycy, którą był roztwór Ringera o takim samym stężeniu, jak w mierzonych próbkach. Do przygotowania wody dejonizowanej zastosowano system Millipore Elix 10. Krzywe kalibracyjne zostały utworzone przez pomiar maksymalnej intensywności dla każdego standardu w maksimach pików. Przedstawione wyniki stanowiły średnią stężeń pierwiastków uzyskanych dla wszystkich zastosowanych linii analitycznych oraz dla trzech powtórzeń każdej próbki. Odchylenie standardowe nie przekraczało 1,5%.

Do analizy produktów korozji wykorzystano również spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR, z ang. fourier-transform infrared spectroscopy). Widma FTIR były zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ za pomocą spektrometru Nicolet FTIR 6700/8700 (Thermo Fisher Scientific). Przed pomiarami zebrano produkty korozji z powierzchni zanurzonych próbek i następnie zmieszano je z suchym proszkiem KBr. Próbki badano w trybie transmisyjnym, w zakresie średniej podczerwieni $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

6.7. Testy cytotoksyczności

Schemat ważnego dla rozprawy doktorskiej badania cytotoksyczności stopów został zawarty w artykule [154]. Wykorzystano normę ISO 10993-5:1999. Biological evaluation of medical devices - Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity (z ang. Biologiczna ocena wyrobów medycznych - część 5: Badania cytotoksyczności in vitro), którą porównano z nowszymi wydaniem norm: PN-EN ISO 10993-5:2009. Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Część 5: Badania cytotoksyczności in vitro, PN-EN ISO 10993-1:2010. Biologiczna ocena wyrobów medycznych - Część 1: Ocena i badanie w procesie zarządzania ryzykiem. Schemat ilustrujący proces wykonania testu cytotoksyczności użytego w ramach pracy doktorskiej przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat badań cytotoksyczności zgodnie z normą ISO 10993-5:1999 - przedruk z artykułu [154]

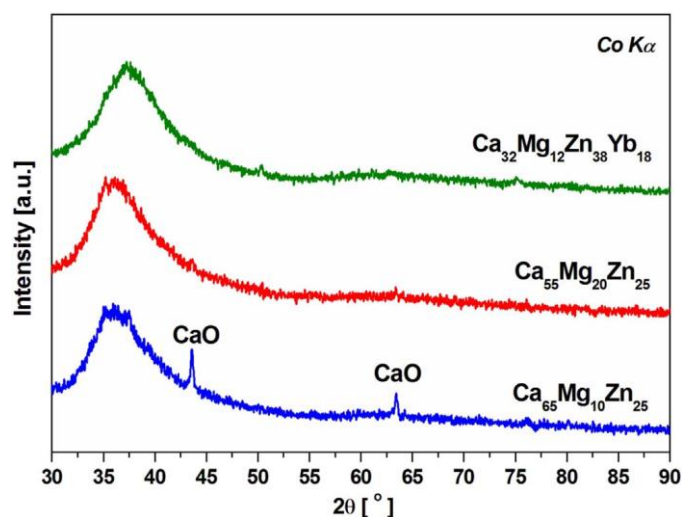
Do oceny cytokompatybilności eksperymentalnych stopów wykorzystano ludzkie komórki kostniakomięsaka (U2-OS) pochodzące z kolekcji ATCC+ HTB-96™. Komórki hodowano przy użyciu podłoża do hodowli komórkowej McCoy, opisanej w artykule [154]. Podłoże zostało zmodyfikowane w wyniku uzupełnienia roztworami 10% płodowej surowicy bydlęcej (FBS) i $100 \text{ U} \cdot \text{ml}^{-1}$ penicyliny oraz $100 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ streptomycyny. Pożywkę zmieniano co 2-3 dni, a komórki przepuszczano przy 90% konfluencji. Biozgodność została sprawdzona przez kontakt pośredni. Do oceny cytotoksyczności pobrano próbki w kształcie płytek o grubości 1 mm każda. Sterylizowano je w autoklawie w temperaturze $121 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 21 minut pod ciśnieniem pary 1,5 bar. Zgodnie z normą PN-EN ISO 10993-5:1999, pożywkę ekstrakcyjną przygotowano przy użyciu pożywki hodowlanej wolnej od surowicy o stosunku pola powierzchni próbek do medium ekstrakcyjnego $1 \text{ cm}^2/\text{ml}$, w atmosferze nasyconej parą wodną i uzupełnionej 5% CO_2 , w $37 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 i 72 godziny. Ekstrakt przechowywano w temperaturze $4 \text{ }^\circ\text{C}$ przed badaniem cytotoksyczności. Do badań użyto czystego ekstraktu (100%) rozcieńczonego pożywką hodowlaną w stosunku 1:1, 1:2, 1:4 i 1:8. Komórki inkubowano w 96-dółkowych płytkach do hodowli przy gęstości 5×10^3 komórek/100 μl pożywki w każdym dołku i inkubowano przez 48 godzin, aby umożliwić uzyskanie adhezji komórek i logarytmicznego wzrostu. Po tym czasie pożywkę wymieniono na 100 μl pożywki ekstrakcyjnej i inkubowano przez 24 i 48 godzin. Kolejno, supernatant (roztwór z nad osadu)

zdekantowano i do każdej studzienki dodano 100 μ l odczynnika MTT rozpuszczonego w pożywce o końcowym stężeniu 1 mg/ml. Próbkę inkubowano z odczynnikiem MTT przez 4 h w temperaturze 37 °C. Pożywkę, następnie, delikatnie zdekantowano i dodano 200 μ l DMSO (z ang. dimethyl sulfoxide, dimetylosulfotlenek), w celu rozpuszczenia otrzymanych kryształów formazanu. Spektrofotometryczną absorbcję próbkę mierzono za pomocą czytnika mikroplitek (BioTek ELx800). Pożywkę ekstrakcyjną przygotowano wykorzystując stosunek pożywki hodowlanej stopu o znanym polu powierzchni do pożywki ekstrakcyjnej o wartości 1 cm²/ml przez 24 (2) i 72 h (2'). Po okresie ekstrakcji stopu, próbkę usunięto i pożywkę odwirowano (3) (4). Do komórek O2-OS dodano ekstrakt pośredni i dalej je inkubowano przez kolejne 24 lub 48 h (5). Następnie, supernatant zdekantowano i dodano 100 μ l odczynnika MTT rozpuszczonego w pożywce, do każdej próbki. Mikroplitekę inkubowano przez 4 godziny w atmosferze nawilżanego pomieszczenia (w komorze klimatycznej) w temperaturze 37 °C ze wzbogaceniem atmosfery w 5% CO₂. Pożywkę następnie zdekantowano i dodano do niej 200 μ l DMSO, aby rozpuścić kryształy. Metabolizm MTT względem soli formazanu przez komórki przedstawiono na przygotowanej 96-dółkowej płytce (7).

7. Omówienie wyników publikacji

7.1. Wyniki badań strukturalnych

W rozdziale zostały omówione wyniki badań strukturalnych, w tym: XRD, HRTEM oraz SAED. Poniżej przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie dla masywnych szkieł metalicznych $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$ at.%) oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ w postaci płytek (rys. 8). Uzyskane dyfraktogramy przedstawiają poszerzone widma dyfrakcyjne, typowe dla materiałów amorficznych z dobrą zdolnością do zeszklenia. Jednak pojawiają się refleksy pochodzące od tlenku wapnia ($\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$). Tlenki wapnia, prawdopodobnie powstały podczas procesu przygotowania stopu wstępnego albo podczas odlewania amorficznych płytek. W amorficznych stopach na bazie wapnia duże powinowactwo pierwiastków do tlenu prowadzi do utleniania przed i w trakcie procesu odlewania.

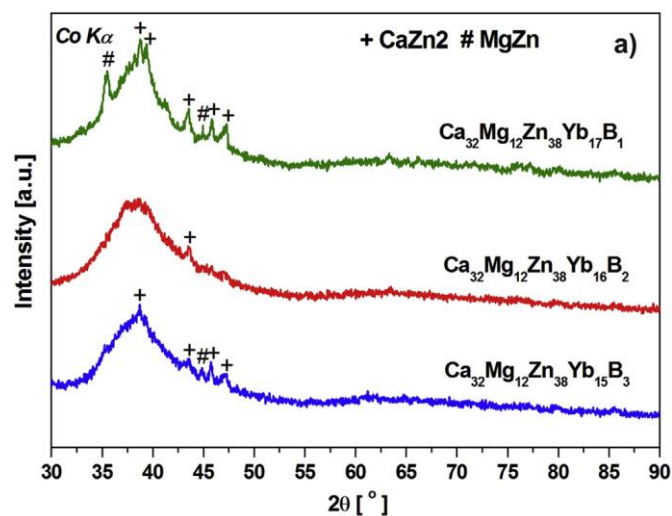


Rys. 8. Dyfraktogramy rentgenowskie dla próbek stopu $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$ at.%) oraz próbek $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ w postaci płytek - przedruk z artykułu [93]

Wyniki analizy rentgenowskiej są podobne do uzyskanych przez Morrisona i in. [186], dla stopu $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$. Autorzy stwierdzili, że kształt i szerokość linii dyfrakcyjnych zależy od składu stopu. Ponadto, szerokość widma dyfrakcyjnego jest związana z rozkładem najbliższych par atomowych. Szkła metaliczne Ca-Mg-Zn zostały także zbadane metodą dyfrakcji rentgenowskiej przez zespół Cao i in. [18]. Wyniki analizy rentgenowskiej, uzyskane dla sześciu masywnych szkieł na bazie Ca, nie wykazują żadnych istotnych różnic w widmach

i nie wskazują na refleksy pochodzące od materiału krystalicznego. Zarejestrowano poszerzenie widma dyfrakcyjnego, co potwierdziło amorficzny charakter badanych próbek [18].

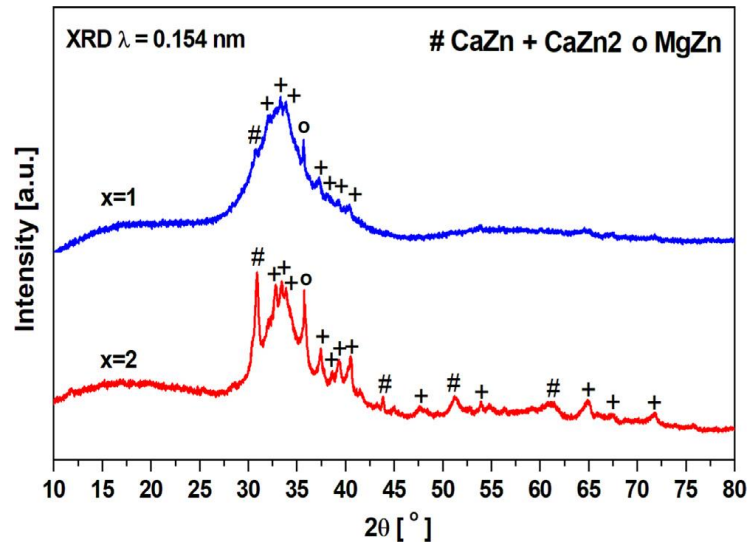
Na rysunku 9 [153], przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie dla płytek $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) w stanie po odlaniu. Dyfraktogram dla płytki $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ wykazuje szerokie widmo dyfrakcyjne, które jest typowe dla materiałów amorficznych. Jednakże dyfraktogramy dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ zawierają refleksy pochodzące od faz krystalicznych, osadzonych na szerokich widmach dyfrakcyjnych. Linie dyfrakcyjne wskazują mieszaninę fazy amorficznej z krystaliczną. Refleksy pochodzące od fazy krystalicznej zostały zidentyfikowane jako CaZn_2 i MgZn . Najwięcej refleksów odnotowano w próbce stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$. Ponadto, badania rentgenowskie wykazały, że mikrodołek B może zwiększyć zdolność do zeszklenia w badanych stopach – przedstawia to widmo bez refleksów krystalicznych dla stopu o składzie 2 at.% B. Na podstawie tych wyników stwierdza się, że stop $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ można z powodzeniem odlać w postaci amorficznej płytki o grubości 1 mm.



Rys. 9. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) w postaci płytek - przedruk z artykułu [153]

Dyfraktogramy dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) zawierają na poszerzonym widmie dyfrakcyjnym refleksy, pochodzące od faz krystalicznych (rys. 10) [141]. W związku z tym dyfraktogram próbki $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ potwierdził formowanie faz krystalicznych, takich, jak: CaZn , CaZn_2 i MgZn , osadzonych w osnowie amorficznej. Podobny skład fazowy zaobserwowano dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$, gdzie odnotowano większą ilość faz krystalicznych. Ponadto, badania rentgenowskie zostały potwierdzone za pomocą

dyfrakcji neutronów wykonanej dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ w postaci płytki. Dyfrakcja neutronowa potwierdziła występowanie w badanym stopie struktury amorficznej z niewielkim udziałem faz krystalicznych [141].

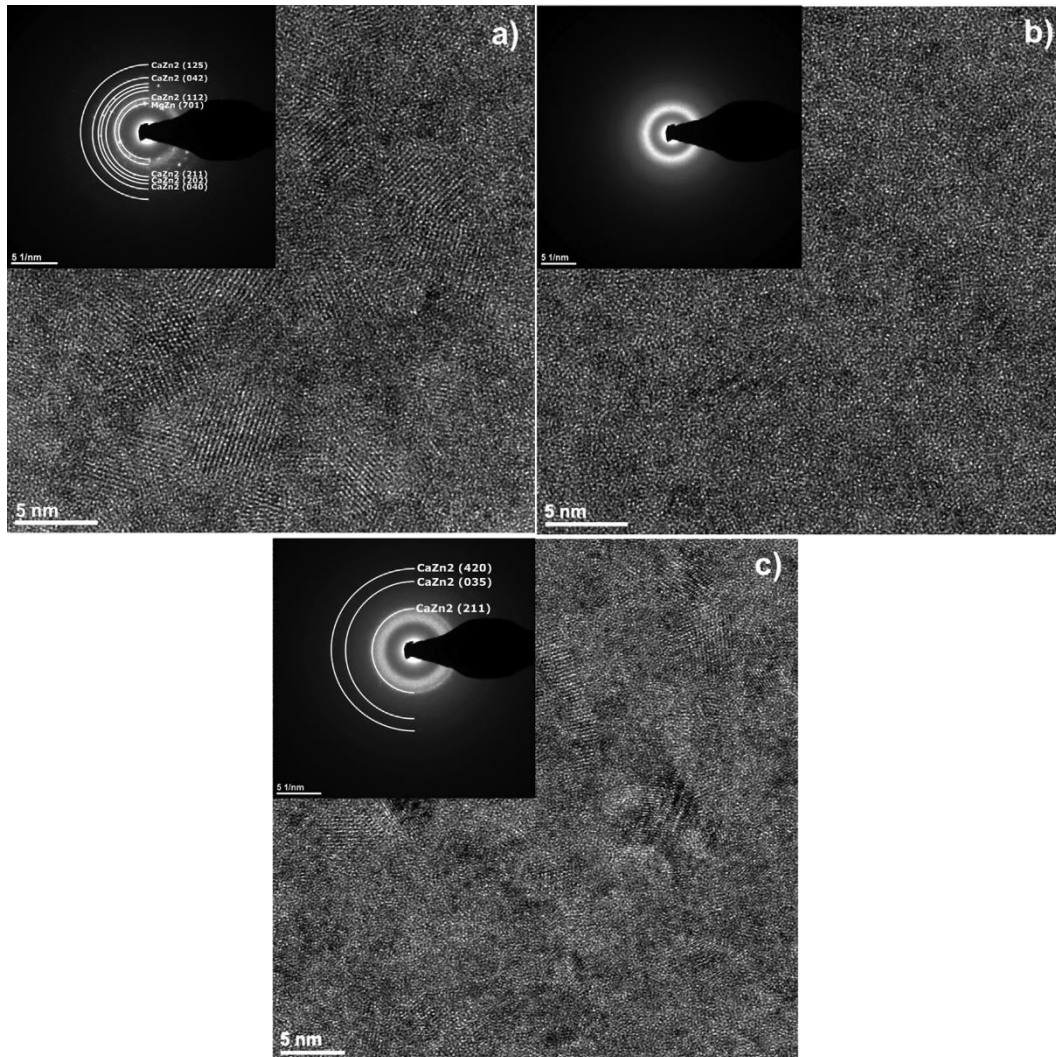


Rys. 10. Dyfraktogramy rentgenowskie płytek stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) - przedruk z artykułu [141]

Resorbowalne stopy $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ w postaci płytek posiadały strukturę amorficzną z refleksami pochodzącymi od faz krystalicznych (CaZn, MgZn) dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ oraz refleksy (CaZn, MgZn i CaZn_2) dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$. Wszystkie zidentyfikowane fazy zostały zidentyfikowane na tle amorficznej osnowy [93,141,153].

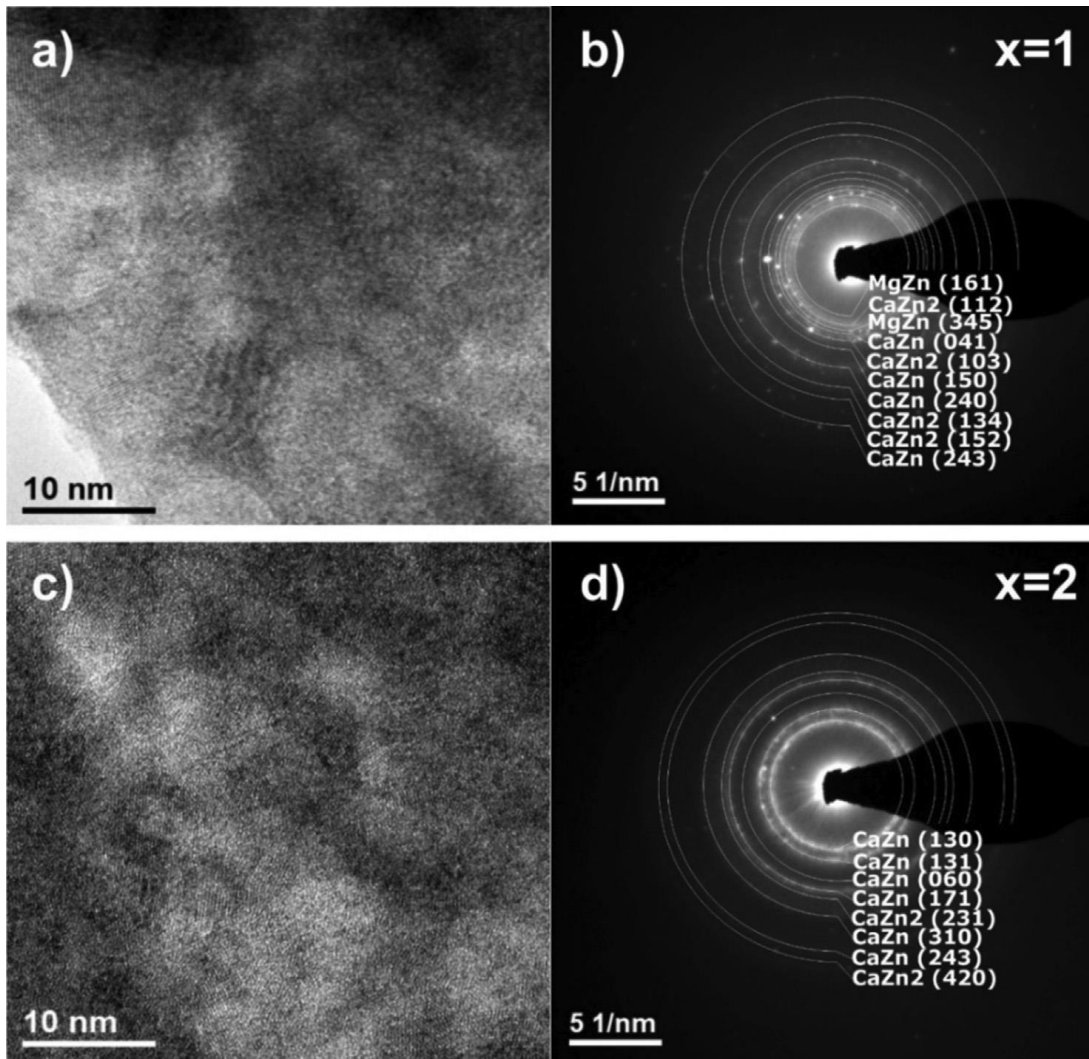
Obrazy HRTEM dla $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ nie wykazały żadnych widocznych obszarów sugerujących powstawanie nanokryształów, a wyniki SAED przedstawiają poszerzone prążki dyfrakcyjne (rys. 11b), charakterystyczne dla struktury amorficznej.

Refleksy dyfrakcyjne wynikające z fazy nanokrystalicznej (CaZn_2) zaobserwowano dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ (rys. 11c). Rysunek 11a przedstawia obraz HRTEM i odpowiadającą mu dyfrakcję elektronów dla próbki $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$. Szerokie pierścienie widoczne na dyfrakcji elektronowej, połączone z ostrym odbiciem dyfrakcyjnym są związane z obecnością fazy amorficznej zawierającej krystality, których wielkość i morfologię można obserwować na obrazie HRTEM (rys. 11a). Odbicia od faz krystalicznych odpowiadają odległości międzypłaszczyznowej d (z ang. d-spacing) dla faz CaZn_2 i MgZn, co jest zgodne z wynikami badań rentgenowskich [153].



Rys. 11. Dyfrakcje elektronowe SAED i obrazy HRTEM dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ (a), $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ (b) i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ (c) w stanie po odlaniu, w postaci płytek - przedruk z artykułu [153]

Na rysunku 12 przedstawiono analizę mikroobszarów HRTEM (rys. 12a, c) i dyfrakcje elektronów z wybranych obszarów (SAED) (rys. 12b, d) płytek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%). Wybrane dyfrakcje elektronowe SAED dla płytki (rys. 12b) uwidoczniały ostre prążki dyfrakcyjne wskazujące na tworzenie się faz krystalicznych CaZn (Cmcm), CaZn_2 (Imma) i MgZn. Dyfrakcje elektronowe próbki $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ (rys. 12d) przedstawiają rozproszone pierścienie dyfrakcyjne i refleksy dyfrakcyjne, wskazujące na tworzenie się kryształów CaZn i CaZn_2 w amorficznej osnowie.

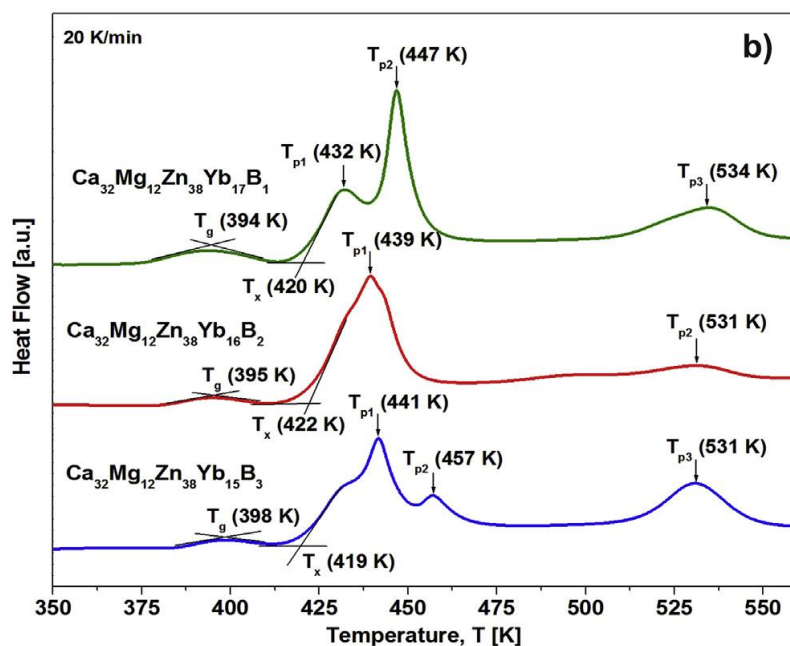


Rys. 12. Obrazy HRTEM (a, c) i dyfrakcje SAED (b, d) stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w stanie po odlaniu, w postaci płytek - przedruk z artykułu [141]

7.2. Wyniki badań kalorymetrycznych

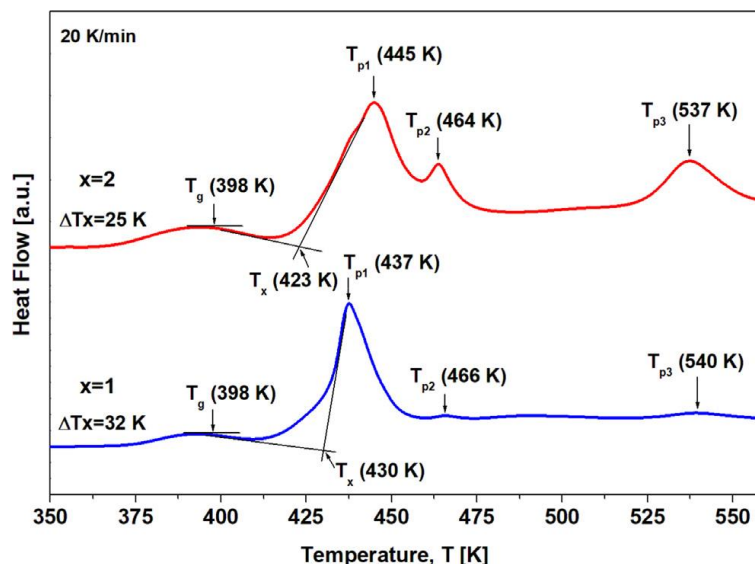
Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) jest techniką analizy termicznej. Zastosowano tę technikę, w celu zbadania stabilności struktury amorficznej oraz stopów, które wykazały osnowę amorficzną z udziałem faz krystalicznych. Na rysunku 13 przedstawiono krzywe DSC dla próbek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) w stanie po odlaniu. Początkowa temperatura krystalizacji (T_x) stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ była wyższa w porównaniu do pozostałych stopów. Temperatury T_x wynosiły, odpowiednio 420, 422 i 419 K dla próbek $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%). Oszacowano również temperatury zeszklenia (T_g): 394, 395 i 398 K. Natomiast tzw. obszar cieczy przechłodzonej ΔT_x ($T_x - T_g$)

wynosiły 26, 27 i 21 K. Temperatury pików krystalizacji (T_p) dla stopów wyniosły: dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ – 432, 447 i 534 K, dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ – 439 oraz 531 K, zaś dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ – 441, 457 i 531 K. Oszacowane temperatury T_x i T_g dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) były podobne do wyników przedstawionych przez Jiao i in. [17], dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$.



Rys. 13. Krzywe DSC stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) w stanie po odlaniu, w postaci płytek - przedruk z artykułu [153]

Własności cieplne odlanych płytek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) określono za pomocą analizy DSC przy stałej szybkości grzania 20 K/min. Temperaturę zeszklenia (T_g), temperaturę początku krystalizacji (T_x) i temperaturę pików krystalizacji (T_p) zaznaczono strzałkami na krzywej DSC przedstawionej na rysunku 14 [141]. Krzywe DSC dla płytki stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ wskazują, że T_g występuje przy 398 K, a T_x wynosi 430 K. Wartość T_x próbki $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ zmniejsza się do 423 K, podczas gdy T_g nie ulega istotnej zmianie. Wartości temperatury T_p dla płytek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) wyniosły: 437, 466 i 540 K dla $x = 1$ i 445, 464, oraz 537 K dla $x = 2$.



Rys. 14. Krzywe DSC stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w stanie po odlaniu, w postaci płytek - przedruk z artykułu [141]

Wartość obszaru cieczy przechłodzonej ($\Delta T_x = T_x - T_g$) dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ jest nieco niższa niż dla próbki $x = 1$, co wskazuje, że zwiększenie udziału Au nie zmniejsza zdolności do zeszklenia stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%). Porównując badane stopy ze stopami $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) można zauważyć, że temperatura T_x mieści się w zakresie od 419 do 422 K, czyli do tego zakresu temperaturowego dla tej wybranej grupy stopów nie zachodzi zjawisko krystalizacji – to znaczy, że mają strukturę amorficzną lub częściowo amorficzną (jak w stanie po odlaniu) [153].

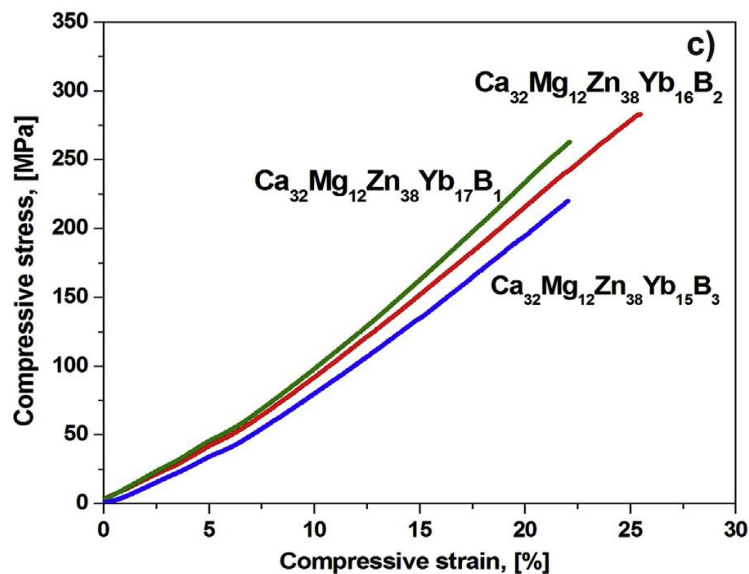
7.3. Wyniki badań własności mechanicznych

Wyniki testów twardości wykonanych metodą Vickersa (HV) dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) zestawiono w tabeli 3. Otrzymane wartości (699, 775, i 830 MPa) są zbliżone do twardości ludzkiej kości, ale z drugiej strony są wyższe niż wyniki twardości oczekiwane dla zespolenia kości/implantu. Jednak przy pomiarze w różnych kierunkach, twardość wyniosła 811 ± 155 MPa dla kości kortykałnej/korowej w kierunku wzdłużnym i 647 ± 60 MPa w kierunku poprzecznym. Twardość kości beleczkowej mierzona w kierunku wzdłużnym osiągnęła wartości 528 ± 95 MPa, a także 410 ± 63 MPa w kierunku poprzecznym [187].

Tabela 3. Własności mechaniczne stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w stanie po odlaniu, w postaci płytek (HV - twardość Vickersa) - przedruk z artykułu [141,153]

Próbka	R_c [MPa]	HV	MPa	Lit.
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$	263 ± 6	209 ± 4	699 ± 12	[153]
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$	283 ± 8	234 ± 6	775 ± 20	[153]
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$	220 ± 5	249 ± 2	830 ± 7	[153]
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$	$132,5 \pm 0,5$	208 ± 2	-	[141]
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$	161 ± 4	264 ± 4	-	[141]

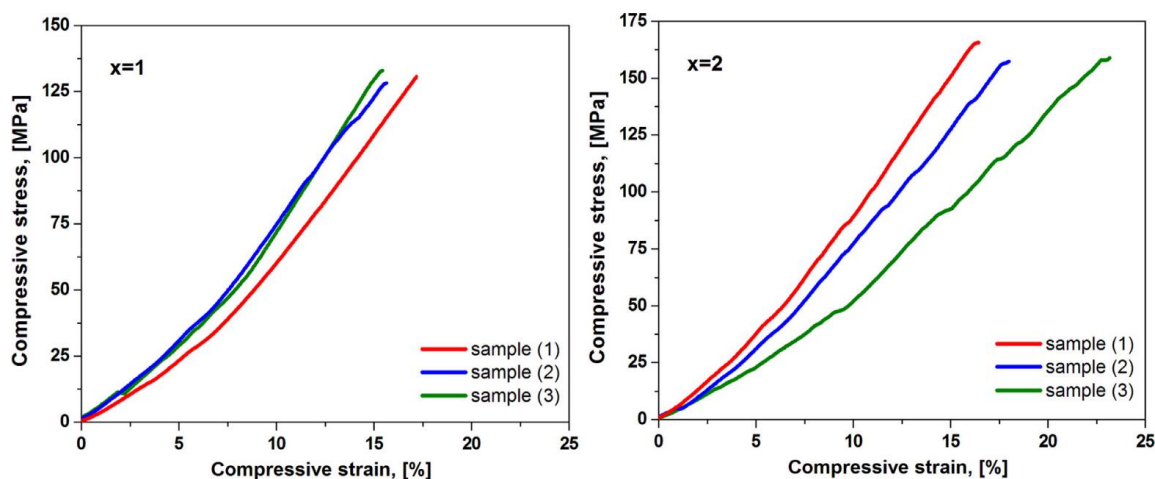
Typowe krzywe R_c statycznej próby ściskania dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) przedstawiono na rysunku 15 [153]. Wytrzymałość na ściskanie badanych stopów jest porównywalna do fragmentu kości korowej będącej częścią kości udowej, bydlęcej kości korowej, statystycznych modeli kości korowej u dzieci i dorosłych oraz do R_c stopów $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ [188–191]. Wytrzymałość na ściskanie bydlęcej kości korowej można mierzyć przy różnych szybkościach obciążenia od 2 do 2000 mm/s [190].



Rys. 15. Krzywe R_c statycznej próby ściskania dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) - przedruk z artykułu [153]

Wyniki badań statycznej próby ściskania i twardości Vickersa dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) przedstawiono również w tabeli 3 [141]. Otrzymane wyniki pomiarów twardości wskazują, że są wyższe od twardości podanych w pracach [187,192] dla kości korowej i gąbczastej.

Krzywe ściskania trzech próbek stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) przedstawiono na rysunku 16 [141], a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 3 [141]. Wytrzymałość na ściskanie (R_c) stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) określono na poziomie $132,5 \pm 0,5$ i 161 ± 4 MPa. Havalдар i in. [189], stwierdzili, że wytrzymałość na ściskanie korowej kości udowej mężczyzn osiągnęła wartość $141,6 \text{ MPa} \pm 15,91 \text{ MPa}$. Ponadto, bydlęca kość korowa poddana testowi ściskania dała wynik w zakresie od 250 do 400 MPa [190]. Wytrzymałość na pękanie dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ wynosi 613 MPa [17]. Wartość ta jest znacznie wyższa niż podana w pracy [189]. Wyższe wartości wytrzymałości na ściskanie i twardości odnotowane dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ wynikają, najprawdopodobniej, z większej ilości faz nanokrystalicznych w osnowie amorficznej, co wykazano dla tej próbki. Masywne szkła metaliczne są wytrzymałe, ale także bardzo kruche. Obecność faz nanokrystalicznych w niewielkim udziale może poprawić ich własności mechaniczne [123].



Rys. 16. Krzywe ściskania płytek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w stanie po odlaniu - przedruk z artykułu [141]

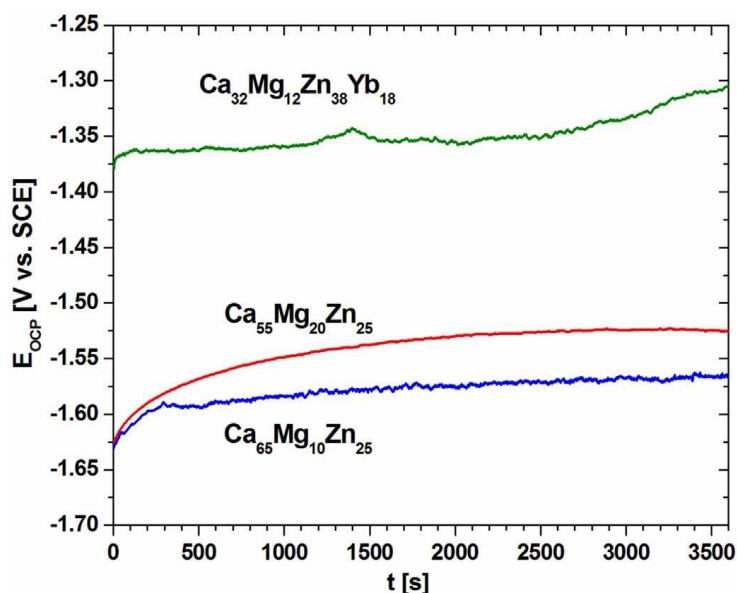
7.4. Wyniki badań potencjału obwodu otwartego

Badania aktywności korozyjnej wykonano dla zmieniającego się w czasie potencjału obwodu otwartego (E_{OCP}). Próbki zanurzone w roztworze Ringera badano w temperaturze 37 °C w czasie 3600 s (rys. 17) [153]. Wyniki pomiarów próbek zostały przedstawione w tabeli 4 [153], dla wskazanych stopów: $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$. Potencjał obwodu otwartego dla każdej próbki był przesunięty w kierunku dodatnim w porównaniu do wartości wskazanej dla trójskładnikowych stopów amorficznych

$\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ ($E_{\text{OCP}} = -1553$ mV) [193]. Wyznaczone wartości E_{OCP} wynoszą: -1312, -1308 i -1258 mV, odpowiednio dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%). Wyniki E_{OCP} dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) miały zbliżone wartości do E_{OCP} , uzyskanego dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, wynoszącego -1305 mV [93].

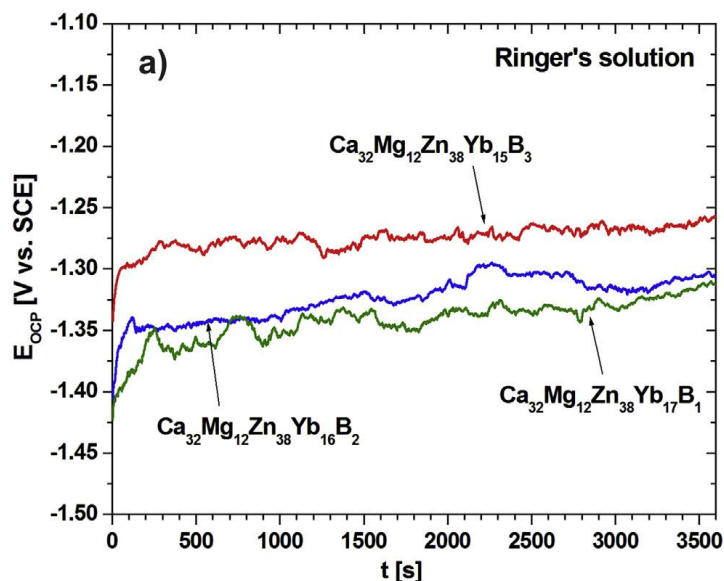
Analizując wyniki potencjału obwodu otwartego dla stopu $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ zauważono niewielką stabilizację E_{OCP} po pierwszej godzinie badania. Dla pozostałych próbek nie zaobserwowano stabilizacji. Można to interpretować jako proces rozpuszczania badanych stopów, ponieważ jeśli potencjał obwodu otwartego nie jest stabilny w czasie, nie tworzy się żadna warstwa pasywna, która mogłaby zahamować proces korozji. W tym przypadku rozpuszczanie stopu $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ zachodzi z w miarę stabilną szybkością roztwarzania. Wyniki potencjału obwodu otwartego dla próbek stopu $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ wynoszą odpowiednio: -1525, -1568 i -1305 mV.

Wartości E_{OCP} badanych stopów zamieszczone w artykule [93], można porównać z wynikami E_{OCP} wyznaczonymi przez Nowosielskiego i in. [82], dla stopu $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$, zanurzonego w roztworach Ringera i PWE. Wartości E_{OCP} po 1 godzinie zanurzenia wynosiły odpowiednio -1566 mV i -1543 mV. Z pewnością wartość E_{OCP} dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ jest korzystniejsza niż E_{OCP} dla stopów $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$ at.%). Stop zawierający dodatek Yb osiągnął wartość E_{OCP} , równą -1305 mV po czasie 3600 s (rys. 17).



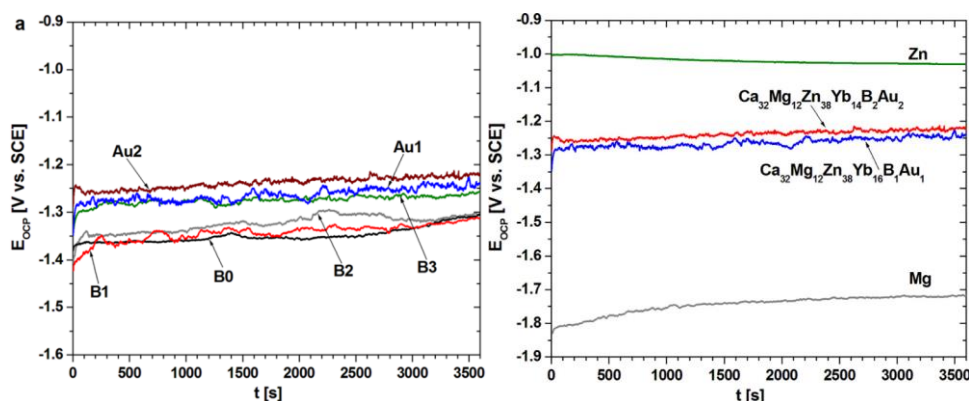
Rys. 17. Zmiany E_{OCP} w funkcji czasu zanurzenia w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C dla próbek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ - przedruk z artykułu [93]

Pomiary E_{OCP} w roztworze Hanka dla stopu $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ przeprowadzili Li i in. [21]. Wartości potencjału obwodu otwartego były rejestrowane przez 3000 s. Na podstawie uzyskanych rezultatów, autorzy zauważyli niewielkie przesunięcie E_{OCP} w kierunku dodatnich wartości w czasie 50 minut pomiaru. Założyli również, że prawdopodobnie na powierzchni badanego stopu wytworzyła się warstwa ochronna. Zmiany E_{OCP} dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) przedstawiono na rysunku 18.



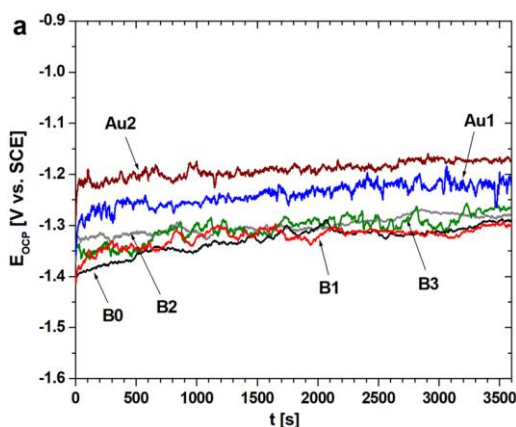
Rys. 18. Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu zanurzenia w roztworze Ringera w 37 °C dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) - przedruk z artykułu [153]

Otrzymane wartości E_{OCP} dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) wyniosły odpowiednio -1238 i -1221 mV w odniesieniu do SCE. Wyniki te są korzystniejsze w zestawieniu z wynikami dla czystego magnezu (-1717 mV), stopów $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ (-1553 mV) [193], $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ (-1568 mV) [93], a także dla $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ (-1305 mV) [93], ale są niższe w porównaniu do Zn (-1027 mV). Porównano krzywe E_{OCP} dla Mg, Zn (rys. 19 a) oraz zestawiono wyniki próbek $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%), zanurzonych w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C, w czasie 3600 s [93,141,153,154].



Rys. 19. Zmiany E_{OCP} w funkcji czasu zanurzenia w roztworze Ringera i temperaturze 37 °C dla płytek stopów $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w porównaniu z Mg, Zn, próbkami $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18}$, $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-x}B_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) - przedruk i wyniki z artykułów [93,141,153,154]

Na rysunku 20 przedstawiono wyniki badań potencjału obwodu otwartego stopów $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) i $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$ at.%) mierzonego w roztworze PWE [154]. Zmiany potencjału E_{OCP} w czasie badano dla oceny własności ochronnych. Krzywe E_{OCP} wyznaczone w funkcji czasu zanurzenia wykazują, że stopy CaMgZnYbBAu w postaci płytek były aktywne w roztworze PWE. Potwierdzeniem tego zjawiska są częste zmiany wartości potencjału. Można również zauważyć, że stopy $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{14}B_2Au_2$ i $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_2$ były bardziej stabilne w roztworze PWE w porównaniu do pozostałych stopów. Ponadto, potencjały E_{OCP} były podobne dla wszystkich stopów CaMgZnYbBAu oraz mieściły się w przedziale od -1,3 do -1,2 V. Różnice potencjałów dla stopów z dodatkiem złota 1 i 2 at.% nie były większe niż 50 mV. Taką samą sytuację zaobserwowano dla stopów z dodatkiem boru i bez dodatku B.



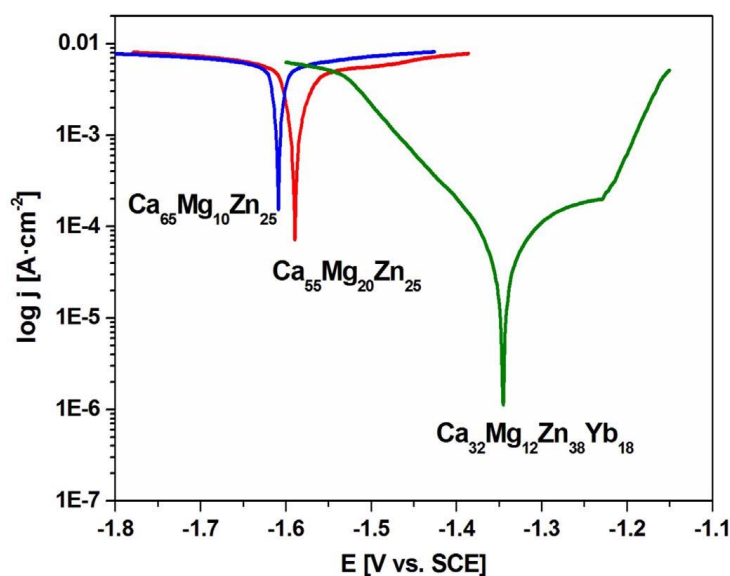
Rys. 20. Zmiany potencjału obwodu otwartego w funkcji czasu zanurzenia w roztworze PWE w temperaturze 37 °C dla stopów CaMgZnYbBAu - przedruk z artykułu [154]

Tabela 4. Porównanie wartości E_{OCP} dla stopów $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18}$, $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-x}B_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) i $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$ at.%) zanurzonych w roztworze Ringera i płynie PWE w temperaturze $37\text{ }^{\circ}C$ - przedruk z artykułów [93,141,153,154]

Stop	Roztwór	Potencjał obwodu otwartego (E_{OCP}) [mV]	Lit.
	Roztwór PWE	-	-
$Ca_{55}Mg_{20}Zn_{25}$	Roztwór Ringera	-1525	[93]
	Roztwór PWE	-	-
$Ca_{65}Mg_{10}Zn_{25}$	Roztwór Ringera	-1568	[93]
	Roztwór PWE	-1289	[154]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18}$	Roztwór Ringera	-1305	[93]
	Roztwór PWE	-1302	[154]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{17}B_1$	Roztwór Ringera	-1312	[153]
	Roztwór PWE	-1284	[154]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_2$	Roztwór Ringera	-1308	[153]
	Roztwór PWE	-1267	[154]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{15}B_3$	Roztwór Ringera	-1258	[153]
	Roztwór PWE	-1223	[154]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_1Au_1$	Roztwór Ringera	-1238	[141]
	Roztwór PWE	-1176	[154]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{14}B_2Au_2$	Roztwór Ringera	-1221	[141]

7.5. Wyniki badań potencjodynamicznych

Wyniki badań krzywych potencjodynamicznych (rys. 21) wskazują, że wartość potencjału korozyjnego, E_{corr} , uległa obniżeniu przy niższym udziale wapnia w analizowanych stopach. Obniżona wartość E_{corr} dla stopów Ca-Mg-Zn-Yb wynika najprawdopodobniej z dodatku Yb [17,21]. Co więcej, gęstość prądu korozyjnego, j_{corr} , szkielek metalicznych na bazie Ca, takich, jak: $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ [82] i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ zanurzonych w roztworze Ringera wykazuje mniejszą wartość przy mniejszym udziale Ca i większym udziale Zn. Wynika to z większej odporności korozyjnej cynku względem Ca. Dodatkowo, cynk może ulegać pasywacji. Wyniki badań elektrochemicznych, w tym: gęstość prądu korozyjnego - j_{corr} , potencjał korozyjny - E_{corr} i opór polaryzacyjny - R_p dla powyższych stopów zaprezentowano w tabeli 5 [93].

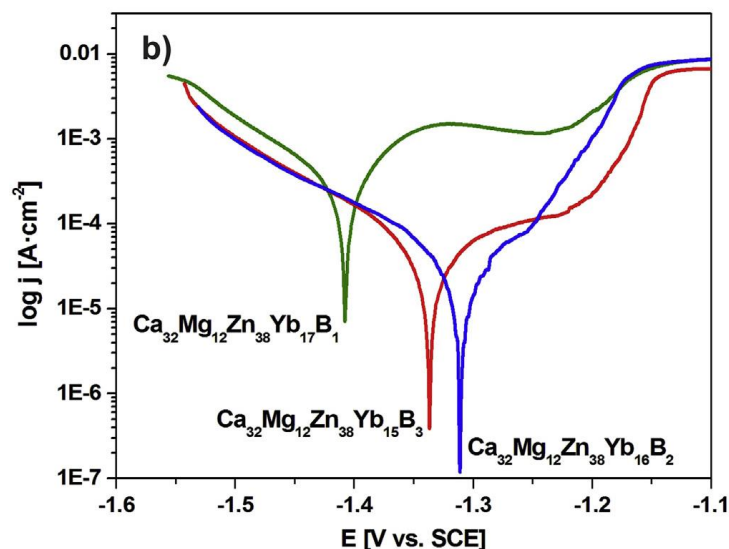


Rys. 21. Krzywe polaryzacyjne dla stopów amorficznych: $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ w postaci płytek, zanurzonych w roztworze Ringera w $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ - przedruk z artykułu [93]

Wartości j_{corr} dla stopów $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ badanych w roztworze Ringera wynoszą: $1,96$ i $4,38\text{ mA/cm}^2$. Jednak korzystniejszą wartość gęstości prądu korozyjnego uzyskano dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ ($j_{\text{corr}} = 0,19\text{ mA/cm}^2$). Wartość oporu polaryzacyjnego zmienia się z $5,45$ i $2,57\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ dla stopów $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ do $324,9\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$. Parametry korozyjne szkła metalicznego $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ po

przeprowadzonej woltamperometrii cyklicznej w elektrolicie 0,05M Na₂SO₄ zostały przedstawione przez Morrisona i in. [186]. Potencjał korozyjny jest zbliżony do wartości uzyskanych dla badanych stopów amorficznych w innej pracy [193] i jest równy -1535 mV dla stopów Ca₆₀Mg₁₅Zn₂₅ zanurzonych w roztworze Ringera. W pracy własnej [193], E_{corr} osiągnął wartość -1514 mV, a gęstość prądu korozyjnego wynosiła 1,062 mA/cm². Niższe wartości potencjału korozyjnego podano w artykule [18], dla sześciu stopów na bazie Ca. Wartości E_{corr} dla tych stopów wahały się od -1440 do -1390 mV.

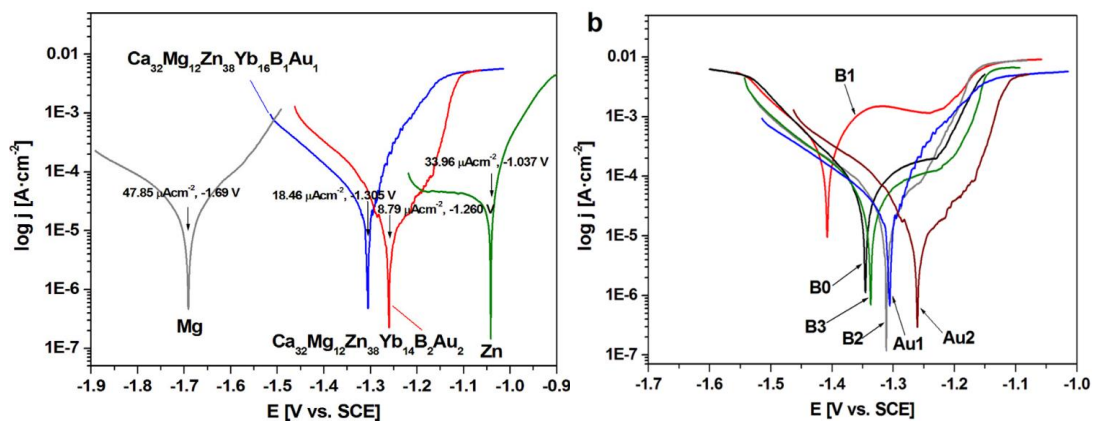
Rysunek 22 [153] przedstawia krzywe potencjodynamiczne próbek stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 1, 2, 3 at.%) badanych w roztworze Ringera w 37 °C. Wartości potencjału korozyjnego były inne w każdej próbce i przesunięte w kierunku wartości dodatnich wraz ze zwiększeniem udziału boru w stopie. Najkorzystniejszą wartość E_{corr} uzyskano dla stopu z dodatkiem 2 at.% boru. Wyniki j_{corr} , E_{corr} i R_p dla stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈, Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 1, 2, 3 at.%) i Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-2x}B_xAu_x (x = 1, 2 at.%) zamieszczono w tabeli 5 [153]. Oszacowane wartości E_{corr} (-1313 i -1335 mV) z dwóch próbek stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 2, 3 at.%) były zbliżone do przedstawionych w pracy [93], dla stopu Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈ (E_{corr} = -1345 mV), a także do literaturowego przykładu dla stopu Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈ (E_{corr} = -1329 mV) [17]. Wartość j_{corr} (0,19 mA/cm²) podana w pracy [93], dla stopu Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈ jest zbliżona do wartości uzyskanych dla stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 1, 2, 3 at.%), czyli 0,3562, 0,1289 oraz 0,1747 mA/cm².



Rys. 22. Krzywe polaryzacyjne dla płytek stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 1, 2, 3 at.%) zanurzonych w roztworze Ringera w 37 °C - przedruk z artykułu [153]

Możliwą przyczyną różnych wartości gęstości prądu, j_{corr} , dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ uzyskanych w pracy [17], podczas zanurzenia w roztworze Hanka było wykorzystanie w badaniach innego roztworu, a mianowicie Ringera [93]. Inną przyczyną może być zbyt wysoka aktywność stopów, co utrudnia ustalenie zbliżonych wartości j_{corr} przy użyciu badań potencjodynamicznych.

Gęstość prądu korozyjnego (j_{corr}), potencjał korozyjny (E_{corr}) i opór polaryzacyjny (R_p) mierzono w konfiguracjach z obwodem otwartym (rys. 23, tabela 5). Wartości E_{corr} dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) wynosiły odpowiednio -1305 i -1260 mV. Były zbliżone do wyniku wyznaczonego dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ ($E_{\text{corr}} = -1345$ mV) [93]. Natomiast wartości j_{corr} uzyskane dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) wyniosły odpowiednio 0,01846 i 0,00879 mA/cm^2 , co jest wartością niższą w porównaniu do czystego Mg (0,04785 mA/cm^2) i Zn (0,03396 mA/cm^2). Porównano także krzywe E_{OCP} dla Mg, Zn, próbek $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C (rys. 23 b) [93,141,153,154].



Rys. 23. Krzywe polaryzacyjne dla płytek $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w porównaniu z Mg, Zn, próbkami $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) zanurzonych w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C - przedruk i wyniki z artykułów [93,141,153,154]

Wartości R_p uzyskane dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) wyniosły odpowiednio 0,67 i 1,82 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Wartości te są wyższe od wyników uzyskanych dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ (0,32 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) [93], i lepsze od otrzymanych dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) ($R_p = 54,3, 626,7$ i $497,8$ $\Omega\cdot\text{cm}^2$). Wyniki wykazały, że stop $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ posiada najwyższy potencjał korozyjny i najniższą gęstość prądu korozyjnego. Lepsze parametry elektrochemiczne tych próbek wynikają prawdopodobnie

z większego udziału B i Au (2% at.). Ponadto, warstwa produktów korozji zawierająca wodorotlenki, tlenki i związki węglanowe tworzy barierę chroniącą powierzchnię stopu, co zmniejsza jego aktywność korozyjną [113]

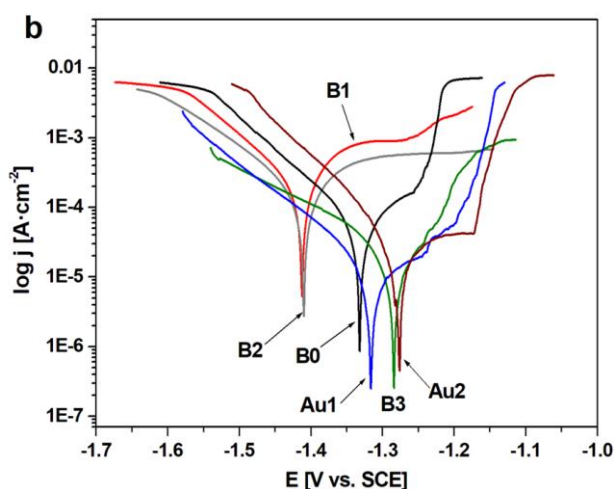
Tabela 5. Gęstość prądu korozyjnego (j_{corr}), potencjał korozyjny (E_{corr}) i opór polaryzacyjny (R_p) stopów $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18}$, $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-x}B_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%), $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$ at.%) zanurzonych w roztworach Ringera i PWE w temperaturze 37 °C - przedruk i wyniki z artykułów [93,141,153,154]

Stop	Roztwór	Potencjał korozyjny, E_{corr} [mV]	Gęstość prądu korozyjnego, j_{corr} [mA/cm ²]	Opór polaryzacyjny, R_p [Ω·cm ²]	Lit.
$Ca_{55}Mg_{20}Zn_{25}$	Roztwór PWE	-	-	-	-
	Roztwór Ringera	-1588	1,960	5,45	[93]
$Ca_{65}Mg_{10}Zn_{25}$	Roztwór PWE	-	-	-	-
	Roztwór Ringera	-1608	4,380	2,57	[93]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18}$	Roztwór PWE	-1331	0,097	370	[154]
	Roztwór Ringera	-1345	0,190	320	[93]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{17}B_1$	Roztwór PWE	-1413	0,443	90	[154]
	Roztwór Ringera	-1410	0,356	50	[153]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_2$	Roztwór PWE	-1395	0,176	180	[154]
	Roztwór Ringera	-1313	0,129	630	[153]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{15}B_3$	Roztwór PWE	-1286	0,029	1320	[154]
	Roztwór Ringera	-1335	0,175	490	[153]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_1Au_1$	Roztwór PWE	-1319	0,018	1920	[154]
	Roztwór Ringera	-1305	0,018	670	[141]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{14}B_2Au_2$	Roztwór PWE	-1277	0,011	1010	[154]
	Roztwór Ringera	-1260	0,009	1820	[141]

Biorąc pod uwagę wyniki elektrochemiczne opublikowane we wcześniejszych pracach [93,153], najniższe wartości gęstości prądu korozyjnego uzyskano dla stopów z dodatkiem Au (Tab. 6) [93,153]. Najniższą wartość j_{corr} , wynoszącą 0,011 mA/cm², wyznaczono dla stopu na bazie Ca z dodatkiem 2% at. Au, badanego w płynie PWE. Nieco wyższe wartości j_{corr} (równe 0,018 i 0,029 mA/cm²), otrzymano dla stopów z 1 at.% Au i 3 at.% B. Stopy

$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_1\text{B}_3$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ charakteryzowały się również wyższą wartością oporu polaryzacyjnego, co świadczy o mniejszej aktywności korozyjnej w porównaniu do stopów z udziałem boru, równym 0, 1, 2 at.%, oznaczone jako B0, B1 i B2. Mała wartość j_{corr} i duża wartość R_p próbek stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ korelowały z małymi wartościami chropowatości.

Najniższe wartości gęstości prądu korozyjnego w roztworze PWE, w temperaturze 37 °C zaobserwowano dla stopów z 1 i 2 at.% dodatkiem Au (rys. 24). Można również zauważyć, że stopy $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ były bardziej stabilne w roztworze PWE w porównaniu do pozostałych próbek. Krzywe polaryzacji dla stopów z 1 i 2 at.% B wskazują większe wartości gęstości prądu korozyjnego, około 0,1 mA/cm², w porównaniu do pozostałych stopów przedstawionych na rysunku. 24. Może to sugerować, że stopy $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ wykazują większą aktywność korozyjną.



