

2. Peng W., Lili T., Ke Y. Surface Modification on Biodegradable Magnesium Alloys as Orthopedic Implant Materials to Improve the Bioadaptability: A Review // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2016. – Vol. 32 (9). – P. 827–834.

3. Li X., Liu X., Wu S., Yeung K.W.K., Zheng Y., Chu P.K. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface // *Acta Biomater.* – 2016. – Vol. 45. – P. 2–30.

4. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review // *Acta Biomater.* – 2012. – Vol. 8. – P. 2442–2455.

5. Denkena A. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – Adjusted surface and subsurface properties by machining Processes // *CIRP Annals - Manufacturing Technology*. – 2007. – Vol. 56. – P. 113–116.

6. Patel N., Best S.M., Boneld W., Gibson I.R., Hing K.A., Damien E., Revell P.A. A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. – 2002. – Vol. 13(12). – P. 1199–1206.

УДК 621.794.61

А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук; А.А. Ширвель, магистрант;
Е.О. Богдан, доц., канд. техн. наук; А.В. Поспелов, науч. сотр.;
Д.С. Дорошук, инж. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЭО ТИТАНА НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

В современной медицине титан и его сплавы широко используются в качестве имплантатов благодаря таким свойствам, как биосовместимость, высокая трещино- и коррозионная стойкость, усталостная и удельная прочность, относительно невысокий модуль упругости, а также низкая токсичность. Однако поверхность титана характеризуется невысокой биоактивностью и остеоинтеграцией, что приводит к низкой скорости роста новой костной ткани [1–3].

Одним из способов повышения биоактивности и обеспечения прочного соединения костной ткани с имплантатом является нанесение на его поверхность кальций-фосфатных покрытий, которые имеют высокое биологическое сродство к кости [4]. Для получения таких покрытий используют различные физические и химические методы [1–4], среди которых наиболее перспективным является плазменно-

электролитическое оксидирование (ПЭО). Данный метод позволяет получать на поверхности металлов вентильных групп защитные многофункциональные биокерамические покрытия с улучшенными износ- и коррозионной стойкостью, развитой морфологией поверхности, широким спектром физическо-химических свойств.

Несмотря на достаточно широкое применение в современной медицине имплантатов на основе титана и его сплавов по-прежнему недостаточно изученными остаются кинетические особенности и механизмы коррозии титана, в том числе после нанесения на его поверхность биосовместимых композиционных покрытий, в различных физиологических средах организма человека.

Целью исследования являлось получение методом ПЭО на сплавах титана композиционных биосовместимых покрытий и изучение *in vitro* их коррозионной устойчивости в модельных растворах, имитирующих физиологические среды организма (раствор Хэнкса и раствор искусственной слюны).

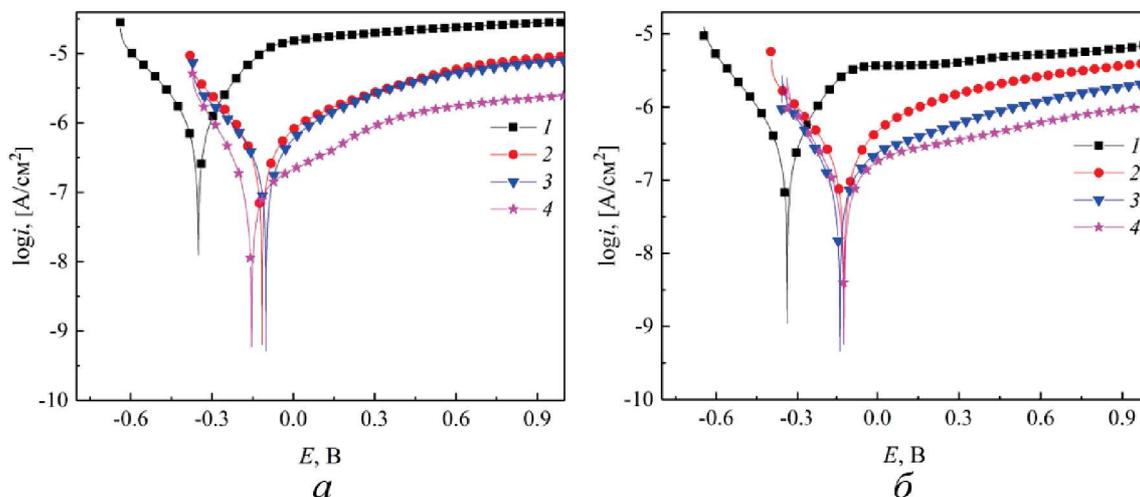
Плазменно-электролитическому оксидированию подвергали образцы технического титана марки ВТ1-0 размером 2 см x 2 см и толщиной 2 мм. Предварительная обработка поверхности образцов включала обезжиривание в 96 % водном растворе этанола в течение 3 мин и последующую сушку на воздухе.

