

УДК 544.653.22

А.В. Поспелов, науч. сотр.; А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук;
М.А. Осипенко, асп.; И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
А.Р. Цыганов, академик
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЛАКТИД-ГАЛЛУАЗИТОВЫЕ НАНОТРУБКИ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ

Благодаря своим физико-химическим свойствам, таким как низкая плотность, высокая удельная прочность, хорошие демпфирующие характеристики, магний и его сплавы широко используются в автомобильной и аэрокосмической промышленности [1]. Магний также широко изучается для применения в медицине. Хорошая биосовместимость, а также хорошие механические свойства и модуль Юнга, который очень близок к человеческим костям, делает магний и его сплавы одним из перспективных материалов для изготовления ортопедических имплантатов [2].

С учетом положительных свойств и характеристик магния и его сплавов существует и проблема – чрезмерное количество водорода, образующегося в процессе коррозии. Газообразный водород может вызвать осложнения для здоровья, замедлить процесс заживления и уменьшить механический контакт между имплантатом и тканью [3].

Формирование на поверхности магния и его сплавов различных защитных композиционных покрытий могут замедлить выделение водорода в процессе коррозии в физиологических средах. Нанесение конверсионных покрытий является наиболее доступным и простым способом химической обработки поверхности магния. Данным способом могут быть получены покрытия на основе двухводного гидрофосфата кальция (CaP).

Органические покрытия обеспечивают большую гибкость в отношении химических функциональных групп, которые можно комбинировать на поверхности имплантата. Широкое распространение для биотехнологии получил такой биоразлагаемый и биосовместимый полимер, как полилактид (PLA). Кроме того, полимерные покрытия могут быть носителями различных лекарственных форм.

Цель работы – получение и изучение свойств композиционных покрытий полилактид-галлуазитовые нанотрубки на магниевом сплаве WE43.

В качестве подложки для нанесения покрытия использовали магниевый сплав WE43.

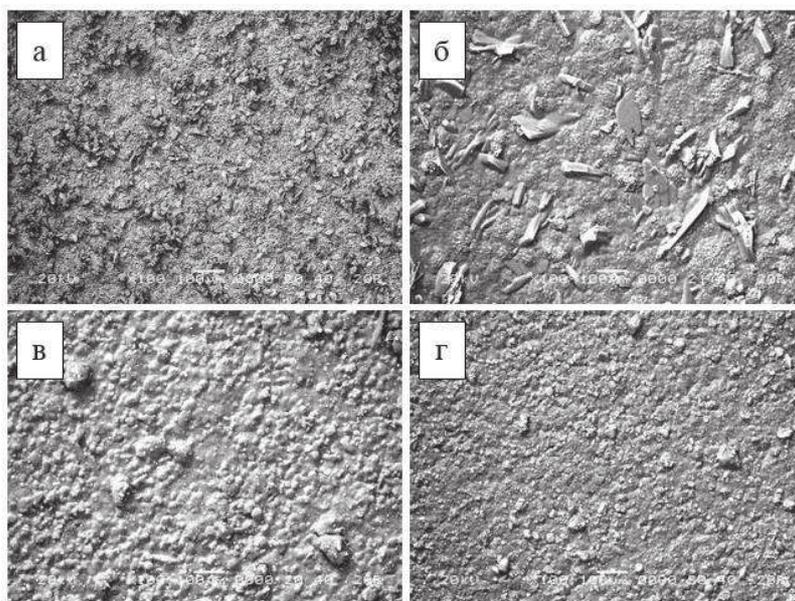
Фосфатирование поверхности сплава WE43 осуществляли в растворе следующего состава, моль/дм³: H₃PO₄ – 0,2; Ca(NO₃)₂ – 0,2 (pH = 3). Фосфатирования поверхности образцов сплава WE43 осуществляли при температуре раствора 70 ± 2 °С в течении 60 мин.

Нанесение полимерных покрытий на поверхность подложек после предварительного фосфатирования проводили методом их окунания в 5 % раствор полилактида в хлороформе (образец CaP–PLA), а также в 5 % раствор полилактида в хлороформе, содержащий пустые и заполненные метионином нанотрубки галлуазита (образец CaP–PLA–GNT и CaP–PLA–GNT–MET). Сушку образцов с нанесенными покрытиями PLA проводили в течении 48 ч при комнатных условиях.

Оценка защитных свойств полученных покрытий приводили в растворе Хэнка (pH 7,4).

Электрохимические исследования коррозионных процессов образцов проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGNST 302N в трехэлектродной ячейке с нижним креплением рабочего электрода. Активная площадь рабочего электрода составляла 1 см².

На рис. 1 представлены СЭМ изображения поверхности образцов сплава WE43 после фосфатирования (рис. 1 а), с нанесенным полимерным покрытием PLA (рис. 1 б), а также композиционного полимерного покрытия, содержащего пустые и заполненные метионином нанотрубки галлуазита (рис. 1 в, г).