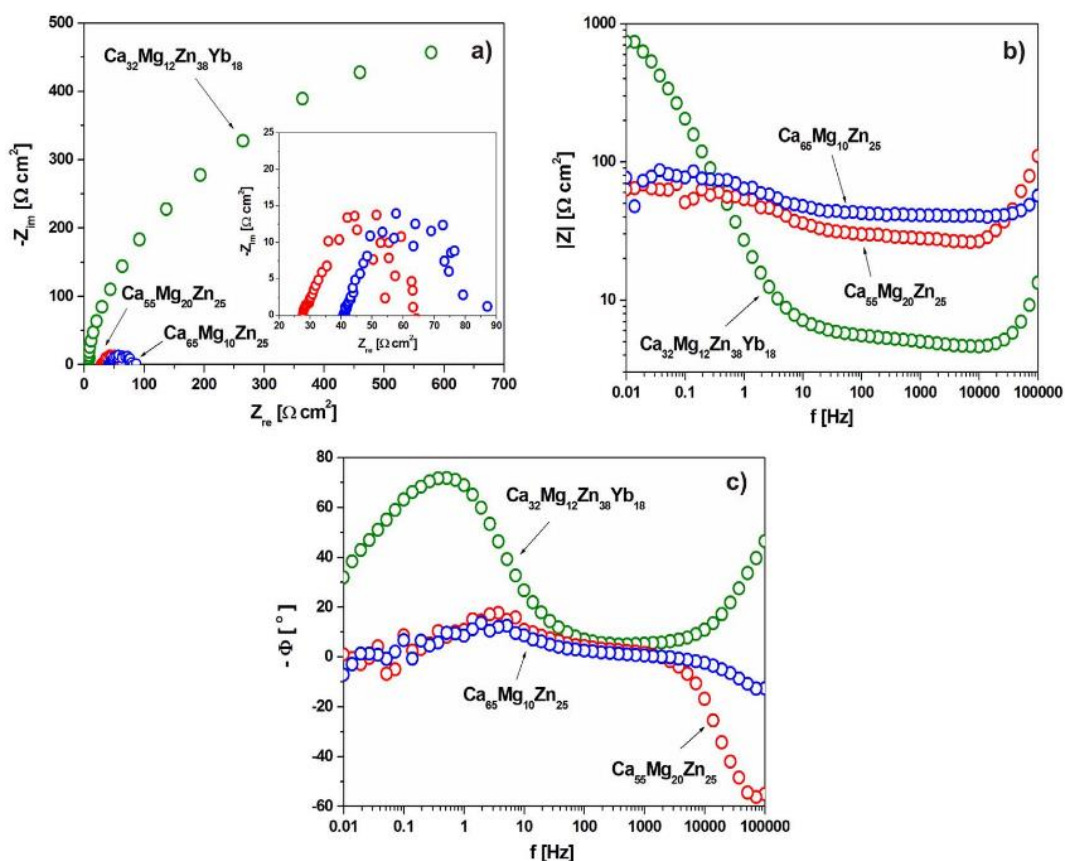
Rys. 24. Krzywe polaryzacyjne stopów CaMgZnYbBAu w postaci płytek zanurzonych w roztworze PWE w temperaturze 37 °C - przedruk z artykułu [154]

7.6. Wyniki elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) jest przydatną techniką uzyskiwania informacji o reakcjach i własnościach pasywnych warstw, które występują na granicy faz elektrolitu i warstwy tlenków, powstałych na powierzchni badanego materiału. Aby zrozumieć, w jaki sposób biomateriały korodują w środowiskach fizjologicznych, prowadzone są badania mechanizmów korozyjnych dla stopów na bazie Mg [112,115,119]. Niemniej jednak, trudno o jakiegokolwiek informacje dotyczące zachowania korozyjnego stopów na bazie Ca.

Reprezentatywne widma EIS stopów $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ zanurzonych w roztworze Ringera przedstawiono na rysunku 25. Na wykresach Nyquista (rys. 25a) [93] zauważono, że średnica półokręgu dla próbki $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ jest istotnie wyższa w porównaniu do stopów $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$. To potwierdza obniżenie aktywności korozyjnej stopu z dodatkiem Yb, jak w przypadku stopów na bazie Zr [122].

Na wykresach modułu Bodego (rys. 25b) [93], impedancja dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ znajduje się w zakresie $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ przy niskich wartościach częstotliwości. W tym samym zakresie częstotliwości impedancyjnej amorficznych stopów $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ impedancja zmniejszyła się do wartości $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Kąt fazowy Bodego wzrasta do około -70° dla próbki $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ z oporem przenoszenia ładunku (R_t) dla częstotliwości około 0,5 Hz (rys. 25c) [93].



Rys. 25. Wyniki badań EIS: a) wykres Nyquista, b) wykres modułu Bodego, c) wykres kąta fazowego - przedruk z artykułu [93]

Obwód zastępczy uwzględnia obecność warstwy produktów korozji na powierzchni materiału amorficznego i proces przenoszenia ładunku. Wartości dopasowania obwodu zastępczego dla zbadanych stopów amorficznych zestawiono w tabeli 6 [93].

Tabela 6. Wartości parametrów dopasowania obwodu zastępczego stopów amorficznych $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ w roztworze Ringera (R_s - opór roztworu, R_t - opór przenoszenia ładunku, CPE - element stałofazowy, n - wykładnik empiryczny)
- przedruk z artykułu [93]

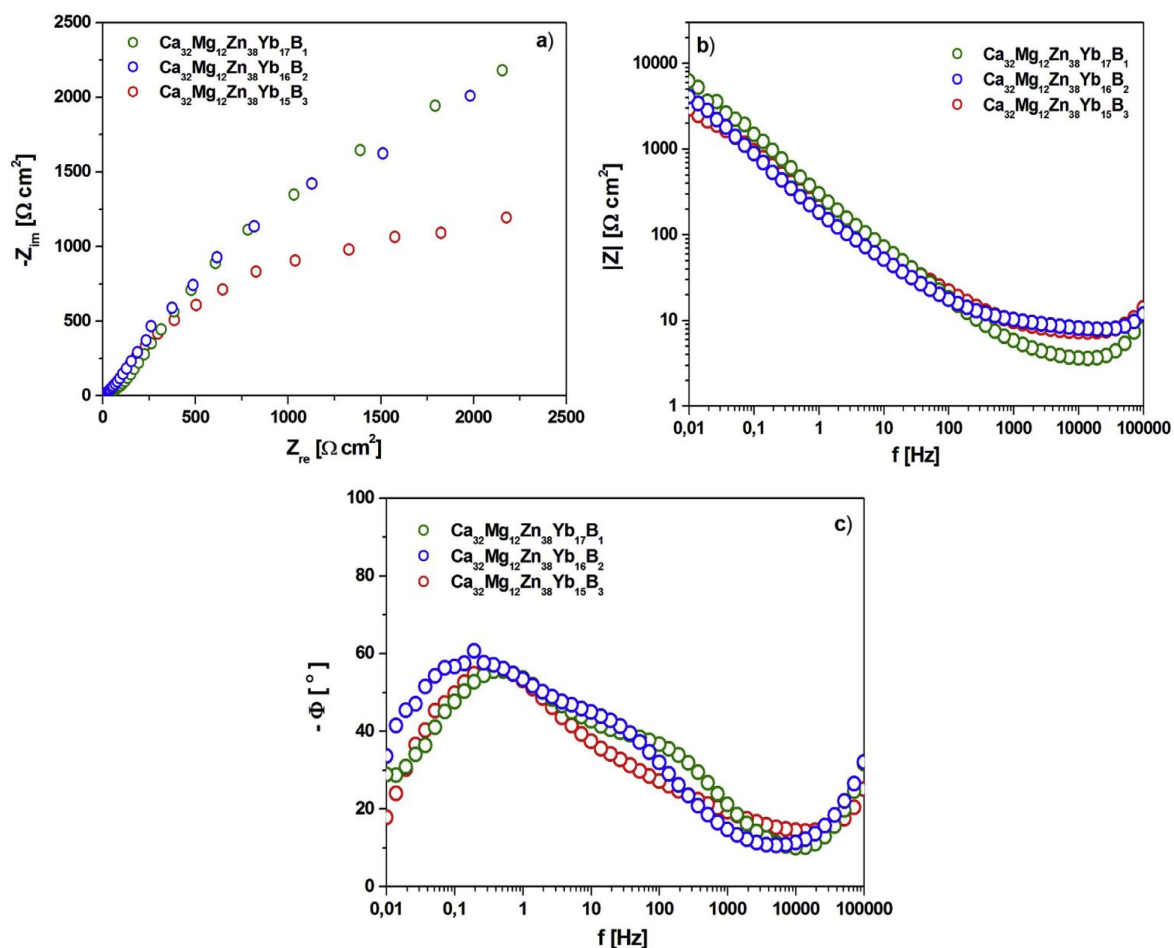
Próbka	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] ($\pm 0,1$)	R_t [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] ($\pm 0,1$)	CPE [$\text{mF} \cdot \text{cm}^2$] ($\pm 0,1$)	n
$\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$	27,9	38,6	2,3	0,995
$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$	41,1	37,6	2,4	0,996
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$	2,3	1175,3	10,4	0,997

Badania elektrochemiczne stopów AZ91 i AZ31 w płynie PWE w 37 °C wykonali Fekry i Tammam [109]. Na podstawie wyników EIS stwierdzono, że AZ91E (E – wariant stopu AZ91 o zwiększonych własnościach wytrzymałościowych) ma mniejszą aktywność korozyjną w porównaniu do stopu $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$. Te wyniki również zostały potwierdzone badaniami oporu polaryzacyjnego. Stopy na bazie Mg, w tym $\text{Mg}_{1,34}\text{Ca}_3\text{Zn}$, $\text{Mg}_{1,34}\text{Ca}_3\text{Zn}_{0,2}\text{Sr}$ i Mg_2Sr przebadano z zamiarem poznania własności elektrochemicznych i zachowania stopów podczas pomiarów EIS [194]. Po 6 dniach zanurzenia w wybranym środowisku (które było pożywką do hodowli komórek) wykazano, że wykresy Nyquista badanych stopów mają podobne przebiegi, ale średnice pętli pojemnościowej i pętli indukcyjnej są różne dla tych stopów. Autorzy stwierdzili, że stop $\text{Mg}_{1,34}\text{Ca}_3\text{Zn}$ wykazał mniejszą aktywność korozyjną w porównaniu do pozostałych stopów.

Prawdopodobnie wyższe wartości impedancji stopu $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ wynikają z tworzenia się częściowo odpornej warstwy produktów korozji. Zgodnie z wnioskami autorów pracy [195], warstwa produktów korozji może tworzyć skuteczną barierę pomiędzy roztworem korozyjnym a powierzchnią próbki podczas badań EIS.

Przedstawione widma EIS dla próbek stopów amorficznych $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) badanych w roztworze Ringera przez 1 h przedstawiono na rysunku 26. Na wykresach Nyquista (rys. 26a) [153] można zauważyć, że średnica półokręgu wyznaczona dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ była większa niż dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$. Na podstawie wykresów modułu Bodego (rys. 26b) [153], obliczono najwyższą wartość impedancji dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$, która była równa $6 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ w zakresie niskich częstotliwości. Zaś stopy amorficzne $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ wykazały najniższą wartość impedancji, równą $3 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Na wykresie (rys. 26c) [153], przedstawiono zwiększenie kąta fazowego Bodego do około -55° . Zaobserwowane zwiększenie kąta fazowego dotyczyło wszystkich badanych próbek dla wyznaczonej rezystancji roztworu przy

częstotliwości 0,25 Hz. Te wyniki mogą wskazywać na tworzenie się produktów korozji związanych z warstwą pasywacyjną złożoną głównie z tlenków i wodorotlenków. Kąt fazowy przy niskiej częstotliwości wynikał z zachowania pasywacyjnego wywołanego procesem korozji [196].



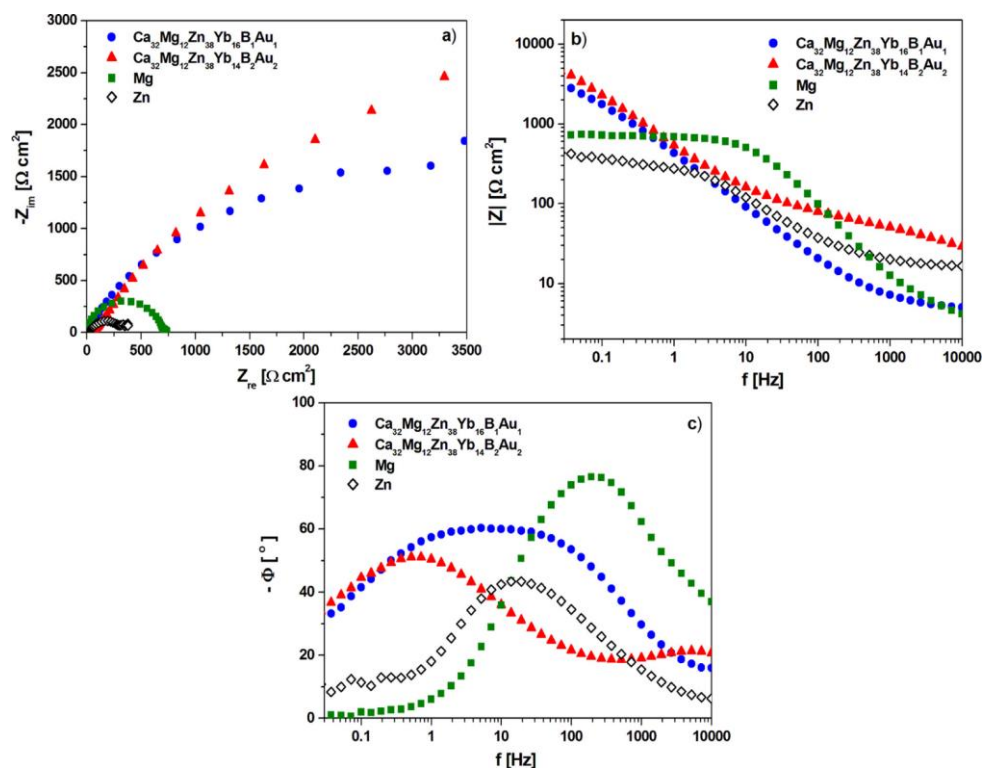
Rys. 26. Reprezentatywne wyniki EIS: wykres Nyquista (a), wykres modułu Bodego (b) i wykres kąta fazowego Bodego (c) dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) w roztworze Ringera w 37°C - przedruk z artykułu [153]

Po dopasowaniu krzywych obliczeniowych do krzywych eksperymentalnych EIS, uzyskano równoważne obwody elektryczne, które dostarczyły informacji o tworzeniu się warstwy produktów korozji na powierzchni próbek i wiedzy na temat przepływającego ładunku pomiędzy próbką a roztworem. Dopasowane wyniki obwodu elektrycznego badanych stopów zestawiono w tabeli 7 [153].

Tabela 7. Parametry dopasowania obwodów elektrycznych dla próbek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) zanurzonych w roztworze Ringera (R_s - opór roztworu, R_t - opór przenoszenia ładunku, CPE - element stałofazowy, n - wykładnik empiryczny) - przedruk z artykułu [153]

Próbka	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] ($\pm 0,1$)	R_t [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] ($\pm 0,1$)	CPE [$\text{mF} \cdot \text{cm}^2$] ($\pm 0,1$)	n
x = 1	30,0	7800	1,5	0,995
x = 2	24,6	8200	1,9	0,995
x = 3	19,7	3600	1,0	0,994

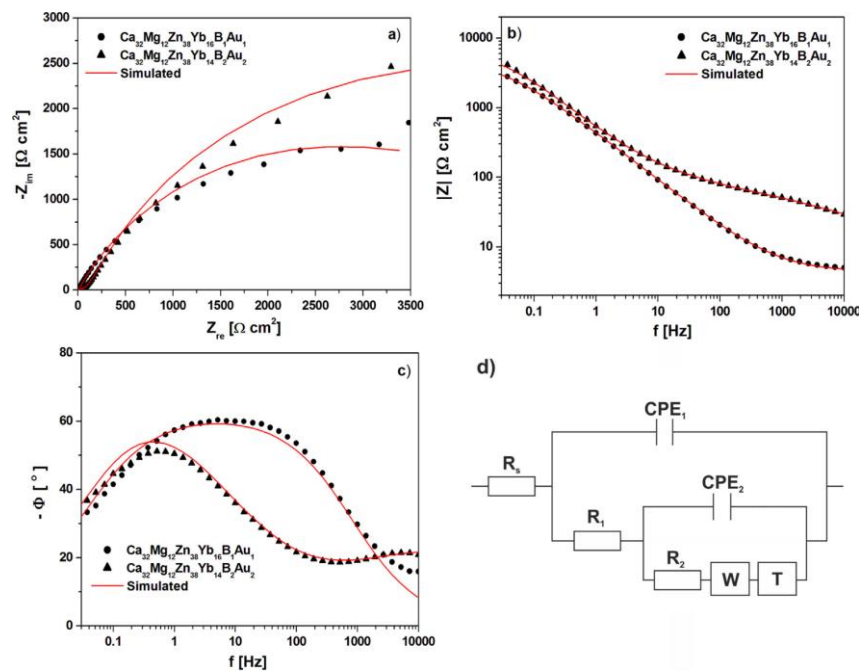
Pomiary EIS badanych stopów oraz czystego Mg i Zn przeprowadzono w roztworze Ringera w czasie 1 h (rys. 27) [141]. Średnica półokręgu stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$, obserwowana na wykresach Nyquista (rys. 27a) [141] była większa w porównaniu ze stopem $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$, co potwierdza zahamowanie aktywności korozyjnej stopu z dodatkiem Au. Dla porównania, dodano wykresy Nyquista dla czystego Mg i Zn. Z wykresów Nyquista wynika, że średnica półokręgu dla płytek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ jest większa w porównaniu z czystym Mg i Zn. Wskazuje to również na obniżenie aktywności korozyjnej w roztworze Ringera.



Rys. 27. Eksperymentalne wykresy EIS: Nyquista (a), modułu Bodego (b), kąta fazowego Bodego (c) dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) i płytek Mg, Zn w roztworze Ringera w 37°C - przedruk z artykułu [141]

Wykresy modułu Bodego (rys. 27b) [141] wykazały, że impedancja stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) wynosiła około $4 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ przy niskich częstotliwościach. W tym samym zakresie częstotliwości, impedancja stopu $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ wynosiła $10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ i obniżyła się do około $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dla stopów $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ [193]. Maksymalną wartość kąta fazowego Bodego (około -50°) zanotowano dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) z odpowiedzią rezystancji roztworu przy częstotliwości około 0,5 Hz (rys. 27c) [141].

Na podstawie uzyskanych przebiegów wykresów EIS, które charakteryzują się dwiema stałymi czasowymi, zaproponowano elektryczny obwód zastępczy [141]. Wyniki eksperymentalne i symulowane z wykorzystaniem składnika Warburga zaprezentowano na rysunku 28 a-c [141]. Zaproponowany model obwodu zastępczego przedstawiono na rysunku 28d [141].



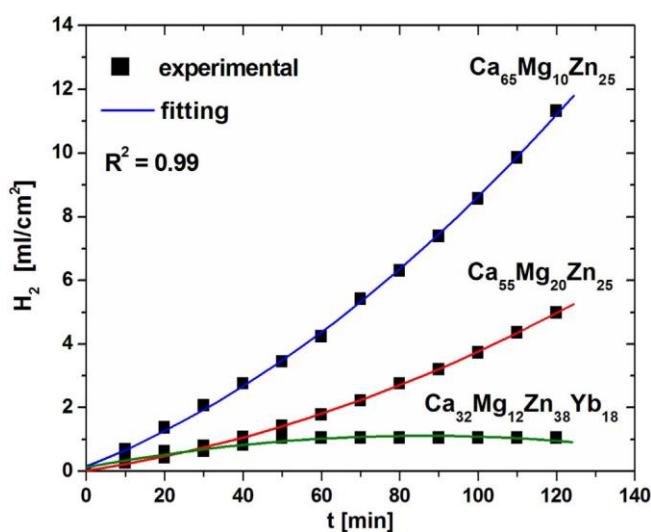
Rys. 28. Porównanie wykresów EIS przedstawiających wyniki doświadczalne i obliczeniowe: Nyquista (a), modułu Bodego (b), kąta fazowego Bodego (c), proponowany obwód zastępczy (d) dla płytek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w roztworze Ringera w 37°C - przedruk z artykułu [141]

Obwód składa się z rezystancji roztworu (R_s), rezystancji przenoszenia ładunku ($R_{1,2}$), elementu stałofazowego ($CPE_{1,2}$), impedancji Warburga (W) i stycznej hiperbolicznej (T). Parametry EIS stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) obliczono po dopasowaniu widm EIS (tabela 5 - przedruk z artykułu [141]). Parametry R_1 i R_2 są odpowiednio powiązane

z rezystancją przenoszenia ładunku przez warstwę porowatą i warstwę barierową. CPE_1 reprezentuje pojemność związaną z warstwą porowatą, CPE_2 to pojemność drugiej warstwy. Impedancję Warburga można przyjąć jako impedancję skorelowaną z procesem dyfuzji [197]. Element T nazywany jest także ograniczonym Warburgiem, co jest typowe dla elektrod porowatych [198].

7.7. Wyniki pomiarów objętości uwolnionego wodoru dla wytworzonych stopów

Testy zanurzeniowe przeprowadzono w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C w czasie 120 min. Na rysunku 29 [93], przedstawiono wpływ składu chemicznego badanych stopów amorficznych na objętość uwolnionego wodoru w funkcji czasu zanurzenia. Uzyskane wyniki wskazują na zmniejszenie objętości uwolnionego H_2 w przypadku stopu amorficznego $Ca_{32}Zn_{38}Mg_{12}Yb_{18}$ (1,1 ml/cm²) w porównaniu do stopów $Ca_{55}Mg_{20}Zn_{25}$ i $Ca_{65}Mg_{10}Zn_{25}$ (5,0 i 11,3 ml/cm²). Zwiększenie objętości uwolnionego H_2 w funkcji czasu zanurzenia można zaobserwować dla stopów Ca-Mg-Zn.

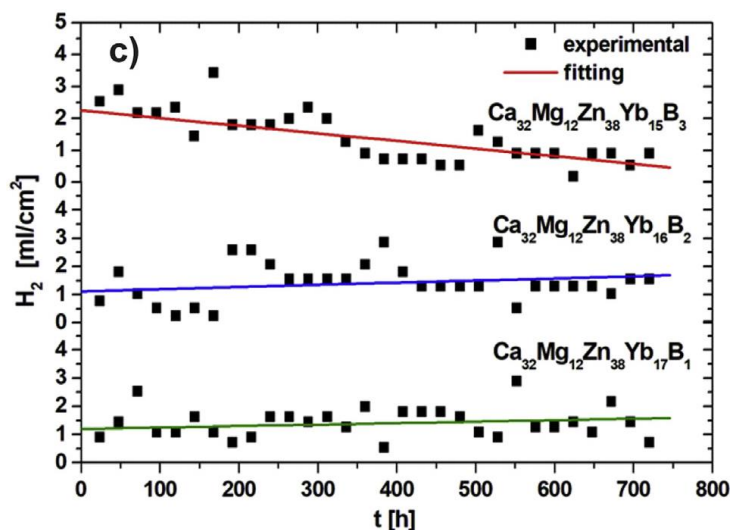


Rys. 29. Objętość uwolnionego H_2 w funkcji czasu zanurzenia w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C - przedruk z artykułu [93]

Większość stopów na bazie Ca wykazuje intensywniejsze uwalnianie wodoru (~ 13-50 ml/cm²) [18,19,21], w porównaniu do czystego Mg (~ 3-7 ml/cm²) [17,18] lub stopów o dużym udziale Zn. Zauważono, że stopy Mg i Ca, które charakteryzują się małą objętością uwolnionego H_2 powinny zawierać duży udział Zn (30-38 at.%) [17,18,91] lub dodatkowo inne metale, takie, jak: Sr i Yb [17,21].

Duże znaczenie dla organizmu człowieka mają stopy, które charakteryzują się objętością uwolnionego wodoru nie większą niż $\sim 1 \text{ ml/cm}^2$, wyznaczoną w trakcie 1 godziny badań [199]. W przypadku stopu $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ zanurzonego w roztworze Ringera, pomiar objętości H_2 nieznacznie przekracza $1,1 \text{ ml/cm}^2\text{h}$. Z danych literaturowych wynika, że jedną z najmniejszych objętości uwolnionego wodoru odnotowano dla stopów $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_5$ testowanych w roztworze SBF [91], i dla stopów $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$, badanych w roztworze Hanka [21].

Rysunek 30 [153], przedstawia wpływ składu chemicznego stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3 \text{ at.}\%$) na wartość objętości uwolnionego wodoru w roztworze Ringera w temperaturze $37 \text{ }^\circ\text{C}$ w czasie 720 h pomiarów (odczyt wyniku co 24 h). Badane stopy wykazywały znacznie mniejsze objętości uwolnionego H_2 względem stopu Ca-Mg-Zn [82]. Jednak objętość H_2 była większa w stopie $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ ($1,5 \text{ ml/cm}^2$) i zbliżona w stopie $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ ($1,1 \text{ ml/cm}^2$), zanurzonych w roztworze Ringera w ciągu 120 min [93].

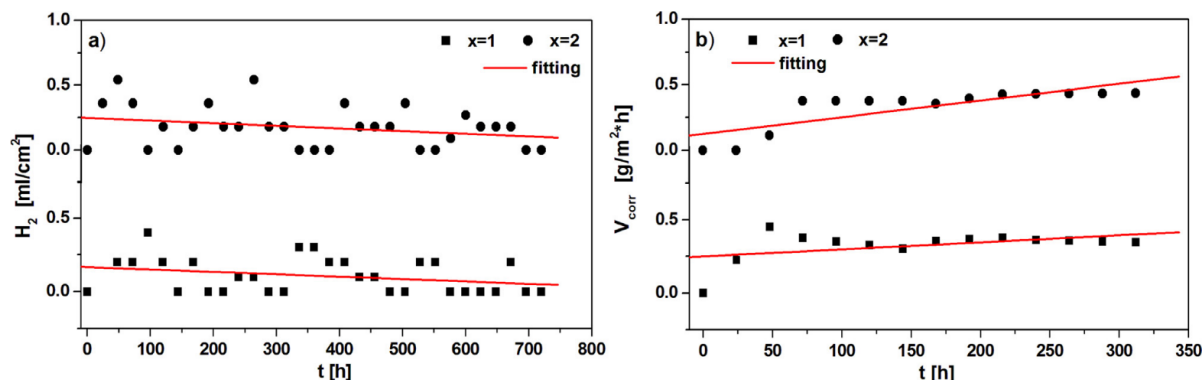


Rys. 30. Objętość uwolnionego H_2 w funkcji czasu zanurzenia w roztworze Ringera w temperaturze $37 \text{ }^\circ\text{C}$ dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3 \text{ at.}\%$) - przedruk z artykułu [153]

Uwalnianie wodoru z roztworu Ringera monitorowano również w czasie 30 dni (720 h) dla obu stopów, a wyniki przedstawiono na rysunku 31 [141]. Maksymalna objętość uwolnionego H_2 wynosiła $\sim 0,4 \text{ ml/cm}^2$ dla próbki stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ i $0,5 \text{ ml/cm}^2$ dla $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$. Objętość H_2 po 30 dniach pomiarów nigdy nie przekroczyła wartości 1 ml/cm^2 . Ta ilość jest dozwolona dla szczurów o masie 240 g. Dlatego na uwagę zasługuje malejący trend uwalniania H_2 w funkcji czasu zanurzenia dla proponowanych stopów

$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%). Co więcej, ludzka tkanka kostna może rozpuszczać więcej wodoru niż uwalnia się z próbek w środowisku eksperymentalnym [200].

Średnia szybkość korozji (V_{corr}) w funkcji czasu zanurzenia koreluje z wartościami zmian objętości uwolnionego H_2 , ale nieznacznie zwiększa się. Wyniki pomiarów V_{corr} przedstawiono na rysunku 31. Średnia wartość V_{corr} po 312 h zanurzenia w ośrodku korozyjnym wyniosła 0,35 i 0,32 $\text{g/m}^2\cdot\text{h}$, odpowiednio dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$.



Rys. 31. Objętość uwolnionego H_2 w funkcji czasu zanurzenia w roztworze Ringera przez 30 dni (720 h) w 37°C – a) oraz szybkość korozji, V_{corr} – b) dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) - przedruk z artykułu [141]

7.8. Wyniki badań morfologii powierzchni stopów przed i po testach korozyjnych

Badania struktury wybranych stopów uzupełniono analizą topografii powierzchni, którą obserwowano za pomocą mikroskopu konfokalnego [154]. Pomiarów wykonano w obszarze $3,6 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ ($600 \times 600 \mu\text{m}$). Powierzchnie stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) posiadały podobną topografię i ziarnistą strukturę. Było to zgodne z niewielkimi zmianami w strukturze tych stopów. Zmierzone wartości chropowatości powierzchni stopów wpływają na aktywność korozyjną i żywotność komórek. W przypadku implantów ortopedycznych, które mają kontakt z krwią, ważne jest, aby zminimalizować chropowatość powierzchni. Wszelkie uszkodzenia powierzchni metalu mogą zwiększać naprężenia, tj. zmniejszać odporność na pęknięcie. Prowadzi to do pęknięcia, w wyniku korozji naprężeniowej lub kruchości wodorowej, która ostatecznie powoduje przedwczesne zniszczenie biodegradowalnych implantów podczas

eksploatacji [201,202]. Wiele prac dotyczących stopów na bazie Mg opisuje, że początkowa chropowatość powierzchni wpływa na intensywność zachowania korozyjnego [64,110].

Parametry chropowatości powierzchni (średnia chropowatość - R_a i średnia kwadratowa - R_s) stopów na bazie Ca zostały zestawione w tabeli 8. Analiza wykazała, że wartości chropowatości dla wszystkich badanych stopów były podobne. Jednak najniższe wartości chropowatości otrzymano dla stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$. Niższe wartości chropowatości mogą sugerować, że stopy te są mniej aktywne korozyjnie [203,204]. Należy również zauważyć, że aktywność korozyjna zależy nie tylko od chropowatości powierzchni, ale także od zdolności stopu do tworzenia na jego powierzchni pasywnej warstwy ochronnej oraz grubości powstających produktów korozyjnych na powierzchni danego materiału [204]. Mitchell i in. [110], zbadali wpływ wartości chropowatości powierzchni na zachowanie korozyjne stopów AZ31 zanurzonych przez 672 h w 3,5% roztworze NaCl. Wyniki wykazały, że szybkość korozji i tworzenie się warstwy tlenków (MgO) na powierzchni stopu AZ31 były proporcjonalne do średniej wartości chropowatości (R_a) próbek. Obserwacje morfologii powierzchni próbki wykazały pory i mikropęknięcia będące potencjalnymi miejscami inicjacji korozji. Co więcej, rozpuszczanie metali następowało szybciej, co skutkowało redukcją ich masy. W badaniach zrealizowanych przez Waltera i in. [64], przedstawiono zachowanie pasywacyjne stopu AZ91 o różnej chropowatości powierzchni. Autorzy zasugerowali, że chropowatość powierzchni stopu Mg odgrywała kluczową rolę w aktywności korozyjnej w 3,5% roztworze NaCl. Potwierdzili oni, że próbka o mniejszej chropowatości wykazywała większą tendencję do pasywacji i odporność na powstawanie wżerów niż próbka o większej chropowatości powierzchni.

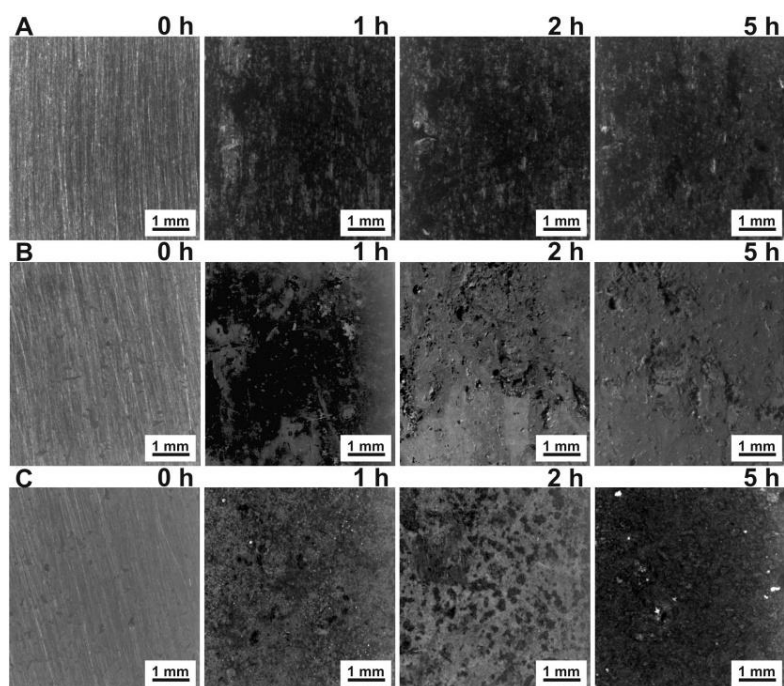
Tabela 8. Parametry chropowatości powierzchni stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) - przedruk z artykułu [154]

Próbka	Oznaczenie	Średnia chropowatość,	Średnia kwadratowa,
		R_a [μm]	R_s [μm]
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$	B0	1,11 ($\pm 0,025$)	1,42 ($\pm 0,023$)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$	B1	1,44 ($\pm 0,021$)	1,84 ($\pm 0,022$)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$	B2	1,37 ($\pm 0,021$)	1,79 ($\pm 0,02$)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$	B3	1,09 ($\pm 0,021$)	1,39 ($\pm 0,023$)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$	Au1	1,26 ($\pm 0,03$)	1,62 ($\pm 0,028$)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$	Au2	1,4 ($\pm 0,016$)	1,76 ($\pm 0,019$)

Uważa się, że chropowatość powierzchni implantów jest ważnym czynnikiem ich osteointegracji [205]. Z tej przyczyny parametr ten odpowiada za degradację materiałów metalowych [206,207].

Powierzchnia stopu Ca-Mg-Zn-Yb z dodatkiem 3 at.% B charakteryzowała się jedną z najmniejszych wartości chropowatości, co w zauważalny sposób zmniejszyło aktywność korozyjną w środowisku chlorkowym. Dlatego bardzo ważne jest projektowanie stopów o optymalnej chropowatości powierzchni, w celu poprawy ich własności korozyjnych [88,111]. Reddy i in. [111], badali wpływ chropowatości powierzchni na zachowanie korozyjne dwóch stopów AZ31 i AZ80 w 3,5% NaCl. Naukowcy stwierdzili, że mniejsza aktywność korozyjna AZ80 w porównaniu do AZ31 wynikała z mniejszej chropowatości powierzchni. Podobne wyniki, w zakresie zależności między chropowatością powierzchni a odpornością korozyjną, uzyskano dla materiałów biomedycznych wytworzonych ze stali nierdzewnej i stopów tytanu [103,105,208].

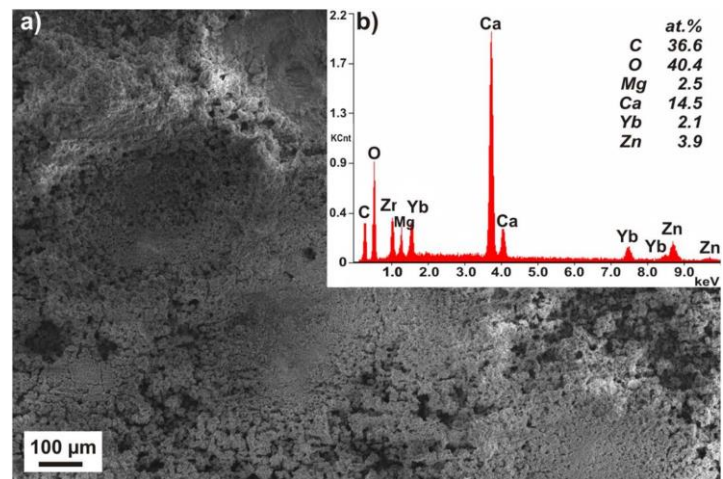
Analizując uzyskane wyniki badań z wykorzystaniem mikroskopii stereoskopowej można zaobserwować, że korozja badanych stopów z grupy Ca-Mg-Zn (z dodatkami: Yb, B, Au) miała charakter wżerowy. Po pierwszej godzinie testów korozyjnych wżery powstawały powoli. Czarne obszary, które są widoczne na powierzchni próbek są prawdopodobnie powiązane z obecnością warstwy tlenków i wodorotlenków (rys. 32 A, B, C - 1 h testów) [93]. Morfologie powierzchni stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ po 1, 2 i 5 h zanurzenia są podobne (rys. 32A). Jednak wraz z wydłużeniem czasu zanurzenia, wżery propagowały szybciej dla próbek stopów $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ (rys. 32 B, C). Morfologia powierzchni stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ i odpowiadające jej widmo EDS po badaniach elektrochemicznych przedstawiono na rysunku 33A i B [93]. Otrzymane obrazy oraz widmo rozpraszania energii wykazują, że powstała warstwa produktów korozji. Wyniki uzyskane metodą EDS potwierdziły obecność pierwiastków stopowych, takich, jak: Ca, Mg, Zn, Yb. Ponadto, na powierzchni próbki zidentyfikowano tlen i węgiel.



Rys. 32. Morfologia powierzchni próbek stopów: $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ (A), $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ (B) oraz $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ (C), po korozji w roztworze Ringera w temperaturze $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ - mikroskop stereoskopowy - przedruk z artykułu [93]

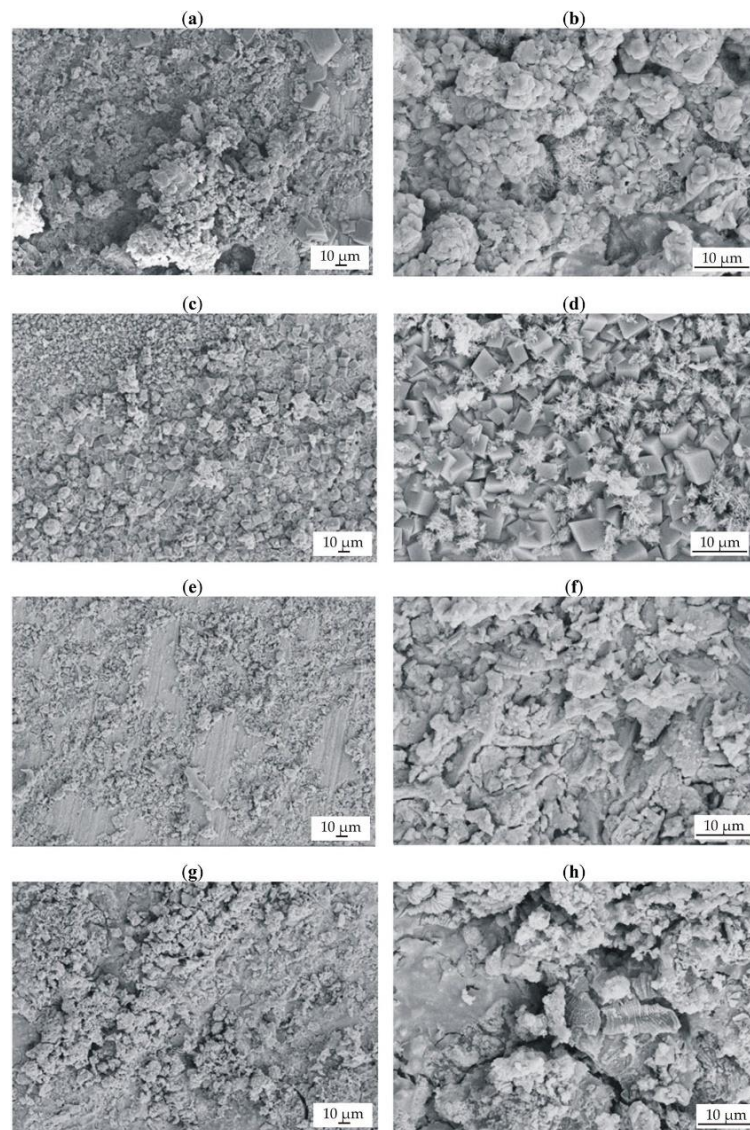
Li i in. [21], zbadali powierzchnię stopu $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ po 72 godzinach testów zanurzeniowych w roztworze Hanka. Autorzy stwierdzili, że powierzchnia próbek po badaniach korozyjnych nie jest skorodowana. Wyniki spektroskopii EDS wykazały na powierzchni próbek obecność: tlenu, fosforu, węgla, wapnia, magnezu i strontu.

Obecność tlenu (rys. 33) sugeruje, że na powierzchni badanego stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ mogą powstawać tlenki i wodorotlenki. Zaś zidentyfikowany węgiel na powierzchni próbki może pochodzić od węglanów wapnia. Uwzględniając powyższe można stwierdzić, że iterb wpływa pozytywnie na zmniejszenie aktywności korozyjnej masywnych szkieł metalicznych na bazie Ca.



Rys. 33. Obraz SEM powierzchni próbki stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ po korozji w roztworze Ringera w temperaturze $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ – a); wyniki badań analizy EDS dla badanej próbki – b) - przedruk z artykułu [93]

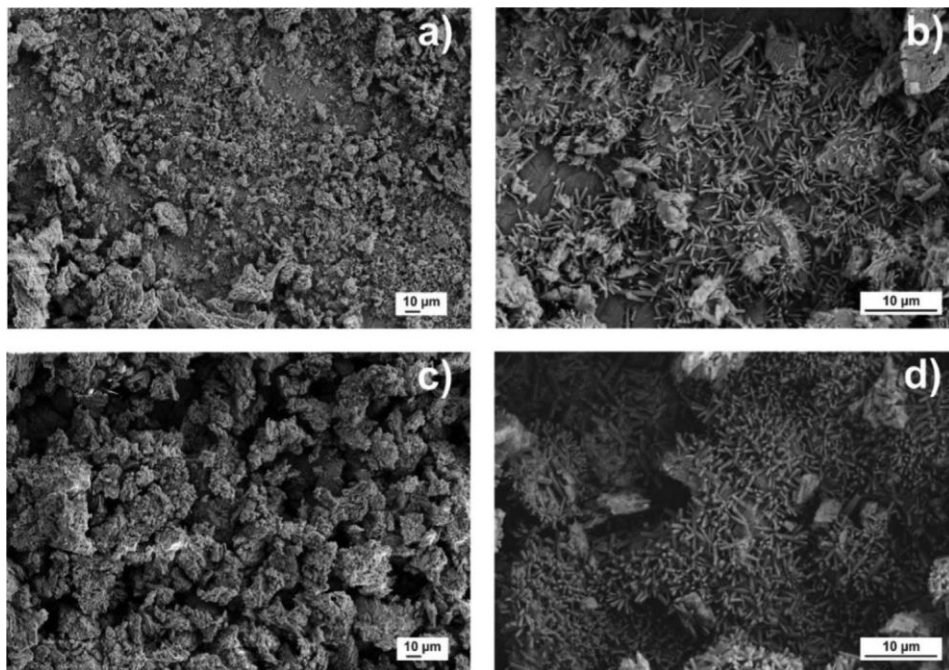
Rysunek 34 przedstawia obrazy SEM próbek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_2\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ o mniejszej szybkości roztwarzania [154]. Po 48 h zanurzenia próbek w roztworze Ringera i płynie PWE, w temperaturze $37\text{ }^{\circ}\text{C}$, a następnie ich wysuszeniu, zaobserwowano na ich powierzchni produkty korozji. Na powierzchni wszystkich próbek zaobserwowano mikropęknięcia, spowodowane odwodnieniem podczas obróbki (suszeniem) próbek. Można zauważyć także, że powierzchnia próbek stopów z 3 at.% B i 2 at.% Au, po zanurzeniu w PWE nie pokryła się w całości produktami korozji (rys. 34e, g). Ponadto, obserwacje produktów korozji wykazały różną morfologię, w zależności od rodzaju roztworu użytego do testów korozyjnych (roztwór Ringera lub PWE). Próbki wystawione na działanie roztworu Ringera pokryły się produktami korozji w postaci sześciątów oraz igieł, a na powierzchni próbek poddanych działaniu płynu PWE widoczne były produkty korozji w postaci płatków.



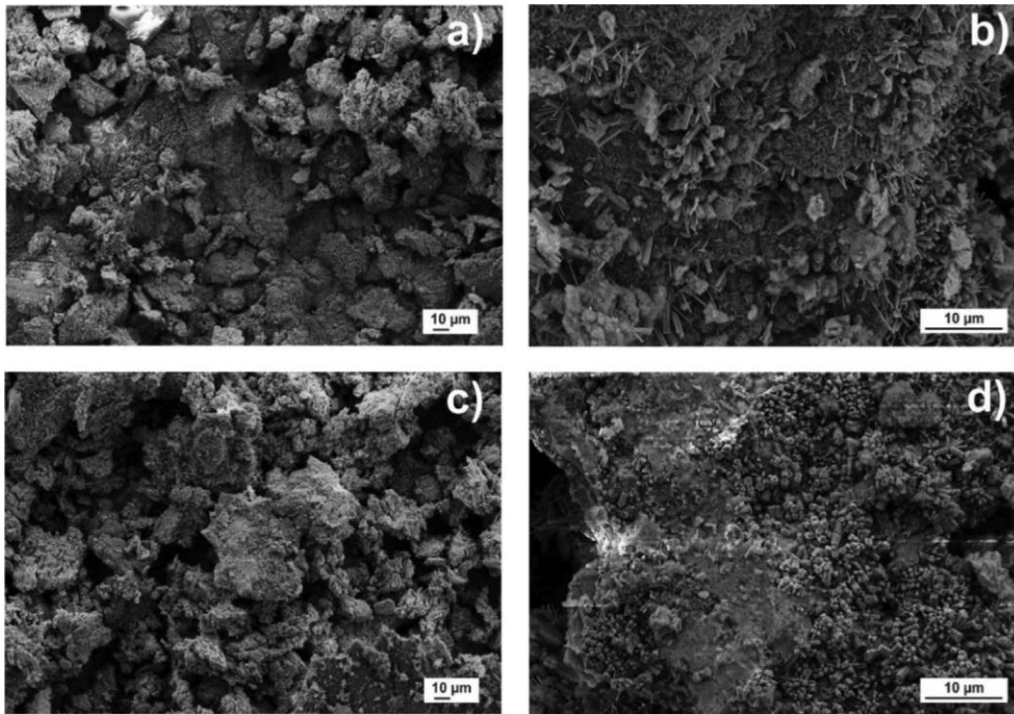
Rys. 34. Obrazy SEM powierzchni próbek z produktami korozji po 48 h zanurzenia w roztworze Ringera w 37 °C dla: (a,b) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$; (c,d) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$, i po zanurzeniu w płynie PWE dla: (e,f) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$; (g, h) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ - przedruk z artykułu [154]

Dodatkowo, przeprowadzono analizę EDS [154], powierzchni próbek badanych stopów: $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ z produktami korozji. Wyniki analizy wykazały dominujący udział pierwiastków chemicznych Zn i Yb. Można zauważyć również niewielkie intensywności widm dla składników produktów korozji oraz podłoża: Mg, Ca, C, Cl i O. Niższa intensywność jonów chlorkowych w produktach korozji dla obu stopów na bazie Ca może sugerować, że szybkość korozji tych stopów była mniejsza, a co za tym idzie można wnioskować, że są to potencjalne materiały przeznaczone na implanty krótkookresowe.

Morfologia powierzchni płytek po zanurzeniu w roztworze Ringera w 37 °C przez 7 i 30 dni została przedstawiona na rysunkach 35 oraz 36. Obserwacje mikroskopowe wykazały typową morfologię powierzchni stopów z produktami korozji po agresywnym działaniu środowiska korozyjnego, zawierającego jony: NaCl, KCl i CaCl₂·6H₂O. Warstwa produktów korozji zawierała wodorotlenek/tlenek Ca i Zn oraz węglany. Tlenki cynku mają charakterystyczny sześciokątny kształt i tworzą igły [209,210] (rys. 35b, d, 36b, d) [141]. Gruba warstwa produktów korozji tworzy warstwę ochronną, która zmniejsza aktywność korozyjną. Należy dodać, że czas zanurzenia w roztworach symulujących środowisko organizmu człowieka wpływa na zwiększenie grubości produktów korozji – niektóre z nich odpadają lub rozтворяją się. Natomiast produkty korozji, które są trwałe i jednolite będą stanowić skuteczną barierę dla dalszego rozтворяnia powierzchni próbki.



Rys. 35. Morfologia powierzchni płytek stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-2x}B_xAu_x, x = 1 (a, b), x = 2 (c, d) po zanurzeniu w roztworze Ringera w 37 °C w ciągu 7 dni - przedruk z artykułu [141]



Rys. 36. Morfologia powierzchni płytek $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$,
 $x = 1$ (a, b), $x = 2$ (c, d) po zanurzeniu w roztworze Ringera w 37 °C w ciągu 30 dni -
przedruk z artykułu [141]

7.9. Wyniki badań produktów korozji oraz roztworów pokorozyjnych

Na rysunku 37 [93], przedstawiono widma przeglądowe XPS dla próbek amorficznych $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ i $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ po teście zanurzeniowym w roztworze Ringera. Widma rejestrowane na początku pomiarów reprezentują wybrane pierwiastki oraz związki znajdujące się na powierzchni próbki. Wyznaczono charakterystyczne linie fotoemisji i elektronów Augera odpowiadające indywidualnym pierwiastkom chemicznym. Oznaczono również wszystkie charakterystyczne piki jako: C1s, O1s, Mg1s, Ca2p, Zn2p i Yb4d. Można zauważyć, że dominującym składnikiem na powierzchni stopów jest O1s, prawdopodobnie spokrewniony z różnymi tlenkami. Obecność linii Na1s pochodzi z roztworu Ringera, gdyż NaCl jest jednym z jego składników.

rozszczepienie linii spektralnej stopniowo zanika i jest przenoszone na większy zakres BE, co sugeruje obecność dodatkowych składników, takich, jak CaO [93].

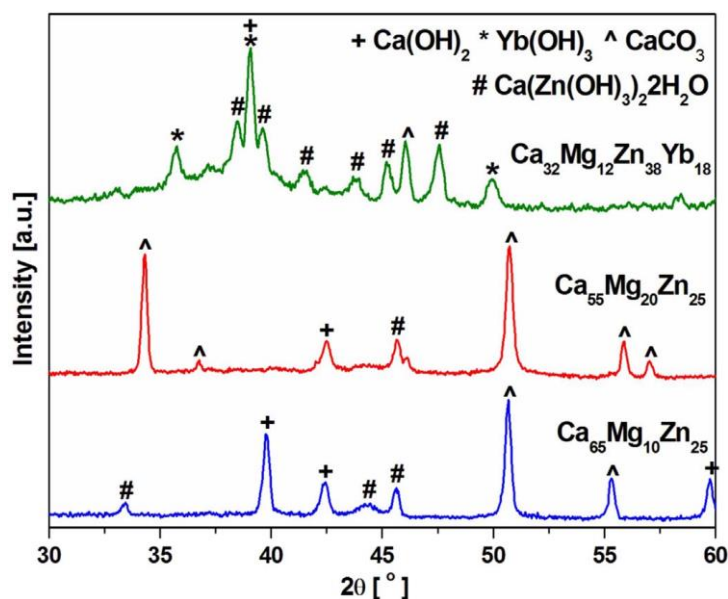
Linia Mg2p może być związana z występowaniem Mg(OH)₂ (BE = 49,5 eV) i MgO (BE = 50,2 eV). Linia poziomu podstawowego Mg2p przedstawiona jako jedno wspólne widmo z Ca3s (BE ≈ 44,6 eV) znacznie różni się w zależności od etapu trawienia jonowego. Początkowo, na powierzchni obserwowano głównie Mg(OH)₂ (BE ≈ 49,7 eV), w kolejnych warstwach dominuje MgO (BE ≈ 50,8 eV) [93].

Linia Zn2p jest bardzo wąska i składa się z dwóch linii Zn2p_{3/2} (BE = 1021,6 eV) i Zn2p_{1/2} (BE = 1044,8 eV) związanych z ZnO. Wiązka argonu powoduje, że linia przesuwana się na wyższe BE, co może sugerować dominację ZnCl₂ (BE ≈ 1023 eV) [93].

Linia dubletu Yb4d wskazuje na podział linii LS (z ang. line splitting) na dwie główne linie 4d_{5/2} (BE ≈ 185,2 eV) i 4d_{3/2} (BE ≈ 198,7 eV) z rozszczepieniem L-S około ΔE ≈ 13,5 eV. Oba stany powierzchni można oznaczyć jako Yb₂O₃. Jednak widoczna jest dodatkowa struktura przy 193,2 i 205,8 eV. Tak więc obecność kilku składników dla linii Yb4d jest typowa dla mieszanych stanów walencyjnych Yb³⁺/Yb²⁺ iterbu, co sugeruje występowanie takich mieszanych stanów, wynikających z obecności metali i tlenków [93].

Analiza rentgenowska (rys. 38) produktów korozji wytworzonych na powierzchni płytek po 5 h zanurzenia w roztworze Ringera pozwoliła zidentyfikować wodorotlenek wapnia (Ca(OH)₂), węglan wapnia (CaCO₃) i uwodniony wodorotlenek cynku oraz wapnia (Ca[Zn(OH)₃]₂·2H₂O). Ponadto, w stopach Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈ zidentyfikowano wodorotlenek iterbu (Yb(OH)₃). Można wyróżnić cztery główne grupy produktów korozji, które mogą występować w postaci: tlenków MO (M = Ca, Mg, Zn), wodorotlenków M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Zn), węglanów MCO₃ (M = Ca, Mg, Zn) i uwodnionych wodorotlenków (Ca[Zn(OH)₃]₂·2H₂O) [17,19,82,91,129].

Wpływ składu chemicznego roztworów korozyjnych na produkty korozji badane metodą dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii XPS przedstawiono w tabeli 9 [93].



Rys. 38. Analiza rentgenowska produktów korozji wytworzonych na powierzchni płytek po 5 h zanurzenia w roztworze Ringera w 37 °C - przedruk z artykułu [93]

Tabela. 9. Produkty korozji powstające na powierzchni wybranych stopów amorficznych po badaniach w różnych ośrodkach korozyjnych (dane z pracy własnej i literatury) - przedruk z artykułu [93]

Próbka	Środowisko korozji	Produkty korozji
Mg ₆₃ Zn ₃₂ Ca ₅ [91]	Roztwór SBF	ZnO, ZnCO ₃ , Zn ₃ (PO ₄) ₂
Ca ₆₀ Mg ₂₀ Zn ₂₀ [82]	Roztwór Ringera	CaO, MgO, ZnO, Mg(OH) ₂ , CaCO ₃ , ZnCO ₃
Ca ₅₅ Mg ₂₀ Zn ₂₅ , Ca ₆₅ Mg ₁₀ Zn ₂₅ , Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₈	Roztwór Ringera	Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , (Ca[Zn(OH) ₃] ₂ ·H ₂ O)
Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀ [19]	Roztwór Hanka	ZnO, Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , CaCO ₃ , MgCO ₃ , ZnCO ₃ , Ca[Zn(OH) ₃] ₂ ·H ₂ O
Ca ₆₅ Mg ₁₅ Zn ₂₀ [129]	Woda destylowana	Ca(OH) ₂ , Ca[Zn(OH) ₃] ₂ ·H ₂ O, Ca ₃ Zn

W artykule [93], zidentyfikowane produkty korozji są podobne do przedstawionych w pracach [82,193] dla stopów amorficznych Ca₆₀Mg₁₅Zn₂₅ i Ca₆₀Mg₂₀Zn₂₀ po wykonanych testach korozyjnych. Na podstawie badań powstałych na powierzchni stopów produktów korozji oraz wyników spektroskopii XPS i EDS, Nowosielski i in. [82] stwierdzili, że

powierzchnia szkła metalicznego $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ jest w większości pokryta wodorotlenkami i tlenkami: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})$ i CaO oraz MgO . Występowanie Zn może być powiązane z ZnO . Stwierdzono również, że ZnO nie ma zdolności ochronnej. W pracy [92], również zbadano produkty korozji. Po testach zanurzeniowych w 3,5% roztworze NaCl , powierzchnia amorficznej płytki $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_5$ składała się głównie z CaO , MgO i $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Na powierzchni badanego stopu zidentyfikowano także ZnO i CuO , co nie daje efektu ochronnego przeciwko korozji.

W artykule [153], przedstawiono widma przeglądowe trzech stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) po testach korozyjnych w roztworze Ringera w temperaturze 37°C . Widma rejestrowano na początku pomiarów i reprezentują skład chemiczny powierzchni próbek. Wyróżniono charakterystyczną fotoemisję ($\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{Mg}1s$, $\text{Ca}2p$, $\text{Zn}2p$, $\text{Yb}4d$) i piki Augera (O KLL , C KLL , Zn LMM , Mg KLL), odpowiadające poszczególnym pierwiastkom chemicznym. Wystąpienie dominującego składnika $\text{O}1$ na powierzchni próbek (stanowi około 40% składu powierzchni próbki) jest prawdopodobnie związane z obecnością różnych tlenków. Stężenia atomowe innych pierwiastków są stosunkowo niskie ($<10\%$), prawdopodobnie przez zanieczyszczenia powierzchniowe.

Analiza poszczególnych linii spektralnych za pomocą analizy profilu głębokości DP-XPS (z ang. depth-profiling X-ray photoelectron spectroscopy) próbki $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ ujawniła kilka interesujących cech. Po pierwsze, powierzchnia jest zdominowana przez zanieczyszczenie węglem, a linia $\text{C}1s$ składa się z dwóch pików. Najwyższy pik odpowiada powierzchni C ($\text{BE} = 284,8$ eV), który zmniejsza się podczas trawienia jonowego. W przeciwieństwie do pików o niższej intensywności ($\text{BE} \approx 289,7 \div 292,1$ eV), może on pochodzić z różnych węglanów znajdujących się na powierzchni, głównie CaCO_3 [153].

Linia tlenu $\text{O}1s$ prawdopodobnie wystąpiła, nakładając się z linią CaCO_3 ($\text{BE} = 531,3$ eV), w wyniku utworzenia się na powierzchni $\text{Na}_2(\text{CO})_3$ ($\text{BE} = 531,7$ eV). Obecność sodu potwierdza mały pik $\text{Na}1s$ ($\text{BE} \approx 1071$ eV) widoczny w widmach pomiaru powierzchni i pochodzi z roztworu Ringera, w którym były zanurzone próbki. Podczas procesu trawienia argonem, linia $\text{O}1s$ staje się szersza i prowadzi do pojawienia co najmniej dwóch refleksów. Po pierwszym trawieniu jonowym drugi refleks ($\text{BE} \approx 533,6$ eV) dominuje w widmie, które może powstać z $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Po dalszym bombardowaniu Ar^+ , pierwszy pik ($\text{BE} \approx 531,1$ eV) staje się dominujący i jest głównie związany z nakładaniem się MgO ($\text{BE} \approx 531,5$ eV, $532,2$ eV) i CaO ($\text{BE} = 531,3$ eV, $532,2$ eV) [153].

Linia, pochodząca od $\text{Ca}2p$ jest typowa dla CaO i przedstawia rozszczepienie spinu - orbity (L-S) na $\text{Ca}2p_{3/2}$ ($\text{BE} \approx 347,3$ eV) i $\text{Ca}2p_{1/2}$ ($\text{BE} \approx 350,9$ eV) z $\Delta E \approx 3,6$ eV. Podczas

badania DP-XPS, linia Ca2p przesunęła się nieznacznie do wyższego BE, co sugeruje obecność związków o BE typowym dla stanów Ca(NO₃)₂ [153].

Intensywność linii Mg2p jest raczej niska, nawet po jonowym czyszczeniu powierzchni. Może to być związane z obecnością na powierzchni Mg(OH)₂ (BE ≈ 49,8eV), natomiast po oczyszczeniu dominują stany wskazujące na MgO (BE ≈ 51,5eV). Linia poziomu podstawowego dla Mg2p jest przedstawiona razem ze stanami dla Ca3s (BE ≈ 44.8eV) [153].

Linia Zn2p jest bardzo wąska i składa się z dwóch składowych, Zn2p_{3/2} (BE ≈ 1022,1 eV) i Zn2p_{1/2} (BE ≈ 1045,3 eV), z ΔE ≈ 23,2 eV, co jest możliwe z powodu występowania ZnCl₂ na powierzchni próbek. Podczas trawienia wiązką argonu, linia Zn2p nieznacznie przesunęła się na wyższe BE, co może sugerować, że dominują stany ZnO w składzie podpowierzchniowym. Dodatkowo, dalsze rozpylanie prowadzi do pojawienia się każdej z linii Zn2p rozszczepiających się na dwa widoczne piki, a te z niższymi wartościami BE są typowe dla czystych stanów Zn [153].

Linia dubletu Yb4d ujawniła podział LS na dwie główne linie, 4d_{5/2} (BE ≈ 186,7 eV) i 4d_{3/2} (BE ≈ 200,5 eV), z podziałem LS około ΔE ≈ 13,8 eV. Oba stany powierzchni są powiązane z występowaniem Yb₂O₃, ale istnieją dodatkowe struktury obecne przy 193,1 i 206,6 eV. Jest to typowe dla struktury złożonej z iterbu Yb4d, z mieszanymi wartościami Yb³⁺/Yb²⁺. Taka struktura występuje zarówno na powierzchni, jak i podpowierzchniowo. Co więcej, podczas bombardowania Ar⁺, zauważono dodatkowy pik, około 19,1 eV, co można przypisać obecności linii boru B1s [153].

Jak podali autorzy artykułów [82,92,93], wyniki badań potwierdziły powstawanie produktów korozji bez funkcji ochronnych na powierzchni stopów szklistych Ca-Mg-Zn, zanurzonych w roztworze Ringera. Jednak po dodaniu iterbu nastąpiło wyraźne obniżenie aktywności korozyjnej degradowanych masywnych szkieł metalicznych. Badania rentgenowskie potwierdziły powstawanie tlenków i wodorotlenków iterbu. Duża impedancja stopu Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈ była spowodowana tworzeniem się na powierzchni próbki produktów korozji zawierających iterb.

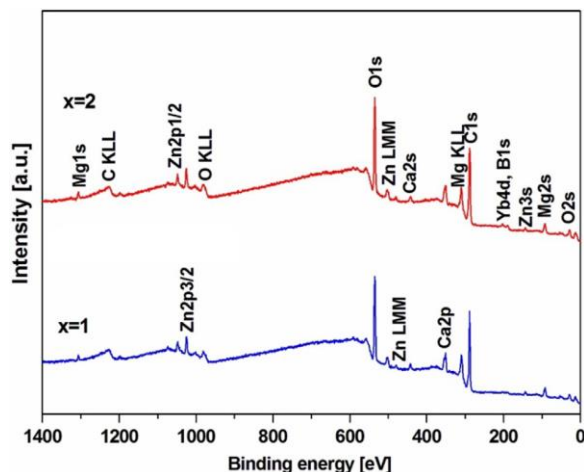
Z drugiej strony, metaloidy zwiększające zdolność do zeszklenia, takie, jak bor i krzem można dodawać do stopów wapnia i magnezu, w celu zmiany ich własności fizykochemicznych, jak w przypadku cytowanej literatury [99], gdzie zauważono różnice w aktywności korozyjnej stopów amorficznych, zawierających B i Si. Można to interpretować w kategoriach tworzenia się ochronnej warstwy powierzchniowej. Udowodniono, że podwyższona odporność na korozję występuje w amorficznych stopach Fe-Cr zawierających krzem, bor, węgiel i fosfor, które były badane w roztworach 0,1 N H₂SO₄ i 3% NaCl.

