

А. А. Касач, ст. преп., канд. хим. наук;
А. В. Пospelов, науч. сотр.;
Е. О. Богдан, доц., канд. техн. наук;
И. И. Курило, зав. кафедрой ФКиАХ, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

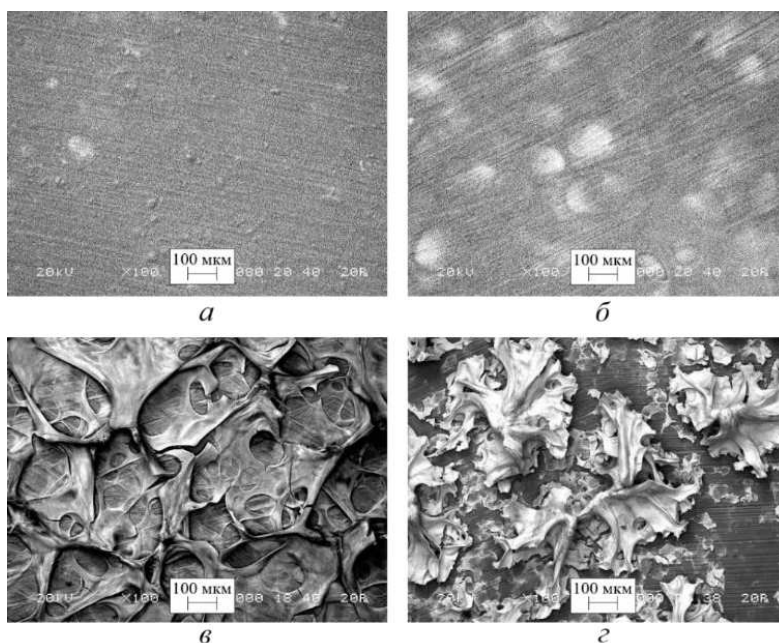
ПОЛУЧЕНИЕ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ ЦЕРИЯ ХИТОЗАНА

Биоразлагаемые имплантационные материалы преимущественно используются для выравнивания и фиксации кости при переломах, остеотомии, артродезах и полностью деградируют в организме в течение определенного времени. Основными требованиями, предъявляемыми к биodeградируемым имплантатам, являются биосовместимость, малый вес, механическая прочность, более низкая скорость коррозии по сравнению со скоростью процесса ремоделирования кости. В качестве перспективного металлического материала для этих целей выступают сплавы магния, которые удовлетворяют вышеуказанным требованиям. Однако применение сплавов магния в качестве биорезорбируемого материала ограничено его повышенной коррозионной активностью в физиологических жидкостях организма человека, сопровождающейся выделением газообразного водорода и защелачиванием среды. Поэтому для повышения коррозионной устойчивости данных материалов проводят их лазерную, электролитно-плазменную и химическую обработку поверхности, а также наносят покрытия на основе биосовместимых материалов [1–3]. Использование биополимеров в качестве функциональных покрытий на магниевых имплантатах является перспективным направлением в области создания биосовместимых материалов с антибактериальными свойствами. Например, хитозан, являющийся природным полисахаридом, обладает высокой биосовместимостью, ранозаживляющими и антибактериальными свойствами. Покрытия на основе хитозана замедляют коррозию титановых и магниевых сплавов в физиологических средах. Для улучшения функциональных свойств хитозановые пленки дополнительно армируются различными материалами (частицами углеродных наноматериалов, оксидами переходных металлов и др.).

Целью работы являлся синтез на поверхности сплава магния церийсодержащих композиционных покрытий на основе низкомолекулярного хитозана, а также исследование их структуры и антикоррозионных свойств.

Модифицированные церием хитозановые покрытия на поверхности алюмосодержащего сплава магния AZ91 получали методом электрохимического осаждения в электролите, включающем низкомолекулярный хитозан; уксусную кислоту CH_3COOH ; этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, концентрация которого варьировалась от 0,1 до 5 г/дм³. Длительность электролиза составляла 240 с, плотность тока – 1 А/дм². Анодом служила нержавеющая сталь марки Х18Н9Т.

Микроструктуру синтезированных покрытий исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония). На рис. 1 представлены СЭМ изображения сформированных покрытий.



Содержание нитрата церия(III), г/дм³: *а* – 0,1; *б* – 0,5; *в* – 1; *г* – 5

Рисунок 1 – СЭМ изображения сформированных церийсодержащих покрытий на основе низкомолекулярного хитозана

Как видно из полученных микрофотографий, введение нитрата церия приводит к существенному изменению микроструктуры формируемых хитозансодержащих покрытий. Установлено, что при отсутствии нитрата церия и при его содержании до 0,5 г/дм³ в растворе для электрохимического нанесения хитозанового покрытия формируются однородные и бездефектные покрытия толщиной до 10 мкм. Увеличение концентрации $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ свыше 0,5 г/дм³ приводит к получению покрытий с низкой адгезионной прочностью к основе, рассло-

енной структурой, наличием большого количества трещин и сквозных пор.