а – CaP; б – CaP–PLA; в – CaP–PLA–GNT; г – CaP–PLA–GNT–MET

Рисунок 1 – СЭМ изображения поверхности сформированных покрытий на поверхности магниевого сплава WE43

В таблице 1 представлен элементный состав полученных покрытий.

Таблица 1 – Данные EDX анализа поверхности исследуемых образцов (область сканирования 500×500 мкм)

Элементы	Элементный состав, масс. %				
	WE43	CaP	CaP-PLA	CaP-PLA-GNT	CaP-PLA-GNT-MET
Mg	93,7	–	–	–	–
Zr	0,4	–	–	–	–
Y	3,9	–	–	–	–
Nd	1,6	–	–	–	–
Gd	0,3	–	–	–	–
Dy	0,1	–	–	–	–
C	–	–	53,6	52,8	50,5
O	–	31,7	42,7	38,1	41,7
Al	–	–	–	4,3	1,2
Si	–	–	–	3,9	1,9
P	–	22,2	0,9	0,2	1,4
S	–	–	–	–	0,2
Cl	–	–	1,2	0,3	0,3
Ca	–	46,1	1,6	0,4	3,0

Отсутствие в составе полученных композиционных покрытий элементов, соответствующих сплаву WE43, свидетельствует о формировании сплошных и бездефектных пленок.

Присутствие в композиционных покрытиях незначительного количества Al, Si обусловлено встраиванием в полимерную матрицу нанотрубок галлуазита. Наличие Cl вызвано использованием, в качестве растворителя полилактида, хлороформа. В образце CaP-PLA-GNT-MET наблюдается небольшое содержание S, это обусловлено использованием, в качестве наполнителя нанотрубок, алифатической серосодержащей α -аминокислоты.

В табл. 2 представлены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов в растворе Хэнка. Плотность тока коррозии исходного образца сплава WE43 составляет $1,66 \cdot 10^{-5}$ А/см². Покрытие CaP способствует снижению скорости коррозии сплава WE43 практически в 5 раз, покрытие CaP-PLA – в 15 раз по сравнению с исходным сплавом. При этом плотность тока коррозии составляет $3,16 \cdot 10^{-6}$ и $1,13 \cdot 10^{-6}$ А/см² соответственно.

Таблица 2 – Электрохимические параметры процесса коррозии образцов сплава WE43

Образец	a_a , В	b_a , В	a_k , В	b_k , В	$E_{корр}$, В	$I_{корр}$, А/см ²
WE43	-1,31	0,04	-2,74	-0,26	-1,5	$1,66 \cdot 10^{-5}$
CaP	0,15	0,30	-2,53	-0,19	-1,5	$3,16 \cdot 10^{-6}$
CaP-PLA	1,06	0,44	-4,04	-0,42	-1,5	$1,13 \cdot 10^{-6}$
CaP-PLA-GNT	0,34	0,28	-3,41	-0,32	-1,4	$5,19 \cdot 10^{-7}$

CaP–PLA– GNT–MET	1,37	0,44	-3,73	-0,34	-1,49	$2,77 \cdot 10^{-7}$
---------------------	------	------	-------	-------	-------	----------------------

Формирование композиционных полимерных покрытий, содержащих пустые (CaP–PLA–GNT) и заполненные метионином нанотрубки галлуазита (CaP–PLA–GNT–MET) позволяют снизить скорость коррозии образца в 30 раз ($i_{\text{корр}} = 5,19 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$), и практически в 60 раз по сравнению с исходным сплавом ($i_{\text{корр}} = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$).

Высокая защитная способность композиционных полимерных покрытий, вероятно, обусловлена заполнением микротрещин фосфатного защитного слоя, что приводит к его уплотнению и в дальнейшем препятствует непосредственному контакту коррозионной среды с магниевой матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

1. DebRoy T. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Progress in Materials Science. – 2018. – Vol. 92. – P. 112–224.
2. Hermawan H. Updates on the research and development of ab-sorbable metals for biomedical applications // Progress in Biomaterials. – 2018. – Vol. 7. – P. 93–110.
3. Esmaily M. et al. A detailed microstructural and corrosion analysis of magnesium alloy WE43 manufactured by selective laser melting // Additive Manufacturing. – 2020. – Vol. 35. – P. 101321.

УДК 544.653.22

А.В. Поспелов, науч. сотр.;
М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
А.А. Касач, ассистент, канд. хим. наук;
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
А.Р. Цыганов, академик
(БГТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЛАКТИД-БИОСТЕКЛО НА СПЛАВАХ МАГНИЯ

Увеличение продолжительности жизни и численности населения Земли сопровождаются ростом рисков, связанных с ухудшением здоровья людей, в том числе с переломами и заболеваниями костей. Очевидно, что данная тенденция приводит к существенному увеличению спроса на материалы, используемые в качестве ортопедических имплантатов.