Dodatkowo, aby określić wpływ dodatku boru na zachowanie korozyjne stopu Ca-Mg-Zn-Yb, dokonano obliczeń entalpii tworzenia fazy amorficznej (ΔH_{ij}^{amorp}) i entalpii mieszania (ΔH_{ij}^{mix}), na podstawie modelu Miedemana, za pomocą kalkulatora Miedemana. Wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 10 [153], w oparciu o literaturę [211-214]. Tworzenie struktury amorficznej jest korzystne dla par atomów z ujemnymi wartościami mieszania ΔH_{ij}^{mix} i amorfizacji ΔH_{ij}^{amorp} [215,216]. Ponadto, na podstawie analizy tych parametrów można określić lokalne środowisko atomów, z których wynika, że atomy Ca i Yb są otoczone atomami boru. W związku z tym, obniżenie aktywności korozyjnej stopu Ca-Mg-Zn-Yb po dodaniu B wiąże się z powstaniem struktury, w której tworzą się pary atomowe Ca-B, Yb-B. W efekcie wystąpienia tego zjawiska, reakcja między jonami chlorkowymi z roztworu Ringera i atomami Ca i Yb otoczonymi atomami B - spowolniła. W związku z powyższym, dodatek boru powodował mniejszą aktywność korozyjną stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$.

Tabela 10. Możliwe pary atomów wynikające z obliczonych (ΔH_{ij}^{mix}) i (ΔH_{ij}^{amorp}) wartości entalpii - przedruk z artykułu [153]

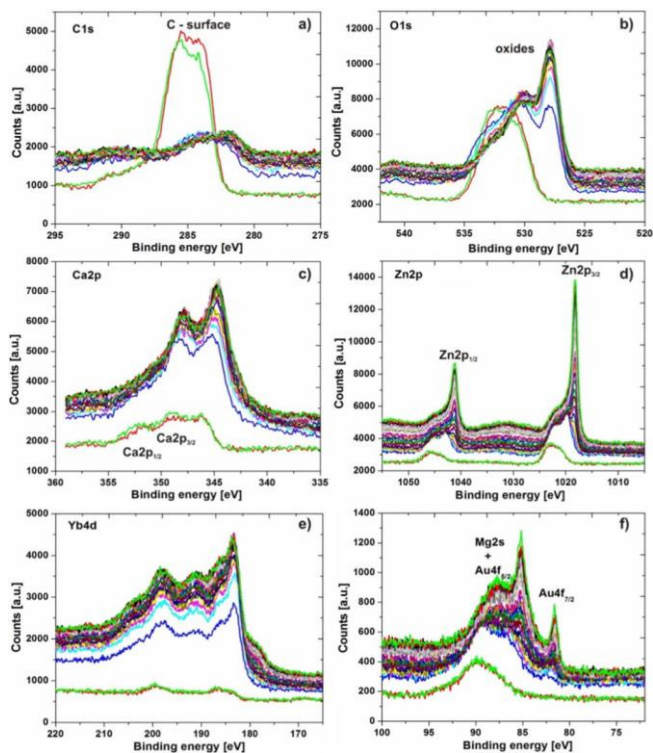
Para atomowa	ΔH_{ij}^{amorp} [kJ/mol]	ΔH_{ij}^{mix} [kJ/mol]
Ca-B	-18,7	-24,7
Mg-B	1,9	-3,7
Zn-B	9,4	4,2
Yb-B	-52,5	-58,4

Widma XPS dla płytek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%), reprezentujące elementy powierzchni przedstawiono na rysunku 39 [141]. Oznaczono charakterystyczne piki fotoemisji i Augera, odpowiadające poszczególnym pierwiastkom. Wszystkie charakterystyczne piki oznaczono jako: C1s, O1s, O2s, Mg1s, Mg2s, Ca2s, Zn3s, Ca2p, Zn2p (1/2, 3/2) oraz zachodzące na siebie Yb4d/B1s. Należy zauważyć, że dominującym składnikiem na powierzchni jest O1s, prawdopodobnie związany z różnymi tlenkami. Linia Na1s, wynikająca ze składu roztworu Ringera, nie została zaobserwowana [217].

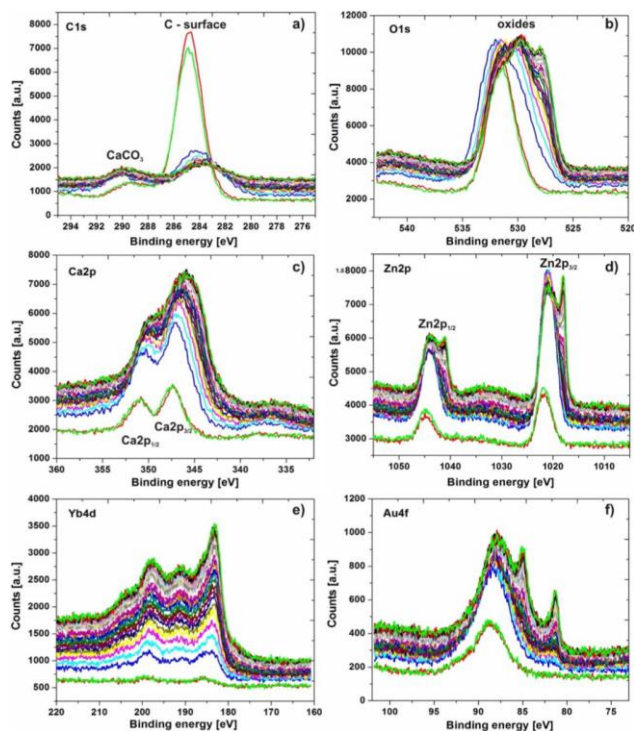


Rys. 39. Widma przeglądowe XPS dla płytek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) po teście korozyjnym w roztworze Ringera w temperaturze 37°C - przedruk z artykułu [141]

Analizę poszczególnych linii poziomu energetycznego - widocznych podczas trawienia wiązką argonu - dla odpowiednich próbek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ po teście korozyjnym w roztworze Ringera, w temperaturze 37°C przedstawiono na rysunkach 40 i 41 [141].



Rys. 40. Widma szczegółowe C 1s (a), O 1s (b), Ca 2p (c), Zn 2p (d), Yb 4d (e) i Au 4f (f) dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ po teście korozyjnym w roztworze Ringera w 37°C - przedruk z artykułu [141]



Rys. 41. Widma szczegółowe C1s (a), O1s (b), Ca2p (c), Zn2p (d), Yb4d (e) i Au4f (f) dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ po teście korozyjnym w roztworze Ringera w 37 °C - przedruk z artykułu [141]

Podczas analizy linii poziomu energetycznego C1s można zaobserwować dwa główne piki (rys. 40a, 41a). Pik o największej intensywności związany jest z węglem nagromadzonym na powierzchni próbki ($\text{BE} \approx 284,8 \text{ eV}$), natomiast linia o niskiej intensywności przy wyższej energii wiązania ($\text{BE} \approx 289,4 \text{ eV}$) może pochodzić od różnych węglanów, prawdopodobnie głównie od CaCO_3 . Pik pochodzący od węglanów jest stabilny podczas procesu trawienia Ar, podczas gdy pik główny jest wyraźnie zmniejszony.

Linia O1s (rys. 40b, 41b) dla obu próbek jest dość złożona. Pik o energii wiązania 528,8 - 530,1 eV można przypisać tlenu sieciowemu (O_2^{2-}), pochodzącemu z tlenkowych produktów korozji. Pik położony przy 531,5 eV można przypisać tlenu zaadsorbowanemu na powierzchni (O_2^- lub O^-), grupom OH i wakansom tlenowym, a pik przy dużej energii wiązania, około 534,0 eV, może być związany z zaadsorbowaną wodą. Linia tlenu może pochodzić od różnych tlenków, takich, jak: Yb_2O_3 , ZnO , MgO i CaO . Obecność tlenków była wyraźnie widoczna już po pierwszym czyszczeniu jonowym.

Linie Ca2p dla obu badanych próbek różniły się istotnie (rys. 40c, 41c). W przypadku stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ można było zaobserwować dość szerokie linie około 347,4 i 350,9 eV z $\Delta E \approx 3,9 \text{ eV}$, typowe dla CaCO_3 . Obie linie uwydatniły się podczas procedury

rozpylania, a rozszczepienie uległo niewielkiemu zmniejszeniu, co może sugerować dodatkową izolację czystego Ca. Analiza poziomu rdzenia Ca2p (rys. 40c) dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ wykazała rozszczepienie linii dubletów przez spin-orbitę (L-S) na $\text{Ca}2p_{3/2}$ ($\text{BE} \approx 346,7 \text{ eV}$) i $\text{Ca}2p_{1/2}$ ($\text{BE} \approx 349,8 \text{ eV}$) z $\Delta E \approx 3,1 \text{ eV}$, co jest typowe dla CaO. Na linii Ca2p można było zaobserwować dodatkowy składnik, około 348,8 eV, prawdopodobnie typowy dla CaCl_2 .

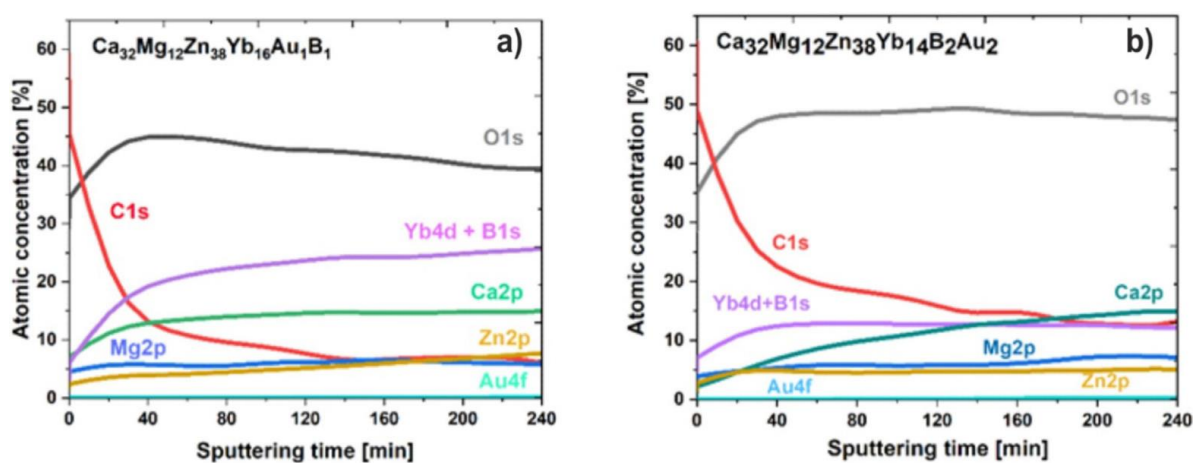
Linie Zn2p dla obu próbek znacznie się różniły (rys. 40d, 41d). W przypadku stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$, linia Zn od powierzchni z rozszczepieniem L-S $\Delta E \approx 23,1 \text{ eV}$ jest typowa dla ZnO. Po trawieniu jonowym obserwuje się dodatkowe wąskie linie przy niskich energiach wiązania o wartościach 1019,2 eV ($\text{Zn}2p_{3/2}$) i 1042,3 eV ($\text{Zn}2p_{1/2}$), które można przypisać stanom Zn2p. Dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$, linia Zn2p różniła się znacząco. Zaobserwowano dominujący wpływ Zn2p na intensywność uzyskanej linii energetycznej.

Linia dubletu Yb4d (rys. 40e, 41e) wskazuje na rozszczepienie L-S na dwie główne linie: $4d_{5/2}$ ($\text{BE} \approx 184,9 \text{ eV}$) i $4d_{3/2}$ ($\text{BE} \approx 199,1 \text{ eV}$), z rozszczepieniem L-S około $\Delta E \approx 14,2 \text{ eV}$. Główne linie można przypisać Yb_2O_3 . Występuje jednak widoczna dodatkowa struktura przy 192,3 i 205,1 eV. Tak złożona struktura z kilkoma składnikami dla linii Yb4d jest typowa dla stanów o mieszanej wartościowości $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ iterbu, co sugeruje strefę przejściową związków metalicznych i tlenkowych. Dodatkowo, w przypadku próbki bogatej w B (rys. 40e), obecność linii B1s (187,8 eV) jako nachylenie piku $\text{Yb}4d_{5/2}$ jest ledwo zauważalne.

Analizując nakładające się linie Mg2s i Au4f dla próbek stopów: $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ można zaobserwować jedynie obecność linii Mg2s ($\text{BE} \approx 89 \text{ eV}$). Późniejsze trawienie jonowe ujawniło obecność linii Au4f (rys. 40f, 41f). Pierwsza z nich, $\text{Au}4f_{7/2}$, widoczna jest w okolicach 82,3 eV, natomiast druga, $\text{Au}4f_{5/2}$, nakłada się nie tylko na Mg2s, ale także na Zn3p, przez co jej intensywność jest znacznie większa. Warto zauważyć, że stany obserwowane dla linii złota są typowe dla pomiarów z wykorzystaniem czystego Au.

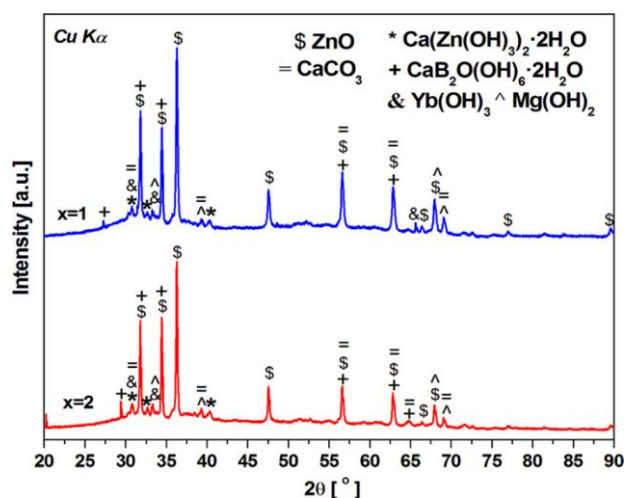
Skład chemiczny badany w trakcie trawienia jonami Ar^+ określono na podstawie analizy linii spektralnych poziomu energetycznego jądra atomowego o najszerszym przekroju fotoemisyjnym, czyli o największej intensywności. W ten sposób utworzono profile głębokości (DP-XPS) dla obu mierzonych próbek (rys. 42) [141]. Niestety, ze względu na nakładanie się linii Yb4d i B1s, utrudnione było wyznaczenie udziału B, która jest prezentowana łącznie ze stanami Yb. Analizując oba profile głębokości DP-XPS można stwierdzić, że widoczne różnice w stężeniu atomowym zmieniającym się w czasie trawienia Ar^+ są związane z różnymi

składami chemicznymi próbek. Dla przypomnienia, zróżnicowana reakcja próbek na trawienie jonowe może wynikać z różnych lokalnych środowisk atomów dla obu różnych składów chemicznych. Zjawiska takie powodują więc różnice w przesunięciach chemicznych, m.in. wyraźnie zauważalne stany Zn2p dla obu próbek. Niemniej jednak, w obu przypadkach zdominowane stany O1s są związane nie tylko z zanieczyszczeniami powierzchniowymi, ale także z różnymi tlenkami, co jest widoczne w szczegółowej analizie linii poziomu energetycznego jądra. Ilość C1s jako zanieczyszczenia powierzchni jest znacznie zmniejszona przez wiązkę Ar^+ . Zauważalna różnica w ilości Yb4d + B1s dla obu próbek może być związana z różnym udziałem w stanach $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$. Najniższą zawartość oznaczono dla stanów Au4f, co bezpośrednio wynika ze składu chemicznego badanych próbek.



Rys. 42. Profile głębokościowe dla: (a) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{Au}_1\text{B}_1$ i (b) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ - przedruk z artykułu [141]

Identyfikację produktów korozji z powierzchni płytek po 30-dniowych badaniach zanurzeniowych wyznaczono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 43). Produkty korozji zidentyfikowano jako: ZnO , CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Yb}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaB}_2\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Związek $\text{CaB}_2\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ najprawdopodobniej zmniejsza aktywność korozyjną stopów, ponieważ jest słabo rozpuszczalny w roztworze Ringera, częściowo blokując dalszą penetrację roztworu w głąb stopu, a tym samym częściowo hamując korozję.



Rys. 43. Dyfraktogramy rentgenowskie produktów korozji płytek $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) po zanurzeniu, w czasie 30 dni, w roztworze Ringera w temperaturze 37°C - przedruk z artykułu [141]

Uzyskane wyniki wskazują również, że po 30 i 60 dniach zanurzenia w roztworze, objętość uwolnionego H_2 zmniejszyła się, co jest zgodne ze zmianami udziału Mg i Yb podczas badań immersyjnych. Wyniki degradacji stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w roztworze Ringera pokrywają się z wynikami XRD i XPS uzyskanymi dla produktów korozji (rys. 43) [141]. Oznacza to, że refleksy, w przypadku analizy rentgenowskiej oraz piki z analizy fotoelektronów pochodzą od takich samych pierwiastków i związków chemicznych.

Stężenie pierwiastków stopowych, takich, jak: Ca, Mg, Zn, Yb, B i Au w roztworze Ringera, przed i po próbach zanurzeniowych, badano za pomocą spektrometrii emisyjnej atomów w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-AES). Wyniki analizy ICP-AES przedstawiono w tabeli 11 [141].

Tabela 11. Stężenie pierwiastków stopowych w roztworze Ringera, przed i po próbie zanurzeniowej - przedruk z artykułu [141]

Próbka	Czas zanurzenia w dniach	Stężenie pierwiastków, mg/l					
		Au	B	Ca	Mg	Yb	Zn
Roztwór Ringera przed testem zanurzeniowym	-	<0,005	<0,01	89,25	<0,01	<0,005	<0,01
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{35}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$	7	0,014	<0,01	96,42	0,30	0,16	0,27
	30	0,005	<0,01	104,28	0,11	0,07	0,29

	60	0,005	0,055	286,51	0,04	0,01	1,67
	7	0,009	0,01	97,91	0,36	0,09	0,18
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₅ Yb ₁₄ B ₂ Au ₂	30	0,005	0,02	92,09	0,11	0,06	0,47
	60	0,005	0,05	276,7	0,04	<0,005	1,90

Zgodnie z przewidywaniami, stężenie pierwiastków stopu w roztworze Ringera zmieniało się wraz z czasem zanurzenia. Zaobserwowano również, że udział Ca i Zn w roztworze również zwiększał się wraz z czasem zanurzenia. Zauważono jednak, że po 7 i 30 dniach badań degradacji, stężenie Ca było stabilne i wynosiło średnio 97,67 mg/l. Zaobserwowano zmiany stężenia, zwłaszcza po 60 dniach zanurzenia. Po tym czasie, stężenie Ca w roztworze Ringera wynosiło 286,51 i 276,7 mg/l dla stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₁Au₁ i Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂. W porównaniu do Ca, stężenie cynku w roztworze Ringera było niskie i po 60 dniach zanurzenia nie przekraczało 2 mg/l. Stwierdzono również, że zmiany stężeń Au, B (dodatku stopowego) i Mg w roztworze Ringera po 7-, 30- i 60-dniowych próbach degradacji dla obu badanych stopów były bardzo zbliżone. Jednak, jak przedstawiono w artykule [141], stężenia Mg i Yb w roztworze, po teście zanurzeniowym zmniejszały się wraz z czasem zanurzenia. Uzyskane wyniki sugerują, że w czasie testów korozyjnych rozpuszczone jony Yb i Mg uformowały warstwę produktów korozji. Można więc przypuszczać, że w badanym czasie zanurzenia nie zaobserwowano rozpuszczania wodorotlenków Mg i Yb.

Główne reakcje korozji Mg i Yb w roztworze wodnym są następujące (3,4) [218]:



Mechanizmy korozji stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₆Yb₁₆B₁Au₁ i Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₆Yb₁₄B₂Au₂ obejmują: rozpuszczanie anodowe, wytrącanie się wodorotlenków, tworzenie warstwy produktów korozji i etap propagacji korozji. Schematyczne przedstawienie mechanizmów korozji dotyczy stopów Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au w roztworze Ringera (rys. 44) [141], gdzie podobne przykłady zaobserwowano w pracach [219,220]. Po pierwsze, podczas zanurzania w roztworze Ringera, na powierzchni badanych stopów zachodzą reakcje anodowe. W ten sposób zaobserwowano anodowe rozpuszczanie próbek i uwolnienie jonów metali stopu do roztworu. W związku z tym stwierdzono zwiększenie stężenia jonów metali stopowych w roztworze, co potwierdzono w tabeli 11. Zastosowane reakcje anodowe (5-6) i katodową (7) przedstawiono poniżej [219,220]:

hydroksomagnezu $Mg_x(OH)_yCl$ lub chlorku hydroksylowanego magnezu i wapnia $Ca(Mg_x(OH)_yCl)$, w następujący sposób (8) [219]:



Hydroksylowane chlorki mogą występować na powierzchni stopu jako zaadsorbowane związki pośrednie, a następnie ulegają rozpuszczeniu, jak zapisano poniżej (9-10):



Skład chemiczny roztworu Ringera podczas próby zanurzeniowej zależy od mechanizmu korozji badanych stopów, a szczególnie od stopnia korozji: rozpuszczania anodowego, wytrącania wodorotlenków i propagacji korozji. Zawartość pierwiastków stopowych w roztworze Ringera w czasie zanurzania zależy również od ich aktywności elektrochemicznej. Mg i Ca mają wyższą aktywność chemiczną w roztworze Ringera niż Zn, dlatego rozpuszczalność Zn była niska.

Refleksy o małej intensywności, pochodzące od nanokryształów, dla stopów $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{17}B_1$, $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{15}B_3$ i $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$ at.%) zostały zidentyfikowane metodami rentgenowskiej analizy fazowej (tabela 12) [93,141,153].

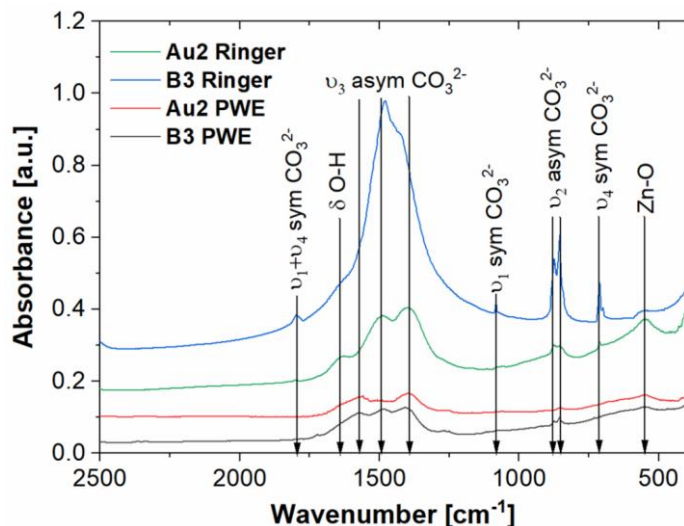
Tabela 12. Porównanie struktury stopów $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18}$, $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-x}B_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) i $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w stanie po odlaniu, po badaniach korozyjnych, w postaci płytek, w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C
- przedruk z artykułów [93,141,153]

Próbka	Struktura po odlaniu	Produkty korozji	Metoda badawcza	Lit.
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18}$	amorficzna	$Ca(OH)_2$, $Yb(OH)_3$, $CaCO_3$,	XRD	[93]
$Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{17}B_1$	osnowa amorficzna	$Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$ CaO , MgO , $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, Yb_2O_3 , ZnO	XPS	[153]

	z pikami CaZn ₂ , MgZn			
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₆ B ₂	amorficzna	CaO, MgO, Mg(OH) ₂ , CaCO ₃ , Yb ₂ O ₃ , ZnO	XPS	[153]
	osnowa			
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₅ B ₃	amorficzna z pikami CaZn ₂ , MgZn	CaO, MgO, Mg(OH) ₂ , CaCO ₃ , Yb ₂ O ₃ , ZnO	XPS	[153]
	osnowa	ZnO, CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ ,		
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₆ B ₁ Au ₁	amorficzna z pikami CaZn, CaZn ₂ , MgZn	Yb(OH) ₃ , Ca(Zn(OH) ₃) ₂ ·2H ₂ O, CaB ₂ O(OH) ₆ ·2H ₂ O	XRD	[141]
	osnowa	ZnO, CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ ,		
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₄ B ₂ Au ₂	amorficzna z pikami CaZn, CaZn ₂ , MgZn	Yb(OH) ₃ , Ca(Zn(OH) ₃) ₂ ·2H ₂ O, CaB ₂ O(OH) ₆ ·2H ₂ O	XRD	[141]

Badania FTIR produktów korozji po teście zanurzeniowym w roztworze Ringera w 37 °C w czasie 48 h dla: Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃, Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ oraz po zanurzeniu w płynie PWE dla stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃, Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ i roztworów przedstawiono na rysunku 45. Uzyskane widma FTIR potwierdziły obecność węglanów na powierzchni badanych płytek po 7 dniach testu zanurzeniowego w roztworach PWE i Ringera. Pik obserwowany przy 1645 cm⁻¹ dla próbki B3 (Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃) zanurzonej w roztworze Ringera związany jest z drganiami wody δ O-H [221]. Natomiast dobrze widoczny, szeroki pik około 854 cm⁻¹ (od drgań Zn-O) potwierdził, że produkty korozji na powierzchni prawdopodobnie pochodzą od ZnCO₃ [193,222]. Charakterystyka węglanów ν_1 jest symetryczna. Wibracje asymetryczne ν_2 i symetryczne ν_4 zaobserwowano przy następujących wartościach: 1082, 874, 854 i 713 cm⁻¹ [221]. Co ciekawe, drgania asymetryczne ν_3 CO₃²⁻ dla analizowanych próbek pojawiały się przy różnych liczbach fal. Na przykład, próbka B3 po zanurzeniu w roztworze Ringera charakteryzowała się bardzo szerokimi pikami przy: 1575, 1485 i 1405 cm⁻¹. Zaś próbka Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂, zanurzona w tym samym roztworze, wykazywała drgania asymetryczne ν_3 obserwowane przy 1490 i 1402 cm⁻¹. Zjawisko to jest związane z różnicami w złożonej strukturze krystalicznej powstałych produktów korozji. Te

same ustalenia zostały przedstawione przez Lee i Condrate'a [223]. Jony węglanu leżą w niższej symetrii [154] niż nienaruszony węglan (widmo IR jest zależne od symetrii cząsteczki; liczba aktywnych pasm IR zwiększa się ze zmniejszeniem symetrii cząsteczki [224]). Chociaż można zaobserwować tylko dwa pasma wolnych jonów węglanowych, tak w przypadku węglanów (jakim jest węglan cynku) istnieje zauważalne, duże rozszczepienie. Odpowiednio, struktura i skład chemiczny powstających węglanów są różne dla wszystkich próbek i zależą zarówno od składu chemicznego stopów, jak i użytego roztworu.



Rys 45. Widma FTIR próbek Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ i Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ po teście zanurzeniowym w roztworach Ringera i PWE z zaznaczonymi charakterystycznymi drganiami - przedruk z artykułu [154]

7.10. Wyniki badań cytotoksyczności

Ze względu na rozpuszczalność, badane stopy na bazie Ca mogą być potencjalnymi kandydatami na implanty bioresorbowalne, ponieważ generują nietoksyczne produkty degradacji [18]. Jednak największa szybkość korozji obecnie znanych stopów wapnia ogranicza ich zastosowanie jako implantów ortopedycznych lub stentów naczyniowych [225]. Na podstawie artykułów i badań medycznych realizowanych w kierunku wpływu boru na kości, wytypowano ten pierwiastek jako dodatek do stopów na bazie Ca [142-145]. Bor poprawia mineralizację kości i zwiększa ich wytrzymałość przez zmniejszenie wielkości osteoblastów. Dlatego też badane stopy Ca-Mg-Zn-(Yb,B,Au) można zaproponować na implanty w postaci gwoździ i płytek do stosowania w przypadku złamań w czasie występowania osteopenii, czyli osteoporozy we wczesnym i zaawansowanym stadium. Przykładem biomateriału metalicznego z dodatkiem boru jest stop Ti-Al-V-B [86]. Na podstawie uzyskanych wyników badań

stwierdzono, że zwiększenie udziału B zwiększa potencjały repasywacji stopu na osnowie Ti. Dodatkowo, wytworzona ilość komórek prekursorowych osteoklastów i komórek aktywujących osteoklasty na powierzchni Ti-6Al-4V-B była zdecydowanie większa w porównaniu ze stopem bazowym Ti-6Al-4V.

Na podstawie wyników eksperymentalnych, wpływ dodatku boru i złota w stopach $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) na cytotoksyczność i mechanizmy śmierci komórkowej był analizowany na komórkach podobnych do osteoblastów, a mianowicie kostniakomięsaka U2-OS. Komórki były hodowane przy użyciu zmodyfikowanej pożywki McCoys'a 5A, uzupełnionej płodową surowicą bydlęcą (FBS) oraz penicyliną i streptomycyną.

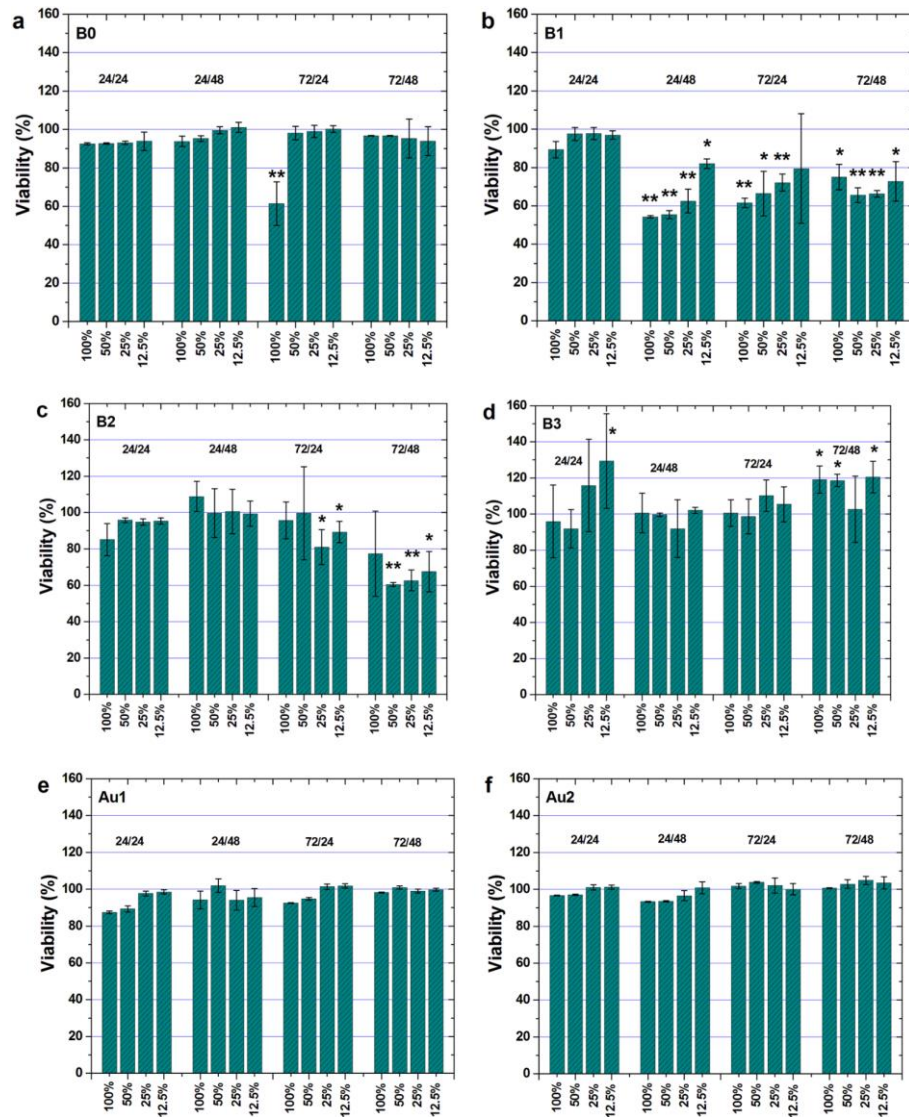
Biozgodność stopów CaMgZnYbBAu badano za pomocą testu MTT, który jest wskaźnikiem żywotności komórek, proliferacji i cytotoksyczności (rys. 46) [154]. Ponadto, interakcje między osteoblastami a biomateriałami ortopedycznymi zależą od stopnia połączenia kość-implant. Z tego powodu, osteoblastyczna adhezja jest bardzo ważna dla pierwszego kontaktu kości z biomateriałem [102,104]. Adhezja komórek osteoblastycznych, ich wzrost i proliferacja były skorelowane z chropowatością powierzchni.

Kolorymetryczny test MTT charakteryzuje się wysoką czułością, dzięki czemu może być stosowany do badania dużych ilości różnych próbek [170]. Ilość oznaczanego MTT jest proporcjonalna do liczby aktywnych metabolicznie hodowanych komórek. Należy wspomnieć, że komórki mają ograniczoną zdolność do namnażania się. Mogą podzielić się około 50 razy z pożywką hodowlaną, która jest często zmieniana. W przedstawionych badaniach, biokompatybilny efekt próbek badano przez pośredni kontakt z komórkami [169]. Ekstrakty z próbek (w postaci płytek) dodawano do komórek po 24 i 72 h. Czas inkubacji komórek wynosił 24 i 48 h, a zawartość ekstraktów wynosiła odpowiednio: 100, 50, 25 i 12,5 %.

Wyniki badań cytotoksyczności, przedstawione na rysunku 46, wykazały, że stop $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ charakteryzował się dużą żywotnością komórek [154]. Żywotność komórek powyżej 100% była widoczna zarówno w ciągu 24 i 48 h inkubacji, jak i dla 24 i 74 h ekstrakcji. Nieco niższą żywotność komórek zaobserwowano dla stopu na bazie Ca z dodatkiem 2 at.% Au (rys. 46f) [154]. Wyniki cytotoksyczności były zgodne z aktywnością korozyjną stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$.

Hakki i in. [152], zbadali wpływ dodatku boru na proliferację komórek. Wpływ stężenia B na żywotność komórek oceniano po 24 i 48 h, stosując test MTT. Autorzy stwierdzili, że bor odgrywa ważną rolę w metabolizmie kości [226]. Efekt dodatku złota został przedstawiony w artykule [101], gdzie zbadano jego wpływ na własności stopu na bazie Fe. W artykule [101],

przedstawiono dane odnośnie stopów na bazie Fe, gdzie dodatek 5 wag.% Au jest alternatywą dla materiałów resorbowalnych. Wynika to ze znanych własności mechanicznych, żywotności komórek i odpowiedniego czasu degradacji stopów Fe-Au.



Rys. 46. Cytotoksyczność komórek U2-OS hodowanych w pożywkach ekstrakcyjnych po 24 i 48 h inkubacji dla stopów: a) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈; b) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₇B₁;

c) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₂; d) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃; e) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₁Au; f) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂. Dane są średnią ± SD z trzech niezależnych eksperymentów.

*p < 0,05 i ** p < 0,01 w porównaniu z próbką kontrolną - przedruk z artykułu [154]

W literaturze na temat biokompatybilności resorbowalnych stopów na bazie Mg, przedstawiono około stu danych dotyczących własności tych materiałów [116,118,227]. W artykule [227], opisano badania związane z mitochondrialną aktywnością metaboliczną

komórek narażonych, w czasie 24 h, m.in. na czysty chemicznie Mg. Analizy cytotoxycznosci dokonano za pomoca testów MTT i LIVE/DEAD. Wykazano aktywnosc metaboliczna powyzej 80%, co oznacza wysoka zywnosc komorek [227]. W artykule [228], wyniki badan cytotoxycznosci wykazaly, ze ekstrakty stopu Mg-1,2Ca-1Zn z pozywka komorkowa, przedstawiaja wyzsza zywnosc komorek niz stopy z dodatkiem B. Autorzy [228], powolywali sie na badanie [229], w ktorym analizowano cytotoxycznosc in vitro pierwiastkow: Y, Nd, Dy, Pr, Gd, La, Ce, Eu, Li i Zr. Wedlug autorow artykulu [229], cytotoxycznosc Ce i La jest zwiazana z promieniami jonowymi pierwiastkow chemicznych, prawdopodobnie dlatego biokompatybilnosc stopow z dodatkiem B byla nizsza w porownaniu ze stopem Mg-1,2Ca-1Zn [228].

Zwiekszona cytotoxycznosc stopow na bazie Ca-Mg-Zn-Yb z dodatkiem boru i zlota w porownaniu do stopow Ca-Mg-Zn-Yb z dodatkiem boru prawdopodobnie wynika z roznic w promieniach atomowych wskazanych pierwiastkow chemicznych. W pracy [120], zaprezentowano wyniki badan cytotoxycznosci resorbowalnych stopow Zn-Mg. Zmierzone zywnosc komorek wykonujac test MTT [120]. Uzyskane wyniki dla stopu Zn-1Mg wykazaly, ze po 24 h zywnosc komorek wynosila ponizej 100%. Nastepnie, po 72 h, zywnosc komorek wzrosla powyzej 100% [120]. W artykule [116], badano powloki Ca-P osadzone na stopie Mg-Zn-Zr oraz stwierdzono, iz wytworzone warstwy maja pozytywny wplyw na wyniki badan cytotoxycznosci. Kilkundniowa inkubacja komorek kostnych, w przypadku powlok Ca-P, wplynela korzystnie na ich biokompatybilnosc w porownaniu ze stopem bez powloki [116].

8. Pełne teksty publikacji

Na niniejszą rozprawę doktorską składa się cykl czterech artykułów naukowych opublikowanych w czasopismach indeksowanych w Journal Citation Reports (JCR):

1. R. Babilas, A. Bajorek, P. Sakiewicz, A. Kania, D. Szyba, 'Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution', J Non Cryst Solids, vol. 488, pp. 69-78, 2018, **IF: 3,2, 70 pkt. MNiSW**
2. D. Szyba, A. Bajorek, R. Babilas, 'Structural and electrochemical study of resorbable $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x=1, 2, 3$) metallic glasses in Ringer's solution', J Alloys Compd, vol. 815, p. 152313, 2020, **IF: 5,8, 100 pkt. MNiSW**
3. D. Szyba, A. Bajorek, D. Babilas, L. Temleitner, D. Łukowiec, R. Babilas, 'New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization', Mater Des, vol. 213, p. 110327, 2022, **IF: 7,6, 140 pkt. MNiSW**
4. D. Szyba, R. Kubina, K. Młynarek-Żak, A. Radoń, A. Kania, R. Babilas, 'Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys', Sci Rep, vol. 12, no. 1, p. 21007, 2022, **IF: 3,8, 140 pkt. MNiSW**

Sumaryczny IF: 20,4

Sumaryczna liczba punktów MNiSW: 450

8.1. Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution



Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution



Rafał Babilas^{a,*}, Anna Bajorek^b, Piotr Sakiewicz^a, Aneta Kania^a, Dawid Szyba^a

^a Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, Konarskiego 18a St., 44-100 Gliwice, Poland

^b A. Chełkowski Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4 St., 40-007 Katowice, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Ca-based alloys
Bulk metallic glasses
X-ray photoelectron spectroscopy
Electrochemical study
Hydrogen evolution
Electrochemical impedance spectroscopy

ABSTRACT

The corrosion behavior of $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloys was studied by potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy in Ringer's solution. The solution of NaCl, KCl and CaCl_2 components reacted with outer layer of alloys and produced corrosion products. The influence of Ca content on the hydrogen volume as a function of time was discussed. The measurements exhibited significantly less hydrogen evolution volumes for $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ alloy (5.0 ml/cm^2) than for $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ glass (11.3 ml/cm^2) after 2 h. The lowest value of hydrogen evolution was observed for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ glass (1.1 ml/cm^2). The hydrogen volume for $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ sample fulfilled the non-toxic amount of H_2 , which must be less than $\sim 1 \text{ ml/h}$. The XPS survey spectra for the glassy samples after corrosion test in Ringer's solution represent the surface components. The corrosion products were identified as to be CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO , MgO and ZnO compounds. In addition, the EDS and X-ray analysis of a layer of corrosion products after immersion tests in Ringer's solution identified calcium and ytterbium hydroxide, calcium carbonate and also calcium zinc hydroxide hydrate.

1. Introduction

Metallic glasses (MGs) are commonly described as chemically homogenous and single-phase materials with specific properties. Among many types of glassy alloys, Ca-based alloys are attractive due to their low density ($2\text{--}4 \text{ g/cm}^3$) and low Young's modulus ($20\text{--}46 \text{ GPa}$) [1–8]. Chemical composition of Ca-based bulk metallic glasses (BMGs) can be described by the formula of $\text{Ca}(\text{Y}, \text{Ln})(\text{Mg}, \text{Sn})(\text{Al}, \text{Ag}, \text{Ga}, \text{Zn})(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Si})$ proposed by Senkov et al. [3, 4, 6]. Exemplary compositions of Ca-based glasses were reported in many works: Ca-Mg-Zn [3–9], Ca-Mg-Cu [4–10], Ca-Mg-Ag [5, 7, 8, 10], Ca-Mg-Zn-Sr-Yb [11], Ca-Mg-Zn-Cu [3–5, 7, 9], Ca-Mg-Al-Zn [3, 4, 7], Ca-Mg-Y-Zn-Cu [12] and Ca-Li-Mg-Zn [13].

Ca-Mg-Zn metallic glasses due to their dissolution and biocompatibility can be used as temporary resorbable implants [14]. Biocompatibility can be understood as a lack of toxic effect on human body. Another reasons for applied Ca-Mg-Zn glasses as orthopedic implants are mechanical properties similar to the human bones. Compressive strength and Young's modulus for cortical bone is $130\text{--}180 \text{ MPa}$ and $3\text{--}30 \text{ GPa}$, respectively [15]. The values of Young's modulus, which are close to modulus of the human body, were achieved for the $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ (22.3 GPa) and $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ (19.4 GPa)

metallic glasses [11].

The corrosion of Ca-Mg alloys is accelerated by anodic or cathodic dissolution process. The addition of Zn to the Ca-based alloys decreases the anodic reactions. Unfortunately, the addition of Mg increased the anodic dissolution. The Zn addition decreased anodic dissolution, but also caused the increase of cathodic process. The corrosion rate is outbalanced by negative anodic or positive cathodic corrosion process. To understand the dissolution behavior of Ca-based metallic glasses it is necessary to distinguish a reaction of hydrogen evolution on the cathode or anode side [2].

The hydrogen evolution caused a formation of porous corrosion products with no corrosion protection. The solution of NaCl, KCl or CaCl_2 salts reacts with outer layer of sample and involved a pitting corrosion [1]. The examples of pitting reactions for different corrosion solutions were presented in work [16].

The addition of zinc caused a formation of ZnO compound, which could act as a potential protective layer. Nevertheless, the corrosion process proceeds further [1]. In other work [2], an alternative conclusion was proposed. The formation of protective layer on the surface of Ca-based glass was no observed. Nowosielski et al. [1] and Cao et al. [2] compared independently their results with the work of Zberg et al. [14]. A formation of corrosion products without protective properties on the

* Corresponding author.

E-mail address: rafal.babilas@polsl.pl (R. Babilas).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.028>

Received 7 November 2017; Received in revised form 3 February 2018; Accepted 25 February 2018

Available online 09 March 2018

0022-3093/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

alloy surface immersed in distilled water was observed [16]. Calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), calcium zinc hydroxide hydrate ($\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and calcium zinc Ca_3Zn phases were identified after corrosion test of Ca-Mg-Zn alloys in distilled water [1,16]. The distilled water or simple aqueous solution of salts are replaced by complex solutions similar to body fluids used for immersion of Ca-Mg-Zn alloys by Zberg et al. [14].

In order to determine biocompatibility of Ca-based glassy alloys cytotoxicity tests were conducted. Experiments were carried out on fibroblasts (MG63) [15,17]. Generally, Ca-Mg-Zn BMGs extracts in the range of 5–20%. They had no cytotoxic influence and improve vitality of the MG63 cells. Moreover, Ca-Mg-Zn extracts enhance production of alkaline phosphatase (ALP) by the MG63 cells [15]. The zinc did not exhibit significant effect on ALP activity [17]. Cytotoxicity tests carried out on the MG63 cells by using Ca-Mg-Zn-Yb extracts did not exhibit any negative influence in wide range of 5, 10, 50 and 100%. The MG63 cell viability and ALP activity cultured in 100, 50, 25, 10 and 5% Ca-Mg-Zn-Sr-Yb extracts showed significantly higher cell viability and ALP activity than the control group [11]. The cells growth and differentiation are promoted by the calcium and other cations (such as Mg, Zn, Yb, Sr) [11,17]. Degradation rate is slowed down by ZnO and hydroxides, when MG63 cells contact directly on $\text{Mg}(\text{OH})_2$ compounds [17].

The aim of the paper is to study the effect of calcium content and ytterbium addition on the corrosion resistance of Ca-Mg-Zn-(Yb) bulk amorphous alloys in Ringer's solution. The corrosion activity of the alloys was estimated by the results of hydrogen evolution tests, potentiodynamic measurements and electrochemical impedance spectroscopy. The corrosion products formed on a surface of the alloys were identified by X-ray photoelectron spectroscopy and conventional X-ray diffraction methods.

2. Materials and methods

The master alloys of resorbable Ca-based alloys with the composition of $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ (at.%) were prepared by using the induction generator under the argon atmosphere. The ingots of each alloy prepared from pure elements (99.9%) were remelted several times to ensure that the chemical composition was homogeneous. Samples in the form of plates with a length and a width of 10 mm and a thickness of 1 mm were prepared by the high-pressure die casting [18–20].

The amorphous structure of the as-cast samples and phase identification of the specimens after immersion were examined by the X-ray diffraction (XRD) in the reflection mode using the diffractometer with conventional $\text{Co K}\alpha$ radiation source (wavelength was 0.17902 nm).

The corrosion activity evaluated by a hydrogen evaluation was measured during immersion tests in Ringer's solution ($8.6 \text{ g/dm}^3 \text{ NaCl}$, $0.3 \text{ g/dm}^3 \text{ KCl}$, $0.48 \text{ g/dm}^3 \text{ CaCl}_2$, $6\text{H}_2\text{O}$). The tests were done at 37°C in function of time by using experimental set up described in [21,22]. Ringer's solution is often used in medicine as medium for irrigation and complementary deficiency of electrolytes. The measuring error was estimated by an exact differential method and it was placed in the range from 1.2 up to 2.5%. The measuring data of H_2 evolution in a function of time was fitted by the polynomial fit.

The potentiodynamic measurements were conducted in Autolab 302 N workstation [12] using the three-electrode cell with a sample as working electrode, a saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode and a platinum rod as counter electrode. The corrosion resistance was evaluated by recording of the open-circuit potential (E_{OCP}) variation for 3600 s for each sample. The potentiodynamic curves were recorded in the potential range $E_{\text{OC}} - 250 \text{ mV}$ to $E_{\text{OCP}} + 250 \text{ mV}$. The corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (j_{corr}) was also determined by the Tafel extrapolation method [23].

In addition, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was conducted at open-circuit potentials with a perturbing signal of 5 mV over the frequency range 10^5 – 10^{-2} Hz.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements after immersion were carried out in PHI 5700/660 Physical Electronics apparatus. The ultra-high vacuum (10^{-10} Torr) and monochromatic Al $\text{K}\alpha$ X-ray source (1486.6 eV) were used. The samples for XPS experiments were kept under vacuum (10^{-9} Torr) for 12 h. The survey spectra were collected with the pass energy 187.85 eV. Studied spectra were analyzed by using MultiPak 9.2 program according to the C1s peak, which was used as a reference for charge correction. All collected core level lines spectra during XPS examinations were measured with a standard limit of resolution 0.1 eV.

The surface morphology of plates after 1, 2 and 5 h of immersion was observed by using ZEISS SteREO Discovery V.12 light microscope. The surface and chemical analysis of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ sample after polarization were characterized by a scanning electron microscopy (SEM) with an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

3. Results

Fig. 1 presents the X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ BMGs in the form of plates. The XRD results show a broad maximum halo typical for amorphous materials with good glass-forming ability. However, some crystalline peaks come

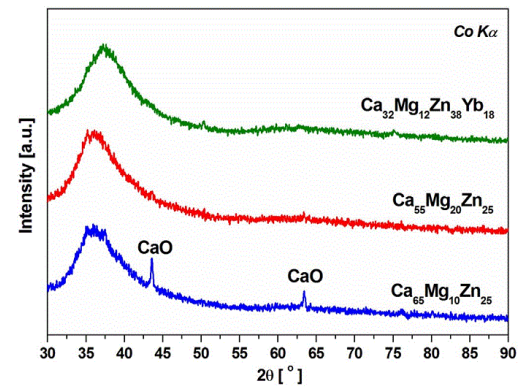


Fig. 1. XRD patterns of Ca-based samples in as-cast state.

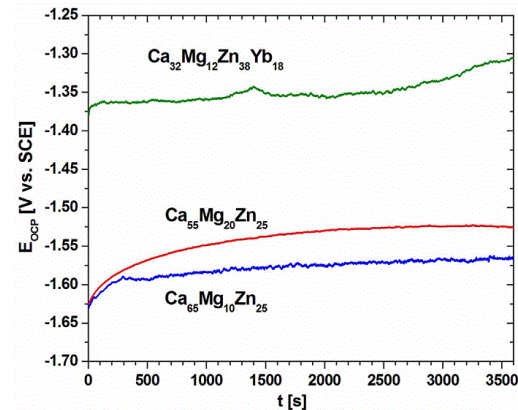


Fig. 2. Variation of the open-circuit potential with time for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloys in Ringer's solution at 37°C .

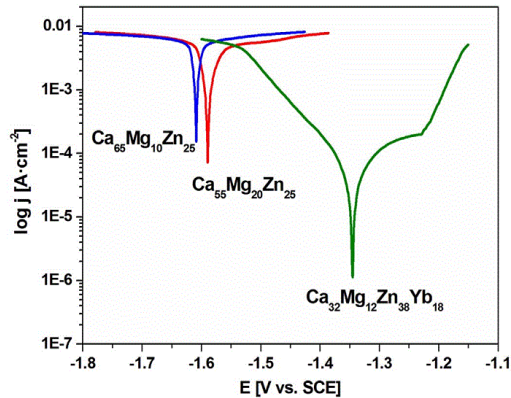


Fig. 3. Polarization curves for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloys in Ringer's solution at 37 °C.

from calcium oxide can be observed for $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloy. Calcium oxides were probably formed during preparation process. High affinity for oxygen leads to oxidation of Ca-based alloys before and during casting process.

Corrosion study was conducted by immersion in Ringer's solution at temperature 37 °C and during 3600 s (Fig. 2). The open circuit potential (E_{OCP}) value shifts towards the positive potential. The final value of the E_{OCP} was noticed to be -1525 mV, -1568 mV and -1305 mV vs. SCE for $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ glasses, adequately. A slightly stabilization of the E_{OCP} was found after 1 h for $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ alloy, no stabilization behavior was observed for other

Table 1

Results of polarization tests of $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ metallic glasses in Ringer's solution (E_{OCP} - open-circuit potential, E_{corr} - corrosion potential, R_p - polarization resistance, j_{corr} - corrosion current density).

Sample	E_{OCP} [mV] (± 10)	E_{corr} [mV] (± 10)	R_p [Ωcm^2] (± 0.1)	j_{corr} [mA/cm^2] (± 0.1)
$\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$	-1525	-1588	5.45	1.96
$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$	-1568	-1608	2.57	4.38
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$	-1305	-1345	324.9	0.19

samples. It can be interpreted as dissolution process of examined materials.

A study of polarization curves (Fig. 3) exhibits that the corrosion potential (E_{corr}) decreased with lower content of Ca. The Ca-based alloy such as $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ (-1345 mV) presented more positive corrosion potential than $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ (-1588 mV) and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ (-1608 mV) glasses. The decreased value of E_{corr} for Ca-Mg-Zn-Yb alloys could be also obtain by addition of Yb [11,17].

What is more, corrosion current density (j_{corr}) of Ca-based bulk metallic glasses such as $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ [1] and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ immersed in Ringer's solution shows decreased corrosion rate with less amount of Ca and the increased content of Zn. The results including the open-circuit potential (E_{OCP}), corrosion current density (j_{corr}), corrosion potential (E_{corr}) and polarization resistance (R_p) were listed in Table 1.

The j_{corr} of $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloys examined in Ringer's solution are 1.96 mA/cm^2 and 4.38 mA/cm^2 , adequately. However, the best value was obtained for $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ glass (0.19 mA/cm^2). The value of polarization resistance changes from 5.45 and 2.57 Ωcm^2 for $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloys to 324.9 Ωcm^2 for $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ glass, respectively.

The representative EIS spectra of $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ and

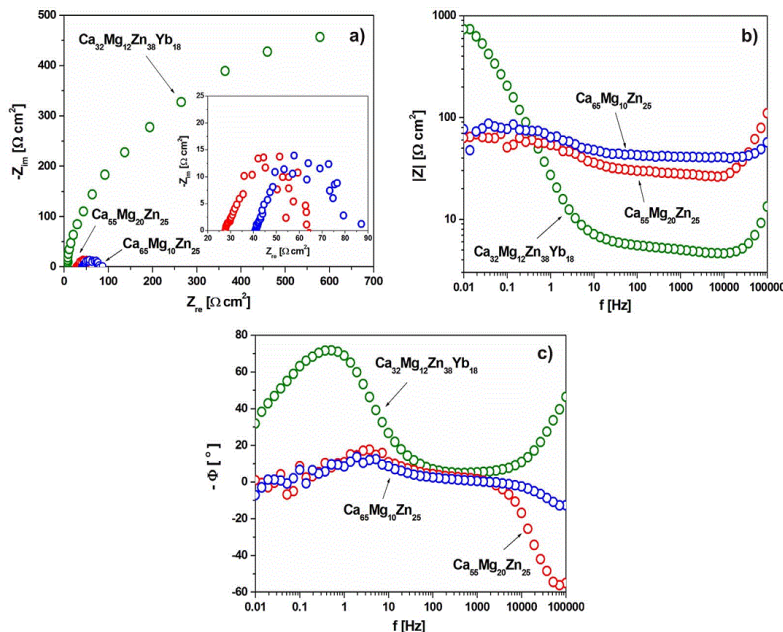


Fig. 4. Representative EIS spectra: Nyquist diagram (a), Bode modulus diagram (b) and Bode phase angle plot (c) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloys in Ringer's solution at 37 °C.

cm² and 11.3 ml/cm²). The growing tendency of evolved hydrogen as a function of immersion time was also observed for Ca-Mg-Zn glasses.

In Fig. 6 the survey spectra for three samples of Ca₅₅Mg₂₀Zn₂₅, Ca₆₅Mg₁₀Zn₂₅ and Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈ glasses after corrosion test in Ringer's solution are included. The spectra were recorded at the beginning of measurements and represented the surface components. The characteristic photoemission and Auger peaks corresponding to individual elements were denoted. All the characteristic peaks were denoted as C1s, O1s, Mg1s, Ca2p, Zn2p and Yb4d. It may be noted, that the dominated component on the surface is O1s probably related to the various oxides. The presence of Na1s line originates from Ringer's solution.

The analysis of individual core level lines over ion etching by argon beam are presented in Figs. 7, 8 and 9 for samples Ca₅₅Mg₂₀Zn₂₅, Ca₆₅Mg₁₀Zn₂₅ and Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈, respectively. By analyzing the C1s core level line two peaks can be observed (Figs. 7a, 8a and 9a). The peak with the highest intensity is related to carbon accumulated on the sample surface (BE = 284.8 eV). The low-intensity line at the higher binding energy (BE ≈ 289.4 eV) may originate from various carbonates, on the surface states mostly to CaCO₃. The carbonates peak is reduced influence of argon beam.

The oxygen line O1s (Figs. 7b, 8b and 9b) on the surface is mostly dominated by Mg(OH)₂ (BE = 530.9 eV) overlapped with CaCO₃ (BE = 531.3 eV) (Fig. 8b). Over the argon etching process such line becomes broader indicating the presence of at least two components (Fig. 9b), which can be mostly related to overlapped MgO (BE = 531.5 eV, 532.2 eV) and CaO (BE = 531.3 eV, 532.2 eV) states.

The calcium Ca2s (BE = 438.5 eV) line is typical for CaO (Figs. 7c and 8c). For the Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈ alloy the analysis of the Ca2p (Fig. 9c) core level on the surface reveals the doublet line splitted via spin-orbit (L-S) splitting into Ca2p_{3/2} (BE ≈ 346.6 eV) and Ca2p_{1/2} (BE ≈ 350.4 eV) with ΔE ≈ 3.8 eV, which is typical for CaCO₃. Over ion cleaning the splitting is gradually vanished and moved into higher BE suggesting the presence of additional components like CaO.

The Mg2p line can be associated to the presence of Mg(OH)₂ (BE = 49.5 eV) and MgO (BE = 50.2 eV) components (Figs. 7d and 8d). The Mg2p core level line presented as one common spectra with Ca3s (BE ≈ 44.6 eV) significantly varies with the sputtering stage (Fig. 8d). Initially, on the surface we can observe mostly Mg(OH)₂ (BE ≈ 49.7 eV) component, whereas deeper layer are dominated by the MgO (BE ≈ 50.8 eV) component.

The Zn2p line is very narrow and it is composed of two lines Zn2p_{3/2},

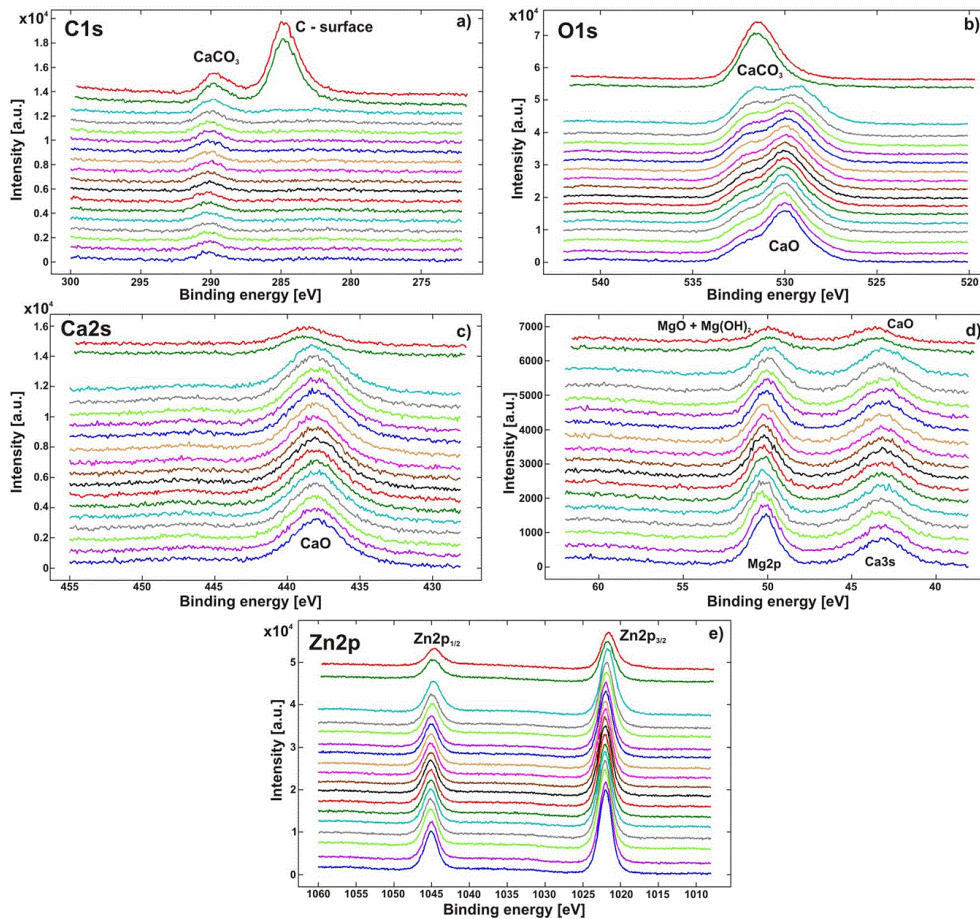


Fig. 7. XPS narrow scan spectra of C1s (a), O1s (b), Ca2s (c), Mg2p (d), Zn2p (e) for Ca₅₅Mg₂₀Zn₂₅ alloy after corrosion test in Ringer's solution.