Процесс ПЭО проводили в импульсном режиме при различных величинах частот импульсов тока (0,5; 1; 2 и 3,3 Гц) и анодных плотностях тока (15, 30 и 60 А/дм²) в электролите, содержащем, г/дм³: NaH₂PO₄ – 12; Ca(OH)₂ – 10; (NH₂)₂CO (мочевина) – 12; Na₂SiO₃ – 8. Длительность электролиза составляла 300 с. В качестве катода использовали нержавеющую сталь марки Х18Н9Т.

В результате плазменно-электролитической обработки поверхности титана на его поверхности сформированы композиционные покрытия, характеризующиеся высокопористой структурой с преимущественно открытыми изометричными порами диаметром от 0,6 до 4,2 мкм.

Электрохимические исследования коррозии титана, а также защитных свойств ПЭО-покрытий в модельных средах проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT 302N, оснащенном модулем импедансной спектроскопии FRA 32N в трехэлектродной ячейке с боковым креплением электрода. На рис. 1 представлены поляризационные кривые исследуемых образцов титана ВТ1-0, снятые в растворах Хэнкса и искусственной слюны. Установлено, что плазменно-электролитическое оксидирование титана ВТ1-0 при анодных плотностях тока

15, 30 и 60 А/дм² способствует смещению потенциала коррозии образцов на 0,16–0,24 В в область положительных значений.



Анодная плотность тока импульса ПЭО, А/дм²: 2 – 15; 3 – 30; 4 – 60.

Рисунок 1 – Поляризационные кривые исходных образцов титана VT1-0 (кривая 1) и после ПЭО (кривая 2–4) в растворах Хэнкса (а) и искусственной слюны (б)

На анодных ветвях ПК при потенциалах отрицательнее $-0,15$ В наблюдается широкая область пассивации. На величину анодной плотности тока пассивации ($i_{\text{пас}}$) оказывают параметры ПЭО исходного образца, а также состав используемой коррозионной среды. Значения $i_{\text{пас}}$ исходного образца титана VT1-0 в подкисленном растворе Хэнкса и растворе искусственной слюны, составляют 25 и 5 мкА/см² соответственно. Различие скоростей протекания анодных процессов титана VT1-0 в этих коррозионных средах обусловлено тем, что раствор искусственной слюны характеризуется более низким содержанием депассивирующих ионов Cl^- по сравнению с раствором Хэнкса. ПЭО титана VT1-0 способствует снижению значений $i_{\text{пас}}$ в исследуемых средах за счет образования на его поверхности структурированного оксидного слоя. По мере роста анодной плотности тока наблюдается снижение $i_{\text{пас}}$, что обусловлено увеличением толщины формируемых покрытий, а также снижением их пористости.

В таблице представлены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов, рассчитанные по данным поляризационных измерений.

Согласно полученным данным плотность тока коррозии необработанного титана VT1-0 в растворе Хэнкса составила $9,4 \cdot 10^{-7}$ А/см², а в растворе искусственной слюны в 3,2 раза ниже – $i_{\text{кор}} = 2,47 \cdot 10^{-7}$ А/см². Наиболее низкой коррозионной устойчивостью в растворе Хэнкса характеризовался образец титана VT1-0, ПЭО которого проводилось при плотности тока импульса 15 А/дм². По сравнению с

необработанным титаном образец, оксидированный при плотности тока 60 А/дм^2 , характеризовался в 30 и 3,8 раз более низкой скоростью коррозии в растворах Хэнкса и искусственной слюны соответственно.

