

РЕФЕРАТ

Отчет 64 с., 23 рис., 21 табл., 97 источн.

МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ, КОРРОЗИЯ, ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ, ХИТОЗАН

Цель исследования – разработка способов электрохимического получения на сплавах магния органо-неорганических биосовместимых биорезорбируемых покрытий на основе хитозана, анализ их физико-химических и антакоррозионных свойств в биологических средах.

Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также электрохимическими методами установлено влияние параметров процесса плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) магниевых сплавов WE43 и AZ91 на их микроструктурные характеристики поверхности, фазовый состав и коррозионную устойчивость в модельных растворах, имитирующих среду костной ткани (раствор Хэнка, pH 7,4; имитирующий травмированное состояние костной ткани подкисленный раствор Хэнка, pH 5,0).

Показано, что ПЭО (процесс осуществляли в импульсном режиме при скважности импульсов 2 и частоте 2 Гц. Анодная плотность тока импульса составляла 20 A/dm^2 , длительность обработки – 300, 450 и 600 с) образцов сплавов WE43 и AZ91 в пирофосфатном электролите, содержащем, г/дм³: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 10; NaOH – 1, приводит к формированию оксидно-гидроксидных слоев. продолжительность ПЭО сплава WE43 до 300 с приводит к формированию на это поверхности неоднородного дефектного покрытия. Увеличение времени электрохимической обработки сплава WE43 до 600 с способствует формированию плотного покрытия с выраженной пористостью, со средним диаметром пор 2,6 мкм. ПЭО сплава AZ91 в диапазоне 300–450 с приводит к формированию пористого покрытия с диаметром пор 1,8–1,9 мкм. Увеличение времени электрохимической обработки сплава AZ91 до 600 с способствует формированию покрытий с низкой пористостью (средний диаметр пор 2,2 мкм). Однако, несмотря на низкую пористость полученного ПЭО покрытия на сплаве AZ91, оно характеризуется значительным количеством трещин и незаполненных полостей, что указывает на высокую степень дефектности в структуре оксидного слоя вследствие внутреннего напряжения.

Методом линейной вольтамперометрии изучены кинетические особенности коррозионных процессов магниевых сплавов WE43 и AZ91 в модельных биологических средах до и после ПЭО. Установлено, что смещение потенциала от его стационарного значения в катодную область приводит к монотонному возрастанию плотности тока, что объясняется интенсификацией процесса выделения водорода. При этом катодные ветви поляризационных кривых сплавов AZ91 и WE43 линейны в широком интервале потенциалов и

характеризуются углом наклона -217 и -272 мВ соответственно. Анодная поляризация образцов приводит к существенной интенсификации электродных процессов. Анодные ветви тафелевских кривых сплавов AZ91 и WE43 характеризуются углами наклона 10 и 31 мВ соответственно. Наличие в составе сплава магния редкоземельных элементов (сплав WE43) приводит с смещением потенциала коррозии в область отрицательных значений на $\approx 0,1$ В и снижению тока коррозии снижается на $\approx 7,5$ % по сравнению с аналогичными параметрами для сплава AZ91. Показано, что большей защитной способностью характеризуются ПЭО покрытия, сформированные на магниевом сплаве WE43, по сравнению с исходным образцом сплава WE43 оксидирование способствует уменьшению скорости коррозии в растворе Хэнка в $4\text{--}32$ раза. Оксидирование сплава AZ91 способствует уменьшению скорости коррозии в растворе Хэнка в $2\text{--}6,5$ раза.

С использованием электрохимических методов исследования изучены кинетические особенности протекания процесса коррозии оксидированных магниевых сплавов WE43 и AZ91 с нанесенным слоем хитозана. Коррозионные исследования показали, что комбинированные покрытия ПЭО|хитозан на сплаве WE43 обладают более высокой защитной способностью, чем индивидуальные ПЭО покрытия. Плотности тока коррозии покрытий системы ПЭО|хитозан в $1,62\text{--}1,84$ раза меньше по сравнению с плотностями тока ПЭО покрытий.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство металлических биоматериалов, предназначенных для реконструкции костных тканей, производятся из нержавеющих сталей, титановых и кобальт-хромовых сплавов. Использование этих материалов в качестве имплантатов требует повторной хирургической операции по их удалению. Согласно литературным данным, до 16% операций по имплантации и удалению имплантатов вызывают воспаление тканей и инфекции, которые могут спровоцировать осложнения или даже стать причиной смертельных заболеваний пациентов. В связи с этим разработка и создание новых биоразлагаемых материалов для лечения деформаций и исправления нарушений функций костно-мышечной системы, не требующих хирургического удаления из организма, являются актуальной клинической проблемой инвазивной хирургии.

Одним из перспективных металлических материалов для использования в медицинских целях является магний, который по сравнению с другими металлами характеризуется более высокой биосовместимостью и способностью образовывать в процессе биодеградации нетоксичные продукты коррозии. Однако применение магния в качестве имплантата ограничивается его высокой реакционной способностью. Слишком быстрая коррозия магния в хлоридсодержащих биологических средах, протекающая с водородной деполяризацией, вызывает локальное подщелачивание и способствует накоплению водорода в мягких тканях пациента. Кроме того, высокая скорость коррозии напрямую влияет на механическую стабильность и целостность имплантата, которые необходимо поддерживать до тех пор, пока кость не образовалась и не минерализовалась, то есть не достигла естественных несущих свойств. Этот аспект делает разработку имплантационных материалов на основе магния и его сплавов особенно сложной ввиду того, что необходимо найти баланс между скоростью биодеградации и сохранением механических свойств. Для этого применяют два основных способа: легирование магния и нанесение на поверхность магниевой подложки защитных покрытий. Следовательно, для эффективного использования магния в биомедицинских целях необходимо контролировать скорость его коррозии и связанное с ней выделение водорода.

Наиболее часто в качестве легирующих элементов для магния выступают алюминий (Al), цинк (Zn), кальций (Ca), марганец (Mn), цирконий (Zr), а также редкоземельные элементы (РЗЭ), такие как иттрий (Y), неодим (Nd), гадолиний (Gd) и т.д. Однако, чтобы сохранить желаемые механические свойства и снизить их потенциальную токсичность, количественное содержание легирующих элементов в сплавах магния, предназначенных для биомедицинских применений, ограничено.

Обработка поверхности может существенно повысить износостойкость и коррозионную стойкость подложки. Для защиты магния и его сплавов

используют химические конверсионные, электрохимические и органические покрытия, анодирование, осаждение из газовой фазы. Одним из эффективных способов повышения коррозионной стойкости сплавов магния является плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) его поверхности, которое также известно как микродуговое оксидирование, микроплазменное оксидирование и анодно-искровое осаждение. ПЭО позволяет получить стабильное и твердое покрытие с высокой адгезией к подложке, износостойкостью и антикоррозионными свойствами, а также может значительно замедлить биодеградацию магниевого сплава в биологических средах.