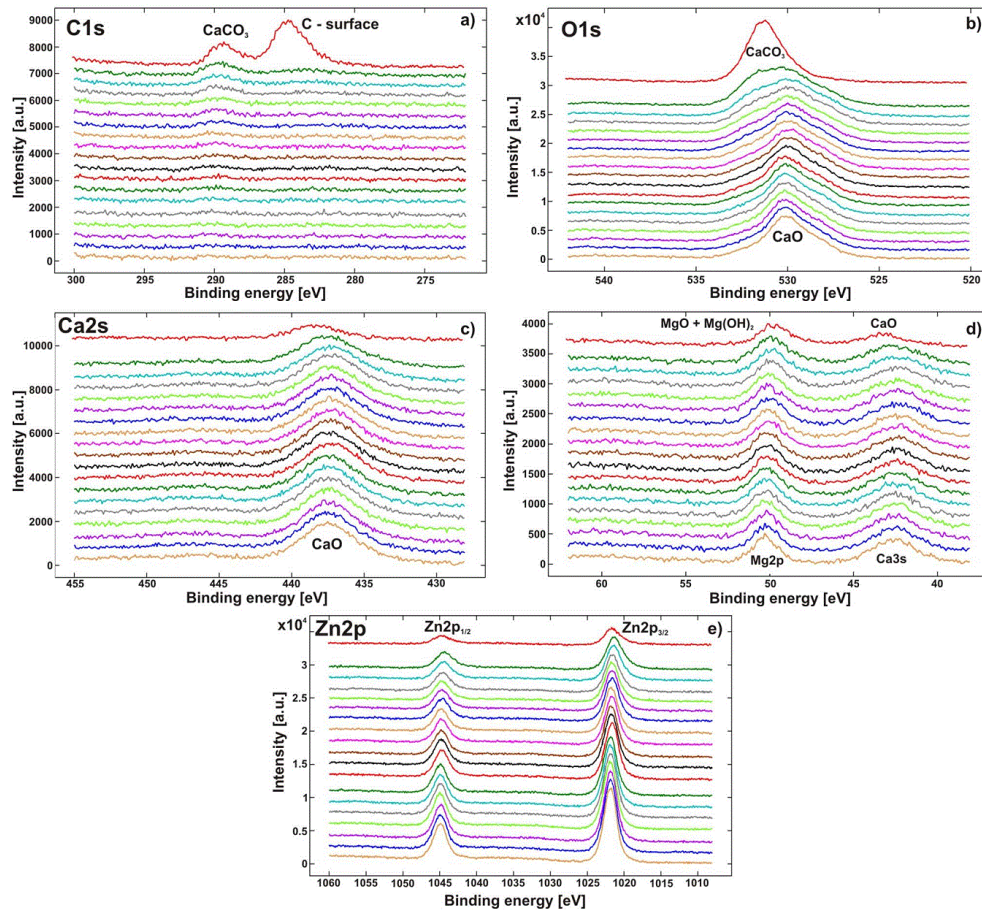


Fig. 8. XPS narrow scan spectra of C1s (a), O1s (b), Ca2s (c), Mg2p (d), Zn2p (e) for $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloy after corrosion test in Ringer's solution.

(BE = 1021.6 eV) and $\text{Zn}2p_{1/2}$ (BE = 1044.8 eV) associated with ZnO (Figs. 7e, 8e, 9e). Over argon beam the line is shifted into higher BE, which may suggest the domination of ZnCl_2 (BE \approx 1023 eV, Fig. 9e).

The Yb4d doublet line (Fig. 9f) indicates LS splitting into two main lines $4d_{5/2}$ (BE \approx 185.2 eV) and $4d_{3/2}$ (BE \approx 198.7 eV) with L-S splitting of about $\Delta E \approx$ 13.5 eV. Both surface states can be assigned as Yb_2O_3 . However, there is visible additional structure at 193.2 eV and 205.8 eV. Thus the presence of several components for Yb4d line is typical for mixed-valence $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ ytterbium states suggesting the mixture of metallic and oxides states.

The X-ray analysis (Fig. 10) of the corrosion products formed on the surface of plates after 5 h of immersion in Ringer's solution identified the calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), the calcium carbonate (CaCO_3) and the calcium zinc hydroxide hydrate ($\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Moreover, the ytterbium hydroxide ($\text{Yb}(\text{OH})_3$) was recognized for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy. It is possible to distinguish four main groups of corrosion products, which may appear as oxides MO (M = Ca, Mg, Zn), hydroxides $\text{M}(\text{OH})_2$ (M = Ca, Mg, Zn), carbonates MCO_3 (M = Ca, Mg, Zn) and calcium hydrate ($\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [1,14–17].

The influence of chemical composition of corrosive solutions on

corrosion products examined by X-ray diffraction and XPS measurements was presented in Table 3.

The surface morphology of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ glasses was observed after 1, 2 and 5 h of immersion in Ringer's solution (Fig. 11). The morphology of all tested samples in as-ground state was also included (Fig. 11A,B,C – 0 h). In general, we can observe that the corrosion exhibited a pitting character. However, after 1 h of corrosion tests the pits developed slowly. The black areas, which are visible on the surface of samples were probably associated with the presence of oxides and hydroxides layer (Fig. 11A,B,C – 1 h). The surface morphology of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy after 1, 2 and 5 h of immersion is rather similar (Fig. 11A). The pits propagated faster with the increase of time and they can be clearly observed for samples of $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ glasses (Fig. 10B,C). The surface morphology and corresponding energy dispersive spectrum of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy after polarization test are presented in Fig. 12. The micrograph shows that corrosion layer was formed. The EDS pattern confirmed the presence of alloying elements as Ca, Mg, Zn, Yb, moreover, the sample surface contained oxygen and carbon.

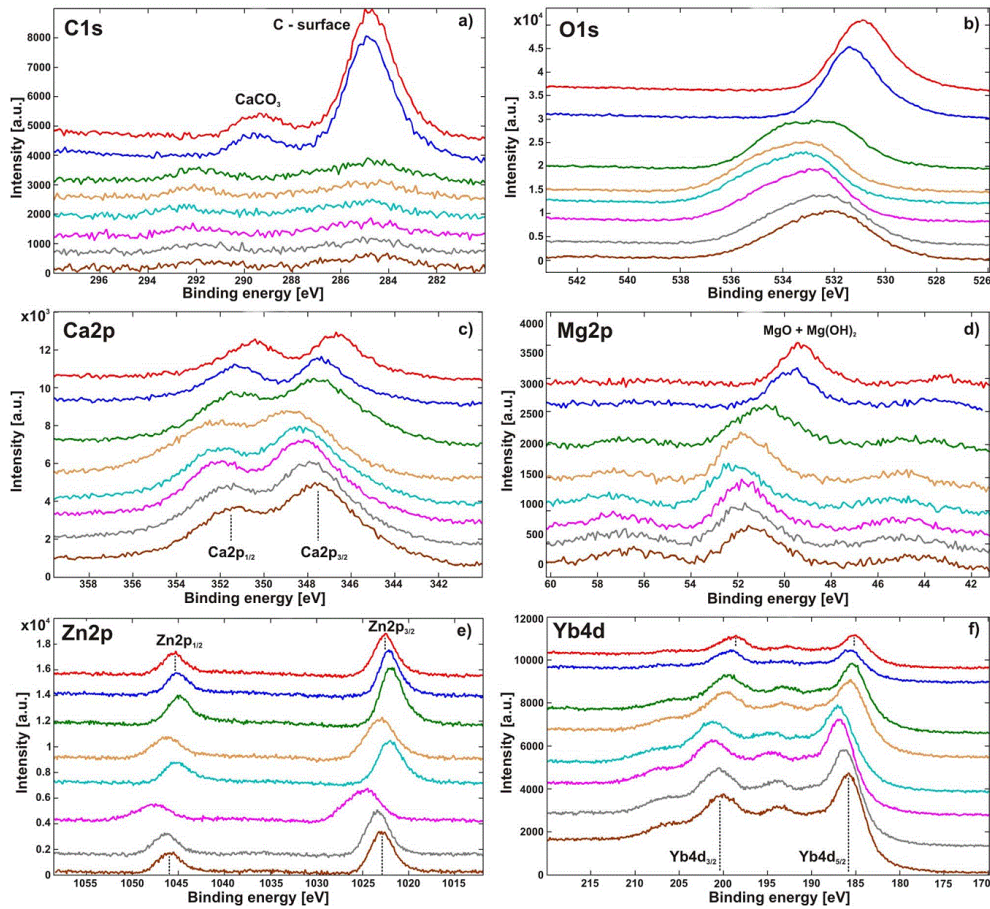


Fig. 9. XPS narrow scan spectra of C1s (a), O1s (b), Ca2p (c), Mg2p (d), Zn2p (e), Yb4d (f) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy after corrosion test in Ringer's solution.

4. Discussion

The XRD results are similar to obtained by Morrison et al. [25] for $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ alloy. Authors stated that a position and a width of the broad diffraction peak depend on the alloy composition. Moreover, a width of the halo peak is associated with distribution of nearest atomic distances. The Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses were also examined by Cao et al. [2]. The XRD results obtained for the six Ca-based BMGs did not show any significant differences in the halo peaks and no crystalline reflections were reported. They reported the broad diffraction scattering maxima around 33° and 58° , which confirmed the amorphous nature of the tested samples.

The E_{OCP} values can be compared with E_{OCP} results reported by Nowosielski et al. [1] for the $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ alloy immersed in Ringer's solution and physiological fluid. The E_{OCP} values after 1 h of immersion were -1566 mV and -1543 mV, adequately. Obviously, the E_{OCP} value of $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ bulk metallic glass is better than the E_{OCP} of $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$) alloys. It achieved a value of -1305 mV after 3600 s.

The E_{OCP} measurements in Hank's solution for

$\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ alloy were conducted by Li et al. [11]. The open circuit potential was recorded during 3000 s. Based on the obtained results authors reported a slowly shift from -1400 mV up to -1267 mV during 50 min of measurements. They also assumed that a protective film was probably formed on the surface of studied alloy.

The corrosion parameters of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ metallic glass after the cyclic-anodic-polarization tests in 0.05 M Na_2SO_4 electrolyte were presented by Morrison et al. [25]. The corrosion potential is similar to value obtained for studied glasses. It is equal to -1535 mV. The ref. [26] presented results of corrosion investigations of $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ alloy immersed in Ringer's solution. In this work the E_{corr} achieved a value of -1514 mV and corrosion current density (j_{corr}) was equal $1062 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. A lower corrosion potential values were reported in [2] for the six Ca-based alloys. They varied from -1440 to -1390 mV.

The EIS spectroscopy is useful technique for obtaining the information about the reactions and properties of passive films, which occur on the interface of electrolyte and oxide film. This is significance to understand how the biomaterials corrode in the physiological environments. The investigations of corrosion mechanisms are conducted for Mg-based alloys [27–29], but it is difficult to find any information of

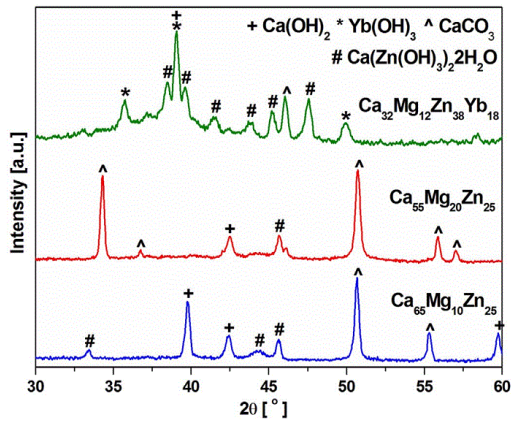


Fig. 10. XRD patterns with the corrosion products of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ samples after 5 h of immersion in Ringer's solution.

Table 3
Corrosion products formed on the surface of selected glassy alloys after immersion in different corrosive environments.

Sample	Corrosive environment	Corrosion products
$\text{Mg}_{63}\text{Zn}_{32}\text{Ca}_5$ [14]	SBF solution	ZnO , ZnCO_3 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
$\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ fluid [1]	Ringer's solution	CaO , MgO , ZnO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , ZnCO_3
$\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$, $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$	Ringer's solution	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 $(\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$
$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ [15]	Hank's solution	ZnO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgCO_3 , ZnCO_3 , $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ [16]	Distilled water	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ca_3Zn

corrosion behavior of Ca-based alloys.

The electrochemical investigations of AZ91 and AZ31 alloys in PBS solution at 37 °C were carried out by Fekry and Tammam [30]. On the basis of the EIS results there was concluded that AZ91E has a higher corrosion resistance than AZ31E alloy. This result was also confirmed by the polarization tests. The Mg-based alloys $\text{Mg}_{1.34}\text{Ca}_3\text{Zn}$, $\text{Mg}_{1.34}\text{Ca}_3\text{Zn}_{0.2}\text{Sr}$ and Mg_{2}Sr were examined to know the electrochemical behavior using the EIS test [31]. After 6 days of immersion in bio-environment (which was the cell culture medium), the Nyquist plots of studied alloys have similar shapes, but diameter of the capacitive and inductive loops are different for these alloys. The authors concluded that $\text{Mg}_{1.34}\text{Ca}_3\text{Zn}$ alloy has shown a better corrosion properties in comparison to other alloys.

The higher impedance values of $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ alloy is probably because of the formation of a resistive layer of corrosion products. The layer on exposed sample surface consisted an effective barrier against corrosive solution ingress during EIS tests [32].

Most of Ca-based alloys exhibit higher volumes of hydrogen evolution ($\sim 13\text{--}50\text{ ml/cm}^2$) [2,11,15] than pure Mg ($\sim 3\text{--}7\text{ ml/cm}^2$) [2,17] or alloys with high Zn amount. It can be noted that Mg and Ca alloys with low hydrogen evolution volume should reveal high Zn content (30–38 at.%) [2,14,17] or addition other metals such as Sr and Yb

[11,17].

The measured volumes of H_2 for $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloys extended the non-toxic amount hydrogen, which must be at low level than ($\sim 1\text{ ml/h}$) [33]. However, this condition is fulfilled by $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ metallic glass, which exhibited the H_2 volume of 1.1 ml/cm^2 after 1 h of immersion in Ringer's solution. In literature, the lowest volumes of hydrogen evolution were reported for $\text{Mg}_{60}\text{Zn}_{35}\text{Ca}_5$ glass tested in SBF (Simulated Body Fluid) solution [14], and for $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ sample examined in Hank's solution [11].

The identified corrosion products are similar to ones reported in works [1,26] for $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ amorphous alloys after corrosion tests. The corrosion studies of both metallic glasses were conducted in Ringer's solution. Based on the XPS and EDS (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) results, Nowosielski et al. [1] reported that the post-corrosive surface of $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ glass is mostly covered by $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaO , MgO oxides. The presence of zinc can be related to zinc oxide. They also stated that ZnO did not have a protective ability. The corrosion products were also studied in the work [12]. After immersion tests in 3.5% NaCl solution the surface of $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_{5}$ glassy plate consisted mainly of CaO , MgO and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ components. The surface of studied alloy is also coated by ZnO and CuO compounds without protection.

Electrochemical behavior of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$, $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{18}\text{Zn}_{11}\text{Cu}_{16}$ and $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{30}$ alloys was also examined by Morrison et al. [25]. The authors revealed that the Ca-based amorphous alloys showed cracked surface layers. Moreover, a pitting process in the Ca-Mg-Zn alloy is initiated at small particles within the amorphous matrix.

Li et al. [11] examined the $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ alloy after 72 h of immersion in Hank's solution. The authors stated that the surface of sample after corrosion tests is not corroded and it is still whole. The EDS results showed the presence of oxygen, phosphorus, carbon, calcium, magnesium and strontium on the sample surface.

The formation of oxygen (Fig. 12) probably suggests that oxides and hydroxides can be formed on the surface of studied $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ glass. Moreover, carbon concentration can be related to formation of calcium carbonates. It can be finally concluded that ytterbium is a positive addition in case of an improvement of the corrosion resistance of Ca-based bulk metallic glasses.

5. Conclusions

The selected Ca-based glassy alloys were tested in Ringer's solution in case to determine their potential application as resorbable biomaterials. The electrochemical measurements indicated that corrosion potential decreases with lower content of Ca for studied alloys. The $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ sample (-1345 mV) presents more positive corrosion potential than $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ (-1588 mV) and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ (-1608 mV) bulk metallic glasses. The corrosion current density of tested Ca-based glasses immersed in Ringer's solution shows decreased corrosion rate with less amount of Ca. The growing tendency of evolved hydrogen as a function of immersion time was observed for ternary glasses. The hydrogen volumes for $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloys extended the non-toxic amount of hydrogen, which must be low than 1 ml/h . This condition is passed by $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ metallic glass, which exhibited the H_2 volume at level of 1.1 ml/cm^2 after 2 h of immersion test. The EDS and XPS results indicated that the post-corrosive surface is mostly covered by oxides and hydroxides. Different carbonates adsorbed on the sample surface can be also detected. Additionally, the presence of zinc can be related to zinc oxide. The X-ray analysis confirmed a formation of calcium and ytterbium hydroxides, calcium zinc hydroxide hydrates and calcium carbonates. The highest impedance of $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ alloy is caused by a resistive layer of corrosion products.

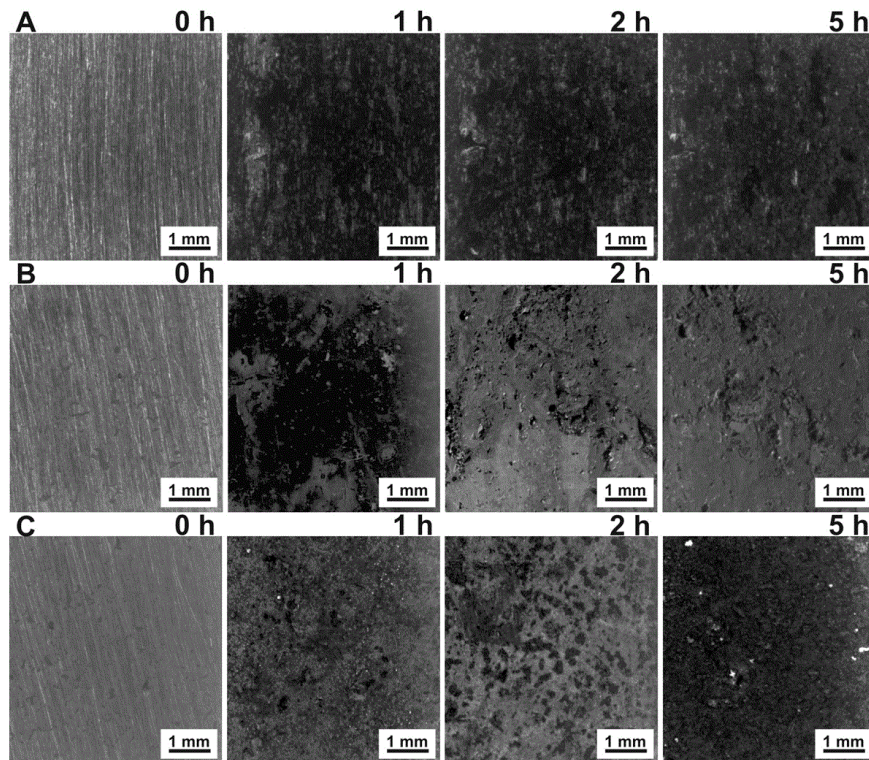


Fig. 11. Surface morphology of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ (A), $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ (B) and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ (C) samples after immersion in Ringer's solution.

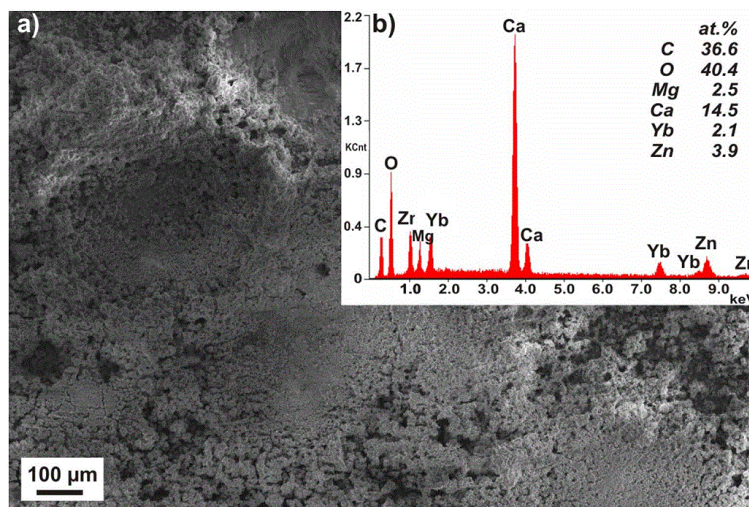


Fig. 12. SEM micrograph (a) and EDS surface analysis (b) of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloys after electrochemical tests in Ringer's solution at 37 °C.

Acknowledgements

The work was supported by the Rector's Grant in the field of research and development, Silesian University of Technology, no.: 10/010/RGJ17/0142 and partially supported by National Science Centre under research project no.: 2013/09/B/ST8/02129. The authors thank Mr. P. Praskiewicz, MSc and Mrs. P. Borylo, MSc for help in the investigations.

References

- [1] R. Nowosielski, A. Bajorek, R. Babilas, Corrosion behavior of bioresorbable Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 447 (2016) 126–133.
- [2] J.D. Cao, N.T. Kirkland, K.J. Laws, N. Birbilis, M. Ferry, Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses as bioresorbable metals, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2375–2383.
- [3] O.N. Senkov, J.M. Scott, D.B. Miracle, Composition range and glass forming ability of ternary Ca-Mg-Cu bulk metallic glasses, *J. Alloys Compd.* 424 (2006) 394–399.
- [4] O.N. Senkov, D.B. Miracle, V. Keppens, P.K. Liaw, Development and characterization of low-density Ca-based bulk metallic glasses: an overview, *Metall. Mater. Trans. A* 39 (2008) 1888–1900.
- [5] L. Hu, B.Y. Liu, F. Ye, B.C. Wei, G.L. Chen, Ca-Mg-Zn-(Ag) bulk metallic glasses prepared by unidirectional quenching, *Intermetallics* 19 (2011) 662–665.
- [6] O.N. Senkov, Y.Q. Cheng, Ab initio molecular dynamics simulation of the amorphous structure of Ca-Mg-Cu and Ca-Mg-Zn alloys, *Metall. Mater. Trans. A* 44 (2013) 1980–1989.
- [7] O.N. Senkov, J.M. Scott, Glass forming ability and thermal stability of ternary Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3087–3094.
- [8] E.S. Park, W.T. Kim, D.H. Kim, Effect of alloy composition on the glass forming ability in Ca-Mg-Zn alloy system, *Mater. Sci. Forum* 475–479 (2005) 3415–3418.
- [9] O.N. Senkov, J.M. Scott, Formation and thermal stability of Ca-Mg-Zn and Ca-Mg-Zn-Cu bulk metallic glasses, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1375–1378.
- [10] E.S. Park, D.H. Kim, Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 685–688.
- [11] H.F. Li, X.H. Xie, K. Zhao, Y.B. Wang, Y.F. Zheng, W.H. Wang, L. Qin, In vitro and in vivo studies on biodegradable CaMgZnSrYb high-entropy bulk metallic glass, *Acta Biomater.* 9 (2013) 8561–8573.
- [12] R. Babilas, A. Bajorek, L. Hawelek, W. Gluchowski, W. Simka, D. Babilas, Structural and electrochemical characterization of the $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_5$ amorphous alloy, *J. Non-Cryst. Solids* 471 (2017) 467–475.
- [13] J.F. Li, D.Q. Zhao, M.L. Zhang, W.H. Wang, CaLi-based bulk metallic glasses with multiple superior properties, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 171907-1-171907-3.
- [14] B. Zberg, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants, *Nat. Mater.* 8 (2009) 887–891.
- [15] Y.B. Wang, X.H. Xie, H.F. Li, X.L. Wang, M.Z. Zhao, E.W. Zhang, Y.J. Bai, Y.F. Zheng, L. Qin, Biodegradable CaMgZn bulk metallic glass for potential skeletal application, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3196–3208.
- [16] J. Dahlman, O.N. Senkov, J.M. Scott, D.B. Miracle, Corrosion properties of Ca based bulk metallic glasses, *Mater. Trans.* 48 (2007) 1850–1854.
- [17] W. Jiao, H.F. Li, K. Zhao, H.Y. Bai, Y.B. Wang, Y.F. Zheng, W.H. Wang, Development of CaZn based glassy alloys as potential biodegradable bone graft substitute, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 3830–3840.
- [18] R. Babilas, A. Bajorek, W. Simka, D. Babilas, Study on corrosion behavior of Mg-based bulk metallic glasses in NaCl solution, *Electrochim. Acta* 209 (2016) 632–642.
- [19] R. Babilas, K. Cesarz-Andraczke, D. Babilas, W. Simka, Structure and corrosion resistance of $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{30}$ bulk metallic glasses, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (2015) 167–174.
- [20] K.J. Laws, B. Gun, M. Ferry, The production and elevated temperature deformation characteristics of $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ bulk metallic glass, *Mater. Forum* 31 (2007) 132–135.
- [21] A. Atrens, G.L. Song, F. Cao, Z. Shi, P.K. Bowen, Advances in Mg corrosion and research suggestions, *J. Magnes. Alloys* 1 (2013) 177–200.
- [22] A. Atrens, M. Liu, N.I. Zainal Abidin, Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants, *Mater. Sci. Eng. B* 176 (2011) 1609–1636.
- [23] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3202–3215.
- [24] C.H. Huang, J.C. Huang, J.B. Li, J.S.C. Jang, Simulated body fluid electrochemical response of Zr-based metallic glasses with different degrees of crystallization, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 4183–4187.
- [25] M.L. Morrison, R.A. Buchanan, O.N. Senkov, D.B. Miracle, P.K. Liaw, Electrochemical behavior of Ca-based bulk metallic glasses, *Metall. Mater. Trans. A* 37A (2006) 1239–1245.
- [26] R. Babilas, A. Bajorek, A. Radoń, R. Nowosielski, Corrosion study of resorbable $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ bulk metallic glasses in physiological fluids, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Inter.* 27 (2017) 627–634.
- [27] F. Rosalbino, S. De Negri, A. Saccone, E. Angelini, S. Delfino, Bio-corrosion characterization of Mg-Zn-X (X = Ca, Mn, Si) alloys for biomedical applications, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 21 (4) (2010) 1091–1098.
- [28] I.B. Singh, M. Singh, S. Das, A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution, *J. Magn. Alloy.* 3 (2) (2015) 142–148.
- [29] F. Seuss, S. Seuss, M.C. Turhan, B. Fabry, S. Virtanen, Corrosion of Mg alloy AZ91D in the presence of living cells, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 99 (2) (2011) 276–281.
- [30] A.M. Fekry, R.H. Tammam, Electrochemical behavior of magnesium alloys as biodegradable materials in phosphate buffer saline solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 12254–12261.
- [31] E.K. Brooks, M.T. Ehrensberger, Bio-corrosion of magnesium alloys for orthopedic applications, *J. Funct. Biomater.* 8 (3) (2017) 38.
- [32] A.L.K. Tan, A.M. Soutar, I.F. Annergren, Y.N. Liu, Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium, *Surf. Coat. Technol.* 198 (2005) 478–482.
- [33] Y. Yan, Y. Kang, D. Li, K. Yua, T. Xiao, Y. Deng, H. Dai, Y. Dai, H. Xiong, H. Fang, Improvement of the mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Mg-Zn}$ composites prepared by powder metallurgy: the adding $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, hot extrusion and aging treatment, *Mater. Sci. Eng. C* 74 (2017) 582–596.

8.2. Structural and electrochemical study of resorbable $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x=1, 2, 3$) metallic glasses in Ringer's solution

Journal of Alloys and Compounds 815 (2020) 152313



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>



Structural and electrochemical study of resorbable $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x=1, 2, 3$) metallic glasses in Ringer's solution



Dawid Szyba^a, Anna Bajorek^b, Rafał Babilas^{a,*}

^a Institute of Engineering Materials and Biomaterials, Silesian University of Technology, Konarskiego 18a St., 44-100, Gliwice, Poland

^b A. Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4 St., 40-007, Katowice, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 October 2018

Received in revised form

7 June 2019

Accepted 16 September 2019

Available online 17 September 2019

Keywords:

Ca-based bulk metallic glasses

Electrochemical study

Hydrogen evolution

X-ray photoelectron spectroscopy

Electrochemical impedance spectroscopy

ABSTRACT

A new class of CaZn-based bulk glassy alloys with minor addition of boron and enhanced corrosion resistance for use in bioresorbable materials is introduced. The CaMgZnYbB alloys represent a new family of biomaterials with potential applications in orthopedic implants with controlled degradation rates and corrosion in the human body. The effect of substituting Yb for B in the structure on the corrosion and mechanical properties of quinary $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) alloys was investigated using X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, immersion and electrochemical polarization, compressive tests, and hardness measurements. The corrosion behavior was also evaluated using electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Microstructural investigations showed that the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ alloy was mainly amorphous, while small reflections from nanocrystals were observed in $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$. Electrochemical polarization and immersion tests in Ringer's solution at 37 °C revealed that the CaMgZnYbB alloys had significantly higher corrosion resistance than CaMgZn alloys. Electrochemical impedance spectroscopy of alloys showed only single capacitive loops. The corrosion products were identified as CaO, MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and CaCO_3 . The compressive strengths of the alloys from 220 MPa to 283 MPa were suitable for implant applications.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Ca, Mg, Zn, and Sr-based bulk metallic glasses (BMGs) can be used as biodegradable metal implants, coronary stents, and bone graft substitutes [1–3]. The addition of Sr to Mg-based BMGs improves their cytocompatibility, reduces the hydrogen evolution volume, increases their glass-forming ability, and allows their corrosion resistance to be controlled and enhanced [4]. Mg and Ca-based alloys show low hydrogen evolution which is caused by the high Zn content (from 30 to 38 at.%) or the addition of other elements, such as Sr and Yb [3–5]. BMGs containing Sr or Yb include the following alloys: MgZnCaSr [4], SrMgZnCu and SrLiMgZn [6,7], SrLiMgZnCaYb [7,8], SrMgZnYbCu [6,7,9], SrMgZnCaYbCu [7,8], CaZnMgYb [1,3], and CaMgZnSrYb [2,7,8].

Strontium demonstrates attractive properties, such as a low Young's modulus and chemical reactivity [6] and can also help prevent osteoporosis. Moreover, the corrosion rate of Sr-based

BMGs can be controlled [7]. Therefore, the role of other chemical components such as boron should be examined to increase the corrosion resistance and bone formation of these alloys. The addition of boron into amorphous Fe–Cr alloys reduced the corrosion rate in 3% NaCl solution [10], and the addition of a small amount of boron (0.002–0.006 wt%) increased the corrosion resistance in Al–Cu alloys [11]. The pitting potential of Ti–6Al–4V alloys decreased when B was added, and the best results were achieved for an alloy with 0.01 wt% B, in which pitting did not occur [12].

Small amounts of boron are needed for human health [13] since it participates in many biological processes, including the cellular response to cytokines and hormones which are responsible for bone growth. Current research has shown that boron is a bioactive element that can affect the trabecular microarchitecture and increase cortical bone strength [14]. There is promising evidence that boron affects trabecular and alveolar bone growth and keeps them in good condition [15].

Boron changes the reaction of osteoblasts at the molecular level and also strengthens bones helps treat arthritis. For example, supplements containing calcium fructoborate have been shown to

* Corresponding author.

E-mail address: rafal.babilas@polsl.pl (R. Babilas).

<https://doi.org/10.1016/j.jalcom.2019.152313>

0925-8388/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

reduce the extent of inflammatory stress biomarkers in knee osteoarthritis [16]. It has been reported that treating arthritis with a daily dose of 6 mg of boron in the form of calcium fructoborate can reduce pain and swelling [17–19]. Other evidence exists that boron has anticancer properties, showing that it can slow the progression of prostate, cervical, and lung cancers [16]. Boron is essential for bodily metabolism and bone growth factors such as the incorporation and utilization of calcium, magnesium, vitamin D, estrogen, and potentially testosterone [19]. The addition of B to bioactive glasses enhances bone growth by influencing angiogenesis, which significantly affects bone regeneration, which has been shown in cell culture research [20].

The observable corrosion rate of existing Ca-based alloys limits their use as medical implants. Since the corrosion activity may be controlled by the introduction of alloying elements, in this study, boron was added to Ca–Mg–Zn–Yb alloys. The effect of B on the glass-forming ability, structure, corrosion behavior, and mechanical properties of the resulting alloys were studied, and the *in vitro* degradation process in Ringer's solution at 37 °C was also discussed.

2. Materials and methods

Studies were performed on $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) bulk metallic glasses in the form of plates. Master alloys were produced by the induction melting of pure elements (99.9%), and plates with lengths and widths of 10 mm and a thickness of 1 mm were fabricated by copper mold casting [21–23].

The structure of as-cast samples was checked by X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and selected area electron diffraction (SAED). The XRD patterns were collected in the reflection mode using the diffractometer with a conventional $\text{Co K}\alpha$ radiation source. HRTEM samples were prepared by gallium ion milling, and HRTEM images and SAED patterns were collected using S/TEM TITAN 80–300 FEI.

Quantitative analysis of the chemical composition of as-cast samples was carried out using the wavelength dispersion spectroscopy (WDS) using the standards of all studied elements except for boron and oxygen, for which the standards were LaB_6 and Al_2O_3 , respectively.

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed on NETSCH Jupiter STA 449 F3 at 20 K/min heating rate under a protective helium atmosphere to determine the glass-transition temperature (T_g) and crystallization behavior of the bulk glassy samples.

The biocorrosion activity of the alloys was studied by hydrogen evolution and electrochemical polarization tests in Ringer's solution (8.6 g/dm³ NaCl, 0.3 g/dm³ KCl, and 0.48 g/dm³ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) obtained from Baxter. Hydrogen evolution tests were performed at 37 °C as a function of time using the experimental set up described in Ref. [24]. The measurement data of H_2 evolution as a function of time was fitted with a polynomial function.

Electrochemical measurements were conducted with Autolab 302 N workstation using a three-electrode cell with a sample as the working electrode, a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode, and a platinum rod as the counter electrode. The corrosion resistance was evaluated by recording the variation in the open-circuit potential (E_{OCP}) for 3600 s for each sample. Potentiodynamic curves were recorded in the potential range from $E_{\text{OCP}} - 250$ mV to $E_{\text{OCP}} + 250$ mV. The corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (j_{corr}) were also determined by the Tafel extrapolation method [25].

In addition, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was conducted at open-circuit potentials with a perturbing signal of 5 mV over the frequency range $10^5 - 10^{-2}$ Hz.

After corrosion, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out using PHI 5700/660 Physical Electronics apparatus. An ultra-high vacuum (10^{-10} Torr) and monochromatic $\text{Al K}\alpha$ X-ray source (1486.6 eV) were used, and samples were kept under vacuum (10^{-9} Torr) for 12 h. The survey spectra were collected with a pass energy of 187.85 eV. Recorded spectra were analyzed with MultiPak 9.2 software using the C1s peak as a reference line. All collected core-level line XPS spectra

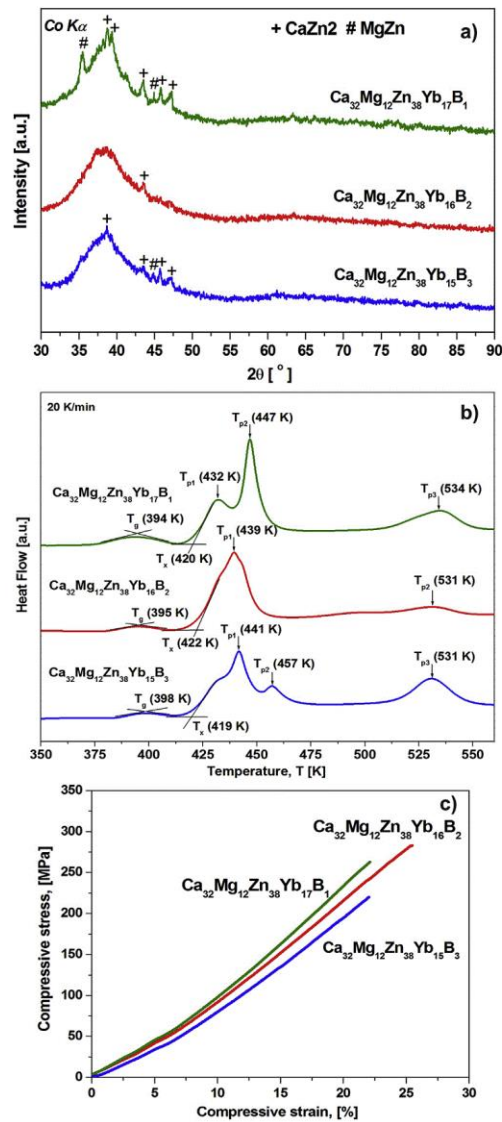


Fig. 1. XRD patterns (a), DSC traces (b), and compressive curves (c) of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) samples in the as-cast state.

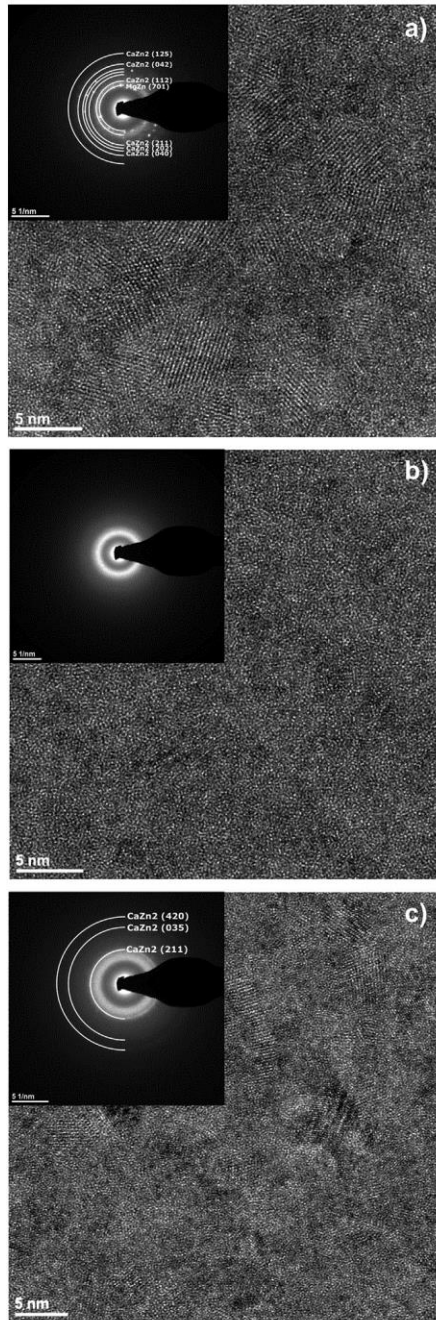


Fig. 2. SAED patterns and HRTEM micrographs of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ alloys, $x = 1$ (a), $x = 2$ (b), and $x = 3$ (c) in the as-cast state.

were measured with a standard resolution limit of 0.1 eV.

Static compression and hardness tests were performed on the analyzed samples to further evaluate the mechanical properties. For non-standard compression tests, as-cast samples were formed into plates with a thickness of 1 mm and a height and length of 3 mm. They were then tested using ZWICK type 100 testing machine at room temperature. Hardness tests of samples in the as-cast state were performed using Future Tech FM-700 Vickers hardness tester with a 100 g load.

3. Results

Fig. 1a presents the X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) plates in the as-cast state. The XRD pattern for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ exhibits a broad diffraction peak which is typical for amorphous materials. However, the patterns of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ alloys show the presence of crystalline peaks on the broad diffraction halos, and the diffraction lines indicate a mixture of amorphous and crystalline phases. The crystalline peaks in the patterns were identified as CaZn_2 and MgZn phases, and more crystalline peaks were detected in the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ sample. Furthermore, the XRD patterns show that B microalloying can increase the glass-forming ability in the studied systems since a halo without crystalline peaks was observed in the alloy formulated with 2 at.% B. Based on these results, the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ alloy can be successfully prepared as a glassy plate with a thickness of 1 mm.

Fig. 1b shows the corresponding DSC curves of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) samples in the as-cast state. The first crystallization temperature (T_x) of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ was higher than those of other alloys. The T_x temperatures were 420, 422, and 419 K for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) samples, respectively. The glass-transition temperatures (T_g) were also estimated to be 394, 395, and 398 K, while the supercooled liquid region ΔT_x ($T_x - T_g$) were approximately 26, 27, and 21 K. The evaluated T_x and T_g for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys were similar to the results presented by Jiao et al. [3] for a $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy.

The HRTEM images of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ did not contain any visible nanocrystals, and the SAED pattern was a typical electron diffraction pattern of an amorphous structure with diffuse diffraction rings (Fig. 2b). However, small reflections due to the nanocrystalline phase (CaZn_2) were observed for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ alloy (Fig. 2c). Fig. 2a shows the HRTEM image and corresponding electron diffraction pattern for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$. The halo ring in the diffraction pattern with sharp diffraction reflections is related to the presence of an amorphous phase containing some crystallites, whose size and morphology can be observed in the corresponding HRTEM image. The reflections from the crystalline phases correspond with the d-spacing of the CaZn_2 and MgZn phases, which is consistent with the XRD results.

The WDS method can be used to quantify elements present

Table 1
Results of WDS chemical composition analysis (at.%) of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ alloy after correction calculations.

no.	B	Mg	Ca	Yb	Zn
1	2.3	11.4	31.7	16.0	38.7
2	2.0	11.4	31.5	16.3	38.8
3	2.1	11.3	31.9	16.3	38.5
4	2.3	11.3	31.8	16.1	38.5
5	2.3	11.1	31.9	16.0	38.7
Minimum	2.0	11.1	31.5	16.0	38.5
Maximum	2.3	11.4	31.9	16.3	38.8
Average	2.2	11.3	31.8	16.1	38.6
Sigma	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2

below 1 wt.% (from 0.1 to 0.01 wt. percent) [26,27]. From the quantitative WDS point analysis, it can be concluded that the composition of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ alloy was very close to its nominal composition, with an average boron content of 0.3 wt.% and 2.2 at.%. The chemical analysis of each element in the studied alloys is listed in Table 1.

A corrosion study was conducted by varying of the open-circuit

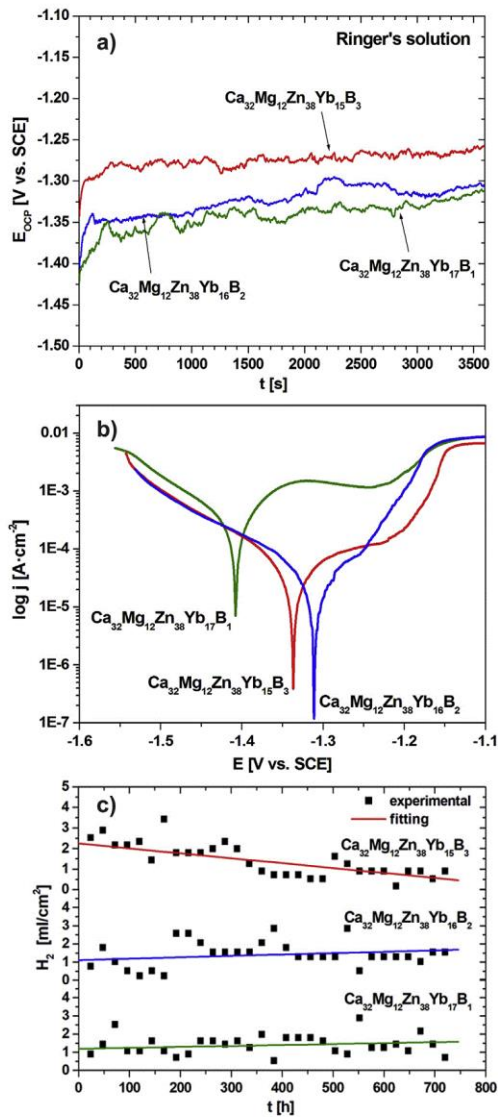


Fig. 3. Variation of the open-circuit potential (a), polarization curves (b), and hydrogen evolution volume with time (c) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys in Ringer's solution at 37°C.

potential with time in Ringer's solution at 37°C for 3600 s (Fig. 3a). The open-circuit potential (E_{OCP}) for each sample was better (moved in the positive direction) than the -1.553 V determined for a ternary Ca-based ($\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$) glassy alloy [28]. The E_{OCP} was estimated to be -1.312 , -1.308 , and 1.258 V for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys, respectively. The evaluated E_{OCP} was similar to the value of -1.305 V obtained for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy [1].

Fig. 3b shows the potentiodynamic polarization curves of the samples examined in Ringer's solution at 37°C. The corrosion potential was different in each sample and shifted towards positive values as the amount of B increased, and the best value was obtained for the alloy with 2 at.% boron. The results including the open-circuit potential (E_{OCP}), corrosion current density (j_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), and polarization resistance (R_p) are listed in Table 2. The estimated E_{corr} values (-1.313 and -1.335 V) of two $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 2, 3$) samples were similar to our previous work ($\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy, -1.345 V) [1], as well as a literature example of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy (-1.329 V) [3]. The j_{corr} value reported in the literature for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy ($190 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) [1] is quite similar to our results (356.2 , 128.9 , $174.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtained for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys.

The possible reason for the different j_{corr} values for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy is that the literature results were obtained during immersion in Hank's solution [3], while our previous work used Ringer's solution [1]. Another possibility is that the samples were too active, and using potentiodynamic measurements to determine j_{corr} was difficult.

Fig. 3c shows the influence of the chemical composition of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys on the hydrogen evolution volume in Ringer's solution at 37°C over the course of 720 h by measuring the evolved hydrogen every 24 h. The H_2 volume after 30 days was estimated as 0.7, 1.5, and $0.9 \text{ ml}/\text{cm}^2$, respectively for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys. All alloys exhibited significantly less hydrogen evolution volumes than the Ca-Mg-Zn alloy [22]. The hydrogen evolution volumes of the alloys were in the following order: $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$. However, the rate of H_2 evolution was higher in the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ alloy and was similar to the H_2 rate obtained for $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ ($1.1 \text{ ml}/\text{cm}^2$) after 120 min in Ringer's solution [1].

The representative EIS spectra of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys in Ringer's solution for 1 h are presented in Fig. 4. It is noticed from the Nyquist plots (Fig. 4a) that the diameter of the semicircles of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ were larger than that of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$. Based on the Bode-modulus diagrams (Fig. 4b), the highest impedance was obtained in $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ and was located in the range of $6 \times 10^3 \Omega\text{cm}^2$ at low frequencies. The $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ glasses had the lowest impedance value, which decreased to $3 \times 10^3 \Omega\text{cm}^2$. In the Bode-phase angle plots (Fig. 4c), an increase in the angle to about -55° was observed in all studied samples in response to the solution resistance with a frequency of about 0.25 Hz. These results may indicate the formation of corrosion products associated with a passivation layer composed primarily of oxides and hydroxides. The low-frequency angle was due to the resistive behavior created by

Table 2
Results of polarization tests of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) samples in Ringer's solution (E_{OCP} - open-circuit potential, E_{corr} - corrosion potential, R_p - polarization resistance, j_{corr} - corrosion current density).

Sample	E_{OCP} [V]	E_{corr} [V]	R_p [Ωcm^2]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
$x = 1$	-1.312 ± 0.03	-1.410 ± 0.03	54.3 ± 0.05	356.2 ± 0.5
$x = 2$	-1.308 ± 0.03	-1.313 ± 0.03	626.7 ± 0.7	128.9 ± 0.2
$x = 3$	-1.258 ± 0.03	-1.335 ± 0.03	497.8 ± 0.5	174.7 ± 0.3

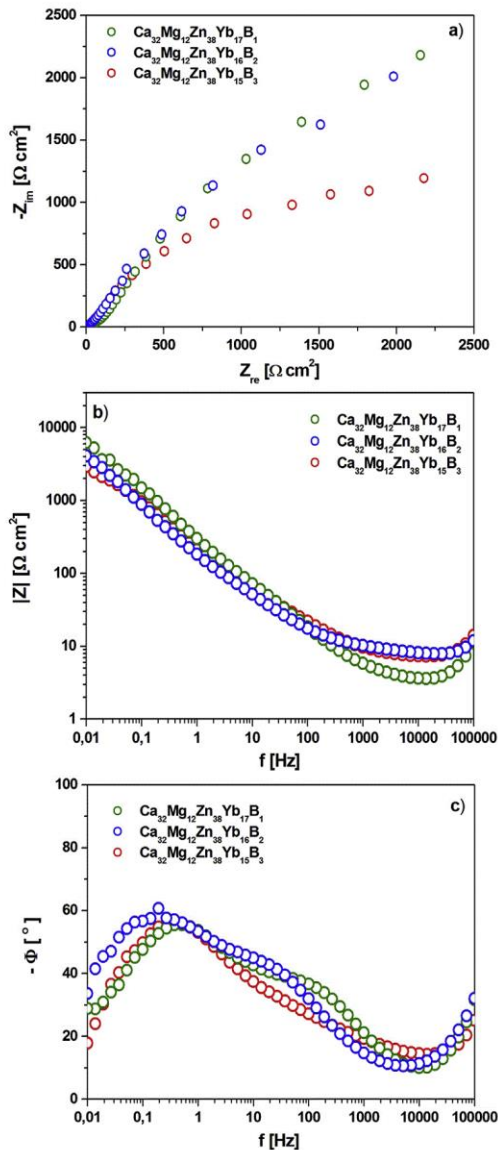


Fig. 4. Representative EIS spectra: Nyquist plot (a), Bode modulus diagram (b), and Bode phase angle diagram (c) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys in Ringer's solution at 37°C .

the corrosion process [29].

An equivalent electric circuit was obtained after fitting the EIS spectra which provided information about the formation of a layer of corrosion products upon the surface of the sample and the charge transfer process. The fitted results of the electric circuit components of the studied alloys are summarized in Table 3.

Table 3

Estimated values of equivalent electric circuits of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) samples in Ringer's solution (R_s - solution resistance, R_t - charge transfer resistance, CPE - constant phase element, n - empirical exponent).

Sample	R_s [Ωcm^2] (± 0.1)	R_t [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$] (± 0.1)	CPE [mFcm^2] (± 0.1)	n
$x = 1$	30.0	7.8	1.5	0.995
$x = 2$	24.6	8.2	1.9	0.995
$x = 3$	19.7	3.6	1.0	0.994

Fig. 5a shows the survey spectra of the three $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys after corrosion tests in Ringer's solution at 37°C . The spectra were recorded at the beginning of measurements and represent the elemental composition on the surface. The characteristic photoemission (C1s, O1s, Mg1s, Ca2p, Zn2p, Yb4d) and Auger peaks (O KLL, C KLL, Zn LMM, Mg KLL) corresponding to individual elements are highlighted. The dominant O1s component on the surface (around 40%) is likely related to the presence of various oxides. The atomic concentration of other elements is relatively low (<10%), but they are likely covered by the contaminants on the surface.

The analysis of individual core level lines using DP-XPS of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ (Fig. 5b–g) revealed some interesting features. First, the surface is dominated by carbon contamination, and the C1s line is composed of two peaks (Fig. 5b). The highest peak corresponds to surface C (Binding Energy, BE = 284.8 eV), which decreases during ion etching. In contrast, the lower-intensity peak (BE = 289.7 + 292.1 eV) may originate from various carbonates on the surface, mostly in the form of CaCO_3 .

The oxygen line O1s (Fig. 5c) on the surface is likely due to $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ (BE = 531.7 eV) overlapped with CaCO_3 (BE = 531.3 eV). The presence of sodium is confirmed by a small Na1s peak (BE = 1071 eV) visible in the surface survey spectra and comes from Ringer's solution. During the argon etching process, the O1s line becomes broader and leads to the appearance of at least two peaks. After the first steps of etching, the second peak (BE = 533.6 eV) dominates the spectrum, which may originate from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. After further Ar^+ bombardment, the first peak (BE = 531.1 eV) becomes the dominant one and is mostly related to the overlap of MgO (BE = 531.5 eV, 532.2 eV) and CaO (BE = 531.3 eV, 532.2 eV).

The calcium Ca2p line is typical for CaO (Fig. 5d) and shows spin-orbit splitting (L-S) into $\text{Ca}2p_{3/2}$ (BE = 347.3 eV) and $\text{Ca}2p_{1/2}$ (BE = 350.9 eV) with $\Delta E \approx 3.6$ eV. During DP-XPS, the Ca2p line shifted slightly to a higher BE, suggesting the presence of additional components with BE typical for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ states.

The intensity of the Mg2p line is rather low even after ion cleaning. On the surface, it can be related to the presence of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (BE = 49.8 eV) (Fig. 5e), whereas after cleaning it was instead dominated by MgO (BE = 51.5 eV) states. The Mg2p core level line is shown together with the Ca3s (BE = 44.8 eV) states.

The Zn2p line was very narrow and was composed of two lines, $\text{Zn}2p_{3/2}$ (BE = 1022.1 eV) and $\text{Zn}2p_{1/2}$ (BE = 1045.3 eV), with $\Delta E \approx 23.2$ eV probably due to the presence of ZnCl_2 on the surface (Fig. 5f). During argon beam etching, the Zn2p line shifted slightly to a higher BE which may suggest that ZnO states dominate the sub-surface composition. Additionally, further sputtering leads to the appearance of each of the Zn2p lines splitting into two visible peaks, and those with lower BE are typical of pure Zn states.

The Yb4d doublet line (Fig. 5g) revealed LS splitting into two main lines, $4d_{5/2}$ (BE = 186.7 eV) and $4d_{3/2}$ (BE = 200.5 eV), with L-S splitting of about $\Delta E \approx 13.8$ eV. Both surface states are associated with Yb_2O_3 , but there are additional structures present at 193.1 eV and 206.6 eV. The complex Yb4d ytterbium structure is typical for mixed-valence $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ ytterbium states. Here, such a structure

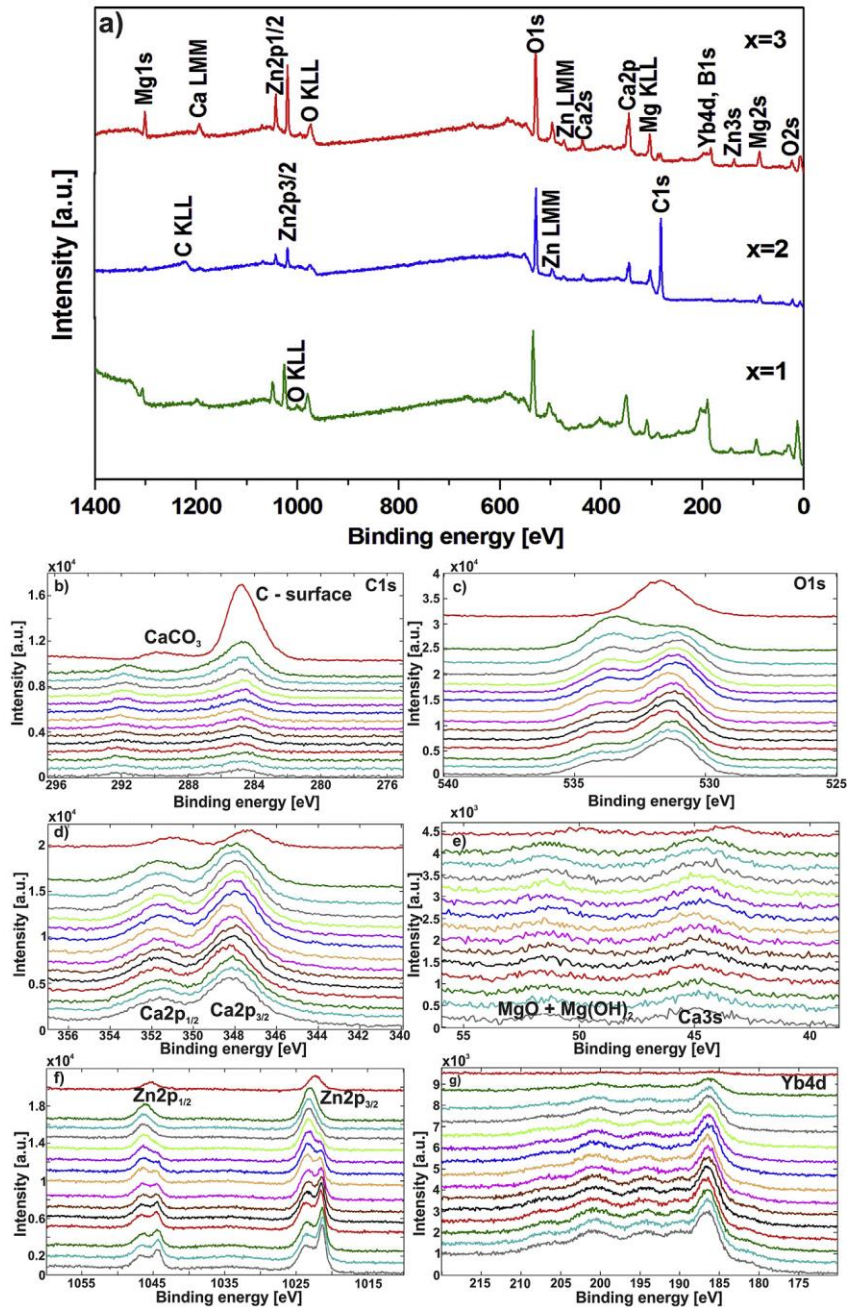


Fig. 5. XPS survey spectra of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys (a) and narrow scan spectra of C1s (b), O1s (c), Ca2s (d), Mg2p (e), Zn2p (f), and Yb4d (g) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ alloy after corrosion tests in Ringer's solution at 37 °C.

is present both on the surface, and also after the surface layers are removed. Moreover, during Ar⁺ bombardment, an additional peak around 19.1 eV was noticed, which may be assigned to the B1s states.

The hardness test results conducted for Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 1,2,3) alloys are listed in Table 4. The obtained values (699, 775, and 830 MPa) are similar to the hardness of human bone, but are higher than expected for a bone/implant interface [30–32], which have shown hardness values of 125.6 ± 40.8 and 120.1 ± 43.7 MPa [30]. However, when measured in different directions, a hardness of 811 ± 155 MPa was obtained for cortical bone in the longitudinal direction and 647 ± 60 MPa in the transverse direction. The hardness of trabecular bone measured in the longitudinal direction reached 528 ± 95 MPa, as well as 410 ± 63 MPa in the transverse direction [31].

The typical compressive stress-strain curves of Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 1,2,3) alloys are presented in Fig. 1c. The compressive strength of studied alloys is comparable with Ca₆₅Mg₁₅Zn₂₀ alloy, cortical femur bone, bovine cortical bone, and with statistic models of cortical bone in children and adults [32–35]. The effects of tensile and compressive strength measurements of cortical femur bone showed values of 141.6 MPa ± 15.91 in males and 118 ± 18.99 MPa in females, which can change with age [33]. The ultimate compressive strength of the cortical bone was 56–180 MPa in children and 130–230 MPa in adults [35]. The compressive strength of bovine cortical bone measured under different loading rates from 2 to 2000 mm/s returned values from 250 to 400 MPa [34].

4. Discussion

As the authors reported previously in Refs. [1,22,23] the formation of corrosion products without protective properties on the surface of Ca–Mg–Zn glassy alloys immersed in Ringer's solution was observed. However, when ytterbium was added, the corrosion resistance of reactive Ca–Mg–Zn bulk metallic glasses was increased. The XRD studies confirmed the formation of ytterbium oxides and hydroxides. The high impedance of Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈ was caused by the formation of corrosion products on the sample surface, which displayed some passive behavior.

On the other hand, glass-forming metalloids such as boron and silicon can be added into calcium and magnesium alloys to change the physicochemical properties. Naka et al. [10] reported that the difference in the corrosion resistance of glassy alloys containing metalloids could be interpreted in terms of the formation of protective surface film. They stated that the corrosion resistance increased in the order of Fe–Cr amorphous alloys containing silicon, boron, carbon, and phosphorus in 0.1 N H₂SO₄ and in 3% NaCl solutions.

Additionally, to describe influence of boron addition on the corrosion behavior of Ca–Mg–Zn–Yb alloy mixing (ΔH_{ij}^{mix}) and amorphization (ΔH_{ij}^{amorp}) enthalpies were calculated based on Miedema's model using Miedema's calculator (Table 5) [36–39]. The formation of an amorphous structure is preferred for atomic pairs with negative values of ΔH_{ij}^{mix} and ΔH_{ij}^{amorp} [40,41]. Moreover, based on the analysis of these parameters it is possible to

Table 4
Mechanical properties of Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 1,2,3) samples in the as-cast state.

Sample	R _m [MPa]	HV	MPa
x = 1	263 ± 6	209 ± 4	699 ± 12
x = 2	283 ± 8	234 ± 6	775 ± 20
x = 3	220 ± 5	249 ± 2	830 ± 7

Table 5

The possible atomic pairs with calculated mixing (ΔH_{ij}^{mix}) and amorphization (ΔH_{ij}^{amorp}) enthalpy values.

Atomic pair	ΔH_{ij}^{amorp} [kJ/mol]	ΔH_{ij}^{mix} [kJ/mol]
Ca–B	–18.7	–24.7
Mg–B	1.9	–3.7
Zn–B	9.4	4.2
Yb–B	–52.5	–58.4

determine the local environment of the atoms, which show that Ca and Yb atoms are surrounded by B. Therefore, the improvement in the corrosion resistance of Ca–Mg–Zn–Yb alloy by the addition of B is related to the formation of a new structure, in which Yb–B and Ca–B pairs are formed. It is difficult for reactions to occur between the chloride ions in Ringer's solution and atoms of Yb or Ca surrounded by B. Therefore, a lower corrosion rate in Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈ can be obtained with B addition.

5. Conclusions

The effect of boron addition on the corrosion resistance of Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 1,2,3 at.%) alloys was investigated by immersion and electrochemical tests. The alloys exhibited improved corrosion potential and reduced current densities in Ringer's solution compared with ternary Ca–Mg–Zn alloys. Electrochemical measurements indicated that the corrosion potential decreased as the B content increased in the studied alloys, while the corrosion current density of the tested Ca-based alloys showed a decreasing tendency. The amount of evolved hydrogen as a function of immersion time was also measured, and the results showed that Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₇B₁, Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₂, and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ alloys each evolved non-toxic volumes of hydrogen, (<1 ml/h). The polarization studies agreed with the impedance data. The corrosion products were identified as CaO, MgO, Mg(OH)₂, and CaCO₃. The surface states were associated with Yb₂O₃ dominated by ZnO. The compressive strengths of the alloys ranged from 220 MPa to 283 MPa, which are suitable for implant applications and are at least three times higher than the compressive strength of pure Ca.