Таблица – Электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов

Плотность тока ПЭО, А/дм ²	a_a , В	b_a , В	a_k , В	b_k , В	$i_{кор}$, А/см ²	$E_{кор}$, В	Z, %
Раствор Хэнкса							
исходный образец	0,93	0,21	-1,78	-0,24	$9,40 \cdot 10^{-7}$	-0,34	–
15	1,24	0,19	-0,16	-1,24	$8,32 \cdot 10^{-8}$	-0,12	91,15
30	1,32	0,21	-1,68	-0,24	$8,14 \cdot 10^{-8}$	-0,11	91,34
60	1,47	0,24	-1,49	-0,21	$3,05 \cdot 10^{-8}$	-0,10	96,76
Раствор искусственной слюны							
исходный образец	0,79	0,17	-1,67	-0,20	$2,47 \cdot 10^{-7}$	-0,32	–
15	1,96	0,31	-1,72	-0,24	$1,83 \cdot 10^{-7}$	-0,15	25,91
30	1,89	0,28	-1,39	-0,18	$8,18 \cdot 10^{-8}$	-0,18	66,88
60	1,32	0,20	-1,39	-0,18	$6,53 \cdot 10^{-8}$	-0,11	73,56

Установлено, что плазменно-электролитическая обработка образцов титана при различных частотах импульсов тока (от 0,5 до 3,3 Гц) приводит к снижению скорости коррозии в 1,83–3,33 раза в растворе искусственной слюны и в 10–25,8 раз – в растворе Хэнкса.

Установлено, что наибольшей коррозионной устойчивостью в растворе искусственной слюны характеризуется образец, ПЭО которого проводилось при частоте импульсов тока 2 Гц. Плотность тока коррозии данного образца составляет $7,41 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$, что в 1,82 раза ниже по сравнению $i_{кор}$ образца, оксидированного при частоте импульсов тока 3,3 Гц.

В растворе Хэнкса наиболее высокой коррозионной устойчивостью характеризуется титан, электролитно-плазменная обработка которого проводилась при частоте импульсов тока 3,3 Гц. Плотность тока коррозии данного образца в исследуемой среде составляет $3,63 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$, что в 2,34 раза ниже по сравнению с плотностью тока коррозии образцов, оксидированных при частоте импульсов тока 0,5 Гц.

На основании результатов проведенных исследований показана перспективность модификации поверхности титана марки ВТ1-0, широко применяемого в имплантационной хирургии, методом плазменно-электролитического оксидирования. Установлено, что варьирование анодной плотности и частоты импульса тока при ПЭО позволяет понижать скорость коррозии образцов в исследуемых коррозионных средах в 1,83–30 раз по сравнению с необработанными образцами титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lu J., Chen C. Biological properties of calcium phosphate bio-materials for bone repair: a review // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – P. 2015–2033.

2. Гнеденков С. В. и др. Функциональные покрытия для имплантационных материалов / Тихоокеанский медицинский журнал. – 2012. – № 1 (47). – С. 12–19.

3. Sartori M. et al. Nanostructure and biomimetics orchestrate mesenchymal stromal cell differentiation: An in vitro bioactivity study on new coatings for orthopedic applications // Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 123. – P. 112031(17).

4. Montazerian M. et al. Bioceramic coatings on metallic implants: An overview // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 8987–9005.

УДК 54-165.2+536.21+537.31+537.32+666.654

Н.С. Красуцкая, ассист.;
М.А. Тарайковский, студ.;
А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, Минск)

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$

Слоистый кобальтит натрия (Na_xCoO_2) является перспективной основой для разработки материалов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов и катодов натрий-ионных аккумуляторов из-за его уникальных электротранспортных свойств, высокой термической стабильности и нетоксичности [1, 2]. Физико-химические и функциональные характеристики слоистого кобальтита натрия сильно зависят от содержания в нем натрия [3, 4] и могут быть улучшены путем частичного замещения катионов кобальта катионами других переходных или тяжелых металлов [5].

Образцы твердых растворов состава $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Bi}, \text{W}$) синтезировали методом твердофазных реакций на воздухе при 1133 К в течение 12 ч по методике [4]. Кажущуюся плотность (ρ_k) керамики определяли по размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов вычисляли как $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_t) \cdot 100\%$, где ρ_t – рентгенографическая плотность образцов. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM–5610 LV. Электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [4]. Теплопроводность (λ) образцов изучали на воздухе в интервале