Следует отметить, что тенденция увеличения дефектности покрытия наблюдается с ростом содержания нитрата церия (III) в растворе для нанесения хитозана. Это может быть обусловлено встраиванием большого количества ионов церия в состав хитозановой матрицы, т. к. в процессе электролиза происходит выделение водорода и защелачивание прикатодной области, что приводит к образованию внутри хитозанового покрытия $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (рН осаждения 7,4), который легко подвергается разложению с образованием CeO_2 :



Образующиеся твердые частицы оксида церия (IV) могут выступать в качестве центров кристаллизации хитозанового гидрогеля и центров напряжения в композиционном покрытии, что приводит к его расслоению.

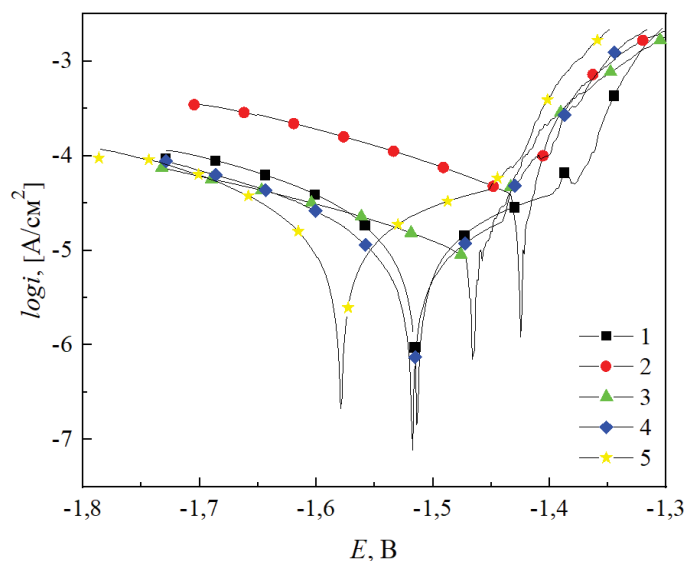
Электрохимические исследования защитных свойств полученных покрытий в биологических средах проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT 302N, оснащенный модулем импедансной спектроскопии FRA 32N. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, а противэлектродом – платиновая сетка. Поляризационные кривые снимались в диапазоне потенциалов от -200 мВ до $+700$ мВ относительно стационарного потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

На рисунке 2 представлены поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе Хэнкса.

На анодных ветвях поляризационных зависимостей, в диапазоне потенциалов $-1,55$ – $(-1,42)$ В присутствует активно-пассивная область. При потенциалах положительнее $-1,4$ В происходит резкое увеличение анодной плотности тока, что обусловлено пробоем защитной пленки и началом активного растворения магниевой подложки. Установлено, что плотность тока коррозии образца магниевых сплава с хитозановым покрытием, немодифицированным оксидом церия, составляет $14,6$ мкА/см². Повышение содержания нитрата церия (III) в растворе для электролиза до $0,1$ г/дм³ приводит к увеличению скорости коррозии образца в $2,64$ раза. Дальнейший рост концентрации нитрата церия (III) от $0,5$ до $1,0$ г/дм³ в растворе для нанесения хитозана приводит к понижению плотности тока коррозии сплава AZ91 до $0,57$ мкА/см².

Увеличение защитной способности покрытия, вероятно, обусловлено уплотнением полимерной матрицы частицами оксида це-

рия (IV) и образованием церийсодержащего покрытия.



Содержание оксида церия в растворе, г/дм³: 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1; 5 – 5

Рисунок 2 – Поляризационные кривые в растворе Хэнкса образцов магния после нанесения хитозановых церийсодержащих покрытий

При содержании в растворе для нанесения покрытия нитрата церия (III) свыше 5,0 г/дм³ происходит рост плотности тока коррозии практически в 2,8 раза.

На основании проведенных исследований установлено, что введение нитрата церия (III) в количестве от 0,1 до 0,5 г/дм³ в раствор при электрохимическом осаждении хитозана позволяет получать на поверхности алюмосодержащего магниевое сплава AZ91 однородные, бездефектные композиционные покрытия толщиной до 10 мкм с повышенными защитными свойствами.

Научные исследования выполнены в рамках гранта Президента Республики Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maier, P. Magnesium Alloys for Biomedical Applications / P. Maier // Magnesium Biomaterials. – 2020. – Vol. 10. – P. 2–4.
2. Cahyeni, M. Characterization of anodic oxide film on AZ91 magnesium alloy formed by plasma electrolytic oxidation / M. Cahyeni, A. Anawati // Proc. 3RD Int. Semin. Metall. Mater. Explor. New Innov. Metall. Mater. – 2020. – Vol. 2232. – № April. – P. 2–5.
3. Electrophoretically deposited high molecular weight chitosan/bioactive glass composite coatings on WE43 magnesium alloy / Witecka A. et al. // Surf. Coatings Technol. – 2021. – Vol. 418. – P. 1–16.