Acknowledgements

The work was supported by the Rector's Grant in the field of research and development, Silesian University of Technology, no.: 10/010/RGJ17/0142. The authors are pleased to thank Dr. Małgorzata Kamińska from Łukasiewicz Research Network - Institute of Non-Ferrous Metals for WDS measurements.

References

- R. Babilas, A. Bajorek, P. Sakiewicz, A. Kania, D. Szyba, Corrosion resistance of resorbable Ca–Mg–Zn–Yb metallic glasses in Ringer's, J. Non-Cryst. Solids 488 (2018) 69–78.
- H.F. Li, X.H. Xie, K. Zhao, Y.B. Wang, Y.F. Zheng, W.H. Wang, L. Qin, In vitro and in vivo studies on biodegradable CaMgZnSrYb high-entropy bulk metallic glass, Acta Biomater. 9 (2013) 8561–8573.
- W. Jiao, H.F. Li, K. Zhao, H.Y. Bai, Y.B. Wang, Y.F. Zheng, W.H. Wang, Development of CaZn based glassy alloys as potential biodegradable bone graft substitute, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 3830–3840.
- H. Li, S. Pang, Y. Liu, L. Sun, P.K. Liaw, T. Zhang, Biodegradable Mg–Zn–Ca–Sr bulk metallic glasses with enhanced corrosion performance for biomedical applications, Mater. Des. 67 (2015) 9–19.
- B. Zberg, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants, Nat. Mater. 8 (2009) 887–891.
- K. Zhao, J.F. Li, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, Degradable Sr-based bulk metallic glasses, Scr. Mater. 61 (2009) 1091–1094.
- K. Zhao, W. Jiao, J. Ma, X.Q. Gao, Formation and properties of strontium-based

- bulk metallic glasses with ultralow glass transition temperature, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 2593–2600.
- [8] X.Q. Gao, K. Zhao, H.B. Ke, D.W. Ding, W.H. Wang, H.Y. Bai, High mixing entropy bulk metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 3557–3560.
- [9] H.F. Li, K. Zhao, Y.B. Wang, Y.F. Zheng, W.H. Wang, Study on bio-corrosion and cytotoxicity of a Sr-based bulk metallic glass as potential biodegradable metal, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 100B (2011) 368–377.
- [10] M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto, Effect of metalloidal elements on corrosion resistance of amorphous iron-chromium alloys, *J. Non-Cryst. Solids* 28 (1978) 403–413.
- [11] S. Shenhua, Y. Zhexi, X. Tingdong, Effect of boron on corrosion resistance of Al-2.5 wt% Cu alloy, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 1107–1112.
- [12] V. Ravi, A. Schissler, W. Chantrjaroen, C. Beecher, A. Razzak, R. Urak, S. Alas, Corrosion behaviour and biocompatibility of boron containing titanium alloys in simulated physiological environments, *The Internat. J. Corr. Proc. Corr. Control* 47 (2012) 383–387.
- [13] J. Neustadt, S. Pieczenik, Osteoporosis: beyond Bone Mineral Density, *NBI*, 2012.
- [14] F.H. Nielsen, B.J. Stoecker, Boron and fish oil have different beneficial effects on strength and trabecular microarchitecture of bone, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 23 (2009) 195–203.
- [15] F.H. Nielsen, S.L. Meacham, Growing evidence for human health benefits of boron, *J. Evid. Based Integr. Med.* 16 (2011) 169–180.
- [16] M. Eskin, Boron: an overlooked micronutrient that plays an important role in human, *Vitam. Miner.* 4 (2015) 1–2.
- [17] J.M. Keppel Hesselink, A.L. Russell, The role of boron salts in the treatment of symptoms in osteoarthritis: presentation of 2 Cases, *Juniper Online J. Case Stud.* 2 (2017) 001–005.
- [18] E.J. Hughes, Nutritional protocol for osteoarthritis (degenerative joint disease), *J. Clin. Nutr. Dietetics* 2 (2016) 1–8.
- [19] S.E. Brown, 20 Key Nutrients for Bone Health - an Overview, 2015.
- [20] F.H. Nielsen, Update on human health effects of boron, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 28 (2014) 383–387.
- [21] R. Babilas, A. Bajorek, W. Simka, D. Babilas, Study on corrosion behavior of Mg-based bulk metallic glasses in NaCl solution, *Electrochim. Acta* 209 (2016) 632–642.
- [22] R. Nowosielski, A. Bajorek, R. Babilas, Corrosion behavior of bioresorbable Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 447 (2016) 126–133.
- [23] R. Babilas, A. Bajorek, L. Hawelek, W. Giuchowski, W. Simka, D. Babilas, Structural and electrochemical characterization of the $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_5$ amorphous alloy, *J. Non-Cryst. Solids* 471 (2017) 467–475.
- [24] A. Trems, G.L. Song, F. Cao, Z. Shi, P.K. Bowen, Advances in Mg corrosion and research suggestions, *J. Magnes. Alloys* 1 (2013) 177–200.
- [25] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3202–3215.
- [26] Wavelength Dispersive X-Ray Microanalysis, Oxford Instruments Analytical - Technical Briefing, 2002. UK, Ref: OIA/O11/B/0502.
- [27] How WDS and Parallel Beam Spectroscopy Work, Thermo Fisher Scientific, White Paper: 51402, 2007. USA, WP51402_E 10/07M.
- [28] R. Babilas, A. Bajorek, A. Radoń, R. Nowosielski, Corrosion study of resorbable $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ bulk metallic glasses in physiological fluids, *Prog. Nat. Sci. Mater. Inter.* 27 (2017) 627–634.
- [29] N.V. Murillo-Gutiérrez, F. Ansart, J.P. Bonino, M.J. Menu, M. Gressier, Protection against corrosion of magnesium alloys with both conversion layer and sol-gel coating, *Surf. Coat. Technol.* 232 (2013) 606–615.
- [30] P.B. Soares, S.A. Nunes, S.D. Franco, R.R. Pires, D. Zanetta-Barbosa, C.J. Soares, Measurement of elastic modulus and Vickers hardness of surround bone implant using dynamic microindentation - parameters definition, *Braz. Dent. J.* 25 (2014) 385–390.
- [31] X.J. Wang, X.B. Chen, P.D. Hodgson, C.E. Wen, Elastic modulus and hardness of cortical and trabecular bovine bone measured by nanoindentation, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 16 (2006) 744–748.
- [32] G. Wang, P.K. Liaw, O.N. Senkov, D.B. Miracle, M.L. Morrison, Mechanical and fatigue behavior of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ bulk metallic glass, *Adv. Eng. Mater.* 11 (2009) 27–34.
- [33] R. Havaladar, S.C. Pilli, B.B. Putti, Insights into the effects of tensile and compressive loadings on human femur bone, *Adv. Biomed. Res.* 3 (2014) 101.
- [34] B. Yu, G.F. Zhao, J.L. Lim, Y.K. Lee, Compressive mechanical properties of bovine cortical bone under varied loading rates, *J. Eng. Med.* 225 (2011) 941–947.
- [35] C. Ohman, M. Baleani, C. Pani, F. Taddei, M. Alberghini, M. Viceconti, M. Manfrini, Compressive behaviour of child and adult cortical bone, *Bone* 49 (2011) 769–776.
- [36] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, Cohesion in metals: transition metal alloys, *Cohes. Struct.* (1989) 758.
- [37] R.F. Zhang, S.H. Sheng, B.X. Liu, Predicting the formation enthalpies of binary intermetallic compounds, *Chem. Phys. Lett.* 442 (2007) 511–514.
- [38] H. Bakker, Enthalpies in alloys - Miedema's semi-empirical model, *Trans. Tech. Publ.* 1 (1998) 96–104.
- [39] R.F. Zhang, K. Rajan, Statistically based assessment of formation enthalpy for intermetallic compounds, *Chem. Phys. Lett.* 612 (2014) 177–181.
- [40] A. Radoń, P. Włodarczyk, L. Hawelek, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, R. Nowosielski, R. Babilas, Thermodynamic approach for determining chemical composition of Fe-Co based amorphous alloys with high thermal stability and glass forming ability, *J. Alloy. Comp.* 763 (2018) 141–152.
- [41] A. Takeuchi, A. Inoue, Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys, *Mater. Trans., JIM* 41 (2000) 1372–1378.

of materials used for such implants are magnesium alloys. They are used as orthopedic items to find applicability in the bones of hand or foot, moreover, magnesium is a fundamental element in the human body [2].

A new family of biomaterials for potential orthopedic implants is based on a group of biodegradable alloys containing calcium (Ca) and magnesium (Mg), with the addition of zinc (Zn), ytterbium (Yb), boron (B) and gold (Au) [3]. Ca is a major component in human bone and Ca ions are beneficial for bone curing [4]. In turn, Zn is reported as fundamental element in the human body and is safe for biomedical uses; it enhances the corrosion resistance by the formation of a passive film on the alloys surface [5].

Au is known as the most inert of metals with immunity to corrosion [6]. It can be used in many medical applications. Au implants are used in reconstructive surgery, drug delivery microchips, treatment of rheumatoid arthritis, and endovascular stents [7]. In case of stents, it is used to coat them to increase their biocompatibility and hemocompatibility [8]. Moreover, gold in alloys with other precious and non-precious metals is also used for dental items as crowns and bridges for the repair of broken teeth [9].

Metalloids such as B can slow down the rate of corrosion of Fe-, Co- and Cu-based alloys in NaCl solution [10–12]. From the other side, B is a biocompatible element with a positive effect on the growth and strengthening of bones and is required for the maintenance of human health [13]. In addition, small amounts of B can be used in treating arthritis as well as osteoarthritis [14–16].

B in the human body also influences the excretion of Ca and Mg [17–19]. The supplementation of B using boric acid influences a possible mechanism that promotes the proliferation and differentiation of mammalian osteoblastic cells in vitro [20]. Therefore, B compounds enhance bone growth, and the regeneration of bone is dependent on angiogenesis that is affected by B [21,22].

Enhanced growth of human osteoblast-like cells on boron-doped nanocrystalline diamond thin films was reported by Grausova et al. [23]. After a seeding time of three days, the cell population density on doped and undoped nanocrystalline diamond films increased more significantly than the cell population in a control group. The amount of cells on undoped films was significantly smaller than on those doped by boron.

Dai et al. [24] reported the influence of Yb³⁺ on bone marrow stromal cells (BMSCs) to explain the mechanism of bone metabolism and propose more rational application of Yb-based compounds in medical uses. Their experiment showed that Yb³⁺ had no effect on BMSC viability at a concentration of 1×10^{-7} mol/L. As a result of a slightly higher Yb³⁺ concentration in the range of $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-4}$ mol/L, a positive effect on BMSC viability was also noticed.

Cytotoxicity tests of Mg₆₆Zn₃₀Ca_{4-x}Yb_x (x = 0, 2, 4) and Mg_{70-x}Zn₃₀Yb_x (x = 6, 10) glassy ribbons with variable chemical composition were also provided by Wang et al. [25]. The tests were conducted directly and indirectly by preparing extracts with a concentration of 60% and by an adhesion test. The extract exhibited good cell compatibility with fibroblasts and osteoblasts. The adhesion of cells was also tested on ribbons with and without addition of Yb. The number of cells in the adhesion test were comparable to that in the control group and on the ribbon with the addition of Yb. Samples without any addition of Yb revealed an 80% decrease in cell number on their surface compared to a control group and samples with Yb addition.

Moreover, Jiao et al. [26] used MG63 culture cells to evaluate the cytocompatibility of the Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈ alloy and pure Mg. The MG63 cells on the surface of the alloy with the addition of Yb were still in a healthy, elongated spindle shape. In the case of MG63 cells cultured on the Mg surface a round shape, showing an unhealthy state, was noted.

In view of the above, in this study, the influence of Yb, B, and Au addition in Ca-Mg-Zn-(Yb,B,Au) alloys on the amorphous structure forming, hydrogen evolution, corrosion rate, biocorrosion behavior and mechanical properties was studied. The corrosion mechanism in an artificial physiological fluid as Ringer's solution at 37 °C was proposed and discussed. Presented results can be helpful to determine novel bioresorbable materials with unique properties for biomedical applications e.g. short-term implants. The examination of the Ca-Mg-Zn-(Yb,B,Au) alloys should fill the gap in scientific scope, which includes the structure and properties investigations of biomaterials based on Ca.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of the samples

The investigations were conducted on Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-2x}B_xAu_x (x = 1, 2 at.%) as-cast alloys. The base alloys were produced by the induction melting of elements Ca, Mg, Zn, Yb and Au (with a purity of 99.90%, 99.90%, 99.90%, 99.95%, 99.90%, respectively) in a ceramic crucible. The pre-ingots were then re-melted with pure B (99.90%) due to its higher melting temperature than the other elements. Subsequently, the cylindrical ingots with diameter of 30 mm were obtained. At the first stage, metals with similar melting temperature were melted: Ca (842 °C), Yb (824 °C) and Au (1064 °C). Next, Mg (650 °C) and Zn (419 °C) were added. The B was added once the five-component melt was obtained. The Ca, Mg, Zn, Yb, Au elements had a form of pieces, except B, which was used in a powder state to increase its solubility in the molten prealloy. Both alloys were cast under an inert atmosphere by purging the chamber with Ar (99.99%) to provide air reduction. The cylinder-shaped ingots were cut into small pieces and then placed in a quartz crucible. The induction melted pieces were injected into a copper mold and rapidly cooled plates with a length and a width of 10 mm and a thickness of 1 mm were cast [27,28].

2.2. Experimental methodology

A schematic representation of research methodology used in this work is shown in Fig. 1. The characterization methodology of the fabricated Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys includes chemical composition analysis, structural characterization, mechanical properties, and corrosion resistance examination.

Analysis of the chemical composition was provided by the JEOL JXA 8230 X-ray microanalysis. An accelerating voltage of 15 kV was used, with an electron beam current of 30nA. Quantitative analysis of the chemical composition and elemental distribution maps were carried out using the wavelength dispersion method (WDS). The size of the analyzed area, resulting from the characteristics of the electron beam and the area of X-ray excitation, is in the range of 1 μm². As standards in the quantitative analysis, the following were used: pure Zn, wollastonite (CaSiO₃) as the calcium standard, magnesium oxide (MgO) as the magnesium standard, ytterbium fluoride (YbF₃) as the ytterbium standard, lanthanum boride (LaB₆) as the boron standard and pure Au.

The structure of the plates in their as-cast state and after corrosion tests was analyzed by X-ray diffraction (XRD) in the reflection mode using a diffractometer with a Cu Kα radiation source (wavelength λ = 0.154 nm). The neutron diffraction (ND) data for Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₁Au₁ plate in the as-cast state was collected using the neutron powder diffractometer MTEST at Budapest Research Center with the neutron wavelength λ = 0.111 nm.

The microstructure of alloys were described on the basis of light microscopy images in bright-field carried out by Zeiss Axio Observer. High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM)

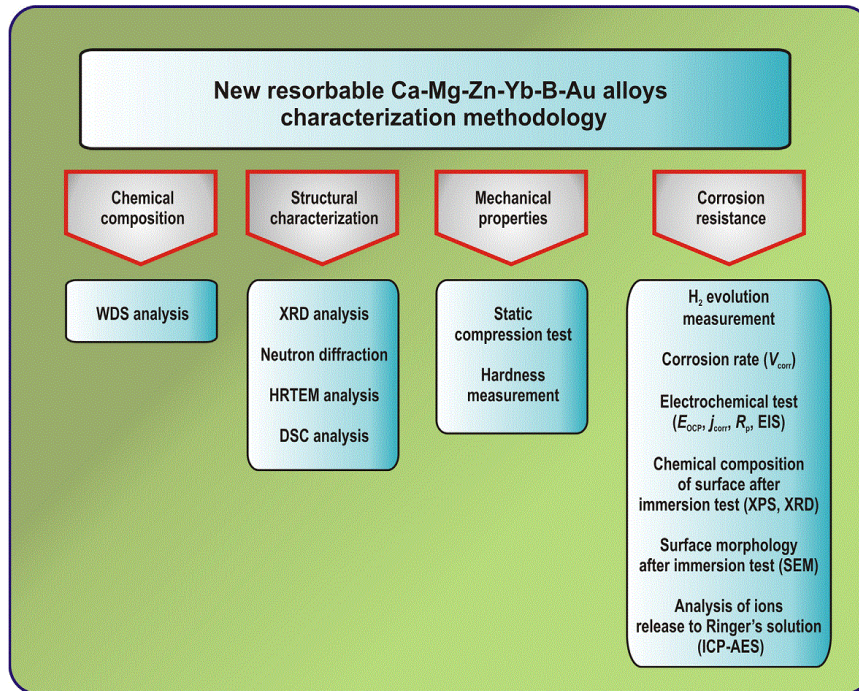


Fig. 1. Flow chart of the research methodology.

observations of plates were made using S/TEM TITAN 80–300 FEI microscope at the operating voltage of 300 kV. Differential scanning calorimetry (DSC) was performed using a 20 K/min heating rate under a helium protective atmosphere. The glass-transition temperature (T_g), onset crystallization temperature (T_x), and peak crystallization temperature (T_p) were determined for the examined plates.

As a part of the evaluation of the mechanical properties, static compression tests and hardness measurements were carried out. Non-standard compression tests of the alloys were performed using a ZWICK 100 testing machine at room temperature. The samples were square plates of side 3 mm and thickness 1 mm. For each alloy, 3 compression tests were performed, and the average compressive strength was taken. Microhardness tests were carried out using the Vickers method in accordance with the PN-EN ISO 6507-1:2007 standard on the Future-Tech FM-700 instrument using the automatic hardness FM-ARS 9000 testing system. Measurements were conducted with a load of 100 g (0.98 N). The impact time of the indenter on the sample surface was 15 s. The tests were carried out on 9 different areas of one specimen (total of 9 measurements per sample).

Electrochemical measurements were conducted using an Autolab 302 N workstation containing a glass corrosion cell. An alloy sample was used as the working electrode, a saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode, and a platinum rod was used as the counter electrode. The potentiodynamic curves were recorded over a potential range from $E_{OCP} - 250$ mV to $E_{OCP} + 250$ mV, a scan rate was 1 mV s^{-1} , and the open-circuit potential (E_{OCP}) variation was collected for 3600 s. The corrosion parameters, such as the corrosion potential (E_{corr}) and corrosion

current density (j_{corr}), were determined using the Tafel extrapolation method using both cathodic and anodic branches of the polarization curves [29–31]. The polarization resistance (R_p) was calculated according to equation:

$$R_p = \frac{1}{2.303 \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) j_{corr}} \quad (1)$$

where β_a and β_c are the anodic and cathodic Tafel slopes, respectively calculated from the Tafel extrapolation [29].

To complete the polarization measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out at open-circuit potentials with a potential amplitude adjusted at 5 mV over a frequency range of $10^5 - 10^2$ Hz. EIS data were analyzed by using NOVA version 1.11.2 software. An equivalent circuit was proposed by using “Fit and Simulation” tool. Both EIS and potentiodynamic polarization measurements were conducted in duplicate. Chi-square (χ^2) values were determined. The electrochemical polarization and immersion tests were conducted in Baxter Ringer's solution (8.6 g/dm^3 NaCl, 0.3 g/dm^3 KCl, 0.48 g/dm^3 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) at 37°C .

Hydrogen evolution was also monitored for both alloys during immersion for a period of 30 days, with measurements being taken at 24 h intervals. Samples with dimensions of $10 \times 10 \times 1$ mm were used. The bubbles of H_2 generated from the samples immersed in solution were collected using a funnel and a burette above the sample, and the volume of hydrogen evolved was calculated using the method presented in ref [32]. The immersion tests were also conducted to calculate the corrosion rate (V_{corr} , $\text{g/m}^2\text{h}$) according to equation [33]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (2)$$

where Δm is difference in sample mass before and after the corrosion test (g), S – sample area (m^2),
 t – immersion time (h).

Previously corroded samples were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with the use of a PHI 5700/660 Physical Electronics spectrometer. The XPS spectra were collected using monochromatic Al $K\alpha$ (1486.6 eV) X-ray radiation under ultra-high vacuum (10^{-10} Torr). Depth profile (DP-XPS) analysis was performed during cyclic ion etching with an Ar^{+} beam of 1.5 kV. In each cycle, the argon beam was applied for 15 min and afterwards the core level lines for elements having the highest photoemission cross-section were acquired. The whole procedure was repeated giving a final sputtering time of 240 min. All the determined spectra were related to the peak for the C1s orbital. The survey spectra were collected with a pass energy of 187.85 eV and a 0.8 eV/step, while all core level lines were measured with a pass energy of 23.5 eV and a resolution of 0.1 eV. XPS data analysis was carried out using MultiPak 9.4 software. The peak assignment and identification of chemical states was done based on MultiPak internal database and NIST database.

A Carl Zeiss Supra 35 scanning electron microscope (SEM) was used to determine changes in the surface morphology of samples after 168 and 720 h of immersion.

The concentrations of Ca, Mg, Zn, Yb, B and Au in saline Ringer's solutions before and after the immersion test were determined using the inductively coupled plasma atomic emission spectrometer Varian 710-ES (Santa Clara, CA, USA) equipped with the OneNeb nebulizer and twister glass spray chamber. The apparatus measuring parameters and selected emission lines are presented in Table 1. The emission lines precision ensues from the spectrometer resolution, and it is also important due to minimizing spectral interferences and the identification of the elements.

The concentrations of each element were obtained using the calibration curve method. The calibration curves were prepared using single element standard solutions of 1 mg/mL (Merck Millipore, Germany) and a matrix, which was the Ringer's solution with the same concentration as in the measured samples. The Millipore Elix 10 system was used to prepare deionized water. The calibration curves were created by measuring the maximum intensity for each standard at the peak maxima. The presented results constituted an average of the element concentrations obtained for all applied analytical lines and for the three replicates of each sample. The standard deviation was not exceeding 1.5%.

3. Results and discussion

The results of the chemical compositions of the $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$) alloys determined by wavelength dispersion analysis (WDS) are given in Table 2. It can be noticed that the Ca

content of the as-cast samples is very close to the nominal composition of the alloys indicating an acceptable casting procedure.

XRD analysis of $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$) plates allowed broad halo and diffraction lines arising from crystalline phases to be detected (Fig. 2). Therefore, the XRD pattern of $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_1Au_1$ suggested the presence of crystalline phases such as CaZn (PDF 41-0881, Cmcm), CaZn2 (PDF 28-0257, Imma), and MgZn (PDF 40-1334, R) embedded in the amorphous matrix within the resolution limits of XRD. A similar phase composition was observed in the case of $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{14}B_2Au_2$ alloy, where a higher quantity of the crystalline phase was noted. However, other diffraction examination supporting the XRD results, neutron diffraction of the $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_1Au_1$ plate indicated the appearance of crystalline peaks on the broad diffraction lines (Fig. 3). A combined neutron and XRD study allowed to detect refined structure of tested material. Neutron diffraction pattern determined some crystalline-amorphous structure of studied plate. The differences in ND diffraction spectra come from higher measuring accuracy of neutron diffraction method. Reflections come from crystalline phases can be much better visible.

Fig. 4 shows HRTEM micrographs (Fig. 4a, c) and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) patterns (Fig. 4b,d) of the $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$) plates. The SAED patterns for the $x = 1$ plate (Fig. 4b) show reflections indicating the formation of CaZn (Cmcm), CaZn2 (Imma) and MgZn (R) crystalline phases. For the sample $x = 2$, the diffraction patterns (Fig. 4d) present diffused diffraction rings and diffraction spots indicating the formation of CaZn and CaZn2 crystals within an amorphous matrix.

Thermal properties of the as-cast $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$) plates were determined by DSC measurements at a constant heating rate of 20 K/min. The glass-transition temperature (T_g), crystallization onset temperature (T_x) and peak crystallization temperature (T_p) are marked by arrows on the DSC curve shown in Fig. 5. The DSC curve of $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_1Au_1$ plate reveals that the T_g occurs at 398 K and the T_x is 430 K. The T_x of the $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{14}B_2Au_2$ sample decreases to 423 K, while the T_g has no significant change. The T_p temperature values for the $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$) plates were 437, 466, 540 K for $x = 1$, and 445, 464, 537 K for $x = 2$, respectively.

The supercooled liquid region ($\Delta T_x = T_x - T_g$) value of the $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{14}B_2Au_2$ alloy is a little lower than that of $x = 1$ sample, which shows that the increasing the amount of Au does not reduce the glass-forming ability of $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$) alloys. When we compare the studied alloys with $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys, we can notice that the T_x temperature is in the range of 419–422 K [34].

The results of the Vickers hardness tests conducted for $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$) alloys are shown in Table 3. The obtained results of the hardness measurements indicate that they are higher than the hardness values reported in refs [35,36] for cortical and trabecular bone.

Table 1
ICP-AES analysis parameters and emission lines.

Operating conditions							
RF power	1.0 kW						
Plasma flow (argon)	15 L·min ⁻¹						
Auxiliary flow (argon)	1.5 L·min ⁻¹						
Nebulizer pressure	210 kPa						
Pump rate	15 rpm						
Wavelength	Au	B	Ca	Mg	Zn	Yb	
λ , nm	242.794	49.678	318.127	202.582	202.548	328.937	
λ , nm	267.594	249.772	422.673	279.078	206.200	369.419	
λ , nm				280.270	213.857		
λ , nm				383.829			

Table 2
Results of WDS analysis of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloy.

Sample	B [at.%] ± 0.1	Mg [at.%] ± 0.1	Ca [at.%] ± 0.2	Yb [at.%] ± 0.3	Zn [at.%] ± 0.2	Au [at.%] ± 0.1
x = 1	2.39	11.38	32.23	16.37	36.61	1.02
x = 2	2.38	11.18	32.64	14.50	37.22	2.08

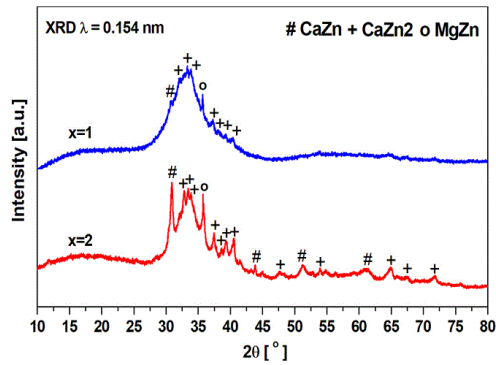


Fig. 2. XRD patterns of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates in as-cast state.

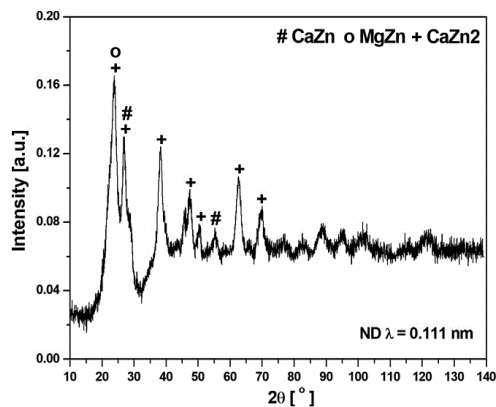


Fig. 3. ND pattern of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}\text{B}_1\text{Au}_1$ plate in as-cast state.

The compressive curves of three samples for each alloy are presented in Fig. 6. The compressive strength (R_c) of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloys were determined as 132.5 ± 0.5 MPa and 161 ± 4 MPa, respectively. The results are comparable with those from cortical femur bone, bovine cortical bone, and models of cortical bone for adults and children, which were shown in ref [37]. Havaladar et al. [38] reported that the compressive strength of cortical femur bone from males achieved $141.6 \text{ MPa} \pm 15.91$ MPa. Moreover, bovine cortical bone subjected to a compressive test gave 250–400 MPa [39]. The fracture strength of $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ is 613 MPa [26]. This value is much higher than reported in ref [38]. The higher values of compressive strengths and hardness noted for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloy are most likely due to a higher quantity of the nanocrystalline phases in the amorphous matrix, which was noted for this sample. Metallic

glassy alloys are strong and also very brittle, but the presence of nanocrystalline phases in small quantities can enhanced their mechanical properties [40]. Moreover, the addition of Au likely influences the mechanical properties.

The evolution of hydrogen (H_2) from Ringer's solution was monitored over 30 days (720 h) for both alloys (Fig. 7). The maximum amount of evolved H_2 was $\sim 0.4 \text{ ml/cm}^2$ for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ alloy and $\sim 0.5 \text{ ml/cm}^2$ for the sample of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ after 720 h. The volume of H_2 after 30 days never exceeded 1 ml/cm^2 . This amount is permitted for rats with a weight of 240 g. Therefore, for the proposed $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ alloys ($x = 1, 2$), the decreasing trend of H_2 evolution as a function of time is noteworthy. Furthermore, human bone tissue can dissolve more hydrogen than is produced from samples [41]. Furthermore, the calculated weight loss of the corrosion rate (V_{corr}) is presented in Fig. 7b. The tendency of V_{corr} in a function of time is corresponding with values presenting H_2 evolution, however, we can observe a slight increasing behaviour. The average V_{corr} after 312 h is noted as 0.35 and 0.32 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloy, adequately.

The variation in the open-circuit potential (E_{OCP}) over time of the studied alloys was monitored in Ringer's solution at 37°C over 3600 s (Fig. 8). The E_{OCP} results for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloys were -1238 and -1221 mV vs. SCE, respectively. These results are higher than for Mg (-1717 mV), $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ (-1553 mV) alloy [42], $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloy (-1568 mV) [43], and also for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy (-1305 mV) [43], but are lower than for Zn (-1221 mV).

Corrosion current density (j_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), and polarization resistance (R_p) were measured using open-circuit configurations (Fig. 9, Table 4). The E_{corr} values of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloys were -1305 and -1260 mV, respectively. These were similar to the results (-1.345 V) determined for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy [43]. The results for j_{corr} obtained for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloys were 18.46 and 8.79 $\mu\text{A/cm}^2$, respectively, which is lower than for pure Mg ($47.85 \mu\text{A/cm}^2$) and Zn ($33.96 \mu\text{A/cm}^2$).

The R_p results obtained for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloys were 0.67 and 1.82 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$, respectively. They are higher than the results ($0.32 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) obtained for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy [43] and were better to those determined for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$) alloys ($R_p = 54.3, 626.7, \text{ and } 497.8 \Omega\text{cm}^2$). The results showed that the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloy exhibits the most noble corrosion potential and the lowest corrosion current density. The better electrochemical parameters of these samples are probably due to the higher content of B and Au addition (2 at.%). Moreover, the thick layer of the corrosion product contained hydroxides, oxides and carbonate films forms a barrier that protects the surface and increases the resistance to corrosion. Jamesh et al. [44] stated that the Mg-Zn-Mn alloy (ZM21 Mg) shows a lower corrosion resistance than pure Mg at the initial stage in Ringer's solution. CaCO_3 film formation occurs on the surface of the pure Mg and ZM21 Mg alloy after immersion in Ringer's solution caused an improvement in corrosion resistance.

The EIS measurements of tested alloys and pure Mg and Z were conducted in Ringer's solution after open-circuit measurements over a time (1 h) required to stabilize the E_{OCP} potential (Fig. 10). The diameter of the semicircle of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ observed

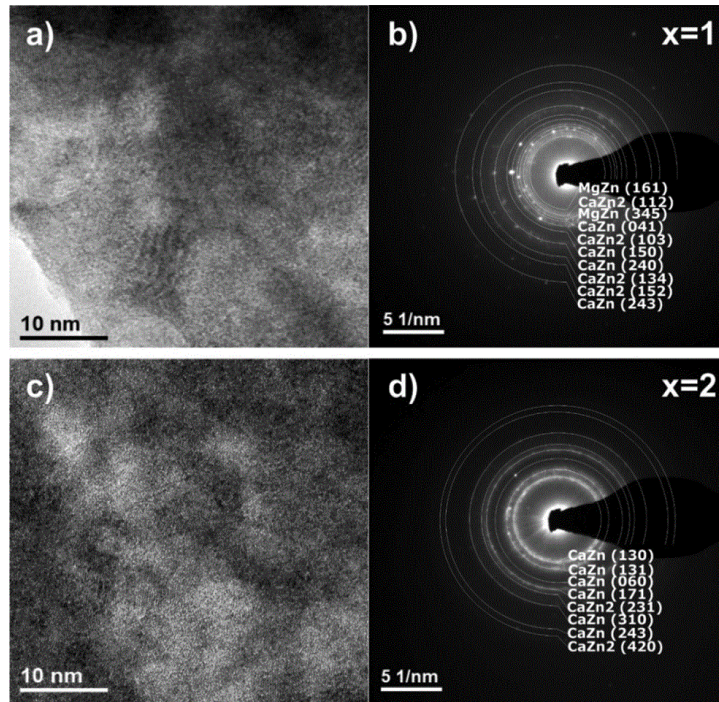


Fig. 4. HRTEM micrographs (a, c) and SAED patterns (b, d) of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates in as-cast state.

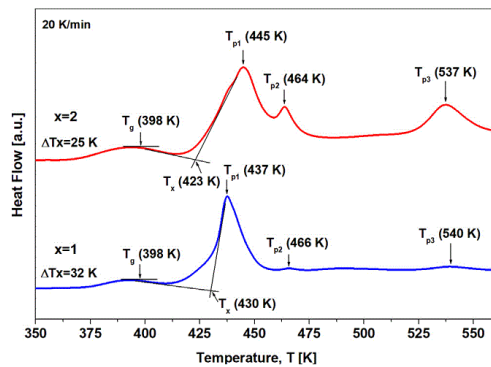


Fig. 5. DSC traces of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates in as-cast state.

Table 3
Mechanical properties of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates in as-cast state (R_c – compressive strength, HV – Vickers hardness).

Sample	R_c [MPa]	HV
x = 1	132.5 ± 0.5	208 ± 2
x = 2	161 ± 4	264 ± 4

from Nyquist plots (Fig. 10a) was higher compared to that of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ alloy, confirming the increase in the corrosion resistance of the alloy with Au addition. For comparison from Nyquist plots that the diameter of the semicircle for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ plates is higher comparing to pure Mg and Zn. It indicates the improvement of the corrosion resistance in Ringer's solution. The Bode-modulus plots (Fig. 10b) showed that the impedance of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloys was about $4 \times 10^3 \Omega\text{cm}^2$ at low frequencies. In the same frequency range, the impedance of $\text{Ca}_{32}\text{Zn}_{38}\text{Mg}_{12}\text{Yb}_{18}$ alloy glasses decreased over the range of $10^3 \Omega\text{cm}^2$ to $10^2 \Omega\text{cm}^2$ for $\text{Ca}_{55}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{25}$ and $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$ alloys [43]. The maximum value of the Bode-phase angle (about -50°) was noted for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloys, with the response of solution resistance at a frequency of about 0.5 Hz (Fig. 10c).

Based on the attained shapes of the EIS plots, which are characterized by two time constants, an electric equivalent circuit was proposed [45,46]. The NOVA ver. 1.11.2 software was used in a simulations of impedance parameters. Experimental and simulated results using a Warburg component are shown in Fig. 11 a,b,c. The proposed equivalent circuit model is presented in Fig. 11d.

The circuit consists of solution resistance (R_s), charge transfer resistance ($R_{1,2}$), and constant phase element ($CPE_{1,2}$) and Warburg impedance (W) and tangent hyperbolic (T). The EIS parameters of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) were calculated after fitting the EIS spectra (Table 5). R_1 and R_2 are related to the resistances for charge transfer of the porous layer and barrier layer, adequately. CPE_1 represents the capacitance associated with porous

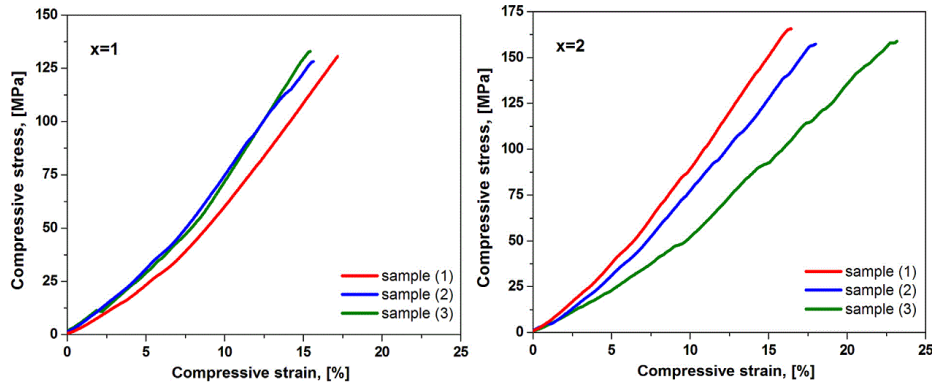


Fig. 6. Compressive curves of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates in as-cast state.

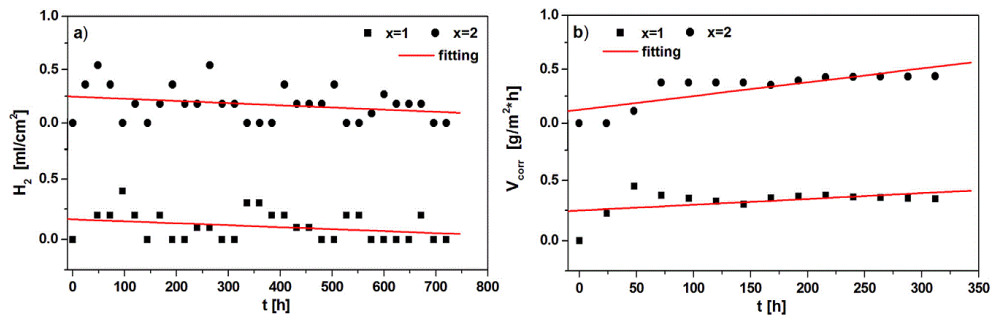


Fig. 7. Hydrogen evolution volume (a) and corrosion rate (b) over time for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates in Ringer's solution at 37 °C.

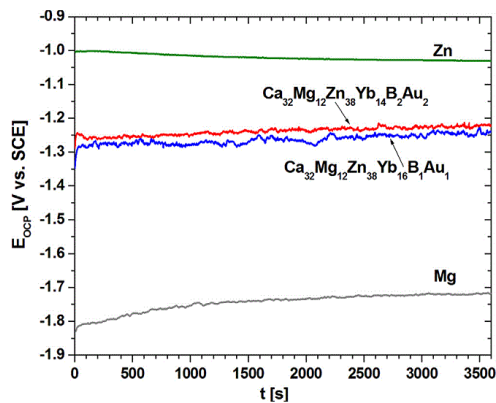


Fig. 8. E_{ocp} measurements for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates compared with Mg and Zn.

layer, CPE_2 is the double layer capacitance. W can be assumed as an impedance correlated with a diffusion process [45]. T element is also called as bounded Warburg, which is typical for porous electrodes [47].

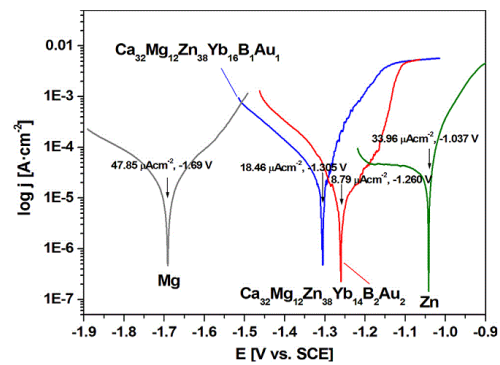


Fig. 9. Tafel plots for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates compared with Mg and Zn in Ringer's solution at 37 °C.

XPS measurements that represent the surface components can be seen in Fig. 12. The characteristic photoemission and Auger peaks corresponding to individual elements are denoted. All the characteristic peaks are denoted as C1s, O1s, O2s, Mg1s, Mg2s, Ca2s, Zn3s, Ca2p, Zn2p (1/2, 3/2), and overlapped Yb4d/B1s. It

Table 4
Electrochemical properties obtained from polarization curves for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) alloys in Ringer's solution at 37 °C.

Sample	Open-circuit potential (E_{ocp}) [mV]	Corrosion potential (E_{corr}) [mV]	Corrosion current density (j_{corr}) [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Corrosion resistance (R_p) [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]
Pure Mg	-1717 ± 35	-1690 ± 30	47.85 ± 0.03	1.30 ± 0.03
Pure Zn	-1031 ± 20	-1037 ± 20	33.96 ± 0.3	0.37 ± 0.01
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$	-1238 ± 25	-1305 ± 30	18.46 ± 0.3	0.67 ± 0.02
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$	-1221 ± 25	-1260 ± 30	8.79 ± 0.2	1.82 ± 0.03

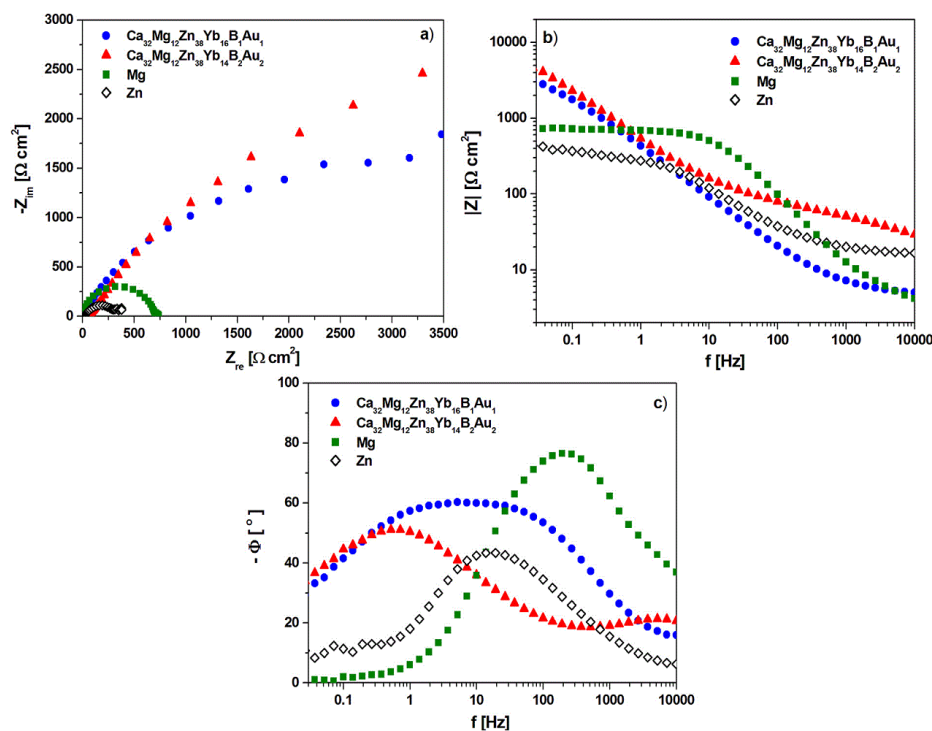


Fig. 10. Experimental EIS spectra: Nyquist plots (a), Bode modulus plots (b), Bode phase angle plots (c) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) and pure Mg, Zn plates in Ringer's solution at 37 °C.

should be noted that the dominated component on the surface is O1s, probably related to the various oxides present. The Na1s line originating from Ringer's solution could not be seen [48].

The analysis of individual core level lines seen on ion etching by an argon beam are presented in Figs. 13 and 14 for samples of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloy, respectively, following the corrosion test in Ringer's solution at 37 °C. The first two spectra measured for each line generally having the lowest intensity (except for O1s and C1s lines) represent the surface, whereas the others enhancing the changes in chemical states represent the chemical environment of the surface underneath. The depth resolution is referred to the total sputtering time of 240 min.

During the analysis of the C1s core level line, two main peaks can be observed (Fig. 13a, 14a). The peak with the highest intensity is related to carbon accumulated on the sample surface ($\text{BE} \approx 284.8 \text{ eV}$), whereas the low-intensity line at the higher binding energy ($\text{BE} \approx 289.4 \text{ eV}$) may originate from various carbonates, probably

mostly from CaCO_3 . The carbonate peak is rather stable during the Ar etching process, whereas the main peak is drastically reduced.

The O line O1s (Fig. 13b, 14b) for both samples is quite complex. The peak located at 528.8–530.1 eV can be ascribed to lattice oxygen (O_2^{2-}), the peak situated around 531.5 eV can be assigned to the surface-adsorbed oxygen (O^{2-} or O^-), OH groups, and oxygen vacancies, and the peak at high binding energy around 534.0 eV may be associated with adsorbed water. The lattice oxygen may originate from various oxides, such as Yb_2O_3 , ZnO, MgO, and CaO. The presence of oxides was clearly visible just after the first ion cleaning.

The Ca2p lines for both the studied samples differed significantly (Fig. 13c, 14c). For the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloy, quite broad lines around 347.4 eV and 350.9 eV with $\Delta E \approx 3.9 \text{ eV}$, typical for CaCO_3 , could be observed. Both lines became even broader during the sputtering procedure, and the splitting was slightly reduced, which may suggest the additional isolation of pure Ca.

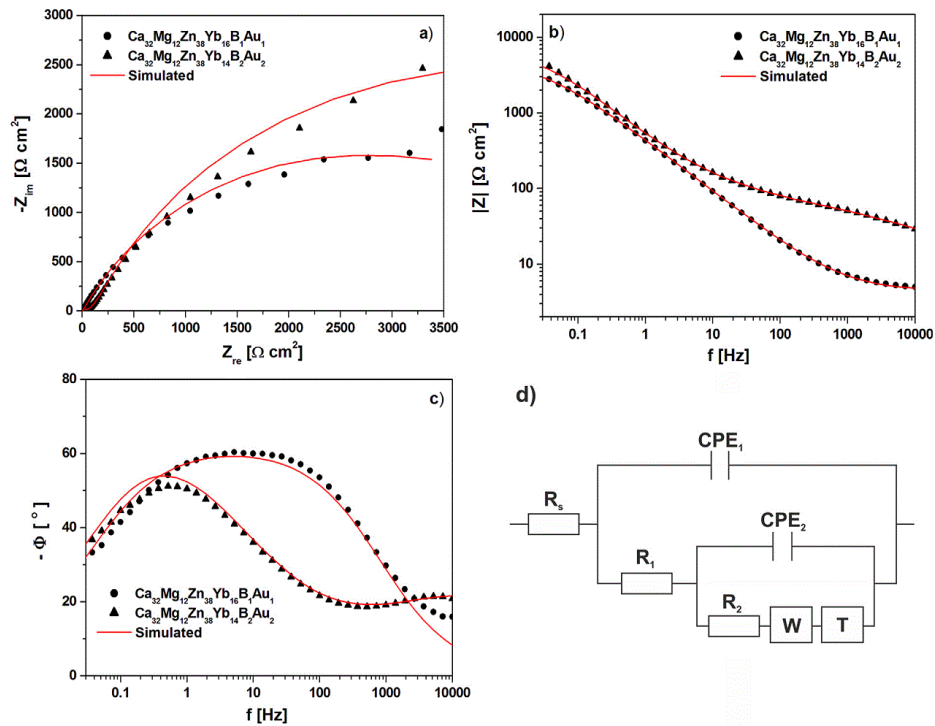


Fig. 11. Comparison of EIS spectra containing experimental and simulated results of: Nyquist plots (a), Bode modulus plots (b), Bode phase angle plots (c), proposed equivalent circuit (d) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1,2$) plates in Ringer's solution at 37 °C.

Table 5

Values of equivalent electric circuits for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1,2$) alloys in Ringer's solution at 37 °C (R_s – solution resistance, $R_{1,2}$ – charge transfer resistance, $\text{CPE}_{1,2}$ – constant phase element, W – Warburg impedance, T – tangent hyperbolic).

Parameter	$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$	$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$
R_s [$\Omega \text{ cm}^2$]	4.64	26.6
CPE_1 [$\mu\text{Mho cm}^2$]	589.0	97.0
R_1 [$\Omega \text{ cm}^2$]	55.8	18.6
CPE_2 [$\mu\text{Mho cm}^2$]	184.0	253.0
R_2 [$\Omega \text{ cm}^2$]	50.4	71.7
W [mMho cm^2]	1.25	0.97
T [mMho cm^2]	15.9	16.7
Z^2	0.033	0.054

The analysis of the Ca2p (Fig. 13c) core level for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ alloy revealed a doublet line split via spin-orbit (L-S) splitting into Ca2p3/2 (BE \approx 346.7 eV) and Ca2p1/2 (BE \approx 349.8 eV) with $\Delta E \approx$ 3.1 eV, which is typical for CaO. On the surface of Ca2p, an additional component around 348.8 eV, probably typical for CaCl₂, could be observed.

The Zn2p lines for both samples varied greatly (Fig. 13d, 14d). In the case of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloy, the Zn line from the surface with an L-S splitting of $\Delta E \approx$ 23.1 eV is typical for ZnO. After ion etching, additional narrow lines at the low binding energies around 1019.2 eV (Zn2p3/2) and 1042.3 eV (Zn2p1/2), which could be assigned to Zn2p states, are observed. For the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ alloy, the Zn2p line was significantly different.

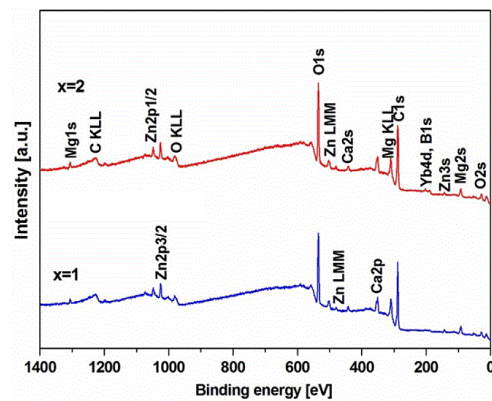


Fig. 12. XPS survey spectra for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1,2$) plates after corrosion test in Ringer's solution at 37 °C.

The dominant contribution of the Zn2p states was readily noticeable.

The Yb4d doublet line (Fig. 13e, 14e) indicates L-S splitting into two main lines: 4d5/2 (BE \approx 184.9 eV) and 4d3/2 (BE \approx 199.1 eV), with an L-S splitting of about $\Delta E \approx$ 14.2 eV. The main lines could

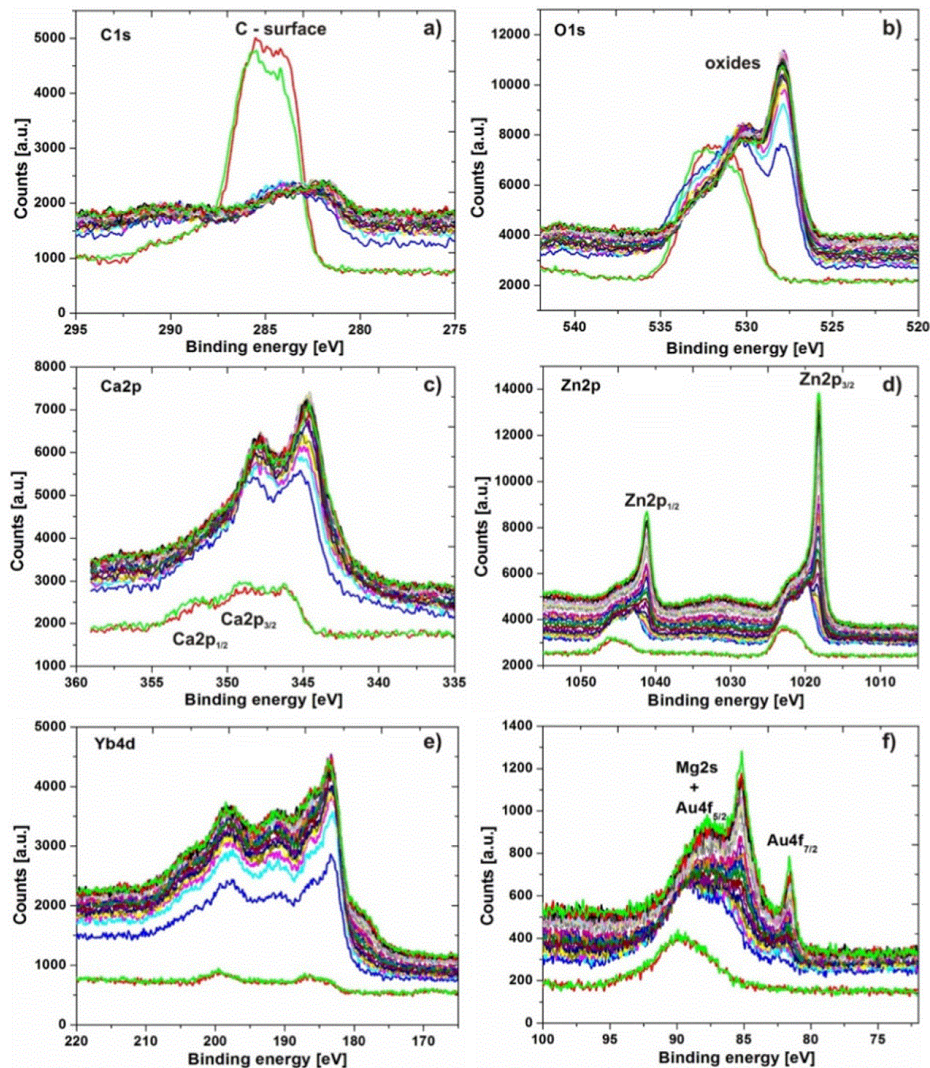


Fig. 13. Core level spectra of C1s (a), O1s (b), Ca2p (c), Zn2p (d), Yb4d (e), and Au4f (f) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ alloy after corrosion test in Ringer's solution at 37 °C.

be assigned to Yb_2O_3 . However, there is a visible additional structure at 192.3 eV and 205.1 eV. Such a complex structure with several components for the Yb4d line is typical for mixed-valence $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ + ytterbium states, suggesting a mixture of metallic and oxide states. Additionally, in the case of the B-rich sample (Fig. 13e), the presence of the B1s line (187.8 eV) as a shoulder to the Yb 4d_{5/2} peak is barely noticeable.

By analyzing overlapped Mg2s and Au4f lines for both samples at the surface, only the presence of the Mg2s line (BE \approx 89 eV) can be observed. Subsequent ion etching revealed the presence of Au4f lines (Fig. 13f, 14f). The first of these, Au4f_{7/2}, is visible around 82.3 eV, whereas the second one, Au4f_{5/2}, is overlapped, not only

with Mg2s but also with Zn3p, and that is why its intensity is significantly higher. It is worth noting that the gold states are typical for pure Au.

The chemical composition over sputtering time was determined based on analysis of individual core level lines having the most extensive photoemission cross-section, namely the highest intensity. Thus, the depth profiles (DP-XPS) for both measured samples were created (Fig. 15). Unfortunately, due to overlapping of Yb4d and B1s lines, it was a challenging task to determine the relative modification of the B content and which is presented jointly with Yb states. By analyzing both DP-XPS data, we may claim that the visible differences in atomic concentration modified over sputter-

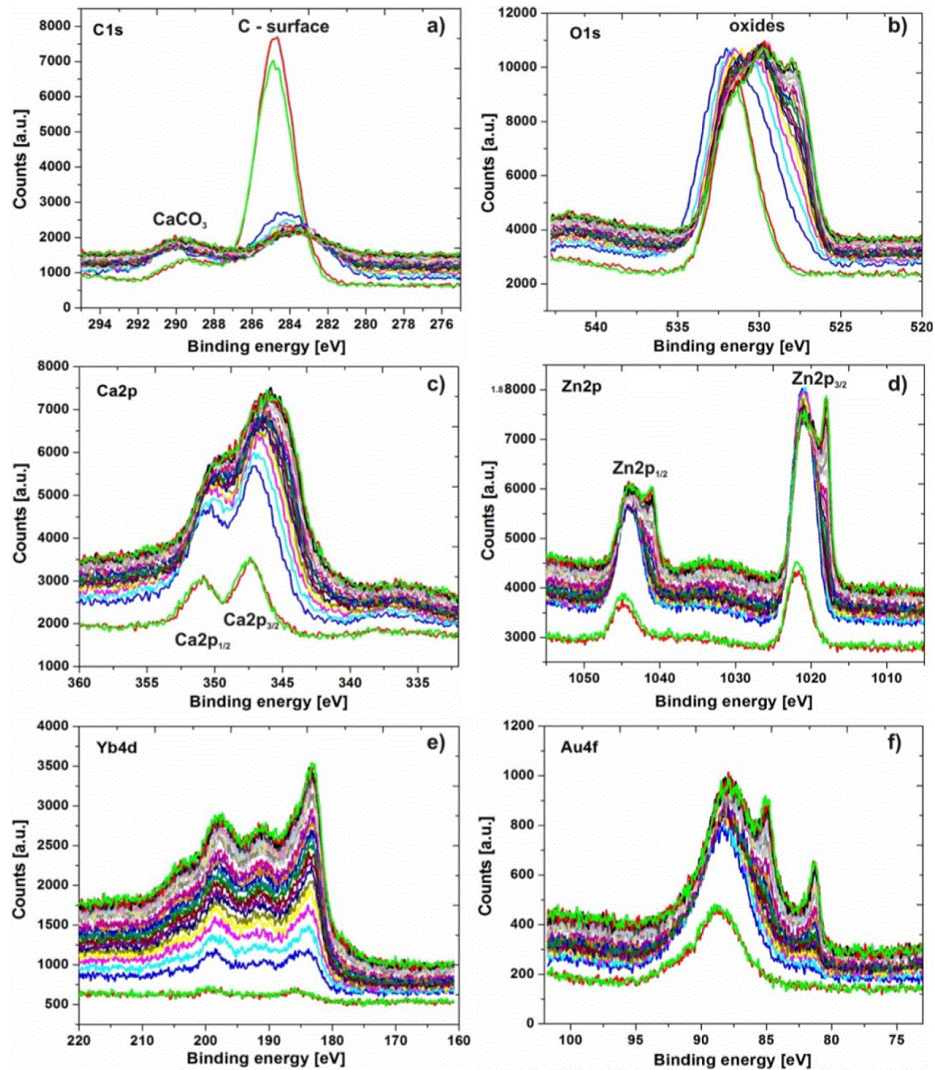


Fig. 14. Core level spectra of C1s (a), O1s (b), Ca2p (c), Zn2p (d), Yb4d (e), and Au4f (f) for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloy after corrosion test in Ringer's solution at 37 °C.

ing time are related to various sample formulas. For the record, the varied reaction of samples to ion etching might be due to the different local environments of atoms in both sample formulas. Thus, such phenomena cause differences in chemical shifts, e.g. well noticeable Zn2p states for both samples. Nonetheless, in both cases, dominated O1s states are associated not only to surface impurity but also to various oxides, as is evident in a detailed analysis of the core level lines. The quantity of C1s as a surface impurity is significantly reduced by the Ar beam. The noticeable difference in Yb4d + B1s amount for both samples may be associated with the various contribution in Yb2+/Yb3+ states. The lowest content

was denoted for Au4f states which directly results from the formula of the tested samples.

The identities of corrosion products from the surface of plates after the 30-day corrosion tests were assigned using the XRD method (Fig. 16). The corrosion products were identified as ZnO (PDF 76-0704, P63mc), CaCO_3 (PDF 86-2343, R-3c), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (PDF 86-0441, P-3m1), $\text{Yb}(\text{OH})_3$ (PDF 76-1495, P63/m), $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 24-0222, P21/c) and $\text{CaB}_2\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 83-2027, P-1). The $\text{CaB}_2\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compound most likely increases the corrosion resistance of the alloys since it is slightly soluble in Ringer's solution, partially blocking further penetration

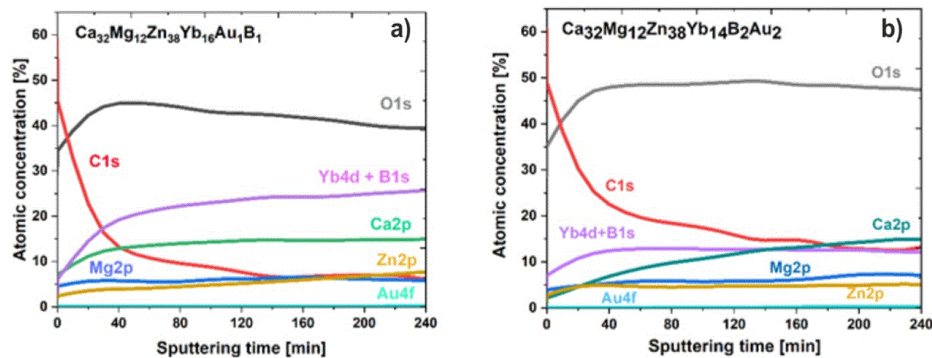


Fig. 15. Depth profiles for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ (a) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ (b).

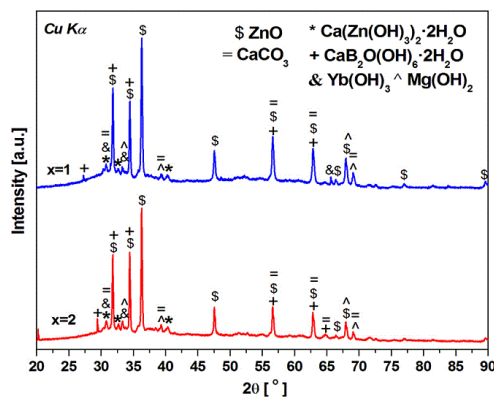


Fig. 16. XRD patterns of corrosion products of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$) plates after immersion in Ringer's solution at 37°C over 30 days.

of the solution deeper inside the alloy, and thus partially stopping corrosion.

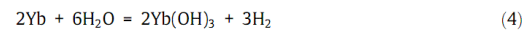
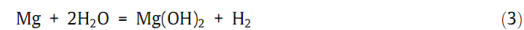
The surface morphology of the plates after immersion in Ringer's solution at 37°C over 7 and 30 days is presented in Figs. 17 and 18, respectively. The microscopy observations revealed the typical surface morphology with some corrosion products after aggressive corrosion attack in different chloride solutions (NaCl, KCl, and $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). The thick corrosion product layer contained Ca and Zn hydroxide/oxide and a carbonate film. Zn oxides have a distinguishing hexagonal shape and form pillars [49,50] (Fig. 17b,d, 18b,d). The thick product layer forms a barrier film that protects the surface from further aggressive attack and increases corrosion resistance.

The concentration of the alloy's elements, such as Ca, Mg, Zn, Yb, B, and Au, in Ringer's solution before and after the immersion tests was examined using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The results of the ICP-AES analysis are presented in Table 6.

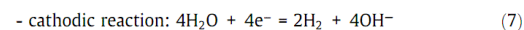
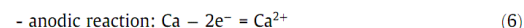
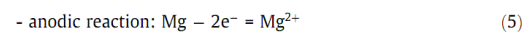
As suspected, the concentration of alloy's elements in Ringer's solution changed over time during immersion, along with the alloys' composition. It was observed that the Ca and Zn content in Ringer's solution increased with the immersion time. However, it was also noted that after 7 and 30 days of immersion, the Ca con-

centration was stable and equaled on average 97.67 mg/L. Concentration changes were observed, especially after 60 days of immersion. After this time, the Ca concentration in Ringer's solution equaled 286.51 mg/L and 276.7 mg/L for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloys, respectively. In comparison to Ca, the Zn concentration in Ringer's solution after the test was very small, and after 60 days immersion, did not exceed 2 mg/L. It was also found that the changes in Au, B (alloy's addition), and Mg concentrations in Ringer's solution after 7-, 30-, and 60-day immersion tests for both the investigated alloys were very similar. However, as shown in Table 6, the concentration of Mg and Yb in solution after the immersion test decreased with the increase in immersion time. The obtained results suggest that during the immersion time the dissolved Yb and Mg ions joined the corrosion reaction to form some corrosion product film. Thus it can be assumed that during examined immersion time the Mg and Yb hydroxide dissolution were not observed.

The main corrosion reactions of Mg and Yb in aqueous solution are as below [51]:



The corrosion mechanism of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{36}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{36}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloys includes an anodic dissolution, a hydroxide precipitation, corrosion product layer formation and corrosion propagation stage (Fig. 19) [52,53]. Firstly, during the immersion in Ringer's solution (in neutral pH environment) the anodic reactions occur on the examined alloys surface. Thus, the anodic dissolution of samples were observed and the alloy's metal ions were released into the solution. Therefore the increase in concentration of alloying metal ions in solution were observed, as was confirmed in Table 6. The anodic and cathodic reactions are as below [52,53]:



In the next corrosion step, named hydroxide precipitation, the immersed samples are going to cover with a metal hydroxide. The obtained hydroxide corrosion product indicates low solubility. In Table 7 the Mg and Ca hydroxides solubilities are presented. In this step, the dissolved alloying elements joined the corrosion reac-

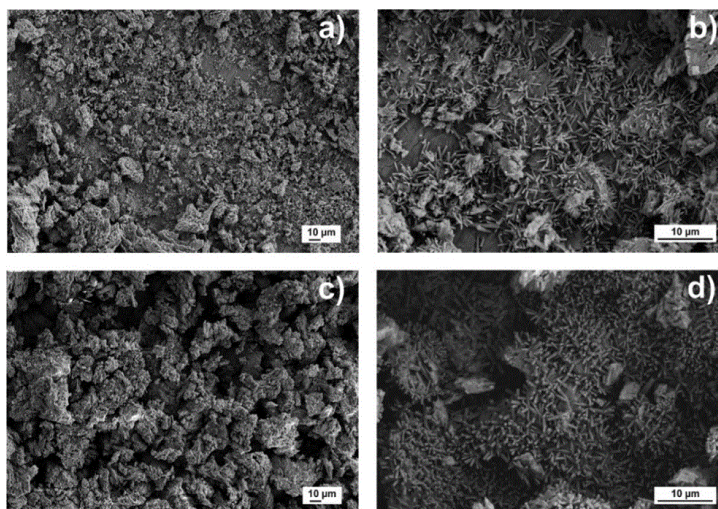


Fig. 17. Surface morphology of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$, $x = 1$ (a, b), $x = 2$ (c, d) plates after immersion in Ringer's solution at 37 °C over 7 days.

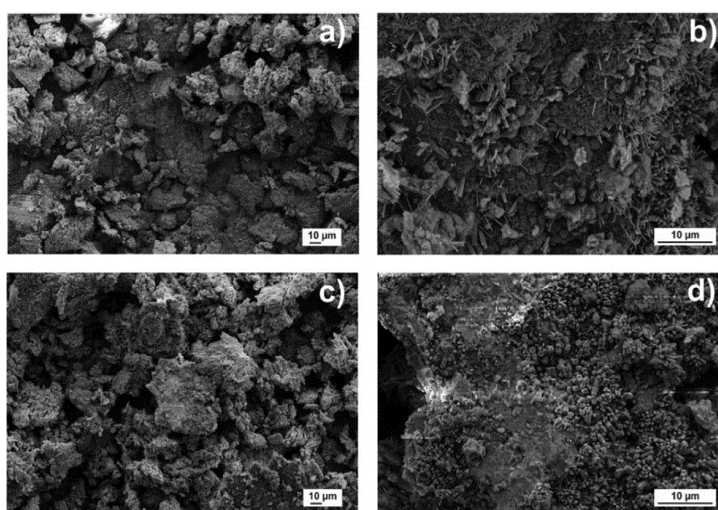


Fig. 18. Surface morphology of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$, $x = 1$ (a, b), $x = 2$ (c, d) plates after immersion in Ringer's solution at 37 °C over 30 days.

Table 6
The concentration of alloy elements in Ringer's solution before and after the immersion test.

Sample	Immersion time, days	Elements concentration, mg/L						
		Au	B	Ca	Mg	Yb	Zn	
Ringer's solution before immersion test	–		<0.005	<0.01	89.25	<0.01	<0.005	<0.01
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$	7		0.014	<0.01	96.42	0.30	0.16	0.27
	30		0.005	<0.01	104.28	0.11	0.07	0.29
	60		0.005	0.055	286.51	0.04	0.01	1.67
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$	7		0.009	0.01	97.91	0.36	0.09	0.18
	30		0.005	0.02	92.09	0.11	0.06	0.47
	60		0.005	0.05	276.7	0.04	<0.005	1.90

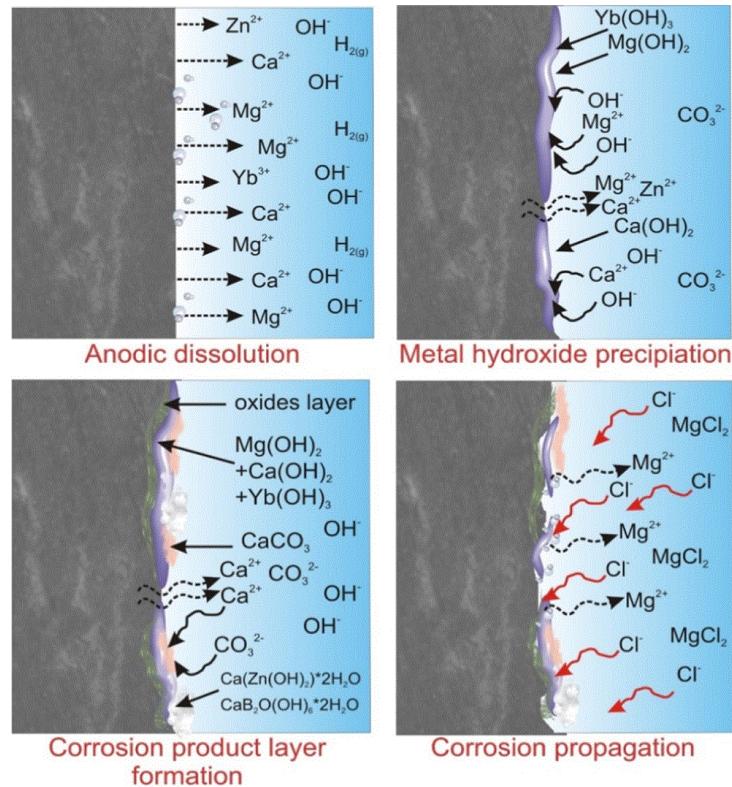
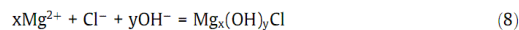
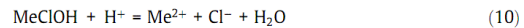
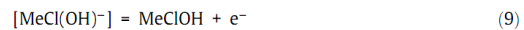


Fig. 19. Schematic presentation of a corrosion mechanism of the Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys in Ringer's solution.

tion to form hydroxides, and its concentration in solution may decrease. However the hydroxides of alloying elements are precipitated at the surface area with higher activity. What's more, it is a repeated and simultaneous process also combined with H_2 evolution. On the other hand, the Mg and Ca hydroxides form some protective layer on the alloy's surfaces. Also, the presence of carbonate ions in solution causes calcium carbonate precipitation on alloy surface. In addition, the presence of chloride ions in Ringer's solution causes their penetration and reaction with the formed hydroxide layer. This is known as the corrosion propagation stage. In this step, chloride ions react with hydroxide layer and leads to the creation of Mg and/or Ca chloride hydroxide ($Mg_x(OH)_yCl$) as follows [52]:



The oxychlorides can occur on the alloy surface as adsorbed intermediate compounds and next they are going to dissolution as was shown below:



The chemical composition of the Ringer's solution during immersion test depends on the corrosion mechanism of the examined alloys and particularly on the corrosion step: anodic dissolution, hydroxide precipitation and corrosion propagation. The content of alloying elements in Ringer's solution during immersion time also depends on its electrochemical activity. Mg and Ca have higher chemical activity in Ringer's solution than Zn, therefore the Zn dissolution was low.

Obtained results also indicate that, after 30 and 60 days of immersion, the H_2 evolution decreased, which is compatible with the Mg and Yb concentration changes during the immersion tests. Results of the $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$) alloys' degradation in Ringer's solution correspond with the XRD and XPS results obtained on the corrosion products (Fig. 16).

Ca-based alloys, due to their dissolution character, can be used as bioresorbable implants since they generate non-toxic degradation products [54]. However, the highest corrosion rate of currently known Ca-based alloys limits them in use only as orthopedic implants or vascular stents [55]. The low corrosion resistance is due to the fact that the layer of natural oxide formed on their surface is permeable, and does not form a protective barrier. One of

Table 7
Solubility of Ca and Mg hydroxides [47].

Compound	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂
K_{sp}	5.5×10^{-6}	5.61×10^{-12}

the effective ways to improve the corrosion resistance of Ca alloys, especially Ca-Mg-Zn-(Yb,B,Au), is to achieve the homogeneous amorphous structure or modify its chemical composition by alloying additives such as noble metals (e.g. Au), rare earth elements (e.g. Yb) or metalloids (e.g. B).

Taking into account electrochemical results published in previous works [34,43], the lowest values of corrosion current density were achieved for alloys with Au addition (Table 8). The Au addition in Ca-Mg-Zn-(Yb,B,Au) alloys slows down corrosion rate and decreases H₂ evolution. The effect of B substitution for Yb on the structure and corrosion properties of Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 0,1,2,3 at.%) alloys were reported in [34,43]. Microstructural investigations showed that Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈ alloy was mainly amorphous as well as Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₂ plates. Small reflections come from nanocrystals were detected by XRD and TEM methods for Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₇B₁ and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ alloys (Table 9). The Yb had a positive effect in case of an improvement of the corrosion resistance of Ca-Mg-Zn alloys in Ringer's solution. The electrochemical measurements indicated that corrosion potential decreases with the increase of B content in studied alloys. The stable tendency of evolved hydrogen as a function of immersion time was also noticed.

Based on previous research on B influence on bones, it was [14–17] decided that B should be added to Ca-based alloys. B improves bone mineralization and increases its strength by decreasing size of osteoblasts. Therefore, studied Ca-Mg-Zn-(Yb,B,Au) alloys can be proposed as implants in the form of nails and plates for use in case of fractures during the occurrence of osteopenia, i.e. early stage or advanced osteoporosis. Different types of metallic biomaterials with B addition can be also attached to other alloys, e.g. Ti-Al-V-B [12]. The increasing B content increases the repassivation potentials of Ti alloy. Higher content of osteoclast precursor cells and osteoclast activating cells were formed on surface of Ti-6Al-4 V-B alloy in comparison with base Ti-6Al-4 V alloy.

Therefore, based on the literature and experimental results, the effect of B and Au addition in Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 0, 1, 2, 3) and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-2x}B_xAu_x (x = 1, 2) alloys on cytotoxicity and mechanisms of cell death will be analyzed on the osteoblast-like cells (U2-OS osteosarcoma) in further work. Cells will be cultured using McCoy's 5a modified medium, supplemented with Fetal Bovine Serum (FBS), and penicillin and streptomycin. Biocompatibility experiments will be performed by indirect contact of samples.

It is worth noting that, the studies on the Ca-Mg-Zn-(Yb,B,Au) alloys, which includes the structure and properties investigations of biomaterials based on Ca, fill the gap in biomaterials engineering scientific scope. The presented research results allow for decisions to be made about the potential of the evaluated family of alloys to advance towards subsequent in vitro studies.

4. Summary

New resorbable Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₁Au₁ and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ alloys were successfully designed and studied in order to verify their use as biomedical applications e.g. short-term implants. XPS measurements of individual core level lines revealed that the biocorrosion products formed on the surface after immersion in Ringer's solution were mostly Ca and Zn oxides, hydroxides, and carbonates. The lattice oxygen was probably related to various oxides, such as ZnO, MgO, CaO and Yb₂O₃. Ion etching revealed Yb states suggesting a mixture of metallic and oxide regions, along with the presence of B and Au.

The corrosion products identified by using the XRD method were ZnO, CaCO₃, Mg(OH)₂, Yb(OH)₃, Ca(Zn(OH)₃)₂·2H₂O, and CaB₂O(OH)₆·2H₂O. The increased corrosion resistance of Ca-Mg-Zn-Yb alloys is a result of B and Au addition. They most likely slow down the penetration of Ringer's solution by creating a barrier between Ca, B, and Cl ions. Due to the formation of Ca-B atomic pairs, an additional mechanism of increased corrosion resistance can be proposed by the growth of CaB₂O(OH)₆·2H₂O corrosion products. Moreover, during the immersion time the dissolved Yb and Mg joined the corrosion reaction to form some corrosion product film.

The H₂ evolution did not exceed 1 ml/cm² over 1 h. The open circuit potentials for the proposed alloys were better than for Ca-Mg-Zn alloys. The EIS parameters for the Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_xAu_x (x = 1, 2) alloys were much better than for the Ca₅₅Mg₂₀Zn₂₅, Ca₆₅Mg₁₀Zn₂₅, and Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈ alloys. The controlled H₂ evolution rate was a result of the variation in the amount of B and Au in the chemical composition of studied alloys. The compressive strength and microhardness of the alloys was improved by the addition of B and Au.

Funding

The work was financed by the Rector's Grant, Silesian University of Technology, grant no.: 10/010/RGJ21/1027. The work was also supported from the statutory subsidy of the Faculty of Mechanical

Table 8
Comparison of electrochemical properties for Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 0, 1, 2, 3) and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-2x}B_xAu_x (x = 1, 2) alloys in Ringer's solution at 37 °C.

Sample	Corrosion potential (E _{corr}) [mV]	Corrosion current density (j _{corr}) [μA/cm ²]	Corrosion resistance (R _p) [kΩcm ²]	Ref.
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₈	-1345	190.0	0.32	[43]
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₇ B ₁	-1410	356.2	0.05	[34]
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₆ B ₂	-1313	128.9	0.63	[34]
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₅ B ₃	-1335	174.7	0.49	[34]
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₆ B ₁ Au ₁	-1305	18.46	0.67	This work
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₄ B ₂ Au ₂	-1260	8.79	1.82	This work

Table 9
Comparison of structure in as-cast state and after corrosion tests in Ringer's solution at 37 °C of Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_x (x = 0,1,2,3) and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-2x}B_xAu_x (x = 1, 2) alloys.

Sample	Structure in as-cast state	Corrosion products	Method	Ref.
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₈	amorphous	Ca(OH) ₂ , Yb(OH) ₃ , CaCO ₃ , Ca(Zn(OH) ₃) ₂ ·2H ₂ O	XRD	[43]
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₇ B ₁	amorphous with CaZn ₂ , MgZn phases	CaO, MgO, Mg(OH) ₂ , CaCO ₃ , Yb ₂ O ₃ , ZnO	XPS	[34]
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₆ B ₂	amorphous	CaO, MgO, Mg(OH) ₂ , CaCO ₃ , Yb ₂ O ₃ , ZnO	XPS	[34]
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₅ B ₃	amorphous with CaZn ₂ , MgZn phases	CaO, MgO, Mg(OH) ₂ , CaCO ₃ , Yb ₂ O ₃ , ZnO	XPS	[34]
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₆ B ₁ Au ₁	amorphous with CaZn, CaZn ₂ , MgZn phases	ZnO, CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ , Yb(OH) ₃ , Ca(Zn(OH) ₃) ₂ ·2H ₂ O, CaB ₂ O(OH) ₆ ·2H ₂ O	XRD	This work
Ca ₃₂ Mg ₁₂ Zn ₃₈ Yb ₁₄ B ₂ Au ₂	amorphous with CaZn, CaZn ₂ , MgZn phases	ZnO, CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ , Yb(OH) ₃ , Ca(Zn(OH) ₃) ₂ ·2H ₂ O, CaB ₂ O(OH) ₆ ·2H ₂ O	XRD	This work

Engineering of the Silesian University of Technology 10/010/BKM20/0384 and 10/010/BKM21/1059. Authors thank Anna Janoszka, MSc from Lukaszewicz Research Network, Institute of Non-Ferrous Metals, Gliwice, Poland for WDS analysis.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

- [1] D. Vojtěch, J. Kubásek, J. Čapek, I. Pospíšilová, Biodegradable metallic materials for temporary medical implants, *Mater. Sci. Forum* 891 (2017) 395–399.
- [2] I. Antoniac, R. Adam, A. Bitá, M. Miculescu, O. Trante, I.M. Petrescu, M. Pogăraşteanu, Comparative assessment of in vitro and in vivo biodegradation of Mg-1Ca magnesium alloys for orthopedic applications, *Materials* 14 (2021) 84.
- [3] Y. Zheng, X. Gu, F. Witte, Biodegradable metals, *Mater. Sci. Eng.* 77 (2014) 1–34.
- [4] X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong, T. Xi, In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys, *Biomater.* 30 (2009) 484–498.
- [5] J. Kubásek, D. Dvorský, J. Čapek, J. Pinc, D. Vojtěch, Zn-Mg biodegradable composite: novel material with tailored mechanical and corrosion properties, *Materials* 12 (2019) 3930.
- [6] B. Merchant, Gold, the noble metal and the paradoxes of its toxicology, *Biologicals* 26 (1998) 49–59.
- [7] E.T.K. Demann, P.S. Stein, J.E. Haubenreich, Gold as an implant in medicine and dentistry, *J. Long Term. Eff. Med. Implants* 15 (6) (2005) 687–698.
- [8] A. Johnson, T. Shiraishi, Biocompatibility of precious metals for medical applications, *Precious Metals Biomedical Appl.* (2014) 37–55.
- [9] R.W. Phillips, Skinner's science of dental materials, 9th Edition., W.B. Saunders, Philadelphia, 1991, pp. 123–133.
- [10] P. Bijalwan, C. Singh, A. Kumar, K. Sarkar, N. Rani, T. Laha, A. Banerjee, K. Mondal, Corrosion behaviour of plasma sprayed Fe based metallic glass (Fe₇₃Cr₂Si₁₁B₁C₃ (at%)) coatings in 3.5% NaCl solution, *J. Non-Crystal. Solids* 567 (2021) 120913.
- [11] M.A.L. Hernandez-Rodriguez, D.A. Laverde-Cataño, D. Lozano, G. Martinez-Cazares, Y. Bedolla-Gil, Influence of boron addition on the microstructure and the corrosion resistance of CoCrMo alloy, *Metals* 9 (2019) 307.
- [12] A. Kadhim, A. Ali, N.M. Dawood, The effect of boron addition on the microstructure and corrosion resistance of Cu-Al-Ni shape-memory alloys prepared by powder technology, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 987 (2020) 012028.
- [13] J. Neustadt, S. Piecznik, Osteoporosis: beyond bone mineral density, A special report on the state of osteoporosis research, NBI Health website <http://www.nbihealth.com/supporting/osteoporosisreport.pdf>, 2012.
- [14] F.H. Nielsen, B.J. Stoecker, Boron and fish oil have different beneficial effects on strength and trabecular microarchitecture of bone, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 23 (2009) 195–203.
- [15] F.H. Nielsen, S.L. Meacham, Growing evidence for human health benefits of boron, *J. Evidence-Based Integr. Med.* 16 (2011) 169–180.
- [16] M. Eskin, Boron: An overlooked micronutrient that plays an important role in human, *Vitam. & Miner.* 4 (2015) 1–2.
- [17] J.M. Keppel Hesselink, A.L. Russell, The role of boron salts in the treatment of symptoms in osteoarthritis: presentation of 2 cases, *Juniper Online J. Case Studies* 2 (2017) 001–005.
- [18] E.J. Hughes, Nutritional protocol for osteoarthritis (Degenerative Joint Disease), *J. Clinical Nutrition & Dietetics* 2 (2016) 1–8.
- [19] S.E. Brown, 20 key nutrients for bone health - an overview, 2015. (<https://www.betterbones.com/wp-content/uploads/2016/11/20keybonenutrients.pdf>)
- [20] M.L. Capati, A. Nakazono, K. Igawa, K. Ookubo, Y. Yamamoto, K. Yanagiguchi, S. Kubo, S. Yamada, Y. Hayashi, *Biol. Trace Element Res.* 174 (2016) 300–308.
- [21] H. Tokar, H. Ozdemir, H.B. Yuce, F. Goze, The effect of boron on alveolar bone loss in osteoporotic rats, *J. Dental Sci.* 11 (2016) 331–337.
- [22] F.H. Nielsen, Update on human health effects of boron, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 28 (2014) 383–387.
- [23] L. Grausova, A. Kromka, Z. Burdikova, A. Eckhardt, B. Rezek, J. Vacik, K. Haenen, V. Lisa, L. Bacakova, Enhanced growth and osteogenic differentiation of human osteoblast-like cells on boron-doped nanocrystalline diamond thin films, *PLoS ONE* 6 (2011) 20943.
- [24] C. Dai, S. Chen, C. Wang, L. Zhang, K. Ge, J. Zhang, Ytterbium ion promotes apoptosis of primary mouse bone marrow stromal cells?, *J. Rare Earths* 33 (2015) 445–452.
- [25] J. Wang, X. Shi, D.V. Louzguine Luzgin, H. Wu, J.H. Perepezko, Ductile biodegradable Mg-based metallic glasses with excellent biocompatibility, *Adv. Functional Mater.* 23 (2013) 4793–4800.
- [26] W. Jiao, H.F. Li, K. Zhao, H.Y. Bai, Y.B. Wang, Y.F. Zheng, W.H. Wang, Development of CaZn based glassy alloys as potential biodegradable bone graft substitute, *J. Non-Crystal. Solids* 357 (2011) 3830–3840.
- [27] R. Babilas, K. Cesarz-Andraczke, D. Babilas, W. Simka, Structure and corrosion resistance of Ca₅₀Mg₂₀Cu₃₀ bulk metallic glasses, *J. Mater. Eng. Perform.* 24 (1) (2015) 167–174.
- [28] K. Ikarashi, T. Mizushima, A. Makino, A. Inoue, Preparation of the bulk Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloys in a ringed form by copper mold casting, *Mater. Sci. Eng. A304–306* (2001) 763–766.
- [29] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corr. Sci.* 47 (2005) 3202–3215.
- [30] W.R. Osório, L.C. Peixoto, D.J. Moutinho, L.G. Gomes, I.L. Ferreira, A. Garcia, Corrosion resistance of directionally solidified Al-6Cu-1Si and Al-8Cu-3Si alloys castings, *Mater. Design* 32 (2011) 3832–3837.
- [31] X.L. Zhang, Z.H. Jiang, Z.P. Yao, Y. Song, Z.D. Wu, Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density, *Corr. Sci.* 52 (2009) 581–587.
- [32] G. Song, A. Atkins, D. StJohn, An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys, *Magn. Tech.* (2001) 255–262.
- [33] J. Hu, D. Huang, G. Zhang, G. Song, X. Guo, Research on the inhibition mechanism of tetraphenylporphyrin on AZ91D magnesium alloy, *Corros. Sci.* 63 (2012) 367–378.
- [34] D. Szyba, A. Bajorek, R. Babilas, Structural and electrochemical study of resorbable Ca₂₇Mg₁₂Zn₂₈Yb₁₈B_x (x=1, 2, 3) metallic glasses in Ringer's solution, *J. All. Comp.* 815 (2020) 152313.
- [35] P.B. Soares, S.A. Nunes, S.D. Franco, R.R. Pires, D. Zanetta-Barbosa, C.J. Soares, Measurement of elastic modulus and Vickers hardness of surround bone implant using dynamic microindentation - parameters definition, *Braz. Dental J.* 25 (2014) 385–390.
- [36] X.J. Wang, X.B. Chen, P.D. Hodgson, C.E. Wen, Elastic modulus and hardness of cortical and trabecular bovine bone measured by nanoindentation, *Trans. Nonfer. Metals Soc. China.* 16 (2006) 744–748.
- [37] G. Wang, P.K. Liaw, O.N. Senkov, D.B. Miracle, M.L. Morrison, Mechanical and Fatigue Behavior of Ca₆₅Mg₁₅Zn₂₀ Bulk Metallic Glass, *Adv. Eng. Mater.* 11 (2009) 27–34.
- [38] R. Havaladar, S.C. Pilli, B.B. Putti, Insights into the effects of tensile and compressive loadings on human femur bone, *Adv. Biom. Res.* 3 (2014) 101.
- [39] B. Yu, G.F. Zhao, J.L. Lim, Y.K. Lee, Compressive mechanical properties of bovine cortical bone under varied loading rates, *J. Eng. Med.* 225 (2011) 941–947.
- [40] R.D. Conner, R.B. Dandliker, W.L. Johnson, Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} metallic glass matrix composites, *Acta Mater.* 46 (1998) 6089–6102.
- [41] Y. Yan, Y. Kang, D. Li, K. Yua, T. Xiao, Y. Deng, H. Dai, Y. Dai, H. Xiong, H. Fang, Improvement of the mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable β-Ca₃(PO₄)₂/Mg-Zn composites prepared by powder metallurgy: the adding β-Ca₃(PO₄)₂, hot extrusion and aging treatment, *Mater. Sci. Eng. C* 74 (2017) 582–596.
- [42] R. Babilas, A. Bajorek, A. Radoń, R. Nowosiolski, Corrosion study of resorbable Ca₆₀Mg₁₅Zn₂₅ bulk metallic glasses in physiological fluids, *Prog. Natural Sci.: Mater. Inter.* 27 (2017) 627–634.
- [43] R. Babilas, A. Bajorek, P. Sakiewicz, A. Kania, D. Szyba, Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution, *J. Non-Cryst. Solids* 488 (2018) 69–78.
- [44] M. Jamesh, S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution - long term evaluation by EIS, *Corros. Sci.* 53 (2011) 645–654.
- [45] N.C. Verissimo, E.S. Freitas, N. Cheung, A. Garcia, W.R. Osório, The effects of Zn segregation and microstructure length scale on the corrosion behavior of a directionally solidified Mg-25 wt.% Zn alloy, *J. All. Comp.* 723 (2017) 649–660.
- [46] T.A. Vida, E.S. Freitas, N. Cheung, A. Garcia, W.R. Osório, Electrochemical Corrosion Behavior of as-cast Zn-rich Zn-Mg Alloys in a 0.06M NaCl Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 5264–5283.
- [47] G. Ruano, J.I. Iribarren, M.M. Pérez-Madrugal, J. Torras, C. Alemán, Electrical and capacitive response of hydrogel solid-like electrolytes for supercapacitors, *Polymers* 13 (2021) 1337.
- [48] S.A. Abdel-Gawad, M.A. Shoeib, Corrosion studies and microstructure of Mg-Zn-Ca Alloys for biomedical applications, *Surf. Interfaces* 14 (2019) 108–116.
- [49] A. Ananth, S. Dharaneedharan, H.J. Seo, M.S. Heo, J.H. Boo, Soft jet plasma-assisted synthesis of zinc oxide nanomaterials: Morphology controls and antibacterial activity of ZnO, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 742–751.
- [50] N.H. Harun, R.B.S.M.N. Mydin, S. Sreekanth, K.A. Saharudin, K.Y. Ling, N. Basiron, F. Radhi, A. Seeni, Shape-dependent antibacterial activity against staphylococcus aureus of zinc oxide nanoparticles, *Mal. J. Med. Health Sci.* 14 (2018) 141–146.
- [51] M. Ali, M.A. Hussein, N. Al-Aqeeli, Magnesium-based composites and alloys for medical applications: A review of mechanical and corrosion properties, *J. Alloys Compd.* 792 (2019) 1162–1190.
- [52] E.V. Parfenova, O.B. Kulyasova, V.R. Mukaeva, B. Mingo, R.G. Farrakhov, Y.V. Cherneikina, A. Yerokhin, Y.F. Zheng, R.Z. Valiev, Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy, *Corros. Sci.* 163 (2020) 108303.
- [53] K. Yang, C. Zhou, H. Fan, Y. Fan, Q. Jiang, P. Song, H. Fan, Y. Chen, X. Zhang, Bio-Functional Design, Application and Trends in Metallic Biomaterials, *Int. J. Mol. Sci.* 19 (2018) 1–21.
- [54] J.D. Cao, N.T. Kirkland, K.J. Laws, N. Birbilis, M. Ferry, Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses as bioresorbable metals, *Acta Biomater.* 8 (2012) 2375–2383.
- [55] M. Moravej, D. Mantovani, Biodegradable metals for cardiovascular stent application: Interests and New Opportunities, *Inter. J. Mol. Sci.* 12 (7) (2011) 4250–4270.

8.4. Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys

www.nature.com/scientificreports

scientific reports

Check for updates

OPEN

Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys

Dawid Szyba¹, Robert Kubina^{2,3}, Katarzyna Młynarek-Żak¹, Adrian Radoń¹, Aneta Kania¹ & Rafał Babilas^{1✉}

Calcium-based alloys can be promising candidates for use as biodegradable implants because of attractive properties as mechanical, corrosive, and biocompatible. In the work, the biocompatibility authors discussed the results of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) alloys. The tests were performed using a MTT assay. The corrosion behavior of such Ca-based alloys in PWE fluid at 37 °C was studied and compared with the results in Ringer's solution from previous works. Electrochemical tests were presented by open circuit potential and potentiodynamic curves. Different concentrations of boron and gold in the alloys caused changes in the corrosion results. The best corrosion resistance in PWE solution was observed for the Ca-based alloy with 2 at.% Au due to the lowest value of the corrosion current density (j_{corr}), equal to $10.6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A slightly higher value of j_{corr} was obtained for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ alloy with the lowest roughness values. The results of the cytotoxicity tests also showed that the alloy with 3 at.% boron was characterized by the highest cell viability. The investigation results discussed in the work allow us to suggest that the presented calcium alloys with 3 at.% of B, and 2 at.% of Au addition may be promising materials for the use in implantology.

Modern methods of treating diseases of the musculoskeletal system place high demands on materials used in medicine, including those used for bone implants fabrication. These materials should have many properties (e.g. mechanical, physicochemical, corrosive), but most of all they should be biocompatible (biotolerant) and non-toxic¹.

In recent years, biocompatible and biodegradable implants, such as polymer, ceramic, and metallic (e.g. magnesium-based alloys), which degrade slowly after implantation, have been extensively researched. This kind of biomaterial is more beneficial because it reduces the cost of healthcare and eliminates the next surgery to remove implants²⁻⁴. Among these biomaterials proposed for bone implants, calcium-based alloys are found. In the literature, there is not as much work on the use of Ca-based alloys with various additives, such as magnesium, zinc, ytterbium, boron, and gold in implantology. Therefore, it seems to be very interesting to present the behavior of such alloys in the human body environment, especially from a biological point of view.

It should be mentioned that calcium and most calcium-based alloying elements are present in the human body as micronutrients (e.g. zinc, boron) and macronutrients (e.g. calcium, magnesium). These are elements necessary for healthy functioning (also known as bioelements). Calcium is one of the minerals present in the body, necessary for its proper functioning. The total amount of calcium in an adult human body is approximately 1200 g, which is 1.5% of body weight. 99% of Ca is present in bones in the form of bound to apatite, the remainder is present in the ionized form in the intracellular and extracellular fluid. Furthermore, calcium is an inexpensive element with low density (1.55 g/cm^3), which is essential for the application of short-term calcium-based alloys in orthopedic implants⁵. Biodegradable magnesium is highly biocompatible. It has mechanical properties similar to natural bones. Furthermore, Mg as an alloying element improves mechanical properties and corrosion resistance. This extremely important macroelement has a multidirectional effect on the human body³. Therefore, it has been used in the treatment and prevention of many diseases. Most of all, magnesium is essential for the proper structure of bone tissue. In addition to calcium, vitamin D, and phosphorus, it affects proper bone mineralization,

¹Department of Engineering Materials and Biomaterials, Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice, Poland. ²Department of Pathology, Faculty of Pharmaceutical Sciences in Sosnowiec, Medical University of Silesia in Katowice, Ostrogórska 30, 41-200 Sosnowiec, Poland. ³Silesia LabMed: Centre for Research and Implementation, Medical University of Silesia in Katowice, 18 Medyków Str, 40-752 Katowice, Poland. ✉email: rafal.babilas@polsl.pl

protecting human against osteoporosis. Mg is responsible for the activity of osteoblasts and osteoclasts, i.e. cells that are involved in bone metabolism⁴.

The next element, zinc, is a catalyst for many reactions. It participates in the transformation of proteins, fats, and carbohydrates. Zn is necessary to maintain the stability of cell membranes. It has regulatory and structural functions⁵. In addition, zinc participates in energy transformations and is an element necessary to maintain proper body weight. In recent years, ytterbium, as a rare earth element, has been used as a promising alloy additive to modify microstructures and improve the mechanical properties of traditional magnesium alloys⁷. It has also been noted that ytterbium salts stimulate metabolism. Yu et al.⁸ stated that the addition of 4% Yb to the Mg₆₆Zn₃₀Ca₄ alloy decreases the cytotoxicity in *in vitro* studies. Boron is a very important element that has a positive effect on immunity and has anti-inflammatory properties. It has a positive effect on bone health and prevention of arthritis, playing a potential role in bone formation^{9,10}, calcium, vitamin D, magnesium, phosphorus, and fluoride metabolism (ensuring that these micronutrients are at the correct levels and that vitamins are better absorbed). These make boron useful in the prevention of osteoporosis and rheumatic diseases. Some works suggest that boron may be a natural anticancer agent¹¹. Gold as an alloying additive also has anticancer properties¹². The results show that Au compounds are more cytotoxic to cancer cells than to healthy ones¹³. In addition, gold compounds show healing properties. Due to reactions with skin lipids, gold nanoparticles are able to open the stratum corneum and penetrate through it¹⁴, and the degree of penetration depends on their physicochemical properties¹⁵.

The correct selection of the composition of a potential biomaterial is extremely important. Improper selection of a metal material or alloy used in an implantology can result in an allergic reaction in the body, known as metallosis¹⁶. It is caused by the passage of implant fragments into its environment (which is usually caused by abrasive wear on the implant surface), migration of corrosion products from the implant surface to the surrounding environment, or by the reaction of metal ions in contact with human body fluids. Metallosis can occur in several ways. There is quiet, sharp, and discreet metallosis.

The basic property of the material, which determines its suitability for biomedical applications, is biotolerance. Biocompatibility evaluation¹⁷, according to an international standard, requires *in vitro* tests on isolated cells or tissues, as well as *in vivo* tests in animals and preclinical trials¹⁸. *In vitro* tests are a way to initially determine the behavior of living cells in the presence of the tested biomaterial. One of the basic *in vitro* tests is a biological cytotoxicity of materials used in medicine. Toxic substances released by the material in contact with tissues or body fluids can damage the cell membrane, change the metabolic activity of cells, and damage the genetic material of the cell. Cytotoxicity is the evaluation of the effect of a potential biomaterial on cells observed under a microscope after a predetermined period of exposure or by the activity of enzymes proving the viability of the cells. However, it should be mentioned that the cytotoxicity test does not ensure the maintenance of all the conditions of the physiological environment, but it is a study evaluating the behavior of living cells in contact with the biomaterial. Each medical device or the materials used for its production, also intended for implantation, are compliant with biological tissues, cells, and body fluids. The types of methods for *in vitro* and *in vivo* tests related to the assessment of biological compliance of medical devices constitute the content of the applicable PN-EN ISO 10993-1:2010 standard (Biological assessment of medical devices—Part 1: Evaluation and testing in the risk management process). The selection of method depends on the use of the product, the time the implant spent in the human body, and the type of contact (including external, internal contact, intact skin, mucous membranes, contact with blood, bone tissue, tissue fluids, etc.). Taking into consideration the time of contact of the biomaterial with the body, this standard classifies medical devices into those that remain in the patient's body for no longer than 24 h, over 24 h, but no longer than 30 days, and which are in constant contact, i.e. over 30 days. Among the biocompatibility tests, depending on the duration of contact with the organism and the intended use of the biomaterial, the following can be distinguished¹⁹:

- *in vitro* cytotoxicity,
- sensitizing effect,
- irritating effect or intracutaneous reactivity,
- acute systemic toxicity,
- subacute and subchronic toxicity,
- genotoxicity,
- post-implantation reaction and compatibility with blood.

Different compounds interact with cells in different ways, disrupting or not their life processes. One of the basic documents for the assessment of the toxicity of medical devices is the PN-EN ISO 10993-5:2009 standard. Biological evaluation of medical devices—Part 5: *In vitro* cytotoxicity tests. Cytotoxic activity can be determined on the basis of changes that occur in cells under the influence of the studied material in relation to the control sample²⁰. The control sample is a cell culture carried out without biomaterial or with material in the generally known cytotoxic concentration range. When determining the viability of cells on the basis of the number of dead cells in contact with the biomaterial, this study may disqualify the biomaterial for further use. One of the most widely used assays to test cell viability is the MTT assay¹⁹. This test does not provide information on the type of toxins that occur. It determines the biological effects known as the cytotoxicity of materials of different composition²¹.

In this context, the aim of the work was to study the biological and corrosion behavior of six Ca-Mg-Zn-Yb alloys with various additions of boron and gold. *In vitro* cytotoxicity tests do not allow one to recreate all the conditions present in a living organism, but they are an excellent way to initially determine the behavior of

living cells in the contact with tested potential biomaterial. Moreover, the authors wanted to verify which of the proposed alloy compositions is more cytocompatible and corrosion resistant.

Materials and methods

Materials characterisation. The investigations were carried out on $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{12-2x}\text{B}_x$ alloys ($x=0, 1, 2, 3$ at.%) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{12-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ alloys ($x=1, 2$ at.%). Base alloys were produced by induction melting of elements with a purity of 99.9%. The alloys were remelted several times to obtain a homogeneous composition of ingots. All alloys were cast under an inert atmosphere. The casting chamber was purged with argon, but this did not provide enough air reduction in the chamber. Rapidly cooled samples in the form of plates with a length and width of 10 mm and a thickness of 1 mm were cast using copper mold casting.

The topography and roughness measurements of the samples were performed using the ZEISS LSM Exciter 5 confocal microscope (Zeiss, Oberkochen, Germany) with an observation system of 4 lasers of wavelength in the range of 405 to 633 nm. The device was equipped with a ZEN image acquisition and analysis system. The surfaces of the samples were mechanically polished with SiC papers from 500 to 2400 gradation before the observations by confocal microscope. Then, they were polished with a diamond suspension and cleaned with alcohol.

Electrochemical measurements. The corrosion resistance was assessed on the basis of electrochemical tests. Measurements were carried out in PWE ($\text{NaCl}-5.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{KCl}-0.38 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}-0.394 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}-0.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{CH}_3\text{COONa}-4.62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}-0.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and Ringer's solution ($8.6 \text{ g}/\text{dm}^3 \text{ NaCl}$, $0.3 \text{ g}/\text{dm}^3 \text{ KCl}$, and $0.48 \text{ g}/\text{dm}^3 \text{ CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) at 37°C using an Autolab 302 N potentiostat (Metrohm AG, Herisau, Switzerland). The conditions of the experiment were similar to the natural environment inside the organism. The potentiostat was equipped with a cell containing the reference electrode (saturated calomel electrode) and the counter electrode (platinum rod). The CaMgZnYbBAu alloys in the form of plates were tested with 3600 s of open circuit potential (E_{OCP}). Potentiodynamic curves with Tafel's extrapolation were recorded in a potential range from $E_{\text{OCP}} - 250 \text{ mV}$ to $E_{\text{OCP}} + 250 \text{ mV}$, a scan rate was $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current density (j_{corr}) were determined by Tafel's extrapolation using cathodic and anodic branches of the polarization curves.

Corrosion products analysis. After 48 h of immersion in Ringer's and PWE solutions, the surfaces of the corroded samples were observed with corrosion products using scanning electron microscope (SEM, Thornwood, New York, USA), which was equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) detector. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was also used to analyze the corrosion products. FTIR spectra were recorded at room temperature for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{12}\text{B}_3$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{12}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloys using a Nicolet 6700/8700 FTIR spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, USA). Before the measurements, the corrosion products were collected from the surface of the immersed samples and mixed together with dry KBr. The samples were performed in transmission mode in a mid infrared range of $4000-400 \text{ cm}^{-1}$.

Cytotoxicity tests. Human osteosarcoma cells (U2-OS) derived from the ATCC+ HTB-96™ collection were used to evaluate the cytocompatibility of the experimental alloys. Cells were cultured using McCoy's 5a Medium Modified medium, supplemented with 10% Fetal Bovine Serum (FBS), and 100 U ml^{-1} penicillin and $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ streptomycin. The cells were stored in an atmosphere of 37°C saturated with water vapor and enriched with 5% CO_2 . The medium was changed every 2-3 days and cells were passed at 90% confluence. Biocompatibility was performed by indirect contact. Samples in the form of plates for cytotoxicity assessment were 1 mm thick. They were sterilized in an autoclave at 121°C for 21 min at a steam pressure of 1.5 bar.

According to ISO 10993-5:1999, the extraction medium was prepared using serum-free culture medium with a surface area to extraction medium ratio of $1 \text{ cm}^2/\text{ml}$ in an atmosphere saturated with steam with water supplemented with 5% CO_2 at 37°C for 24 and 72 h. The extract was stored at 4°C prior to the cytotoxicity test. Pure extract (100%) diluted with culture medium 1:1, 1:2, 1:4, and 1:8 were used for the tests.

Cells were incubated in 96-well culture plates at a density of 5×10^3 cells/100 μl medium in each well and incubated for 48 h to allow cell adhesion and log growth to be achieved. After this time, the medium was replaced with 100 μl of extraction medium and incubated for 24 and 48 h. After this time, the supernatant was decanted, and 100 μl of MTT reagent dissolved in medium at a final concentration of 1 mg/ml was added to each well. The samples were incubated with the MTT reagent for 4 h at 37°C . The medium was then gently decanted and 200 μl of DMSO was added to dissolve the resulting formazan crystals. The spectrophotometric absorbance of the samples was measured with a microplate reader (BioTek ELx800) at 570 nm with a reference wavelength of 630 nm. The schematic illustration of the cytotoxicity test provided in this work is presented in Fig. 1. (1, 2) The extraction medium was prepared using a ratio of alloy culture medium with a surface area to extraction medium ratio of $1 \text{ cm}^2/\text{ml}$ for 24 h (2) and 72 h (2'). (3) After the alloy extraction period the sample was removed and the medium was centrifuged (4). (5) In O2-OS cells the indirect extract was added and the cells were incubated for 24 h or 48 h. (6) After the incubation period 24 h (6) or 48 h (6') the supernatant was decanted and 100 μl of MTT reagent dissolved in medium was added to each well. Microplate was incubated for 4 h in a humidified atmosphere, such as $+37^\circ\text{C}$, 5% CO_2 . The medium was then gently decanted and 200 μl of DMSO was added to dissolve the crystals. (7) A 96 well plate after the MTT assay. Metabolism of MTT to a formazan salt by viable cells, as shown in a 96-well plate. The decrease in the number of viable and metabolically active cells results in the decreasing intensity of the purple color observed.

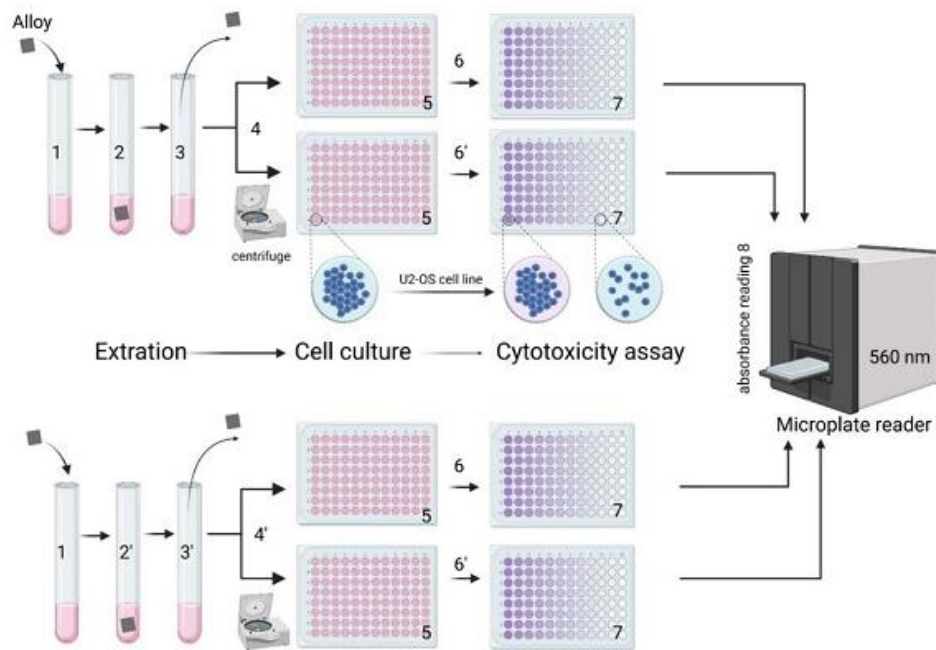


Figure 1. Schematic illustration of cytotoxicity test according with ISO 10993-5:1999.

Results and discussion

The resorbable CaMgZnYbBAu alloys in a form of plates had an amorphous structure ($\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$), an amorphous structure with some crystalline phases, such as CaZn, MgZn ($\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$) and an amorphous structure with CaZn, MgZn and CaZn_2 crystalline phases ($\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$). All identified phases were embedded in the amorphous structure^{22–24}. The structure studies of the alloys were completed by the surface topography analysis. The surface topography of the alloys studied was observed using a confocal microscope (Fig. 2). Measurements were carried out in an area of $3.6 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ ($600 \times 600 \mu\text{m}$). The surfaces of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ alloys ($x=0, 1, 2, 3$ at.%) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ alloys ($x=1, 2$ at.%) were similar in their topography, and had a granular structure. This was in agreement with small changes in the structure of these alloys. It is well known that the surface roughness values of alloys influence the corrosion resistance and cell viability. Any scratches on the metal surface may increase stress, i.e., reduce crack resistance. This leads to stress corrosion cracking or hydrogen embrittlement, which finally causes premature failure of biodegradable implants during operation^{25,26}. Many works, especially on Mg-based alloys, show that initial surface roughness influences the intensity of corrosion behavior^{27,28}. Additionally, for orthopedic implants that come into contact with blood, it is important to minimize surface roughness.

In addition, a surface roughness analysis was also performed. The surface roughness parameters (roughness average— R_a and root mean square— R_q) of the Ca-based alloys were determined and listed in Table 1. The analysis showed that the roughness values for all of the alloys studied were similar. However, the lowest roughness values were obtained for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloys. These may suggest that these alloys were more corrosion resistant, because the lower the roughness values, the higher the corrosion resistance^{29,30}. It should also be noted that corrosion resistance is dependent not only on the surface roughness but also on the ability of the alloy to form a protective passive film on its surface³⁰. Mitchell et al.²⁷ studied the effect of surface roughness on the corrosion behavior of AZ31 Mg alloys for 672 h of immersion in a solution of 3.5 wt.% NaCl. The results have shown that the corrosion rate and the formation of the oxide layer (MgO) on the surface of the AZ31 alloy were proportional to the average roughness value (R_a) of the samples. The surface of the roughened sample had pores and microcracks that were potential places for the corrosion initiation. Moreover, in this sample, the dissolution of the metals was greater, resulting in mass reduction. In the studies performed by Walter et al.²⁸ the passivation behavior of the AZ91 alloy with different surface roughness was presented. The authors suggested that the surface roughness of the Mg alloy played a critical role in the corrosion resistance in the 3.5% NaCl environment. They confirmed that the sample with a smoother surface has shown a greater tendency to passivation and pitting resistance than the sample with a higher surface roughness.

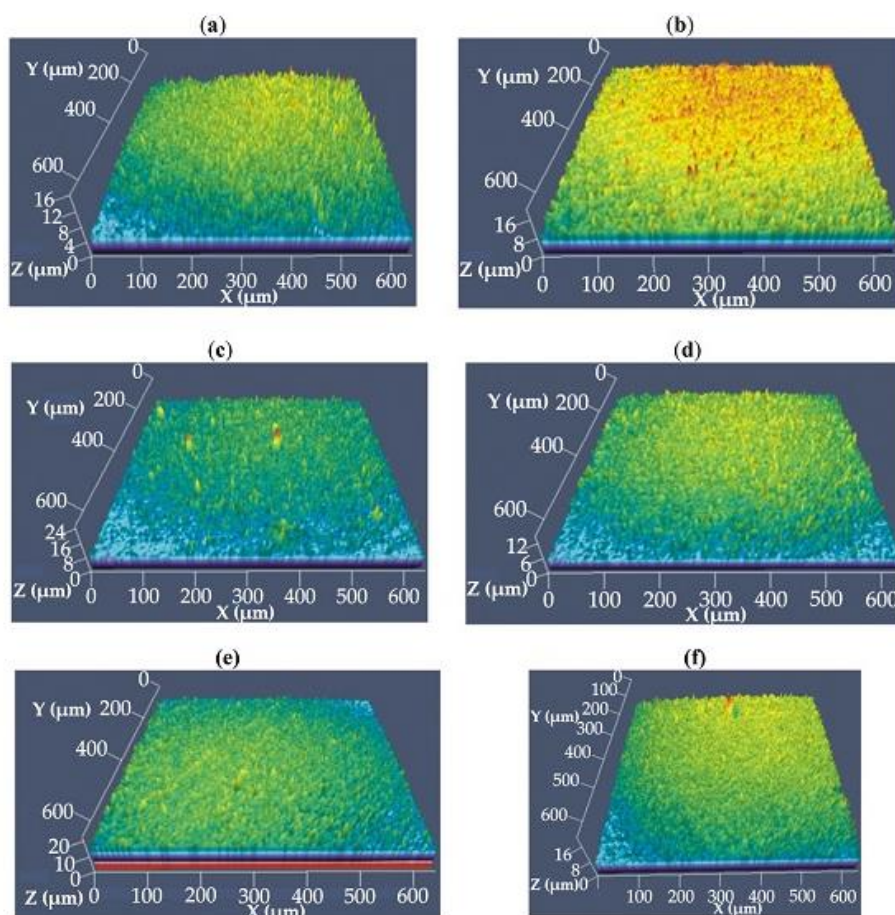


Figure 2. Confocal images of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) alloys in a form of plate: (a) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$; (b) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$; (c) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$; (d) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$; (e) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_1$; (f) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{12}\text{B}_2\text{Au}_2$.

Sample	Designation	Roughness average, R_a , μm	Root mean square, R_q , μm
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$	B0	1.11 (± 0.025)	1.42 (± 0.023)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$	B1	1.44 (± 0.021)	1.84 (± 0.022)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$	B2	1.37 (± 0.021)	1.79 (± 0.02)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$	B3	1.09 (± 0.021)	1.39 (± 0.023)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2\text{Au}_1$	Au1	1.26 (± 0.03)	1.62 (± 0.028)
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$	Au2	1.4 (± 0.016)	1.76 (± 0.019)

Table 1. Surface roughness parameters for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) alloys.

Electrochemical tests in PWE solution were presented in both the open circuit potential (E_{OCP}) and the potentiodynamic curves (Fig. 3). Changes in the E_{OCP} potential were measured to evaluate protective properties of the alloys $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%). The curves determined for a stationary potential as a function of immersion time indicate that CaMgZnYbAu alloys in plate form were active in PWE solution (Fig. 3a). Furthermore, the alloys studied were characterized by significant

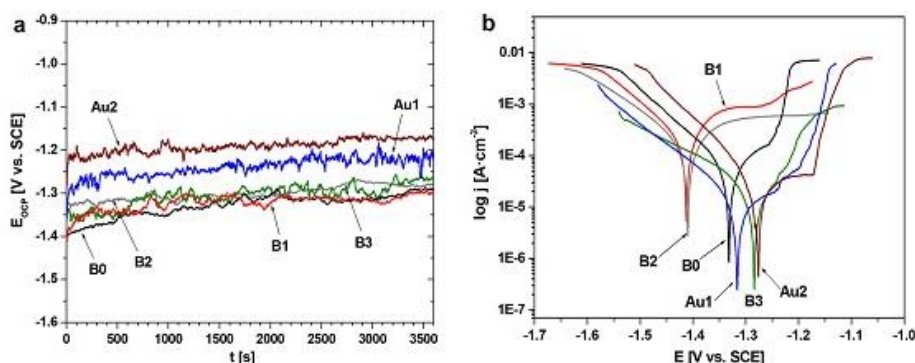


Figure 3. Changes of open-circuit potential with time (a) and polarization curves (b) of CaMgZnYbBAu alloys in a form of plates in PWE solution at 37 °C.

Alloy	Solution	Open circuit potential (E_{OCF}) [mV]	Corrosion potential (E_{corr}) [mV]	Corrosion current density (j_{corr}) [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Polarisation resistance (R_p) [$\text{k}\Omega/\text{cm}^2$]	Ref
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}$	PWE fluid	-1289	-1331	96.7	0.37	This work
	Ringer's solution	-1305	-1345	190.0	0.32	25
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_1$	PWE fluid	-1302	-1413	443.4	0.09	This work
	Ringer's solution	-1312	-1410	356.2	0.05	22
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2$	PWE fluid	-1284	-1395	175.7	0.18	This work
	Ringer's solution	-1308	-1313	128.9	0.63	22
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_3$	PWE fluid	-1267	-1286	29.0	1.32	This work
	Ringer's solution	-1258	-1335	174.7	0.49	22
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_1\text{Au}_1$	PWE fluid	-1223	-1319	18.0	1.92	This work
	Ringer's solution	-1238	-1305	18.45	0.67	24
$\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$	PWE fluid	-1176	-1277	10.6	1.01	This work
	Ringer's solution	-1221	-1260	8.79	1.82	24

Table 2. Comparison of electrochemical properties for $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) alloys in Ringer's solution and PWE fluid at 37 °C.

fluctuations. It can also be observed that the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2$ alloys were more stable in PWE solution compared to the others. The E_{OCF} potentials were similar for all CaMgZnYbBAu alloys. They were in the range of -1.3 V to -1.2 V. Furthermore, the differences in E_{OCF} potential between alloys with 1 and 2 at.% Au were not greater than 50 mV. The same situation was observed for the alloys with and without boron content. Polarization curves for alloys with 1 and 2 at.% B were located at higher current values above $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 3b). This may suggest that the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2$ alloys exhibit lower corrosion resistance. The extrapolation of the polarization curves using the Tafel's method allowed us to determine the corrosion current density (j_{corr}) and polarization resistance (R_p) of the CaMgZnYbBAu alloys (Table 2).

The lowest value of corrosion current density was observed in PWE fluid, equal to $10.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, was observed for the Ca-based alloy with 2 at.% Au. The slightly higher values of j_{corr} (equal to 18 and $29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) were obtained for alloys with 1 at.% Au and 3 at.% B. These alloys ($\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_3$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_1\text{Au}_1$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$) were characterized by higher polarization resistance that indicate better corrosion resistance compared to alloys B0, B1 and B2. The low j_{corr} and high R_p of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_3$ alloy is consistent with the small roughness values.

For comparison, the changes in E_{OCF} with time and polarization curves for all alloys in Ringer's solution were presented in Fig. 4. The lowest values of corrosion current density in Ringer's solution were observed for alloys with 1 and 2 at.% addition of Au²²⁻²⁴.

The surface roughness of implants is assumed to be an important factor in the osseointegration of these materials³¹. This parameter is responsible for the degradation of metallic materials^{32,33}. Studies on the impact of surface roughness on the corrosive behavior of magnesium alloy (AZ91) in a chloride-containing environment at room temperature showed that the pitting corrosion of the alloy critical depends on the roughness of the surface²⁸.

The smoother surface of Ca alloy with 3 at.% of B improved the corrosion resistance in the chloride environment. Therefore, it is very important to design alloys with optimal surface roughness to improve their corrosion properties^{34,35}. Reddy et al.³⁴ studied the effect of surface roughness on the corrosion behavior in 3.5 wt.% NaCl

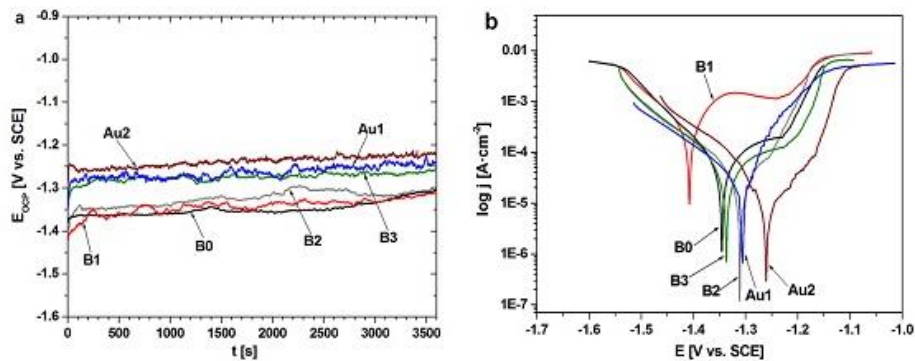


Figure 4. Changes of open-circuit potential with time (a) and polarization curves (b) of CaMgZnYbBAu alloys in a form of plates in Ringer's solution at 37 °C^{22–24}.

of two AZ31 and AZ80 alloys. The researchers stated that the higher corrosion resistance of AZ80 compared to AZ31 was due to lower surface roughness. Hence, the lower surface roughness of the samples improves surface integrity in such a way as to increase corrosion resistance³⁶. Similar results were obtained in terms of the correlation between surface roughness and corrosion resistance of biomedical materials for stainless steel and titanium alloys^{37–39}.

The corrosion resistance of orthopedic implants depends on the alloy additives. Calcium as a base metal increases strength and hardness. The influence of Ca on the microstructure of the alloy and electrochemical behavior can also be seen⁴. This element is important in the context of the kinetics of implant degradation because it increases their resorption. Magnesium in Ca-based alloys has mechanical properties similar to those of human bones, but it is characterized by a high corrosion rate⁴. This disadvantage of Mg can be reduced by the addition of Zn, Yb, B, and Au metals to Ca-based alloys. The addition of Zn causes grain refinement and the formation of secondary phases, which affects the mechanical and corrosive properties of Mg alloys, because zinc improves the corrosion potential of the biomedical material⁴⁰. Moreover, Zn transforms impurities such as iron, copper, and nickel into harmless intermetallic compounds, thus reducing their corrosion-promoting effects⁷. The physical and chemical properties of Yb as a rare-earth element are similar to those of calcium. The authors⁴⁰ studied the corrosion behavior in simulated body fluid (SBF) of amorphous Mg–Zn–Yb–Ag alloys with different contents of ytterbium. They stated that the addition of 4 at.% of Yb significantly improved the corrosion resistance compared to the other alloys tested. In the work²⁴ there was observed that ytterbium has a positive effect on the corrosion resistance of Ca–Mg–Zn alloys in chloride-rich Ringer solution. In addition, the authors in²⁴ suggested that the addition of boron and gold to a Ca-based alloys slowed the corrosion rate (due to creating a barrier among Ca, B, and Cl ions and forming a thick layer of corrosion products) and decreased the evolution of H₂.

Furthermore, Hernandez-Rodriguez et al.⁴¹ tested the effect of different boron content (0.06, 0.25, 0.5 and 1 wt.%) in a CoCrMo biocompatible alloy on corrosion resistance in phosphate buffered saline (PBS). They observed an improvement in corrosion resistance with increased B content. Similar electrochemical corrosion results were achieved during immersion in Ringer's solution^{22–24}. The good anticorrosive properties of such alloys were also resulted from the addition of gold as an alloying element⁴² or as nanoparticles located in an applied coating^{43,44}. Lee et al.⁴² studied the corrosion resistance of Ti-xAu alloys (x = 5, 10, 15, 20 and 40 wt.%) in 0.9% NaCl solution at 37 °C. They stated that the Ti-20Au alloy exhibited the lowest E_{ocp} value, equal to = 278.33 mV, but the lowest corrosion current density was observed for the Ti-5Au alloy. Thin gold films (with a thickness of about 50 and 100 nm) which have been applied to Ni–Cr–Mo alloys using magnetron sputtering technique were tested by Wadullah et al.⁴⁴. The corrosion behavior of the samples was studied in an artificial saliva solution at 37 °C. The authors observed lower values for corrosion current densities and higher values for corrosion potentials for alloys coated with gold.

The biocompatibility of the CaMgZnYbBAu alloys was studied using the MTT assay, which is an indicator of cell viability, proliferation, and cytotoxicity (see Fig. 5). It is known that osteoblastic cell adhesion, their growth, and proliferation were correlated with surface roughness. Moreover, the interactions between osteoblasts and orthopedic biomaterials depend on the development of bone-implant interfaces. Because of that, osteoblastic adhesion is very important for the first bone-biomaterial interaction^{45,46}.

The colorimetric MTT assay is characterized by high sensitivity and therefore it can be used to study a large number of different samples²¹. The amount of MTT assay is proportional to the number of metabolically active cell cultures. It should be mentioned that cells have limited ability to proliferate. They can divide about 50 times with a culture medium that is frequently changed. Samples with absorption values less than 50% of division activity are considered toxic²¹. In our studies, the biocompatible effect of the samples was studied by indirect contact¹⁹. The extracts of the samples (in a form of plates) after 24 and 72 h were added to the cells. The time for cell incubation was 24 and 48 h. In addition, the content of the extracts was 100, 50, 25 and 12.5%, adequately. The results of the cytotoxicity tests showed that the Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ alloy was characterized by the highest cell viability (Fig. 5d). Cell viability greater than 100% was visible both for 24 and 48 h of incubation and

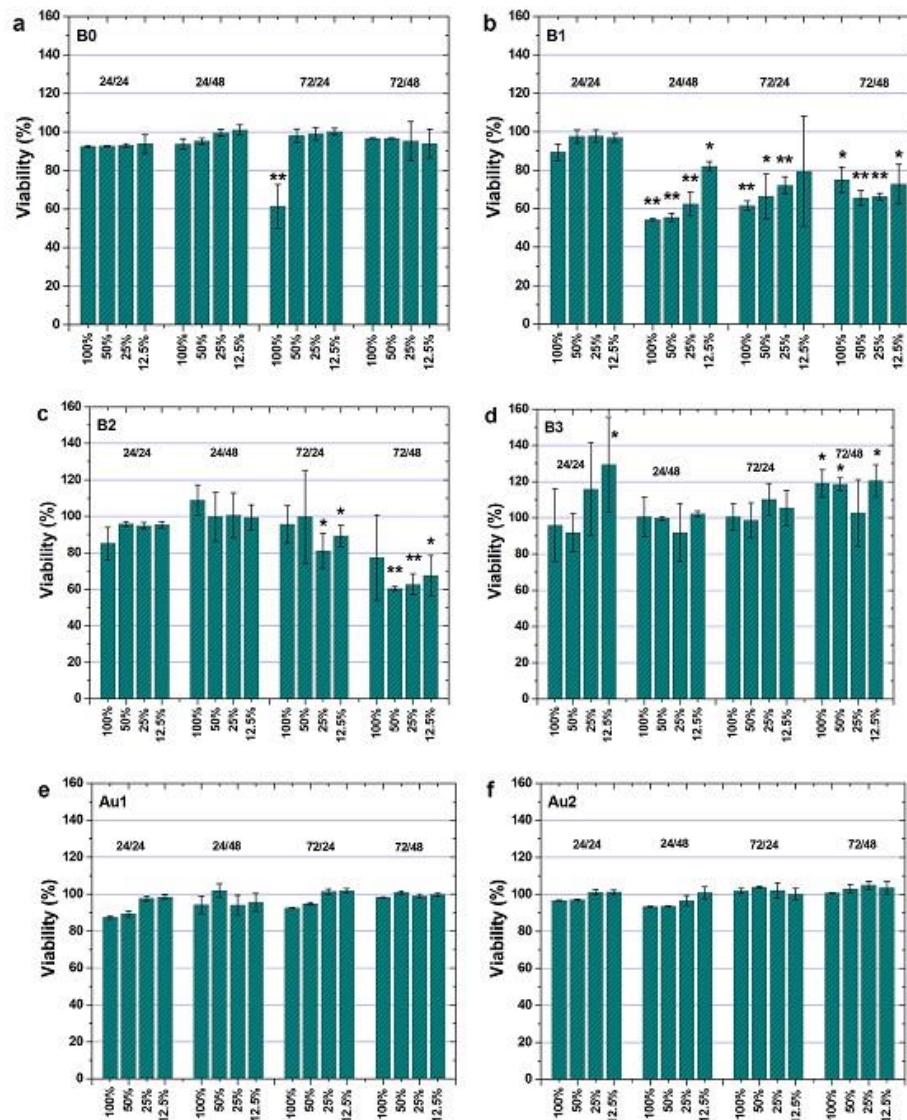


Figure 5. Cytotoxicity of U2-OS cells cultured in extraction mediums after 24 and 48 h of incubation for alloys: (a) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈i; (b) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₇B₁; (c) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₂; (d) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃; (e) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₄Au; (f) Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂. Data are the mean ± SD of three independent experiments. *p < 0.05 and **p < 0.01 versus control.

for 24 and 74 h of extraction. Slightly lower cell viability was observed for the Ca-based alloy with 2 at.% Au (Fig. 5f). The cytotoxicity results were in agreement with the corrosion resistance of the Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ alloys. It can also be stated that the alloy without boron is toxic and cannot be used as a potential biomaterial. Hakki et al.¹⁰ studied boron effect of the addition on the cell proliferation. The impact of B concentrations on cell viability was evaluated at 24 and 48 h using an MTT assay. The authors stated that boron plays an important role in bone metabolism¹¹. The effect of Au was commented on in⁴⁷ in which its influence on Fe-based alloy properties was investigated. The authors⁴⁷ assessed that the addition of 5 wt.% Au in Fe-based alloys is an alternative to bioresorbable materials due to mechanical properties and biocompatibility understood, among others, as a cell viability and with the appropriate degradation rate.

Approximately a hundred data are related to the biocompatibility of bioresorbable Mg-based alloys^{48–50}. Article⁵⁰ presents data on mitochondrial metabolic activity of cells exposed, among others, to pure Mg alloy for 24 h. Analysis using MTT and LIVE/DEAD assays indicated metabolic activity over 80% that was summarized as high cell viability⁵⁰. In another work⁵¹, cytotoxicity studies showed that Mg–1.2Ca–1Zn alloy extraction medium resulted in higher cell viability than composition with Bi addition. The authors⁵¹ referred to the study⁵², in which the in vitro cytotoxicity of Y, Nd, Dy, Pr, Gd, La, Ce, Eu, Li, and Zr was analyzed. According to work⁵², the cytotoxicity of Ce and La is strongly associated with ionic radii, therefore, the biocompatibility of alloys with the addition of Bi was lower compared to the Mg–1.2Ca–1Zn alloy⁵¹. In this work, the cytotoxicity of Ca-based alloys could also be related with the differences between the ionic radii of B and Au. In the work⁵³ there are also results of cytotoxicity studies on bioresorbable Zn–Mg alloys. According to the plot of cell viability measured through the MTT test presented in⁵³, the viability of cells after 24 h in the Zn–1Mg alloy was slightly below 100%. After 72 h, the value increased above 100%⁵³. Moreover, in paper⁴⁹ the Ca–P coatings on the Mg–Zn–Zr alloy were investigated. According to cytotoxicity studies, after three days of incubation, the Ca–P coating had a favorable effect on biocompatibility compared to the uncoated alloy⁴⁹.

After 48 h of immersion in Ringer's solution and PWE fluid at 37 °C, the surface morphologies of the samples with corrosion products were microscopically observed. The analysis aimed to examine alloys with a lower corrosion rate and a higher cell viability, such as Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₃B₃ and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂. The SEM images are presented in Fig. 6. Microcracks were observed in all alloy samples, due to dehydration during the drying of the samples. In addition, the surfaces of the alloys were covered with corrosion products, and some corrosion products were also observed to fall off of the surface. It can also be seen that the entire surface of the samples with 3 at.% of boron and with 2 at.% of Au after immersion in PWE was not covered with corrosion products (Fig. 6e,g). Furthermore, the shapes of the corrosion products were different depending on the type of corrosive solution (Ringer's or PWE solution). The samples exposed to Ringer's solution were covered with cuboid-shaped and needle-shaped corrosion products compared to the samples exposed to PWE fluid, where flaky-shaped corrosion products can be seen.

In addition, EDS analysis and FTIR tests were performed for the corrosion products of the alloys and solutions mentioned above (Figs. 7 and 8). The results of the EDS analysis showed that Zn, Yb, and O are the dominant constituent elements of the particles. There were also low-intensity peaks from Mg, Ca, C, and Cl. The lower intensity of chloride ions in corrosion products for both Ca-based alloys may suggest that these alloys were corrosion resistant.

The obtained FTIR spectra confirmed the presence of carbonates on the surface of the studied plates after 7 days of the immersion test in both PWE and Ringer's solutions. The peak observed at 1645 cm⁻¹ for the B3 sample (Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₃B₃) kept in Ringer's solution is associated with the δ O–H vibration of water⁵⁴, while the highly visible broad peak around 854 cm⁻¹ (from the Zn–O vibration) confirmed, that the corrosion products presented on the surface are probably related to the ZnCO₃^{55,56}. The characteristic of carbonates ν₁ symmetric, ν₂ asymmetric and ν₄ symmetric vibrations were observed at 1082, 874, 854 and 713 cm⁻¹⁵⁴. Interestingly, the ν₃ asymmetric vibrations of CO₃²⁻ appeared at different wave numbers for analyzed samples. For example, sample B3 after immersion in the Ringer's solution was characterized by very broad peaks at 1575, 1485 and 1405 cm⁻¹, while the Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ sample immersed in the same solution showed the ν₃ asymmetric vibrations observed at 1490 and 1402 cm⁻¹. This phenomenon is related to differences in the complex crystal structure of the resulting corrosion products. The same findings were described years ago by Lee and Condrate⁵⁷. The carbonate ion lies in a lower symmetry than that of unperturbed carbonate. Although only two bands can be observed for free carbonate ion, for the carbonates (such as zincum carbonate), large splitting can be observed. Accordingly, the structure and chemical composition of the formed carbonates are different for all samples and depend on both the chemical composition of the alloys and the solution.

Conclusions

The purpose of the work was to study the biocompatible effect and corrosion behavior of the Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{13–16}B_x (x = 0, 1, 2, 3 at.%) and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{13–16}B_xAu_x (x = 1, 2 at.%) alloys. The results of the investigations allowed us to draw the following conclusions:

- The Au addition of 1 and 2 at.% in CaMgZnYbB alloys and 3 at.% of B in CaMgZnYb improved corrosion resistance in PWE solution compared to Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₃ because of lower values of j_{corr} and higher R_p . The B addition of 1 and 2% negatively affected the corrosion properties of the Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₃ alloy in PWE solution.
- The surface roughness analysis has shown that the lowest roughness values (R_a and R_z equal to 1.09 and 1.39 μm, respectively) were obtained for the alloy with 3 at.% of B. According to the results of the electrochemical measurements, the B addition of 3 at.% was more corrosion resistant compared to the addition of 2 and 1 at.% of B. The results of cytotoxicity tests using the MTT assay also showed that the alloy with 3 at.% of B was characterized by the highest cell viability, over 100% for both 24 and 48 h of incubation.
- The FTIR results indicated the presence mainly of carbonates with different structure and chemical composition (due to different alloy and solution compositions), on the surfaces of both the studied Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₃B₃ and Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ samples studied immersed in Ringer's solution and PWE fluid.

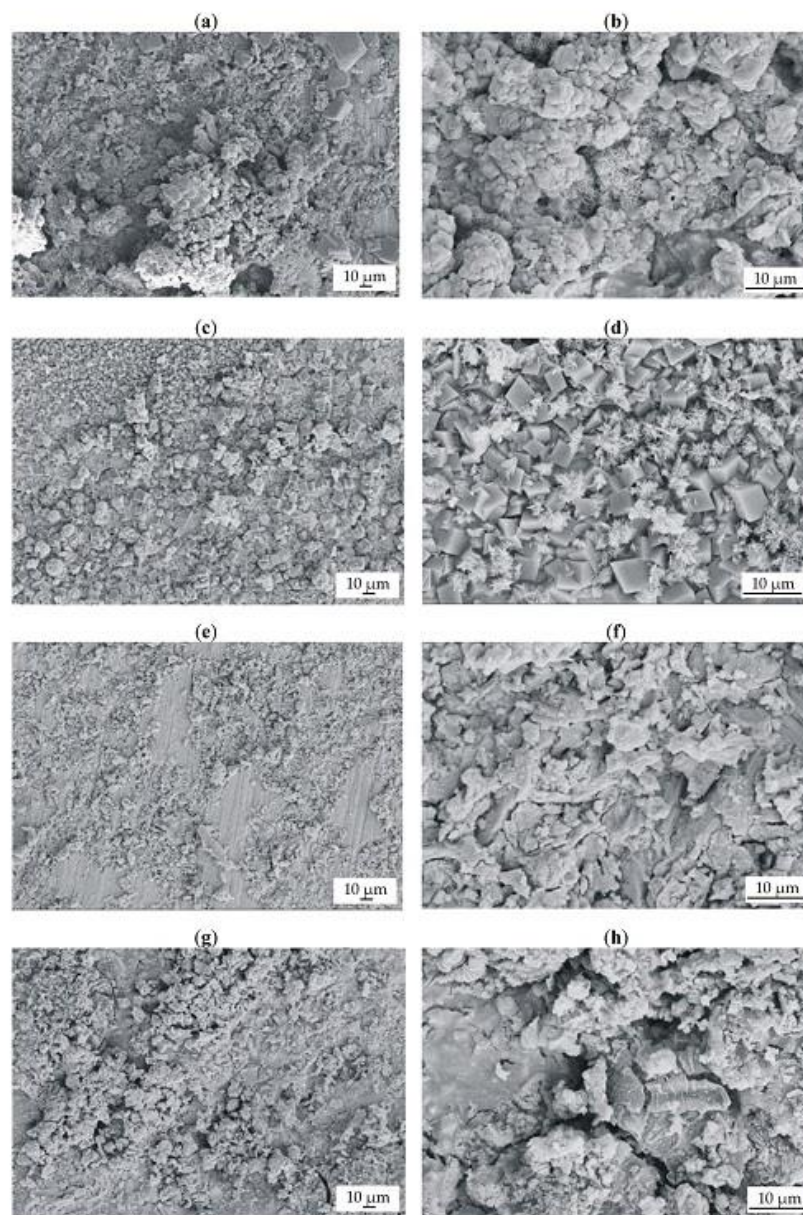


Figure 6. SEM images of samples' surfaces with corrosion products after 48 h of immersion in Ringer's solution at 37 °C for: (a,b) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$; (c,d) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$, and after immersion in PWE fluid: (e,f) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$; (g,h) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$.

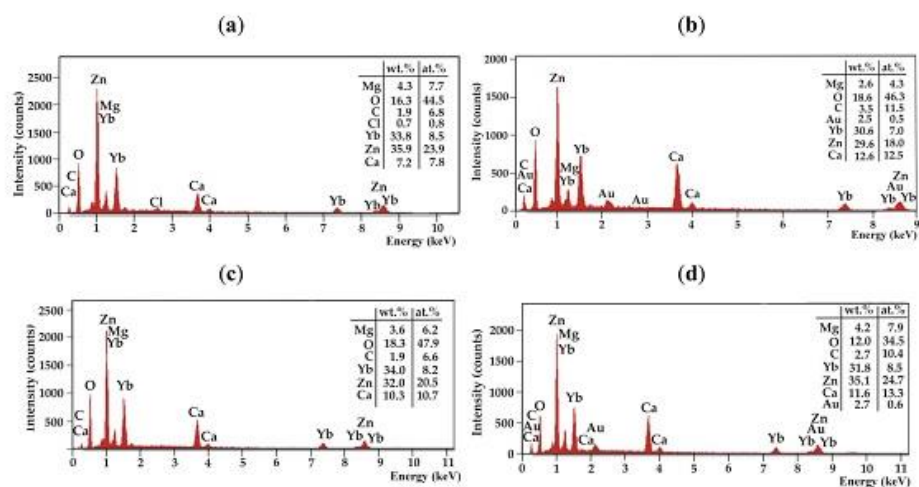


Figure 7. EDS analysis for corrosion products after 48 h of immersion in Ringer's solution at 37 °C for: (a) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$; (b) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$, and after immersion in PWE fluid for: (c) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$; (d) $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$.

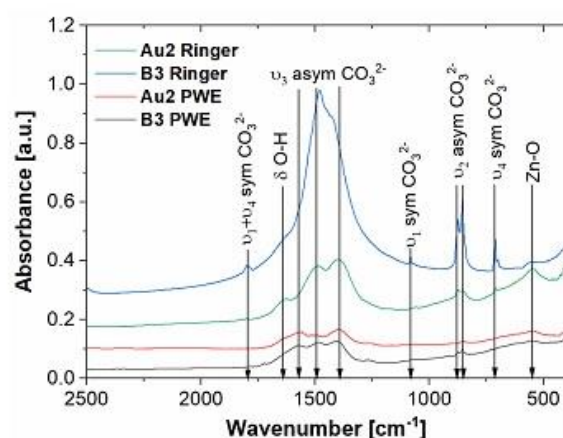


Figure 8. FTIR spectra of $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ samples after immersion test in Ringer's and PWE solutions with marked characteristic vibrations.

Data availability

The data and material generated during and/or analyzed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Received: 18 July 2022; Accepted: 24 November 2022

Published online: 05 December 2022

References

1. Ødegaard, K. S., Torgersen, J. & Elverum, C. W. Structural and biomedical properties of common additively manufactured bi-materials: A concise review. *Metals (Basel)* **10**, 1–23 (2020).
2. Chandra, G. & Pandey, A. Biodegradable bone implants in orthopedic applications: A review. *Biocybern. Biomed. Eng.* **40**, 596–610 (2020).
3. Prakasam, M. *et al.* Biodegradable materials and metallic implants—a review. *J. Funct. Biomater.* **8**, 1–15 (2017).

- Wang, J. L., Xu, J. K., Hopkins, C., Chow, D. H. K. & Qin, L. Biodegradable magnesium-based implants in orthopedics—A general review and perspectives. *Adv. Sci.* **7**(8), 1902443 (2020).
- Melse-Boonstra, A. Bioavailability of micronutrients from nutrient-dense whole foods: Zooming in on dairy, vegetables, and fruits. *Front. Nutr.* **7**, 1–12 (2020).
- Su, Y. et al. Zinc-based biomaterials for regeneration and therapy. *Trends Biotechnol.* **37**, 428–441 (2019).
- Zheng, Y. F., Gu, X. N. & Witte, F. Biodegradable metals. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **77**, 1–34 (2014).
- Yu, H. J. et al. Ductile biodegradable Mg-based metallic glasses with excellent biocompatibility. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4793–4800 (2013).
- Nielsen, F. H. Update on human health effects of boron. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **28**, 383–387 (2014).
- Hakki, S. S., Bozkurt, B. S. & Hakki, E. E. Boron regulates mineralized tissue-associated proteins in osteoblasts (MC3T3-E1). *J. Trace Elem. Med. Biol.* **24**, 243–250 (2010).
- Uluisik, I., Karakaya, H. C. & Koc, A. The importance of boron in biological systems. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **45**, 156–162 (2018).
- Wang, Y., He, Q. Y., Sun, R. W. Y., Che, C. M. & Chiu, J. F. Cellular pharmacological properties of gold(III) porphyrin 1a, a potential anticancer drug lead. *Eur. J. Pharmacol.* **554**, 113–122 (2007).
- Sun, R. W. Y. & Che, C. M. The anti-cancer properties of gold(III) compounds with dianionic porphyrin and tetradentate ligands. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 1682–1691 (2009).
- Leu, J. G. et al. The effects of gold nanoparticles in wound healing with antioxidant epigallocatechin gallate and α -lipoic acid. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* **8**, 767–775 (2012).
- Labouta, H. I. et al. Gold nanoparticle penetration and reduced metabolism in human skin by toluene. *Pharm. Res.* **28**, 2931–2944 (2011).
- Ude, C. C. et al. The mechanism of metallosis after total hip arthroplasty. *Regen. Eng. Transl. Med.* **7**, 247–261 (2021).
- Paula, A. B. et al. Accessing the cytotoxicity and cell response to biomaterials. *J. Vis. Exp.* <https://doi.org/10.3791/61512> (2021).
- Jablonská, E., Kubásek, J., Vojtěch, D., Rumi, T. & Lipov, J. Test conditions can significantly affect the results of in vitro cytotoxicity testing of degradable metallic biomaterials. *Sci. Rep.* **11**, 1–9 (2021).
- Groth, T., Falck, P. & Miethke, R. R. Cytotoxicity of biomaterials—Basic mechanisms and in vitro test methods: A review. *ATLA Altern. to Lab. Anim.* **23**, 790–799 (1995).
- Wang, M. O. et al. Evaluation of the in vitro cytotoxicity of cross-linked biomaterials. *Biomacromol.* **14**, 1321–1329 (2013).
- Twarużek, M., Zastempowska, E., Soszyczyńska, E. & Ahtyn, I. The use of in vitro assays for the assessment of cytotoxicity on the example of MTT test. *Acta Univ. Lodz. Folia Biol. Oecologica* **14**, 23–32 (2018).
- Szyba, D., Bajorek, A. & Babilas, R. Structural and electrochemical study of resorbable Ca32Mg12Zn38Yb18-xBx (x=1, 2, 3) metallic glasses in Ringer's solution. *J. Alloys Compd.* **815**, 152313 (2020).
- Babilas, R., Bajorek, A., Sakiewicz, P., Kania, A. & Szyba, D. Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution. *J. Non. Cryst. Solids* **488**, 69–78 (2018).
- Szyba, D. et al. New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization. *Mater. Des.* **213**, 110327 (2022).
- Istrate, B. et al. Influence of ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-CaO coatings on microstructural and mechanical properties on Mg-1.3Ca-5.5-Zr biodegradable alloy. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **133**, 012010 (2016).
- Istrate, B. et al. Microstructural analysis of biodegradable Mg-0.9Ca1.2Zr alloy. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **147**, 012033. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/147/1/012033> (2016).
- Mitchell, J., Crow, N. & Nieto, A. Effect of surface roughness on pitting corrosion of AZ31 Mg alloy. *Metals (Basel)* **10**, 1–12 (2020).
- Walter, R. & Kannan, M. B. Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy. *Mater. Des.* **32**, 2350–2354 (2011).
- Toloei, A., Stoilov, V. & Northwood, D. The relationship between surface roughness and corrosion. *ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo. Proc.* **2B**, 1–10 (2013).
- Toloei, A., Stoilov, V. & Northwood, D. Simultaneous effect of surface roughness and passivity on corrosion resistance of metals. *Mater. Charact.* **77**, 1, 355–367 (2015).
- Jones, F. H. Teeth and bones: Applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surf. Sci. Rep.* **42**, 75–205 (2001).
- Hong, T. & Nagumo, M. Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of type 301 stainless steel. *Corros. Sci.* **39**, 1665–1672 (1997).
- Zuo, Y., Wang, H. & Xiong, J. The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel. *Corros. Sci.* **44**, 25–35 (2002).
- Reddy, U. et al. Effect of surface roughness induced by milling operation on the corrosion behavior of magnesium alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* **30**, 7354–7364 (2021).
- Samaniego, A., Llorente, I. & Feliu, S. Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61. *Corros. Sci.* **68**, 66–71 (2013).
- Shenoy, A. *The Effect of Surface Roughness on the Fretting Corrosion of 316L Stainless Steel Biomaterial Surface* 1–65 (Syracuse University SURFACE, 2014).
- Leksycki, K. et al. Corrosion resistance and surface biactivity of Ti6Al4V alloy after finish turning under ecological cutting conditions. *Materials (Basel)* **14**(22), 6917 (2021).
- Mohammed, M. T., Khan, Z. A. & Siddiquee, A. N. Surface modifications of titanium materials for developing corrosion behavior in human body environment: A review. *Procedia Mater. Sci.* **6**, 1610–1618 (2014).
- Trevisan, F. et al. Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: Processes, properties and applications. *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* **16**, 57–67 (2018).
- Lu, W. et al. Ductile behavior and excellent corrosion resistance of Mg-Zn-Yb-Ag metallic glasses. *Mater. Des.* **210**, 1–14 (2021).
- Hernandez-Rodriguez, M. A. L., Laverde-Cataño, D. A., Lozano, D., Martínez-Cazares, G. & Bedolla-Gil, Y. Influence of boron addition on the microstructure and the corrosion resistance of CoCrMo alloy. *Metals (Basel)* **9**, 1–11 (2019).
- Lee, Y. R. et al. Effect of gold addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti alloys. *Gold Bull.* **47**, 153–160 (2014).
- Rezk, A. I. et al. Strategic design of a Mussel-inspired in situ reduced Ag/Au-nanoparticle coated magnesium alloy for enhanced viability, antibacterial property and decelerated corrosion rates for degradable implant applications. *Sci. Rep.* **9**, 1–12 (2019).
- Wadullah, H. M., Ali, M. H. & Abdulrazzaq, T. K. Structure, characteristics and corrosion behaviour of gold nanocoating thin film for biomedical applications. *Mater. Res.* <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0526> (2022).
- Le Guehennec, L. et al. Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces. *Acta Biomater.* **4**, 535–543 (2008).
- Zareidoost, A., Yousefpour, M., Ghasemi, B. & Amanzadeh, A. The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **23**, 1479–1488 (2012).
- Huang, T., Cheng, J., Bian, D. & Zheng, Y. Fe-Au and Fe-Ag composites as candidates for biodegradable stent materials. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **104**, 225–240 (2016).
- Ercetin, A., Özgün, Ö., Aslantas, K. & Aykutoğlu, G. The microstructure, degradation behavior and cytotoxicity effect of Mg-Sn-Zn alloys in vitro tests. *SN Appl. Sci.* **2**, 1–12 (2020).

49. Li, K., Wang, B., Yan, B. & Lu, W. Microstructure in vitro corrosion and cytotoxicity of Ca-P coatings on ZK60 magnesium alloy prepared by simple chemical conversion and heat treatment. *J. Biomater. Appl.* **28**, 375–384 (2013).
50. Lopes, D. R. *et al.* Cytotoxicity and corrosion behavior of magnesium and magnesium alloys in hank's solution after processing by high-pressure torsion. *Adv. Eng. Mater.* **21**, 1–9 (2019).
51. Baksheshi-Rad, H. R. *et al.* Microstructure, in vitro corrosion behavior and cytotoxicity of biodegradable Mg-Ca-Zn and Mg-Ca-Zn-Bi alloys. *J. Mater. Eng. Perform.* **26**, 653–666 (2017).
52. Feyerabend, F. *et al.* Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. *Acta Biomater.* **6**, 1834–1842 (2010).
53. Gong, H., Wang, K., Strich, R. & Zhou, J. G. In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **103**, 1632–1640 (2015).
54. Rodriguez-Bianco, J. D., Shaw, S. & Benning, L. G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale* **3**, 265–271 (2011).
55. Babilas, R., Bajorek, A., Radon, A. & Nowosielski, R. Corrosion study of resorbable Ca₅₀Mg₁₅Zn₂₅ bulk metallic glasses in physiological fluids. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **27**, 627–634 (2017).
56. Kołodziejczak-Radzimska, A., Markiewicz, E. & Jesionowski, T. Structural characterisation of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method. *J. Nanomater.* **2012**, 1–9 (2012).
57. Lee, D. H. & Comdrate, R. A. An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces. *Mater. Lett.* **23**, 241–246 (1995).

Author contributions

D.S.—conceptualization, writing—original draft preparation, samples preparation and electrochemical investigations; R.K.—cytotoxicity tests, writing; A.R.—FTIR investigations, writing; K.M-Ż.—corrosion resistance analysis, writing; A.K.—microscopy observations and roughness investigations, writing; R.B.—conceptualization, samples preparation, writing—review and editing, validation, supervision.

Funding

The work was financed from the statutory subsidy of the Faculty of Mechanical Engineering of the Silesian University of Technology no. 10/010/BKM22/1116 and 10/010/BK22/1078.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Correspondence and requests for materials should be addressed to R.B.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2022

9. Podsumowanie i wnioski

Wybór stopów Ca-Mg-Zn do badań nie był przypadkowy. Podczas doboru odpowiednich pierwiastków spełniających kryteria dotyczące materiałów biodegradowalnych, to właśnie stopy Ca-Mg-Zn posiadały zadowalające własności. Natomiast, poziom cytotoksyczności, degradacji oraz ich własności mechaniczne zdecydowały o wyborze stopów Ca-Mg-Zn z dodatkami: Yb, Au i B. Pierwotnie, w opracowaniu składu chemicznego stopów, brano pod uwagę fosfor, lecz ze względu na jego parowanie w czasie wytopu wlewka zrezygnowano z niego i zdecydowano się na niskotoksyczne złoto (99,99%). Wcześniej wspomniano, że złoto w postaci soli lub podłużnych, ostro zakończonych cząsteczek jest cytotoksyczne – w przeciwieństwie do zastosowanego w rozprawie złota w postaci metalicznej.

Kolejnym dodatkiem do stopu Ca-Mg-Zn jest bor, ze względu na jego wykorzystanie w implantach Ti-Al-V-B, w których zauważono poprawę odporności korozyjnej oraz lepsze zachowanie w miejscu połączenia implantu z kością (brak jej uszkodzenia po dłuższym czasie od wszczepienia implantu). W literaturze dostępne są dane na temat własności, jakie posiada bor, które wspomagają gospodarkę hormonalną oraz zwiększają wchłanianie magnezu i wapnia w układzie kostnym [69]. Pamiętając, że źródła literaturowe wykazały przestrzeń dla rozwoju zastosowania biomedycznego stopów Ca-Mg-Zn, niniejsza rozprawa doktorska - możliwie w przyszłości - rozwinie prace nad badaniem własności zastosowanych stopów jako materiałów biokompatybilnych. Od obiecujących wyników testu cytotoksyczności, będącego jednym z kluczowych badań biomedycznych zależy zastosowanie stopów Ca-Mg-Zn z wybranymi dodatkami stopowymi jako kandydatów na biomateriały.

Stopy amorficzne powinny wykazywać zwiększoną odporność na korozję w porównaniu do stopów krystalicznych, ze względu na ich jednofazową budowę i brak uporządkowania dalekiego zasięgu. Stopy na bazie CaMgZn zostały zmodyfikowane dodatkami Yb, B i Au, w celu poprawy ich własności korozyjnych, a także zwiększenia biokompatybilności. Wpływ dodatku boru na aktywność korozyjną stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) został zweryfikowany za pomocą badań zanurzeniowych i elektrochemicznych. Wytworzone stopy: $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 0, 1, 2, 3$ at.%) i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) badano w roztworach PWE i Ringera, aby określić ich potencjalne zastosowanie na resorbowalne biomateriały krótkookresowe. Pomiarzy elektrochemiczne wykazały, że aktywność korozyjna tych materiałów zmniejsza się wraz z obniżonym udziałem wapnia.

W rozdziale dotyczącym badań potencjodynamicznych stopów na bazie Ca-Mg-Zn dokonano pomiarów: gęstości prądu korozyjnego (j_{corr}), potencjału korozyjnego (E_{corr}) i oporu polaryzacyjnego (R_p). W ramach badań immersyjnych obserwowano również zwiększenie objętości uwolnionego wodoru (H_2) w funkcji czasu zanurzenia dla trójskładnikowych stopów amorficznych Ca-Mg-Zn. Stopy zawierające B wyróżniają się niższym potencjałem korozyjnym i mniejszą gęstością prądu korozyjnego w roztworze Ringera, w porównaniu z trójskładnikowymi stopami. Pomiarzy elektrochemiczne wykazały, że potencjał korozyjny zmniejszał się wraz ze zwiększeniem udziału B w badanych stopach i gęstość prądu korozji wykazała tendencję malejącą. Dodatek złota o udziale 1 i 2 at.% w stopach CaMgZnYbB i boru o udziale 3 at.% w CaMgZnYb zmniejsza aktywność korozyjną w roztworze PWE, w porównaniu do Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈, ze względu na mniejsze wartości j_{corr} i wyższy opór polaryzacyjny, R_p . Dodatek boru w stężeniu 1 i 2 at.% negatywnie wpłynął na właściwości korozyjne stopu Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈ zanurzonego w płynie PWE. W roztworze Ringera, aktywność korozyjna stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₂, Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ oraz Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-2x}B_xAu_x ($x = 1, 2$ at.%) obniżała się względem stopu Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈. Jedynie w przypadku stopu Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₇B₁ zaobserwowano zwiększenie aktywności korozyjnej.

Wyniki spektroskopii EDS i XPS wykazały, że powierzchnia stopu Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈ jest w większości pokryta tlenkami i wodorotlenkami. Można zaobserwować również węglany zaadsorbowane na powierzchni próbki. Dodatkowo, cynk można powiązać z wystąpieniem ZnO. Analiza rentgenowska również potwierdziła powstawanie wodorotlenków wapnia i iterbu, uwodnionego wodorotlenku cynku-wapnia i węglanu wapnia. Najwyższa impedancja, w przypadku grupy stopów Ca-Mg-Zn-Yb, jest obserwowana dla Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈, co jest spowodowane rezystancją produktów korozji powstałych na powierzchni próbki.

Wyniki FTIR wykazały, że na powierzchni badanych stopów dominują różne węglany o zróżnicowanej budowie i składzie chemicznym (ze względu na różne składy stopów i roztworów). Próbki stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ i Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ przed badaniami FTIR były zanurzone w roztworze Ringera i płynie wieloelektrolitowym PWE. Wyniki badań zanurzeniowych dla stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₁Au₁ i Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₄B₂Au₂ w roztworze Ringera wraz z pomiarami XPS potwierdziły, że produktami korozji powstałymi na powierzchni próbek były głównie tlenki, wodorotlenki i węglany Ca i Zn. Występowanie tlenu na powierzchni próbek było prawdopodobnie skorelowane z różnymi tlenkami, takimi, jak: ZnO, MgO, CaO i Yb₂O₃. Trawienie jonowe ujawniło mieszane stany energetyczne Yb, sugerujące mieszaninę obszarów metalicznych i tlenkowych wraz z obecnością B i Au.

Najprawdopodobniej te pierwiastki spowalniają wnikanie roztworu Ringera pod warstwę produktów korozji, tworząc barierę między jonami Ca, B i Cl. Produktami korozji zidentyfikowanymi metodą dyfrakcji rentgenowskiej były: ZnO, CaCO₃, Mg(OH)₂, Yb(OH)₃, Ca(Zn(OH)₂)₃·2H₂O oraz CaB₂O(OH)₆·2H₂O. Ze względu na powstawanie par atomowych Ca-B, dodatkowy mechanizm zmniejszenia aktywności korozyjnej może być związany ze wzrostem produktów korozji CaB₂O(OH)₆·2H₂O. Ponadto, podczas testów zanurzeniowych, rozpuszczone Yb i Mg połączyły się w wyniku reakcji korozyjnej, tworząc warstwę produktów korozji.

Na podstawie wyników badań dostępnych w literaturze [199] ustalono, że objętość uwolnionego H₂ musi być mniejsza niż ~ 1 ml/h, ponieważ w badaniach na zwierzętach (przeprowadzonych na szczurach) wykazano, że absorpcja wodoru w formie gazowej, w kieszeni podskórnej, jest limitowana przez współczynnik dyfuzji wodoru w tkankach. Całkowita szybkość absorpcji wodoru została ustalona na poziomie 0,954 ml/h. W przypadku stopów Ca₅₅Mg₂₀Zn₂₅ i Ca₆₅Mg₁₀Zn₂₅, wymusiło to konieczność kontrolowania procesu korozji. Wynika to z potencjalnego uszkodzenia tkanek ciała człowieka w przypadku, kiedy objętość uwolnionego H₂ znacząco przekracza 1 ml/cm²·h.

Mniejsza chropowatość powierzchni stopu Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ wpłynęła na jego mniejszą aktywność korozyjną, co spowodowało redukcję objętości uwolnionego H₂ w czasie wykonywania badań zanurzeniowych oraz redukcję ilości uwalnianych jonów do pożywki używanej w badaniach cytotoxycywności. Wyniki badań wykazały, iż stopy Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₇B₁, Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₆B₂ i Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₅B₃ wydzielaly nietoksyczne ilości wodoru (<1 ml/h). Warunek ten spełnił również stop Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈, dla którego objętość uwolnionego H₂ wynosiła 1,1 ml/cm² po 2 h testu zanurzeniowego.

Zmiany potencjału obwodu otwartego dla proponowanych stopów CaMgZnYbBAu wskazują dużo mniejszą podatność na roztwarzanie niż w przypadku stopów Ca-Mg-Zn. Wyniki badań EIS dla stopów Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb_{18-x}B_xAu_x (x = 1, 2 at.%) wykazały znacznie większą impedancję badanych próbek w porównaniu do Ca₅₅Mg₂₀Zn₂₅, Ca₆₅Mg₁₀Zn₂₅ i Ca₃₂Zn₃₈Mg₁₂Yb₁₈.

Wytrzymałość na ściskanie i mikrotwardość stopów zostały poprawione przez dodanie boru i złota, ale, niestety, zwiększyła się kruchość próbek.

Wykonane badania, związane z pożądanymi własnościami, przyniosły oczekiwany efekt. Wyselekcjonowane stopy z wybranej grupy materiałów charakteryzowały się niską cytotoxycywnością i aktywnością korozyjną oraz korzystnymi własnościami mechanicznymi. Badanie cytotoxycywności wykazało wzrost komórkowy lepszy, niż oczekiwano. Na podstawie

otrzymanych wyników badań stopów, które zostały wybrane na łamach tej rozprawy doktorskiej można wnioskować, że istnieje szansa na kontynuację badań nad tymi stopami, co ostatecznie może klasyfikować je jako wysokiej jakości materiały biokompatybilne. Dzięki dodatkowi złota zamiast fosforu - choć zmiana decyzji nie nastąpiła samoistnie - stopy posiadały najmniejszą szybkość korozji, co daje szansę na wykorzystanie ich, przykładowo, jako krótkookresowe implanty. Bor w badaniach wykazywał kompatybilne medycznie właściwości. Stopy z tym dodatkiem charakteryzowały się najwyższym wzrostem komórkowym względem pozostałej grupy badanych stopów. Zaś wyniki badań mechanicznych i potencjodynamicznych pozwoliły wyselekcjonować stopy do dalszych badań.

Dzięki badaniom potencjodynamicznym, można było wskazać wartości dla głównych parametrów korozyjnych: gęstości prądu korozyjnego oraz potencjału korozyjnego. Są one bezpośrednio skorelowane z oporem polaryzacyjnym, który był - poza badaniem cytotoksyczności - ważnym wskaźnikiem materiałów do potencjalnych zastosowań w implantologii. Badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej uzupełniły wiedzę o korozyjnym zachowaniu badanych stopów.

Wyniki badań pozwoliły wyciągnąć następujące wnioski:

- Na podstawie analizy strukturalnej stwierdzono, że masywne szkła metaliczne $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$ at.%), $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ posiadają strukturę amorficzną, natomiast dla pozostałych stopów: $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}$ zidentyfikowano fazy krystaliczne w amorficznej osnowie.
- Aktywność korozyjną stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ o strukturze amorficznej z udziałem faz krystalicznych można obniżyć, a tym bardziej regulować, przez dobór odpowiedniego składu chemicznego stopów, właściwą chropowatość powierzchni oraz wytworzenie na ich powierzchni produktów korozji przez dobór ośrodka korozyjnego, w którym mogą powstać, np. borany wapnia, charakteryzujące się niską rozpuszczalnością w roztworach wodnych.
- Najlepsze właściwości elektrochemiczne, uwzględniając pomiary potencjału obwodu otwartego, E_{OCP} , odnotowano dla próbki stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ ($E_{\text{OCP}} = -1221$ mV), co może sugerować, że stop ten charakteryzuje się najmniejszą aktywnością korozyjną. Biorąc pod uwagę gęstość prądu korozyjnego, j_{corr} , zadowalające wyniki osiągnął stop $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$, dla którego wartość j_{corr} w płynie PWE wyniosła $0,011$ mA/cm², a w roztworze Ringera $0,009$ mA/cm². Najmniej korzystnym,

ze względu na odporność korozyjną, okazał się stop $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{10}\text{Zn}_{25}$, który osiągnął wartość gęstości prądu korozyjnego w roztworze Ringera, równą $4,38 \text{ mA/cm}^2$. Wyniki pomiarów potencjału korozyjnego, E_{corr} , pozwoliły wyznaczyć stop $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ o najwyższym potencjale, którego wartość w płynie PWE wyniosła -1277 mV , a roztworze Ringera -1260 mV . Kolejny parametr korozyjny - opór polaryzacyjny, R_p , pozwolił zidentyfikować dwa stopy o najwyższych wartościach R_p : $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$, dla którego wartość R_p w płynie PWE wyniosła $1920 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a w roztworze Ringera $670 \Omega \cdot \text{cm}^2$ oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ o wartości R_p w płynie PWE równej $1010 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a w roztworze Ringera $1820 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

- Wyniki pomiarów j_{corr} , E_{corr} i R_p dla badanych stopów są w większości przypadków do siebie zbliżone. Jest to spowodowane zwiększeniem odporności korozyjnej stopów z dodatkami: Yb, B i Au.
- Produkty korozji powstałe na powierzchni stopów, w wyniku zanurzenia w roztworze Ringera i płynie PWE, posiadały różną morfologię, zależnie od składu chemicznego danego stopu i analizowanego roztworu. Próbki zanurzone w roztworze Ringera pokryte były produktami korozji, które wykazały morfologię iglastą lub sześcienną i prawdopodobnie były to związki cynku oraz borany. Próbki poddane działaniu płynu PWE posiadały produkty korozji w postaci płatków.
- W skład powstałych warstw produktów korozji (w roztworach Ringera i PWE), zidentyfikowanych za pomocą metody XRD wchodziły związki: ZnO, MgO, CaO i Yb_2O_3 , CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Yb}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{CaB}_2\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na podstawie wyników badań zanurzeniowych można stwierdzić, że prawdopodobnie korzystniejsze jest badanie materiału przeznaczonego na implant w roztworze Ringera niż w płynie PWE, ze względu na mniejszą rozpuszczalność związków cynku i boranów.
- Mechanizmy degradacji stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{36}\text{Yb}_{16}\text{B}_1\text{Au}_1$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{36}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ obejmują: rozpuszczanie anodowe, wytrącanie się wodorotlenków, tworzenie warstwy produktów korozji oraz reakcje anodowe. Dalszy postęp degradacji następuje na skutek roztwarzania produktów korozji na powierzchni badanych stopów. Stwierdzono, iż występuje anodowe rozpuszczanie próbek i uwolnienie jonów metali, niemetalu stopu do roztworu korozyjnego, ponieważ zaobserwowano zwiększenie stężenia jonów pierwiastków stopowych w roztworze, co potwierdzono spektrometrią ICP-AES. Hydroksylowane chlorki (chlerek hydroksomagnezu $\text{MgCl}(\text{OH})$ lub chlerek

hydroksylowanego magnezu i wapnia ($Mg_x(OH)_yCl$) mogą występować na powierzchni stopów jako zaadsorbowane związki pośrednie, a następnie ulegają rozpuszczeniu. Wzrost uwodnionych związków wapnia, cynku i boru $Ca(Zn(OH)_2)_3 \cdot 2H_2O$ oraz $CaB_2O(OH)_6 \cdot 2H_2O$ prawdopodobnie poprawia odporność korozyjną badanych stopów.

- Objętość uwolnionego wodoru w stopach $Ca_{55}Mg_{20}Zn_{25}$, $Ca_{65}Mg_{10}Zn_{25}$, $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-x}B_x$ ($x = 2$ at.%), wynosiła powyżej 1 ml/cm^2 . Natomiast stop $Ca_{32}Zn_{38}Mg_{12}Yb_{18}$ wykazał objętość H_2 równą $1,1 \text{ ml/cm}^2$ po 2 h zanurzania, zarówno w płynie PWE, jak i roztworze Ringera. Najmniejszą aktywność korozyjną obserwowano dla stopów $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-x}B_x$ ($x = 1, 3$ at.%), $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{18-2x}B_xAu_x$ ($x = 1, 2$ at.%). Dla tych stopów objętość H_2 nie przekroczyła wartości $1 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{h}$ (wyższa wartość H_2 jest toksyczna dla organizmu). Można zatem stwierdzić, że dodanie iterbu, boru oraz złota do badanych stopów znacząco obniżyło objętość uwolnionego wodoru podczas badań. Redukcja objętości uwolnionego wodoru w stopach wapnia pozwala na ich zastosowanie w praktyce, szczególnie w kontekście ograniczenia toksyczności.
- Najniższą cytotoksyczność uzyskano dla stopu $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{15}B_3$, gdzie żywotność komórek przekroczyła 100% żywotności próby kontrolnej (próbą kontrolną była hodowla linii komórkowej U2-OS kostniakomięsaka prowadzona w pożywce, bez ekstraktów ze stopów resorbowalnych) zarówno dla 24, jak i 48 h inkubacji.
- Własności mechaniczne wytworzonych stopów amorficznych wpływają na ich potencjalne wykorzystanie jako krótkookresowe implanty kostne. W przypadku próbek z dodatkiem B i Au, wraz ze zwiększeniem udziału pierwiastków zwiększa się mikrotwardość tych stopów. Ponadto, wraz ze zwiększeniem udziału boru w stopie zwiększa się jego wytrzymałość na ściskanie. Tendencja rosnąca twardości względem zwiększenia udziału boru w stopie zwiększa jego kruchość, ponieważ przy stężeniu 3 at.% B wytrzymałość na ściskanie uległa zmniejszeniu.

10. Literatura

- [1] Wilson, J. in *Fundamental Biomaterials: Metals* (eds. Balakrishnan, P., M S, S. & Thomas, S.) 1-33 (Woodhead Publishing, 2018).
- [2] Hendra, H. & Mehdi, R. *Absorbable Metals for Biomedical Applications*. (MDPI, 2021).
- [3] Amiya, K. & Inoue, A. Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Ca-Based Bulk Glassy Alloys. *Mater Trans* 43, 81-84 (2002).
- [4] Amiya, K. & Inoue, A. Formation and Thermal Stability of Ca-Mg-Ag-Cu Bulk Glassy Alloys. *Mater Trans* 43, 2578-2581 (2002).
- [5] Senkov, O. N., Miracle, D. B., Keppens, V. & Liaw, P. K. Development and Characterization of Low-Density Ca-Based Bulk Metallic Glasses: An Overview. *Metallurgical and Materials Transactions A* 39, 1888-1900 (2008).
- [6] Senkov, O. N. & Scott, J. M. Specific criteria for selection of alloy compositions for bulk metallic glasses. *Scr Mater* 50, 449-452 (2004).
- [7] Senkov, O. N. & Mike Scott, J. New Calcium Based Bulk Metallic Glasses. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 806, MM2.8 (2003).
- [8] Senkov, O. N. & Scott, J. M. Formation and thermal stability of Ca-Mg-Zn and Ca-Mg-Zn-Cu bulk metallic glasses. *Mater Lett* 58, 1375-1378 (2004).
- [9] Senkov, O. N. & Scott, J. M. Glass forming ability and thermal stability of ternary Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses. *J Non Cryst Solids* 351, 3087-3094 (2005).
- [10] Senkov, O. N., Miracle, D. B. & Scott, J. M. Development and characterization of Ca-Mg-Zn-Cu bulk metallic glasses. *Intermetallics (Barking)* 14, 1055-1060 (2006).
- [11] Senkov, O. N., Scott, J. M. & Miracle, D. B. Composition range and glass forming ability of ternary Ca-Mg-Cu bulk metallic glasses. *J Alloys Compd* 424, 394-399 (2006).
- [12] Park, E. S. & Kim, D. H. Formation of Ca-Mg-Zn bulk glassy alloy by casting into cone-shaped copper mold. *J Mater Res* 19, 685-688 (2004).
- [13] Park, E. S., Kim, W. T. & Kim, D. H. Effect of Alloy Composition on the Glass Forming Ability in Ca-Mg-Zn Alloy System. in *PRICM-5* 475, 3415-3418 (Trans Tech Publications Ltd, 2005).
- [14] Guo, F. Q., Poon, S. J. & Shiflet, G. J. CaAl-based bulk metallic glasses with high thermal stability. *Appl Phys Lett* 84, 37-39 (2004).
- [15] Li, J. F., Zhao, D. Q., Zhang, M. L. & Wang, W. H. CaLi-based bulk metallic glasses with multiple superior properties. *Appl Phys Lett* 93, 171907 (2008).

- [16] Li, J., Wang, J., Liu, X., Zhao, K., Zhang, B., Bai, H., Pan, M. & Wang, W. Glassy metallic plastics. *Sci China Phys Mech Astron* 53, 409-414 (2010).
- [17] Jiao, W., Li, H. F., Zhao, K., Bai, H. Y., Wang, Y. B., Zheng, Y. F. & Wang, W. H. Development of CaZn based glassy alloys as potential biodegradable bone graft substitute. *J Non Cryst Solids* 357, 3830-3840 (2011).
- [18] Cao, J. D., Kirkland, N. T., Laws, K. J., Birbilis, N. & Ferry, M. Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses as bioresorbable metals. *Acta Biomater* 8, 2375-2383 (2012).
- [19] Wang, Y. B., Xie, X. H., Li, H. F., Wang, X. L., Zhao, M. Z., Zhang, E. W., Bai, Y. J., Zheng, Y. F. & Qin, L. Biodegradable CaMgZn bulk metallic glass for potential skeletal application. *Acta Biomater* 7, 3196-3208 (2011).
- [20] Li, H. F., Wang, Y. B., Cheng, Y. & Zheng, Y. F. Surface modification of Ca₆₀Mg₁₅Zn₂₅ bulk metallic glass for slowing down its biodegradation rate in water solution. *Mater Lett* 64, 1462-1464 (2010).
- [21] Li, H. F., Xie, X. H., Zhao, K., Wang, Y. B., Zheng, Y. F., Wang, W. H. & Qin, L. In vitro and in vivo studies on biodegradable CaMgZnSrYb high-entropy bulk metallic glass. *Acta Biomater* 9, 8561-8573 (2013).
- [22] Scientific Opinion on the appropriate age for introduction of complementary feeding of infants. *EFSA Journal* 7, 1423 (2009).
- [23] Scientific Opinion on principles for deriving and applying Dietary Reference Values. *EFSA Journal* 8 (2010).
- [24] Use of the EFSA Comprehensive European Food Consumption Database in Exposure Assessment. *EFSA Journal* 9 (2011).
- [25] Scientific Opinion on the Tolerable Upper Intake Level of calcium. *EFSA Journal* 10, (2012).
- [26] Pepe, J., Colangelo, L., Biamonte, F., Sonato, C., Danese, V. C., Cecchetti, V., Occhiuto, M., Piazzolla, V., De Martino, V., Ferrone, F., Minisola, S. & Cipriani, C. Diagnosis and management of hypocalcemia. *Endocrine* 69, 485-495 (2020).
- [27] Bove-Fenderson, E. & Mannstadt, M. Hypocalcemic disorders. *Best Pract Res Clin Endocrinol Metab* 32, 639-656 (2018).
- [28] Maguire, M. E. & Cowan, J. A. Magnesium chemistry and biochemistry. *Biometals* 15, 203-210 (2002).
- [29] Swaminathan, R. Magnesium metabolism and its disorders. *Clin Biochem Rev* 24, 47-66 (2003).

- [30] Sun-Edelstein, C. & Mauskop, A. Role of magnesium in the pathogenesis and treatment of migraine. *Expert Rev Neurother* 9, 369-379 (2009).
- [31] Guerrero, M. P., Volpe, S. L. & Mao, J. J. Therapeutic uses of magnesium. *Am Fam Physician* 80, 157-62 (2009).
- [32] Pardutz, A. & Vecsei, L. Should magnesium be given to every migraineur? No. *J Neural Transm* 119, 581-585 (2012).
- [33] Van Orden, R., Eggett, D. L. & Franz, K. B. Influence of graded magnesium deficiencies on white blood cell counts and lymphocyte subpopulations in rats. *Magnes Res* 19, 93-101 (2006).
- [34] Bancercz, B., Duś-Żuchowska, M., Cichy, W. & Matusiewicz, H. Effect of magnesium on human health. *Gastroenterology Review/Przegląd Gastroenterologiczny* 7, 359-366 (2012).
- [35] Saris, N.-E. L., Mervaala, E., Karppanen, H., Khawaja, J. A. & Lewenstam, A. Magnesium: An update on physiological, clinical and analytical aspects. *Clinica Chimica Acta* 294, 1-26 (2000).
- [36] Leidi, M., Delleria, F., Mariotti, M. & Maier, J. A. M. High magnesium inhibits human osteoblast differentiation *in vitro*. *Magnes Res* 24, 1-6 (2011).
- [37] Castiglioni, S., Cazzaniga, A., Albisetti, W. & Maier, J. A. M. Magnesium and Osteoporosis: Current State of Knowledge and Future Research Directions. *Nutrients* 5, 3022-3033 (2013).
- [38] Belluci, M. M., Giro, G., del Barrio, R. A. L., Pereira, R. M. R., Marcantonio, E. & Orrico, S. R. P. Effects of magnesium intake deficiency on bone metabolism and bone tissue around osseointegrated implants. *Clin Oral Implants Res* 22, 716-721 (2011).
- [39] Buda, A. & Puskulluoglu, M. The mechanisms of magnesium wasting during the treatment with cetuximab and panitumumab. *Oncology in Clinical Practice* 8, 143-150 (2012).
- [40] Orchard, T. S., Larson, J. C., Alghothani, N., Bout-Tabaku, S., Cauley, J. A., Chen, Z., LaCroix, A. Z., Wactawski-Wende, J. & Jackson, R. D. Magnesium intake, bone mineral density, and fractures: results from the Women's Health Initiative Observational Study1234. *Am J Clin Nutr* 99, 926-933 (2014).
- [41] Astor, M. C., Løvås, K., Wolff, A. S. B., Nedrebø, B., Bratland, E., Steen-Johnsen, J. & Husebye, E. S. Hypomagnesemia and functional hypoparathyroidism due to novel mutations in the Mg-channel TRPM6. *Endocr Connect* 4, 215-222 (2015).

- [42] Sahota, O., Munday, M. K., San, P., Godber, I. M. & Hosking, D. J. Vitamin D insufficiency and the blunted PTH response in established osteoporosis: the role of magnesium deficiency. *Osteoporosis International* 17, 1013-1021 (2006).
- [43] Saggese, G., Federico, G., Bertelloni, S., Baroncelli, G. I. & Calisti, L. Hypomagnesemia and the parathyroid hormone-vitamin D endocrine system in children with insulin-dependent diabetes mellitus: Effects of magnesium administration. *J Pediatr* 118, 220-225 (1991).
- [44] Pae, M., Meydani, S. N. & Wu, D. The role of nutrition in enhancing immunity in aging. *Aging Dis* 3, 91-129 (2012).
- [45] Plum, L. M., Rink, L. & Haase, H. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *Int J Environ Res Public Health* 7, 1342-1365 (2010).
- [46] Lowe, N. M., Fraser, W. D. & Jackson, M. J. Is there a potential therapeutic value of copper and zinc for osteoporosis? *Proceedings of the Nutrition Society* 61, 181-185 (2002).
- [47] Gaffney-Stomberg, E. The Impact of Trace Minerals on Bone Metabolism. *Biol Trace Elem Res* 188, 26-34 (2019).
- [48] Suzuki, T., Kajita, Y., Katsumata, S., Matsuzaki, H. & Suzuki, K. Zinc Deficiency Increases Serum Concentrations of Parathyroid Hormone through a Decrease in Serum Calcium and Induces Bone Fragility in Rats. *J Nutr Sci Vitaminol (Tokyo)* 61, 382-390 (2015).
- [49] Park, K. H., Choi, Y., Yoon, D. S., Lee, K.-M., Kim, D. & Lee, J. W. Zinc Promotes Osteoblast Differentiation in Human Mesenchymal Stem Cells Via Activation of the cAMP-PKA-CREB Signaling Pathway. *Stem Cells Dev* 27, 1125-1135 (2018).
- [50] Bhat, S. A. & Iftikhar, K. Synthesis and NIR photoluminescence studies of novel Yb(III) complexes of asymmetric perfluoroyl β -diketone. *J Lumin* 208, 334-341 (2019).
- [51] Dai, C., Chen, S., Wang, C., Zhang, L., Ge, K. & Zhang, J. Ytterbium ion promotes apoptosis of primary mouse bone marrow stromal cells? *Journal of Rare Earths* 33, 445-452 (2015).
- [52] Hu, X., Zhu, J., Li, X., Zhang, X., Meng, Q., Yuan, L., Zhang, J., Fu, X., Duan, X., Chen, H. & Ao, Y. Dextran-coated fluorapatite crystals doped with Yb³⁺/Ho³⁺ for labeling and tracking chondrogenic differentiation of bone marrow mesenchymal stem cells in vitro and in vivo. *Biomaterials* 52, 441-451 (2015).

- [53] Zavala, L. A., Fernández, P., Novitskaya, E., Díaz, J. N., Herrera, M. & Graeve, O. A. Interconfigurational and intraconfigurational transitions of Yb^{2+} and Yb^{3+} ions in hydroxyapatite: A cathodoluminescence study. *Acta Mater* 135, 35-43 (2017).
- [54] Sun, X., Sun, J., Dong, B., Huang, G., Zhang, L., Zhou, W., Lv, J., Zhang, X., Liu, M., Xu, L., Bai, X., Xu, W., Yang, Y., Song, X. & Song, H. Noninvasive temperature monitoring for dual-modal tumor therapy based on lanthanide-doped up-conversion nanocomposites. *Biomaterials* 201, 42-52 (2019).
- [55] Cawthray, J. F., Creagh, A. L., Haynes, C. A. & Orvig, C. Ion Exchange in Hydroxyapatite with Lanthanides. *Inorg Chem* 54, 1440-1445 (2015).
- [56] Tang, Y. Q., Wang, Q. Y., Ke, Q. F., Zhang, C. Q., Guan, J. J. & Guo, Y. P. Mineralization of ytterbium-doped hydroxyapatite nanorod arrays in magnetic chitosan scaffolds improves osteogenic and angiogenic abilities for bone defect healing. *Chemical Engineering Journal* 387, 124166 (2020).
- [57] Hong, T. & Nagumo, M. Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of Type 301 stainless steel. *Corros Sci* 39, 1665-1672 (1997).
- [58] Zuo, Y., Wang, H. & Xiong, J. The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel. *Corros Sci* 44, 25-35 (2002).
- [59] Sasaki, K. & Burstein, G. T. The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential. *Corros Sci* 38, 2111-2120 (1996).
- [60] Shahryari, A., Kamal, W. & Omanovic, S. The effect of surface roughness on the efficiency of the cyclic potentiodynamic passivation (CPP) method in the improvement of general and pitting corrosion resistance of 316LVM stainless steel. *Mater Lett* 62, 3906-3909 (2008).
- [61] Li, W. & Li, D. Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior. *Acta Mater* 54, 445-452 (2006).
- [62] Cabrini, M., Cigada, A., Rondell, G. & Vicentini, B. Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti6Al4V alloy in simulated physiological solution. *Biomaterials* 18, 783-787 (1997).
- [63] Alvarez, R. B., Martin, H. J., Horstemeyer, M. F., Chandler, Mei. Q., Williams, N., Wang, P. T. & Ruiz, A. Corrosion relationships as a function of time and surface roughness on a structural AE44 magnesium alloy. *Corros Sci* 52, 1635-1648 (2010).
- [64] Walter, R. & Kannan, M. B. Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy. *Mater Des* 32, 2350-2354 (2011).

- [65] Albalwi, H. A., El-Naggar, M. E., Taleb, M. A., Kalam, A., Alghamdi, N. A., Mostafa, M. S., Salem, S. & Afifi, M. Medical applications of ternary nanocomposites based on hydroxyapatite/ytterbium oxide/graphene oxide: potential bone tissue engineering and antibacterial properties. *Journal of Materials Research and Technology* 18, 4834-4845 (2022).
- [66] Chaudhary, S., Kumar, S. & Chaudhary, G. R. Tuning of structural, optical and toxicological properties of Gd³⁺ doped Yb₂O₃ nanoparticles. *Ceram Int* 45, 19307-19315 (2019).
- [67] V. Muthulakshmi & M. Sundrarajan. Green synthesis of ionic liquid assisted ytterbium oxide nanoparticles by *Couroupita guianensis* abul leaves extract for biological applications. *J Environ Chem Eng* 8, 103992 (2020).
- [68] Jafari, H., Ganjali, M. R., Dezfuli, A. S. & Faridbod, F. Long term determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid using ytterbia/reduced graphene oxide nanocomposite prepared through a sonochemical route. *Appl Surf Sci* 427, 496-506 (2018).
- [69] Rondanelli, M., Faliva, M. A., Peroni, G., Infantino, V., Gasparri, C., Iannello, G., Perna, S., Riva, A., Petrangolini, G. & Tartara, A. Pivotal role of boron supplementation on bone health: A narrative review. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 62, 126577 (2020).
- [70] Palacios, C. The Role of Nutrients in Bone Health, from A to Z. *Crit Rev Food Sci Nutr* 46, 621-628 (2006).
- [71] Trace elements in human nutrition and health. World Health Organization 175-179 (<https://apps.who.int/iris/handle/10665/37931>, 1996).
- [72] Tolerable Upper Intake Levels for Vitamins and Minerals. European Food Safety Authority Scientific Committee on Food Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies 309-319. <https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/assets/ndatolerableuil.pdf>, 2006).
- [73] Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. (National Academies Press, 2001).
- [74] Biego, G., Joyeux, M., Hartemann, P. & Debry, G. Daily intake of essential minerals and metallic micropollutants from foods in France. *Sci Total Environ* 217, 27-36 (1998).

- [75] Naghii, M. R., Wall, P. M. & Samman, S. The boron content of selected foods and the estimation of its daily intake among free-living subjects. *J Am Coll Nutr* 15, 614-619 (1996).
- [76] Singh, S., Gupta, A., Qayoom, I., Teotia Arun Kumar and Gupta, S., Padmanabhan, P., Dev, A. & Kumar, A. Biofabrication of gold nanoparticles with bone remodeling potential: an in vitro and in vivo assessment. *Journal of Nanoparticle Research* 22, (2020).
- [77] Bures, Z., Mamo, T., Vlcek, M., Lu, L. & Yaszemski, M. J. Signal protein-functionalized gold nanoparticles for nuclear targeting into osteosarcoma cells for use in radiosensitization experiments. *Neoplasma* 67, 576-583 (2020).
- [78] Prakash, J., Prema, D., Venkataprasanna, K. S., Balagangadharan, K., Selvamurugan, N. & Venkatasubbu, G. D. Nanocomposite chitosan film containing graphene oxide/hydroxyapatite/gold for bone tissue engineering. *Int J Biol Macromol* 154, 62-71 (2020).
- [79] Ribeiro, M., Ferraz, M. P., Monteiro, F. J., Fernandes, M. H., Beppu, M. M., Mantione, D. & Sardon, H. Antibacterial silk fibroin/nanohydroxyapatite hydrogels with silver and gold nanoparticles for bone regeneration. *Nanomedicine* 13, 231-239 (2017).
- [80] Liang, H., Jin, C., Ma, L., Feng, X., Deng, X., Wu, S., Liu, X. & Yang, C. Accelerated Bone Regeneration by Gold-Nanoparticle-Loaded Mesoporous Silica through Stimulating Immunomodulation. *ACS Appl Mater Interfaces* 11, 41758-41769 (2019).
- [81] Gupta, A. & Singh, S. Multimodal Potentials of Gold Nanoparticles for Bone Tissue Engineering and Regenerative Medicine: Avenues and Prospects. *Small* 18, 2201462 (2022).
- [82] Nowosielski, R., Bajorek, A. & Babilas, R. Corrosion behavior of bioresorbable Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses. *J Non Cryst Solids* 447, 126-133 (2016).
- [83] Hu, L., Liu, B. Y., Ye, F., Wei, B. C. & Chen, G. L. Ca-Mg-Zn-(Ag) bulk metallic glasses prepared by unidirectional quenching. *Intermetallics (Barking)* 19, 662-665 (2011).
- [84] Senkov, O. N. & Cheng, Y. Q. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of the Amorphous Structure of Ca-Mg-Cu and Ca-Mg-Zn Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* 44, 1980-1989 (2013).
- [85] Wojtaszek, M., Sleboda, T., Czulak, A., Weber, G. & Hufenbach, W. A. Quasi-Static and Dynamic Tensile Properties of Ti-6Al-4V Alloy. *Archives of Metallurgy and Materials* 58, 1261-1265 (2013).

- [86] Ravi, V., Schissler, A., Chantrjaroen, W., Beecher, C., Razzak, A., Urak, R. & Alas, S. Corrosion behaviour and biocompatibility of boron containing titanium alloys in simulated physiological environments. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 47, 383-387 (2012).
- [87] Dziubińska, A., Gontarz, A., Horzelska, K. & Pieško, P. The Microstructure and Mechanical Properties of AZ31 Magnesium Alloy Aircraft Brackets Produced by a New Forging Technology. *Procedia Manuf* 2, 337-341 (2015).
- [88] Samaniego, A., Llorente, I. & Feliu, S. Combined effect of composition and surface condition on corrosion behaviour of magnesium alloys AZ31 and AZ61. *Corros Sci* 68, 66-71 (2013).
- [89] Yang, X., Li, L., He, J., Guo, H. & Zhang, J. Corrosion and Bioactivity Study of Surface Phytic Acid Modified AZ31 Magnesium Alloy. *Materials Sciences and Applications* 05, 59-65 (2014).
- [90] Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J. & Dias, G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials* 27, 1728-1734 (2006).
- [91] Zberg, B., Uggowitz, P. J. & Löffler, J. F. MgZnCa glasses without clinically observable hydrogen evolution for biodegradable implants. *Nat Mater* 8, 887-891 (2009).
- [92] Babilas, R., Bajorek, A., Hawełek, Ł., Głuchowski, W., Simka, W. & Babilas, D. Structural and electrochemical characterization of the $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{25}\text{Zn}_5$ amorphous alloy. *J Non Cryst Solids* 471, 467-475 (2017).
- [93] Babilas, R., Bajorek, A., Sakiewicz, P., Kania, A. & Szyba, D. Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution. *J Non Cryst Solids* 488, 69-78 (2018).
- [94] Li, H., Pang, S., Liu, Y., Sun, L., Liaw, P. K. & Zhang, T. Biodegradable Mg-Zn-Ca-Sr bulk metallic glasses with enhanced corrosion performance for biomedical applications. *Mater Des* 67, 9-19 (2015).
- [95] Zhao, K., Li, J. F., Zhao, D. Q., Pan, M. X. & Wang, W. H. Degradable Sr-based bulk metallic glasses. *Scr Mater* 61, 1091-1094 (2009).
- [96] Zhao, K., Jiao, W., Ma, J., Gao, X. Q. & Wang, W. H. Formation and properties of strontium-based bulk metallic glasses with ultralow glass transition temperature. *J Mater Res* 27, 2593-2600 (2012).
- [97] Gao, X. Q., Zhao, K., Ke, H. B., Ding, D. W., Wang, W. H. & Bai, H. Y. High mixing entropy bulk metallic glasses. *J Non Cryst Solids* 357, 3557-3560 (2011).

- [98] Li, H. F., Zhao, K., Wang, Y. B., Zheng, Y. F. & Wang, W. H. Study on bio-corrosion and cytotoxicity of a sr-based bulk metallic glass as potential biodegradable metal. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 100B, 368-377 (2012).
- [99] Naka, M., Hashimoto, K. & Masumoto, T. Effect of metalloidal elements on corrosion resistance of amorphous iron-chromium alloys. *J Non Cryst Solids* 28, 403-413 (1978).
- [100] Vojtěch, D., Kubásek, J., Čapek, J. & Pospíšilová, I. Biodegradable Metallic Materials for Temporary Medical Implants. *Materials Science Forum* 891, 395-399 (2017).
- [101] Huang, T., Cheng, J., Bian, D. & Zheng, Y. Fe-Au and Fe-Ag composites as candidates for biodegradable stent materials. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 104, 225-240 (2016).
- [102] Le Guehennec, L., Lopez-Heredia, M.-A., Enkel, B., Weiss, P., Amouriq, Y. & Layrolle, P. Osteoblastic cell behaviour on different titanium implant surfaces. *Acta Biomater* 4, 535-543 (2008).
- [103] Trevisan, F., Calignano, F., Aversa, A., Marchese, G., Lombardi, M., Biamino, S., Ugues, D. & Manfredi, D. Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications. *J Appl Biomater Funct Mater* 16, 57-67 (2018).
- [104] Zareidoost, A., Yousefpour, M., Ghaseme, B. & Amanzadeh, A. The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium. *J Mater Sci Mater Med* 23, 1479-1488 (2012).
- [105] Mohammed, M. T., Khan, Z. A. & Siddiquee, A. N. Surface Modifications of Titanium Materials for developing Corrosion Behavior in Human Body Environment: A Review[☆]. *Procedia Materials Science* 6, 1610-1618 (2014).
- [106] Azizi, H., Zurob, H., Bose, B., Reza Ghiaasiaan, S., Wang, X., Coulson, S., Duz, V. & Phillion, A. B. Additive manufacturing of a novel Ti-Al-V-Fe alloy using selective laser melting. *Addit Manuf* 21, 529-535 (2018).
- [107] Lee, Y. R., Han, M. K., Kim, M. K., Moon, W. J., Song, H. J. & Park, Y. J. Effect of gold addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti alloys. *Gold Bull* 47, 153-160 (2014).
- [108] Dahmani, M., Fellah, M., Hezil, N., Benoudia, M.-C., Abdul Samad, M., Alburaikan, A., Abd El-Wahed khalifa, H. & Obrosof, A. Structural and mechanical evaluation of a new Ti-Nb-Mo alloy produced by high-energy ball milling with variable milling time for biomedical applications. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 129, 4971-4991 (2023).

- [109] Fekry, A. & Tammam, R. Electrochemical Behavior of Magnesium Alloys as Biodegradable Materials in Phosphate Buffer Saline Solution. *Int J Electrochem Sci* 7, 12254-12261 (2012).
- [110] Mitchell, J., Crow, N. & Nieto, A. Effect of Surface Roughness on Pitting Corrosion of AZ31 Mg Alloy. *Metals (Basel)* 10 (2020).
- [111] Reddy, U., Dubey, D., Panda, S. S., Ireddy, N., Jain, J., Mondal, K. & Singh, S. S. Effect of Surface Roughness Induced by Milling Operation on the Corrosion Behavior of Magnesium Alloys. *J Mater Eng Perform* 30, 7354-7364 (2021).
- [112] Singh, I. B., Singh, M. & Das, S. A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution. *Journal of Magnesium and Alloys* 3, 142-148 (2015).
- [113] Jamesh, M., Kumar, S. & Sankara Narayanan, T. S. N. Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution - Long term evaluation by EIS. *Corros Sci* 53, 645-654 (2011).
- [114] Hu, J., Huang, D., Zhang, G., Song, G.-L. & Guo, X. Research on the inhibition mechanism of tetraphenylporphyrin on AZ91D magnesium alloy. *Corros Sci* 63, 367-378 (2012).
- [115] Seuss, F., Seuss, S., Turhan, M. C., Fabry, B. & Virtanen, S. Corrosion of Mg alloy AZ91D in the presence of living cells. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 99B, 276-281 (2011).
- [116] Li, K., Wang, B., Yan, B. & Lu, W. Microstructure, in vitro corrosion and cytotoxicity of Ca-P coatings on ZK60 magnesium alloy prepared by simple chemical conversion and heat treatment. *J Biomater Appl* 28, 375-384 (2013).
- [117] Lu, W., He, M., Yu, D., Xie, X., Wang, H., Wang, S., Yuan, C. & Chen, A. Ductile behavior and excellent corrosion resistance of Mg-Zn-Yb-Ag metallic glasses. *Mater Des* 210, 110027 (2021).
- [118] Ercetin, A., Özgün, Ö., Aslantas, K. & Aykutoğlu, G. The microstructure, degradation behavior and cytotoxicity effect of Mg-Sn-Zn alloys in vitro tests. *SN Appl Sci* 2, 173 (2020).
- [119] Rosalbino, F., De Negri, S., Saccone, A., Angelini, E. & Delfino, S. Bio-corrosion characterization of Mg-Zn-X (X = Ca, Mn, Si) alloys for biomedical applications. *J Mater Sci Mater Med* 21, 1091-1098 (2010).

- [120] Gong, H., Wang, K., Strich, R. & Zhou, J. G. In vitro biodegradation behavior, mechanical properties, and cytotoxicity of biodegradable Zn-Mg alloy. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 103, 1632-1640 (2015).
- [121] Kubásek, J., Dvorský, D., Čapek, J., Pinc, J. & Vojtěch, D. Zn-Mg Biodegradable Composite: Novel Material with Tailored Mechanical and Corrosion Properties. *Materials* 12, 3930 (2019).
- [122] Huang, C. H., Huang, J. C., Li, J. B. & Jang, J. S. C. Simulated body fluid electrochemical response of Zr-based metallic glasses with different degrees of crystallization. *Materials Science and Engineering: C* 33, 4183-4187 (2013).
- [123] Conner, R. D., Dandliker, R. B. & Johnson, W. L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ metallic glass matrix composites. *Acta Mater* 46, 6089-6102 (1998).
- [124] Rao Kotni, T., Pandey, S., Shekhar, S., Ranjan, R. & Sarthi Srivastava, P. Corrosion of different metals/alloys in soil environment: A review. *Mater Today Proc* (2023).
- [125] Murr, L. E. in *Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance* (ed. Murr, L. E.) 969-984 (Springer International Publishing, 2015).
- [126] Hedberg, Y. S. Role of proteins in the degradation of relatively inert alloys in the human body. *Npj Mater Degrad* 2, 26 (2018).
- [127] Pogorielov, M., Husak, E., Solodivnik, A. & Zhdanov, S. Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements. *Interv Med Appl Sci* 9, 27-38 (2017).
- [128] Babilas, R., Szyba, D., Kania, A., Pilarczyk, W. & Nowosielski, R. Electrochemical Characterization of $Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$ Amorphous Alloy in Selected Physiological Fluids. *Acta Phys Pol A* 133, 228-231 (2018).
- [129] Dahlman, J., Senkov, O. N., Scott, J. M. & Miracle, D. B. Corrosion Properties of Ca Based Bulk Metallic Glasses. *Mater Trans* 48, 1850-1854 (2007).
- [130] Shenhua, S., Zhexi, Y. & Tingdong, X. Effect of boron on corrosion resistance of Al-2.5 wt% Cu alloy. *J Mater Sci* 27, 1107-1112 (1992).
- [131] Bijalwan, P., Singh, C., Kumar, A., Sarkar, K., Rani, N., Laha, T., Banerjee, A. & Mondal, K. Corrosion behaviour of plasma sprayed Fe based metallic glass ($Fe_{73}Cr_2Si_{11}B_{11}C_3$ (at%)) coatings in 3.5% NaCl solution. *J Non Cryst Solids* 567, 120913 (2021).

- [132] Hernandez-Rodriguez, M. A. L., Laverde-Cataño, D. A., Lozano, D., Martinez-Cazares, G. & Bedolla-Gil, Y. Influence of Boron Addition on the Microstructure and the Corrosion Resistance of CoCrMo Alloy. *Metals (Basel)* 9 (2019).
- [133] Abid Ali, A. K. & Dawood, N. M. The Effect of Boron Addition on The Microstructure and Corrosion Resistance of Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloys Prepared by Powder Technology. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 987, 012028 (2020).
- [134] Gu, X., Zheng, Y., Cheng, Y., Zhong, S. & Xi, T. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials* 30, 484-498 (2009).
- [135] Udayangani, S. Difference Between Cytotoxicity and Genotoxicity. <https://www.differencebetween.com/difference-between-cytotoxicity-and-genotoxicity/> (2020).
- [136] Melse-Boonstra, A. Bioavailability of Micronutrients From Nutrient-Dense Whole Foods: Zooming in on Dairy, Vegetables, and Fruits. *Front Nutr* 7 (2020).
- [137] Wang, J., Xu, J., Hopkins, C., Chow, D. H. & Qin, L. Biodegradable Magnesium-Based Implants in Orthopedics - A General Review and Perspectives. *Advanced Science* 7, 1902443 (2020).
- [138] Su, Y., Cockerill, I., Wang, Y., Qin, Y. X., Chang, L., Zheng, Y. & Zhu, D. Zinc-Based Biomaterials for Regeneration and Therapy. *Trends Biotechnol* 37, 428-441 (2019).
- [139] Zheng, Y. F., Gu, X. N. & Witte, F. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 77, 1-34 (2014).
- [140] Yu, H. J., Wang, J. Q., Shi, X. T., Louzguine-Luzgin, D. V., Wu, H. K. & Perepezko, J. H. Ductile Biodegradable Mg-Based Metallic Glasses with Excellent Biocompatibility. *Adv Funct Mater* 4793-4800 (2013).
- [141] Szyba, D., Bajorek, A., Babilas, D., Temleitner, L., Łukowiec, D. & Babilas, R. New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization. *Mater Des* 213, 110327 (2022).
- [142] Nielsen, F. H. & Stoecker, B. J. Boron and fish oil have different beneficial effects on strength and trabecular microarchitecture of bone. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 23, 195-203 (2009).
- [143] Nielsen, F. H. & Meacham, S. L. Growing Evidence for Human Health Benefits of Boron. *J Evid Based Complementary Altern Med* 16, 169-180 (2011).
- [144] Eskin N. Boron: An Overlooked Micronutrient that Plays an Important Role In Human Physiology. *Vitamins & Minerals* 04, 1-2 (2015).

- [145] Keppel Hesselink, J. M. The Role of Boron Salts in the Treatment of Symptoms in Osteoarthrosis: Presentation of 2 Cases. *Juniper Online Journal of Case Studies* 2, 555582 (2017).
- [146] Hughes, E. J. Nutritional Protocol for Osteoarthrosis (Degenerative Joint Disease). *Journal of Clinical Nutrition & Dietetics* 02, 1-8 (2016).
- [147] Nielsen, F. H., Hunt, C. D., Mullen, L. M. & Hunt, J. R. Effect of dietary boron on mineral, estrogen, and testosterone metabolism in postmenopausal women¹. *The FASEB Journal* 1, 394-397 (1987).
- [148] Samman, S., Naghii, M. R., Wall, P. M. L. & Verus, A. P. The nutritional and metabolic effects of boron in humans and animals. *Biol Trace Elem Res* 66, 227-235 (1998).
- [149] Nielsen, F. H. Update on human health effects of boron. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 28, 383-387 (2014).
- [150] Capati, M. L. F., Nakazono, A., Igawa, K., Ookubo, K., Yamamoto, Y., Yanagiguchi, K., Kubo, S., Yamada, S. & Hayashi, Y. Boron Accelerates Cultured Osteoblastic Cell Activity through Calcium Flux. *Biol Trace Elem Res* 174, 300-308 (2016).
- [151] Grausova, L., Kromka, A., Burdikova, Z., Eckhardt, A., Rezek, B., Vacik, J., Haenen, K., Lisa, V. & Bacakova, L. Enhanced Growth and Osteogenic Differentiation of Human Osteoblast-Like Cells on Boron-Doped Nanocrystalline Diamond Thin Films. *PLoS One* 6, e20943 (2011).
- [152] Hakki, S. S., Bozkurt, B. S. & Hakki, E. E. Boron regulates mineralized tissue-associated proteins in osteoblasts (MC3T3-E1). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 24, 243-250 (2010).
- [153] Szyba, D., Bajorek, A. & Babilas, R. Structural and electrochemical study of resorbable $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x=1, 2, 3$) metallic glasses in Ringer's solution. *J Alloys Compd* 815, 152313 (2020).
- [154] Szyba, D., Kubina, R., Młynarek-Żak, K., Radoń, A., Kania, A. & Babilas, R. Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys. *Sci Rep* 12, 21007 (2022).
- [155] Demann, E. T. K., Stein, P. S. & Haubenreich, J. E. Gold as an Implant in Medicine and Dentistry. *J Long Term Eff Med Implants* 15, 687-698 (2005).
- [156] Johnson, A. & Shiraishi, T. in *Precious Metals for Biomedical Applications* (eds. Baltzer, N. & Copponex, T.) 37-55 (Woodhead Publishing, 2014).
- [157] Phillips, R. W. & Skinner, E. W. *Skinner's science of dental materials*. (W.B. Saunders, Philadelphia, 1991).

- [158] Merchant, B. Gold, the Noble Metal and the Paradoxes of its Toxicology. *Biologicals* 26, 49-59 (1998).
- [159] Wang, Y., He, Q. Y., Sun, R. W. Y., Che, C. M. & Chiu, J. F. Cellular pharmacological properties of gold(III) porphyrin 1a, a potential anticancer drug lead. *Eur J Pharmacol* 554, 113-122 (2007).
- [160] Sun, R. W. Y. & Che, C. M. The anti-cancer properties of gold(III) compounds with dianionic porphyrin and tetradentate ligands. *Coord Chem Rev* 253, 1682-1691 (2009).
- [161] Leu, J. G., Chen, S. A., Chen, H. M., Wu, W. M., Hung, C. F., Yao, Y. D., Tu, C. S. & Liang, Y. J. The effects of gold nanoparticles in wound healing with antioxidant epigallocatechin gallate and α -lipoic acid. *Nanomedicine* 8, 767-775 (2012).
- [162] Labouta, H. I., Liu, D. C., Lin, L. L., Butler, M. K., Grice, J. E., Raphael, A. P., Kraus, T., El-Khordagui, L. K., Soyer, H. P., Roberts, M. S., Schneider, M. & Prow, T. W. Gold Nanoparticle Penetration and Reduced Metabolism in Human Skin by Toluene. *Pharm Res* 28, 2931-2944 (2011).
- [163] Lee, Y. R., Han, M. K., Kim, M. K., Moon, W. J., Song, H. J. & Park, Y. J. Effect of gold addition on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Ti alloys. *Gold Bull* 47, 153-160 (2014).
- [164] Rezk, A. I., Ramachandra Kurup Sasikala, A., Nejad, A. G., Mousa, H. M., Oh, Y. M., Park, C. H. & Kim, C. S. Strategic design of a Mussel-inspired in situ reduced Ag/Au-Nanoparticle Coated Magnesium Alloy for enhanced viability, antibacterial property and decelerated corrosion rates for degradable implant Applications. *Sci Rep* 9, 117 (2019).
- [165] Wadullah, H. M., Ali, M. H. & Abdulrazzaq, T. K. Structure, Characteristics and Corrosion Behaviour of Gold Nanocoating Thin Film for Biomedical Applications. *Materials Research* 25, e20210526 (2022).
- [166] Paula, A. B., Laranjo, M., Coelho, A. S., Abrantes, A. M., Gonçalves, A. C., Sarmiento-Ribeiro, A. B., Ferreira, M. M., Botelho, M. F., Marto, C. M. & Carrilho, E. Accessing the Cytotoxicity and Cell Response to Biomaterials. *J Vis Exp* (2021).
- [167] Jablonská, E., Kubásek, J., Vojtěch, D., Ruml, T. & Lipov, J. Test conditions can significantly affect the results of in vitro cytotoxicity testing of degradable metallic biomaterials. *Sci Rep* 11, 6628 (2021).
- [168] Wang, M. O., Etheridge, J. M., Thompson, J. A., Vorwald, C. E., Dean, D. & Fisher, J. P. Evaluation of the In Vitro Cytotoxicity of Cross-Linked Biomaterials. *Biomacromolecules* 14, 1321-1329 (2013).

- [169] Groth, T., Falck, P. & Miethke, R.-R. Cytotoxicity of Biomaterials - Basic Mechanisms and In Vitro Test Methods: A Review. *Alternatives to Laboratory Animals* 23, 790-799 (1995).
- [170] Twarużek, M., Zastempowska, E., Soszczyńska, E. & Ałtyn, I. The use of in vitro assays for the assessment of cytotoxicity on the example of MTT test. *Acta Universitatis Lodzianensis. Folia Biologica et Oecologica* 14, 23-32 (2018).
- [171] Ude, C. C., Esdaille, C. J., Ogueri, K. S., Kan, H. M., Laurencin, S. J., Nair, L. S. & Laurencin, C. T. The Mechanism of Metallosis After Total Hip Arthroplasty. *Regen Eng Transl Med* 7, 247-261 (2021).
- [172] Ødegaard, K. S., Torgersen, J. & Elverum, C. W. Structural and Biomedical Properties of Common Additively Manufactured Biomaterials: A Concise Review. *Metals (Basel)* 10 (2020).
- [173] Chandra, G. & Pandey, A. Biodegradable bone implants in orthopedic applications: a review. *Biocybern Biomed Eng* 40, 596-610 (2020).
- [174] Prakasam, M., Locs, J., Salma-Ancane, K., Loca, D., Largeteau, A. & Berzina-Cimdina, L. Biodegradable Materials and Metallic Implants - A Review. *J Funct Biomater* 8 (2017).
- [175] Babilas, R., Bajorek, A., Simka, W. & Babilas, D. Study on corrosion behavior of Mg-based bulk metallic glasses in NaCl solution. *Electrochim Acta* 209, 632-642 (2016).
- [176] Laws, K. J., Gun, B. & Ferry, M. The Production and Elevated Temperature Properties of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ Bulk Metallic Glass. *Materials Science Forum* 561-565, 1263-1266 (2007).
- [177] Babilas, R., Cesarz-Andraczke, K., Babilas, D. & Simka, W. Structure and Corrosion Resistance of $\text{Ca}_{50}\text{Mg}_{20}\text{Cu}_{30}$ Bulk Metallic Glasses. *J Mater Eng Perform* 24, 167-174 (2015).
- [178] Ikarashi, K., Mizushima, T., Makino, A. & Inoue, A. Preparation of the bulk Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloys in a ringed form by copper mold casting. *Materials Science and Engineering: A* 304-306, 763-766 (2001).
- [179] Wang, X., Gong, P. & Yao, K. F. Mechanical behavior of bulk metallic glass prepared by copper mold casting with reversed pressure. *J Mater Process Technol* 237, 270-276 (2016).
- [180] Atrens, A., Song, G. L., Cao, F., Shi, Z. & Bowen, P. K. Advances in Mg corrosion and research suggestions. *Journal of Magnesium and Alloys* 1, 177-200 (2013).

- [181] Atrens, A., Liu, M. & Zainal Abidin, N. I. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. *Materials Science and Engineering: B* 176, 1609-1636 (2011).
- [182] McCafferty, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corros Sci* 47, 3202-3215 (2005).
- [183] Osório, W. R., Peixoto, L. C., Moutinho, D. J., Gomes, L. G., Ferreira, I. L. & Garcia, A. Corrosion resistance of directionally solidified Al-6Cu-1Si and Al-8Cu-3Si alloys castings. *Mater Des* 32, 3832-3837 (2011).
- [184] Zhang, X. L., Jiang, Zh. H., Yao, Zh. P., Song, Y. & Wu, Zh. D. Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the Tafel slopes and corrosion current density. *Corros Sci* 51, 581-587 (2009).
- [185] Song, G., Atrens, A. & StJohn, D. in *Magnesium Technology 2001* 254-262 (2001).
- [186] Morrison, M. L., Buchanan, R. A., Liaw, P. K., Senkov, O. N. & Miracle, D. B. Electrochemical behavior of Ca-based bulk metallic glasses. *Metallurgical and Materials Transactions A* 37, 1239-1245 (2006).
- [187] Wang, X. J., Chen, X. B., Hodgson, P. D. & Wen, C. E. Elastic modulus and hardness of cortical and trabecular bovine bone measured by nanoindentation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16, 744-748 (2006).
- [188] Wang, G., Liaw, P. K., Senkov, O. N., Miracle, D. B. & Morrison, M. L. Mechanical and Fatigue Behavior of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ Bulk-Metallic Glass. *Adv Eng Mater* 11, 27-34 (2009).
- [189] Havaldar, R., Pilli, S. & Putti, B. Insights into the effects of tensile and compressive loadings on human femur bone. *Adv Biomed Res* 3, 101 (2014).
- [190] Yu, B., Zhao, G. F., Lim, J. I. & Lee, Y. K. Compressive mechanical properties of bovine cortical bone under varied loading rates. *Proc Inst Mech Eng H* 225, 941-947 (2011).
- [191] Öhman, C., Baleani, M., Pani, C., Taddei, F., Alberghini, M., Viceconti, M. & Manfrini, M. Compressive behaviour of child and adult cortical bone. *Bone* 49, 769-776 (2011).
- [192] Soares, P. B. F., Nunes, S. A., Franco, S. D., Pires, R. R., Zanetta-Barbosa, D. & Soares, C. J. Measurement of Elastic Modulus and Vickers Hardness of Surround Bone Implant Using Dynamic Microindentation - Parameters Definition. *Braz Dent J* 25, 385-390 (2014).
- [193] Babilas, R., Bajorek, A., Radoń, A. & Nowosielski, R. Corrosion study of resorbable $\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{25}$ bulk metallic glasses in physiological fluids. *Progress in Natural Science: Materials International* 27, 627-634 (2017).

- [194] Brooks, E. K. & Ehrensberger, M. T. Bio-Corrosion of Magnesium Alloys for Orthopaedic Applications. *J Funct Biomater* 8 (2017).
- [195] Tan, A. L. K., Soutar, A. M., Annergren, I. F. & Liu, Y. N. Multilayer sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium. *Surf Coat Technol* 198, 478-482 (2005).
- [196] Murillo-Gutiérrez, N. V, Ansart, F., Bonino, J.-P., Menu, M.-J. & Gressier, M. Protection against corrosion of magnesium alloys with both conversion layer and sol-gel coating. *Surf Coat Technol* 232, 606-615 (2013).
- [197] Verissimo, N. C., Freitas, E. S., Cheung, N., Garcia, A. & Osório, W. R. The effects of Zn segregation and microstructure length scale on the corrosion behavior of a directionally solidified Mg-25 wt.%Zn alloy. *J Alloys Compd* 723, 649-660 (2017).
- [198] Ruano, G., Iribarren, J. I., Pérez-Madrigal, M. M., Torras, J. & Alemán, C. Electrical and Capacitive Response of Hydrogel Solid-Like Electrolytes for Supercapacitors. *Polymers (Basel)* 13, 141-146 (2021).
- [199] Piiper, J., Canfield, R. E. & Rahn, H. Absorption of various inert gases from subcutaneous gas pockets in rats. *J Appl Physiol* 17, 268-274 (1962).
- [200] Yan, Y., Kang, Y., Li, D., Yu, K., Xiao, T., Deng, Y., Dai, H., Dai, Y., Xiong, H. & Fang, H. Improvement of the mechanical properties and corrosion resistance of biodegradable β -Ca₃(PO₄)₂/Mg-Zn composites prepared by powder metallurgy: the adding β -Ca₃(PO₄)₂, hot extrusion and aging treatment. *Materials Science and Engineering: C* 74, 582-596 (2017).
- [201] Istrate, B., Munteanu, C., Matei, M. N., Oprisan, B., Chicet, D. & Earar, K. Influence of ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-CaO coatings on microstructural and mechanical properties on Mg-1,3Ca- 5,5Zr biodegradable alloy. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 133, 12010 (2016).
- [202] Istrate, B., Munteanu, C., Geanta, V., Baltatu, S., Focsaneanu, S. & Earar, K. Microstructural analysis of biodegradable Mg-0.9Ca-1.2Zr alloy. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 147, 12033 (2016).
- [203] Toloei, A., Stoilov, V. & Northwood, D. The Relationship Between Surface Roughness and Corrosion. in *ASME Volume 2B: Advanced Manufacturing 1-10* (American Society of Mechanical Engineers, 2013).
- [204] Toloei, A. S., Stoilov, V. & Northwood, D. O. Simultaneous effect of surface roughness and passivity on corrosion resistance of metals. in *Materials Characterisation VII* 355-367 (2015).
- [205] Jones, F. H. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surf Sci Rep* 42, 75-205 (2001).

- [206] Hong, T. & Nagumo, M. Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of Type 301 stainless steel. *Corros Sci* 39, 1665-1672 (1997).
- [207] Zuo, Y., Wang, H. & Xiong, J. The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel. *Corros Sci* 44, 25-35 (2002).
- [208] Leksycki, K., Kaczmarek-Pawelska, A., Ochał, K., Gradzik, A., Pimenov, D. Y., Giasin, K., Chuchala, D. & Wojciechowski, S. Corrosion Resistance and Surface Bioactivity of Ti6Al4V Alloy after Finish Turning under Ecological Cutting Conditions. *Materials* 14, 6917 (2021).
- [209] Ananth, A., Dharaneedharan, S., Seo, H.-J., Heo, M.-S. & Boo, J.-H. Soft jet plasma-assisted synthesis of Zinc oxide nanomaterials: Morphology controls and antibacterial activity of ZnO. *Chemical Engineering Journal* 322, 742-751 (2017).
- [210] Harun, N., S.M.N.Mydin, R. B., Sreekantan, S., Saharudin, khairul arifah, ling, khor, Basiron, F., radhi, fakhrul & Seeni, A. Shape-Dependent Antibacterial Activity against *Staphylococcus aureus* of Zinc Oxide Nanoparticles. *Malaysian Journal of Medicine and Health Sciences* 141-146 (2018).
- [211] Boer, F. R. de, Boom, R., Mattens, W. C. M., Miedema, A. R. & Niessen, A. K. Cohesion in metals: transition metal alloys. (North-Holland, 1989).
- [212] Zhang, R. F., Sheng, S. H. & Liu, B. X. Predicting the formation enthalpies of binary intermetallic compounds. *Chem Phys Lett* 442, 511-514 (2007).
- [213] Bakker, H. Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-empirical Model. *Trans Tech Publications*, 20-30 (1998).
- [214] Zhang, R. F. & Rajan, K. Statistically based assessment of formation enthalpy for intermetallic compounds. *Chem Phys Lett* 612, 177-181 (2014).
- [215] Radoń, A., Włodarczyk, P., Hawełek, Ł., Kądziołka-Gaweł, M., Gębara, P., Nowosielski, R. & Babilas, R. Thermodynamic approach for determining chemical composition of Fe-Co based amorphous alloys with high thermal stability and glass forming ability. *J Alloys Compd* 763, 141-152 (2018).
- [216] Takeuchi, A. & Inoue, A. Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys. *Materials Transactions, JIM* 41, 1372-1378 (2000).
- [217] Abdel-Gawad, S. A. & Shoeib, M. A. Corrosion studies and microstructure of Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications. *Surfaces and Interfaces* 14, 108-116 (2019).
- [218] Ali, M., Hussein, M. A. & Al-Aqeeli, N. Magnesium-based composites and alloys for medical applications: A review of mechanical and corrosion properties. *J Alloys Compd* 792, 1162-1190 (2019).

- [219] Parfenov, E. V, Kulyasova, O. B., Mukaeva, V. R., Mingo, B., Farrakhov, R. G., Cherneikina, Ya. V., Yerokhin, A., Zheng, Y. F. & Valiev, R. Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy. *Corros Sci* 163, 108303 (2020).
- [220] Yang, K., Zhou, C., Fan, H., Fan, Y., Jiang, Q., Song, P., Fan, H., Chen, Y. & Zhang, X. Bio-Functional Design, Application and Trends in Metallic Biomaterials. *Int J Mol Sci* 19, 1-21 (2018).
- [221] Rodriguez-Blanco, J. D., Shaw, S. & Benning, L. G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, viavaterite. *Nanoscale* 3, 265-271 (2011).
- [222] Kołodziejczak-Radzimska, A., Markiewicz, E. & Jesionowski, T. Structural Characterisation of ZnO Particles Obtained by the Emulsion Precipitation Method. *J Nanomater* 2012, 656353 (2012).
- [223] Lee, D. H. & Condrate, R. A. Sr. An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces. *Mater Lett* 23, 241-246 (1995).
- [224] Bouwman, J., Linnartz, H. & Tielens, A. G. G. M. Mid-infrared spectroscopic signatures of dibenzopyrene cations - The effect of symmetry on PAH IR spectroscopy. *J Mol Spectrosc* 378, 111458 (2021).
- [225] Moravej, M. & Mantovani, D. Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities. *Int J Mol Sci* 12, 4250-4270 (2011).
- [226] Uluisik, I., Karakaya, H. C. & Koc, A. The importance of boron in biological systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 45, 156-162 (2018).
- [227] Lopes, D. R., Silva, C. L. P., Soares, R. B., Pereira, P. H. R., Oliveira, A. C., Figueiredo, R. B., Langdon, T. G. & Lins, V. F. C. Cytotoxicity and Corrosion Behavior of Magnesium and Magnesium Alloys in Hank's Solution after Processing by High-Pressure Torsion. *Adv Eng Mater* 21, 1900391 (2019).
- [228] Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., Tok, H. Y., Kasiri-Asgarani, M., Jabbarzare, S. & Medraj, M. Microstructure, In Vitro Corrosion Behavior and Cytotoxicity of Biodegradable Mg-Ca-Zn and Mg-Ca-Zn-Bi Alloys. *J Mater Eng Perform* 26, 653-666 (2017).
- [229] Feyerabend, F., Fischer, J., Holtz, J., Witte, F., Willumeit, R., Drücker, H., Vogt, C. & Hort, N. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. *Acta Biomater* 6, 1834-1842 (2010).

11. Streszczenie

Popularność stopów magnezu i wapnia o strukturze krystalicznej i amorficznej wskazuje na ich potencjalne możliwości zastosowania w medycynie. Biorąc pod uwagę wiedzę literaturową dotyczącą badań stopów Ca-Mg-Zn, postanowiono poszerzyć obszar badawczy tych stopów o dodatkowe zastosowanie pierwiastków, takich, jak: Yb, B, Au. Wybrane stopy $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$ at.%), $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ oraz zaprojektowane stopy $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) zostały wytworzone metodą indukcyjnego topienia oraz odlewania ciśnieniowego, z użyciem wysokiej czystości pierwiastków. Pokruszone fragmenty wlewków stopów wstępnych odlano pod ciśnieniem do miedzianej formy w atmosferze argonu, uzyskując masywne szkła metaliczne w postaci płytek.

Badania mikrostrukturalne z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii transmisyjnej wysokiej rozdzielczości oraz dyfrakcji neutronowej wykazały, że stop $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ charakteryzował się strukturą amorficzną, podczas, gdy w próbkach $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ zidentyfikowano fazy krystaliczne. W przypadku stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) w postaci płytek potwierdzono występowanie struktury amorficznej, a także zidentyfikowano fazy krystaliczne: CaZn, CaZn₂ oraz MgZn.

Badania elektrochemiczne w roztworze Ringera oraz płynie wieloelektrolitowym PWE, wykorzystując metodę potencjodynamiczną oraz spektroskopię EIS, przeprowadzono na płytkach stopów $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$ at.%), $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%). Stopy badano także metodą zanurzeniową w roztworze Ringera oraz płynie PWE, w temperaturze 37 °C wraz z pomiarem objętości uwolnionego wodoru (H₂). Po procesie korozji, próbki badano metodami: XRD, XPS, FTIR oraz ICP-AES. Wyniki pomiarów dostarczyły informacji o rodzaju wytworzonych produktów korozji, które zidentyfikowano jako: CaCO₃, Mg(OH)₂, CaO, MgO i ZnO, Yb(OH)₃, Ca(Zn(OH)₃)₂·2H₂O, CaB₂O(OH)₆·2H₂O. Ponadto, analizy EDS i XRD produktów korozji po badaniach zanurzeniowych w roztworze Ringera pozwoliły zidentyfikować: wodorotlenki wapnia i iterbu, węglan wapnia, a także uwodniony wapń, wodorotlenek cynku oraz uwodnione borany. Wyniki badań metodą FTIR potwierdziły występowanie głównie węglanów o różnej budowie i składzie chemicznym (ze względu na różne składy stopów i roztworów) na powierzchni badanych próbek stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$, jak i $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ o najlepszej biozgodności i najmniejszej aktywności korozyjnej.

Wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że niewielki dodatek boru o udziale 1, 2 i 3 at.% w stopie CaMgZnYb oraz złota (1 i 2 at.%) w CaMgZnYbB zmniejsza aktywność korozyjną stopów w roztworze Ringera. Z drugiej strony, dodatek B o udziale 1 i 2 at.% wpłynął na zwiększenie aktywności korozyjnej stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ w wieloelektrolitowym płynie fizjologicznym PWE.

Pomiary aktywności korozyjnej analizowanych stopów wykazały tendencję do mniejszego uwalniania wodoru w funkcji czasu zanurzenia – wartość H_2 nie przekraczała dla większości stopów wartości 1 ml/cm². Średnią szybkość korozji dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ wyznaczono na poziomie 0,32 g/m²·h po 312 h badań. Na podstawie tych obserwacji można stwierdzić, że mechanizmy korozji stopów obejmują: rozpuszczanie anodowe, formowanie się wodorotlenków, tworzenie się warstw produktów korozji i etap propagacji korozji.

Najmniejszą aktywność korozyjną w płynie wieloelektrolitowym PWE zaobserwowano dla stopu z dodatkiem 2 at.% Au, ze względu na najniższą wartość gęstości prądu korozyjnego (j_{corr}), równą 0,011 mA/cm². Nieco wyższą wartość j_{corr} (0,029 mA/cm²) uzyskano dla stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$.

Analiza chropowatości powierzchni wykazała, że najniższe wartości chropowatości (R_a i R_s równe, odpowiednio 1,09 i 1,39 μm) uzyskano dla stopu zawierającego 3 at.% boru. Zgodnie z wynikami pomiarów elektrochemicznych, dodatek boru o udziale 3 at.% wpłynął na poprawę odporności korozyjnej w porównaniu z 2 oraz 1 at.% dodatkiem B.

Wykonano badania wytrzymałości na ściskanie stopu $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%). Wyniki pomiarów mieściły się w zakresie od 220 do 283 MPa, co wskazało na możliwe zastosowania implantologiczne.

W rozprawie doktorskiej omówiono także wyniki badań biogodności stopów $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) oraz $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%). Badania biogodności przeprowadzono metodą MTT. Wyniki badań cytotoksyczności wykazały, że stop o udziale 3 at.% boru charakteryzował się najwyższą żywotnością komórek, ponad 100%, zarówno dla 24, jak i 48-godzinnej inkubacji.

Ze względu na korzystne własności korozyjne i mechaniczne, a także niską cytotoksyczność, stopy na bazie wapnia, a szczególnie stop $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$, mogą być obiecującymi kandydatami na resorbowalne implanty medyczne.

12. Abstract

The popularity of magnesium and calcium alloys, both in crystalline and amorphous forms, indicates their potential applications in medicine. On the basis of existing literature regarding the study of Ca-Mg-Zn alloys, the research pathway was expanded to include additional elements such as Yb, B, and Au. Selected alloys of $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$ at.%), $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, and newly designed alloys $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) were fabricated using induction melting and pressure casting methods with high-purity elements. Fractured fragments of the initial alloy ingots were remelted under an argon atmosphere and cast into copper moulds, resulting in bulk metallic glasses in the form of plates.

Microstructural analysis using X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and neutron diffraction revealed that the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{16}\text{B}_2$ alloy exhibited an amorphous structure, while crystalline phases were identified in $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{17}\text{B}_1$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$. In the case of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ alloys ($x = 1, 2$ at.%) in plate form, the presence of an amorphous structure was confirmed, along with the identification of crystalline phases such as CaZn, CaZn_2 , and MgZn.

Electrochemical investigations in Ringer's solution and a multielectrolyte solution (PWE) were carried out using potentiodynamic techniques and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on the $\text{Ca}_{65-x}\text{Mg}_{10+x}\text{Zn}_{25}$ ($x = 0, 10$ at.%), $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%), and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%) alloys. Furthermore, immersion tests were performed in Ringer's and PWE solution at 37°C , and the volume of released hydrogen (H_2) was measured. After the corrosion process, the samples were analysed using XRD, XPS, FTIR, and ICP-AES. The results provided information on corrosion products, which were identified as CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO, MgO, ZnO, $\text{Yb}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaB}_2\text{O}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Furthermore, EDS and XRD analyses of the corrosion products following immersion in Ringer's solution identified calcium and ytterbium hydroxides, calcium carbonate, and hydrated calcium, zinc hydroxide, and hydrated borates. FTIR analysis confirmed the presence of various carbonate species with different chemical compositions (due to the varying alloy compositions and solutions) on the surface of the examined samples, particularly for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloys, which exhibited the best biocompatibility and the lowest corrosion activity.

The results indicated that small additions of boron (1, 2, and 3 at.%) in the CaMgZnYb alloy, as well as gold (1 and 2 at.%) in the CaMgZnYbB alloy, reduce the corrosion activity of these alloys in Ringer's solution. On the other hand, the addition of 1 and 2 at.% B increased the corrosion activity of the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$ alloy in PWE. Corrosion activity measurements demonstrated a tendency to lower hydrogen release over time – H_2 values did not exceed 1 ml/cm^2 for most alloys. The average corrosion rate for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{14}\text{B}_2\text{Au}_2$ alloy was determined to be $0.32 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ after 312 hours of testing. On the basis of these observations, the corrosion mechanisms of these alloys include anodic dissolution, hydroxide formation, the creation of layers of corrosion product, and propagation of corrosion.

The lowest corrosion activity was observed in the PWE solution for the alloy containing 2 at.% Au, due to the lowest corrosion current density (j_{corr}) value of 0.011 mA/cm^2 . A slightly higher j_{corr} value (0.029 mA/cm^2) was obtained for the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$ alloy. Surface roughness analysis revealed that the lowest roughness values (R_a and R_s of 1.09 and $1.39 \mu\text{m}$, respectively) were achieved for the alloy containing 3 at.% boron. According to electrochemical measurements, the addition of 3 at.% B improved corrosion resistance compared to 2 and 1 at.% B.

Compression strength tests were conducted on the $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%) alloy. The results ranged from 220 to 283 MPa, indicating the potential for implant applications.

This doctoral dissertation also discusses the biocompatibility studies of the alloys $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18}$, $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x = 1, 2, 3$ at.%), and $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-2x}\text{B}_x\text{Au}_x$ ($x = 1, 2$ at.%). Biocompatibility was assessed using the MTT assay. The cytotoxicity results showed that the alloy with 3 at.% boron exhibited the highest cell viability, exceeding 100%, for both 24 and 48 hour incubation periods.

Given their favourable corrosion and mechanical properties, as well as low cytotoxicity, calcium-based alloys, particularly $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{15}\text{B}_3$, are promising candidates for resorbable medical implants.

13. Oświadczenia współautorów

Gliwice, 09.09.2024 r.

mgr inż. Dawid Szyba
Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji

R. Babilas, A. Bajorek, P. Sakiewicz, A. Kania, **D. Szyba**, 'Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution', *J Non Cryst Solids*, vol. 488, pp. 69-78, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.028> wyniósł **40%**.

D. Szyba, A. Bajorek, R. Babilas, 'Structural and electrochemical study of resorbable $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x=1, 2, 3$) metallic glasses in Ringer's solution', *J Alloys Compd*, vol. 815, 152313, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152313> wyniósł **50%**.

D. Szyba, A. Bajorek, D. Babilas, L. Temleitner, D. Łukowiec, R. Babilas, 'New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization', *Mater Des*, vol. 213, 110327, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110327> wyniósł **40%**.

D. Szyba, R. Kubina, K. Młynarek-Żak, A. Radoń, A. Kania, R. Babilas, 'Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys', *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, 21007, 2022, doi: [10.1038/s41598-022-25069-6](https://doi.org/10.1038/s41598-022-25069-6) wyniósł **30%**.

Mój udział polegał na wytworzeniu próbek do badań w postaci stopów wstępnych i płytek, opracowaniu przeglądu literatury, wykonaniu badań elektrochemicznych, zanurzeniowych, analizie wyników badań strukturalnych, mikroskopowych, mechanicznych, korozyjnych, cytotoxyczości, opisie wyników badań, przygotowaniu i korekcie manuskryptów oraz przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

Gliwice, Dawid Szyba
.....

Podpis

Gliwice, 09.09.2024 r.

dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ
Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji:

R. Babilas, A. Bajorek, P. Sakiewicz, A. Kania, D. Szyba, 'Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution', J Non Cryst Solids, vol. 488, pp. 69-78, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.028> wyniósł **40%**.

D. Szyba, A. Bajorek, **R. Babilas**, 'Structural and electrochemical study of resorbable Ca₃₂Mg₁₂Zn₃₈Yb₁₈-xBx (x=1, 2, 3) metallic glasses in Ringer's solution', J Alloys Compd, vol. 815, 152313, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152313> wyniósł **40%**.

D. Szyba, A. Bajorek, D. Babilas, L. Temleitner, D. Łukowiec, **R. Babilas**, 'New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization', Mater Des, vol. 213, 110327, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110327> wyniósł **35%**.

D. Szyba, R. Kubina, K. Młynarek-Żak, A. Radoń, A. Kania, **R. Babilas**, 'Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys', Sci Rep, vol. 12, no. 1, 21007, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-25069-6 wyniósł **30%**.

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji artykułów, planu i metodologii badań, pomocy w wytworzeniu próbek do badań, konsultacjach merytorycznych, pomocy w interpretacji i opisie wyników badań strukturalnych, mikroskopowych, cieplnych, mechanicznych, elektrochemicznych, immersyjnych, współprzygotowaniu i korekcie manuskryptów oraz nadzorze merytorycznym.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych”.



Podpis

Gliwice, 04.09.2024 r.

dr inż. Aneta Kania
Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacjach:

R. Babilas, A. Bajorek, P. Sakiewicz, **A. Kania**, D. Szyba, 'Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution', J Non Cryst Solids, vol. 488, 69-78, 2018, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.028 wyniósł **5%**.

D. Szyba, R. Kubina, K. Młynarek-Żak, A. Radoń, **A. Kania**, R. Babilas, 'Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys', Sci Rep, vol. 12, no. 1, 21007, 2022, doi:10.1038/s41598-022-25069-6 wyniósł **5%**.

Mój udział polegał na uzupełnieniu opisów wyników badań mikroskopowych i korozyjnych, badaniu chropowatości i korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych”.



Podpis

Katowice, 03.09.2024 r.

dr hab. Anna Bajorek, prof. UŚ
Uniwersytet Śląski
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji:

R. Babilas, **A. Bajorek**, P. Sakiewicz, A. Kania, D. Szyba, 'Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution', J Non Cryst Solids, vol. 488, pp. 69-78, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2018.02.028> wyniósł **10%**.

D. Szyba, **A. Bajorek**, R. Babilas, 'Structural and electrochemical study of resorbable $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{Bx}$ ($x=1, 2, 3$) metallic glasses in Ringer's solution', J Alloys Compd, vol. 815, 152313, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152313> wyniósł **10%**.

D. Szyba, **A. Bajorek**, D. Babilas, L. Temleitner, D. Łukowiec, R. Babilas, 'New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization', Mater Des, vol. 213, 110327, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110327> wyniósł **10%**.

Mój udział polegał na badaniach składu chemicznego powierzchni przed i po badaniach korozyjnych metodą spektrometrii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) wraz z opisem.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych”.


Podpis

Gliwice, 04.09.2024 r.

dr inż. Dorota Babilas
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii

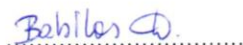
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji:

D. Szyba, A. Bajorek, **D. Babilas**, L. Temleitner, D. Łukowiec, R. Babilas, 'New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization', *Mater Des*, vol. 213, 110327, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110327> wyniósł **5%**.

Mój udział polegał na badaniach stężenia pierwiastków badanych stopów w roztworze Ringera po testach zanurzeniowych za pomocą atomowego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES) wraz z ich opisem.

Jednocześnie oświadczam, że zostałam poinformowana o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „*Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych*”.



Podpis

Gliwice, 07.09.2024 r.

dr inż. Katarzyna Młynarek-Żak
Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Katedra Automatykacji Procesów Technologicznych
i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji:

D. Szyba, R. Kubina, **K. Młynarek-Żak**, A. Radoń, A. Kania, R. Babilas, 'Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys', Sci Rep, vol. 12, no. 1, 21007, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-25069-6 wyniósł **25%**.

Mój udział polegał na konsultacji wyników badań elektrochemicznych, pomocy w przygotowaniu opisów, redakcji oraz korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych”.

07.09.2024. 
Data i podpis

Gliwice, 03.09.2024 r.

dr hab. n. med. Robert Kubina
Katedra i Zakład Patologii
Wydział Nauk Farmaceutycznych w Sosnowcu
Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach


OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji:

D. Szyba, **R. Kubina**, K. Młynarek-Żak, A. Radoń, A. Kania, R. Babilas, 'Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys', Sci Rep, vol. 12, no. 1, 21007, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-25069-6 wyniósł **5%**.

Mój udział polegał na wykonaniu badań cytotoksyczności wytworzonych stopów wraz z ich opisem.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych”.

ADIUNKT BADAWCZO-DYDAKTYCZNY
Katedry i Zakładu Patologii
Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach

dr hab. n. med. Robert Kubina
Podpis

Gliwice, 03.09.2024 r.

dr inż. Dariusz Łukowiec
Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Laboratorium Badania Materiałów

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji:

D. Szyba, A. Bajorek, D. Babilas, L. Temleitner, **D. Łukowiec**, R. Babilas, 'New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization', Mater Des, vol. 213, 110327, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110327> wyniósł **5%**.

Mój udział polegał na wykonaniu zdjęć z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych”.



Podpis

Budapest, 03.09.2024.

Ph.D. László Temleitner
senior research fellow
HUN-REN Wigner Research Centre for Physics
Institute for Solid State Physics and Optics
Complex Fluid Research Department
Liquid Structure Research Group

STATEMENT

I declare my percentage contribution to the publication:

D. Szyba, A. Bajorek, D. Babilas, **L. Temleitner**, D. Łukowiec, R. Babilas, 'New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: Structural and corrosion resistance characterization', *Mater Des*, vol. 213, p. 110327, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110327> was **5%**.

My participation consisted in conducting measurements using the neutron diffraction method.

I declare that I have been informed about the use of the above-mentioned publication in the doctoral dissertation of MSc Dawid Szyba entitled „*Resorbable Ca-Mg-Zn alloys with the addition of ytterbium, boron and gold for biomedical applications*”.



Gliwice, 03.09.2024 r.

dr inż. Adrian Radoń
Sieć Badawcza Łukasiewicz -
Instytut Metali Nieżelaznych

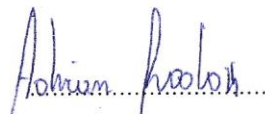
OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji:

D. Szyba, R. Kubina, K. Młynarek-Żak, **A. Radoń**, A. Kania, R. Babilas, 'Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys', Sci Rep, vol. 12, no. 1, 21007, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-25069-6 wyniósł **5%**.

Mój udział polegał na wykonaniu analizy produktów korozji za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych”.


Podpis

Gliwice, 04.09.2024 r.

dr inż. Piotr Sakiewicz
Politechnika Śląska
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji:

R. Babilas, A. Bajorek, **P. Sakiewicz**, A. Kania, D. Szyba, 'Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution', *J Non Cryst Solids*, vol. 488, pp. 69-78, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.02> wyniósł 5%.

Mój udział polegał na konsultacji wyników badań strukturalnych i korozyjnych oraz korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Dawida Szyby pt. „*Resorbowalne stopy Ca-Mg-Zn z dodatkiem iterbu, boru i złota do zastosowań biomedycznych*”.


.....
Podpis

14. Dorobek naukowy

I. Wykaz publikacji

Opublikowane artykuły:

- **Szyba D.**, Kubina R., Młynarek-Żak K., Radoń A., Kania A., Babilas R., Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable CaMgZnYbBAu alloys, *Scientific Reports*, 12 (2022) 1-13. DOI:10.1038/s41598-022-25069-6
- **Szyba D.**, Bajorek A., Babilas D., Temleitner L., Łukowiec D., Babilas R., New resorbable Ca-Mg-Zn-Yb-B-Au alloys: structural and corrosion resistance characterization, *Materials & Design*, 213 (2022) 1-16. DOI:10.1016/j.matdes.2021.110327
- Młynarek K., **Szyba D.**, Babilas R., Bajorek A., Zastosowanie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów do analizy produktów korozji stopów wapnia, *LAB - Laboratoria, Aparatura, Badania*, 2020, nr 2, s. 30-32, 41
- **Szyba D.**, Bajorek A., Babilas R., Structural and electrochemical study of resorbable $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{18-x}\text{B}_x$ ($x=1, 2, 3$) metallic glasses in Ringer's solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 815 (2020) 152313. [https://DOI:10.1016/j.jallcom.2019.152313](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152313)
- Babilas R., Bajorek R., Włodarczyk P., Łoński W., **Szyba D.**, Babilas D., Effect of Au addition on the corrosion activity of Ca-Mg-Zn bulk metallic glasses in Ringer's solution, *Materials Chemistry and Physics*, 226 (2019) 51-58. DOI:10.1016/j.matchemphys.2018.12.088
- Babilas R., Bajorek A., Spilka M., Łoński W., **Szyba D.**, Electrochemical characterization of $\text{Al}_{84}\text{Ni}_9\text{Y}_7$ metallic glass after annealing process, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 518 (2019) 24-35. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.042
- Kania A., Cesarz-Andraczke K., **Szyba D.**, Babilas R., Wybrane metody badań cienkich warstw ceramicznych na stopach magnezu, *LAB - Laboratoria, Aparatura, Badania*, nr 3, (2019) 13-17
- Popis J., Szmajnta K., **Szyba D.**, Lesz S., Charakterystyka korozyjna stopu Mg-Zn-Ca, *Pr. Inst. Mater. Inż. Biomed.*, nr 1 (2019) 184-188
- **Szyba D.**, Rynkiewicz E., Babilas R., Crystallization and corrosion study of $\text{Ca}_{57.5}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{27.5}$ bulk metallic glasses, *Acta Physica Polonica A*, 135 (2019) 129-132. DOI:10.12693/APhysPolA.135.129
- Babilas R., Bajorek A., Sakiewicz P., Kania A., **Szyba D.**, Corrosion resistance of resorbable Ca-Mg-Zn-Yb metallic glasses in Ringer's solution, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 488 (2018) 69-78. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.028
- Babilas R., **Szyba D.**, Kania A., Pilarczyk W., Nowosielski R., Electrochemical characterization of $\text{Ca}_{65}\text{Mg}_{15}\text{Zn}_{20}$ amorphous alloy in selected physiological fluids, *Acta Physica Polonica A*, 133 (2018) 228-231. DOI:10.12693/APhysPolA.133.228

- Nowosielska R., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., **Szyba D.**, Babilas R., Magnetic properties and structure after crystallization of $Fe_{80-x}B_{20}Nb_x$ ($x = 4, 6, 10$) metallic glasses, *Acta Physica Polonica A*, 131 (2017) 1212-1216. DOI:10.12693/APhysPolA.131.1212

Opublikowane rozdziały w monografiach:

- **Szyba D.**, Chemical composition of alloys as primary material property influencing the accuracy of measurements obtained in energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDX) and X-ray fluorescence (XRF), w monografii: *Current trends in materials research: material properties, microscopic and morphological* / Tański Tomasz, Snopiński Przemysław (red.), Solid State Phenomena, 2021, vol. 326, Stafa-Zurich, Trans Tech Publications, s.185-190, ISBN 978-3-0357-1813-3. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.326.185
- Babilas R., **Szyba D.**, Corrosion study of resorbable Ca-based bulk metallic glasses with gold and boron addition, w monografii: *Zeszyt abstraktów międzynarodowej konferencji Material Technologies in Silesia'2019*, 13-16 października 2019, Zawiercie, Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny. Politechnika Śląska, 2019, vol. 6, Politechnika Śląska, s. 3-4, ISBN 978-83-65138-24-8
- **Szyba D.**, Łoński W., Babilas R., The electrochemical properties of Ca-Mg-Zn-Yb-B bulk metallic glass, w monografii: *4th International Conference InterNanoPoland 2019*, Katowice, 16th - 17th October 2019: Abstracts book, 2019, Katowice, The NANONET Foundation, s. 90, ISBN 978-83-944591-8-5
- Kania A., **Szyba D.**, Babilas R., Spilka M., Investigations of a structure and selected properties of MgZn₂Ca₁ cast alloy, w monografii: *SEMDOK 2018: 23rd International seminar of Ph.D. students*, Western Tatras - Zuberec, Slovakia, 24-26 January 2018, 2018, Zilina, Zilinska Univerzita, s. 62-66
- Popis J., Szmajnta K., **Szyba D.**, Lesz S., Charakterystyka korozyjna stopu Mg-Zn-Ca, w monografii: *Konferencja Studenckich Kół Naukowych: TalentDetector'2018 / Bonek Mirosław (red.)*, Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny. Politechnika Śląska, 2018, vol. 5, Politechnika Śląska, s. 33, ISBN 978-83-65138-22-4
- Spilka M., Kiraga K., **Szyba D.**, Kania A., Investigations of a possibility of using pyrophosphate and cyanide baths for thin layers obtaining, w monografii: *SEMDOK 2018: 23rd International seminar of Ph.D. students*, Western Tatras - Zuberec, Slovakia, 24-26 January 2018, 2018, Zilina, Zilinska Univerzita, s. 166-170
- **Szyba D.**, Babilas R., The electrochemical and mechanical properties of $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{16}B_2$ bulk metallic glass, w monografii: *3rd International Conference InterNanoPoland 2018*, 12-13 September 2018, Katowice: Abstracts book, 2018, Katowice, The NANONET Foundation, s. 91, ISBN 978-83-944591-9-2
- Babilas R., **Szyba D.**, Corrosion behavior of amorphous and crystalline $Al_{84}Ni_9Y_7$ alloy in NaCl solution, w monografii: *Materiały i technologie XXI wieku: XIX*

Międzynarodowa studencka sesja naukowa, Katowice, 18 maja 2017 r. / Godzierz Marcin, Gryc Adam (red.), 2017, Katowice, [b.w.], s. 29 + tekst na CD-ROM

II. Staże naukowe

- Stażysta w **Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych: Zakład Chemii Analitycznej: EDXRF (PANalytical Epsilon3 XLE - Omnian), WDXRF (Rigaku Primus i PANalytical Axios mAX - Omnian)**. Sześć miesięcy 01.02.2021 - 30.07.2021
- Laborant w **Elbit Spółka Jawna B.J.P Śliwińscy: XRF Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej EDXRF X-Strata 960 firmy Oxford instruments**. Pomiar grubości powłok oraz składu chemicznego. Dwa miesiące 04.08.2019 - 04.10.2019

III. Udział w projektach badawczych

- Wykonawca - pomiary odpadów, ważenie próbek suchych oraz nasiąkniętych, „Prace badawczo-rozwojowe w postaci usługi polegającej na opracowaniu nowej technologii przetwarzania odpadów trudnoprzetwarzalnych o strukturze wielkogabarytowej i wielomateriałowej”, Polska Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości (PARP), NB - 65/RMT-1/2018 w ramach numeru: POIR.02.03.02-26-0011/17, Politechnika Śląska, Gliwice.
- Realizacja stypendium projakościowego będącego wsparciem dla rozpoczęcia działalności naukowej w nowym obszarze badawczym w ramach priorytetowych specjalizacji Politechniki Śląskiej - 2018.