

УДК [621.793:547.995.12(112.2)]: 620.197.6

Ширвель А.А., Курило И.И., Касач А.А.

(Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь)

## **ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА ХИТОЗАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ МАГНИЯ AZ91**

Магниевые сплавы, обладая низкой плотностью, высокой удельной прочностью и модулем упругости, сопоставимым с костной тканью, являются перспективными материалами для производства биоразлагаемых имплантатов ортопедического назначения [1]. Однако ограничивающим фактором их клинического применения остается интенсивная коррозия в физиологически активных средах, приводящая к преждевременной утрате механических свойств и образованию водорода, негативно влияющего на окружающие ткани организма [2, 3].

Для повышения коррозионной стойкости магниевых имплантационных материалов разрабатываются различные типы защитных покрытий – неорганические, полимерные и многослойные композиции [4, 5]. Биополимеры, такие как хитозан, находят широкое применение в составе имплантационных покрытий благодаря способности образовывать барьерные пленки, биоразлагаемости, антимикробной активности и благоприятному влиянию на адгезию клеток и остеоинтеграцию [1]. Однако покрытия на основе одного лишь хитозана недостаточно устойчивы в агрессивных биологических средах, что требует их модификации с целью повышения защитных характеристик.

Одним из эффективных способов улучшения свойств полимерных покрытий является инкорпорирование в их состав частиц неорганических соединений. Диоксид титана ( $TiO_2$ ) представляет интерес в этом контексте как биоинертный, коррозионностойкий и фотокатализически активный материал, способный ингибировать электрохимическую деградацию магния и повышать механическую прочность покрытия. Несмотря на значительное количество исследований, посвященных применению  $TiO_2$  в покрытиях на магниевых сплавах, остаются недостаточно изученными вопросы, касающиеся оптимизации взаимодействия частиц  $TiO_2$  с хитозановой матрицей, а также детального влияния их концентрации на морфологию и защитные свойства покрытий, в особенности на сплаве AZ91. Новизна данного исследования заключается в систематическом

изучении влияния концентрации наночастиц диоксида титана на структуру и коррозионное поведение электроосажденных хитозановых покрытий на магниевом сплаве AZ91, что позволит оптимизировать состав покрытий для достижения максимальной защиты.

Целью исследования является установление взаимосвязи между содержанием частиц  $TiO_2$  в электролите-сусpenзии и формируемой структурой, а также исследование влияния модификации на коррозионную стойкость хитозановых покрытий, полученных методом электроосаждения на магниевом сплаве AZ91.

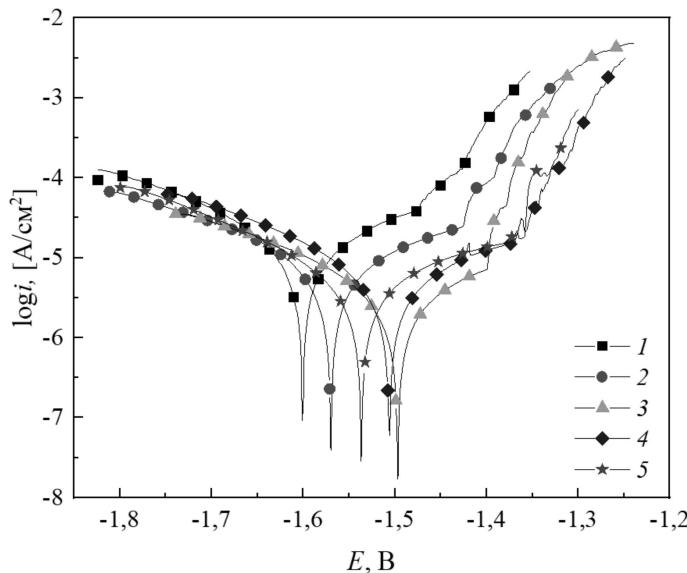
Объектом исследования являлся магниевый сплав AZ91 с биоактивным защитным покрытием на основе хитозана, модифицированного диоксидом титана. Перед нанесением покрытия образцы сплава шлифовали, полировали (использовали шлифовальную бумагу зернистостью P500-800) и очищали с помощью этилового спирта (96%). Композиционные покрытия на основе хитозана, модифицированные диоксидом титана, формировали методом катодного электроосаждения при постоянном напряжении 30 В и комнатной температуре ( $20\pm2^{\circ}C$ ). Анодом служили пластины из нержавеющей стали марки X18H9. Состав электролита-сусpenзии для осаждения хитозана представлен в таблице 1. Электролит представлял собой водно-спиртовой раствор, в который дополнительно вводили частицы диоксида титана марки P25 в концентрациях от 1 до 10 г/дм<sup>3</sup>. Выбор диоксида титана марки P25 обусловлен его высокой биосовместимостью и способностью к образованию стабильных дисперсий в водно-спиртовом растворе.

Таблица 1 – Состав электролита-сусpenзии для формирования покрытия на основе хитозана

| Наименование компонента | Содержание, г/дм <sup>3</sup> |
|-------------------------|-------------------------------|
| Хитозан (DD 85%)        | 10,0                          |
| Уксусная кислота (хч)   | 0,3                           |
| Этанол (96%)            | 474,0                         |
| Глицерин (ч)            | 25,0                          |
| Диоксид титана (P25)    | 1-10                          |
| Дистиллированная вода   | Остальное                     |

Защитные свойства покрытий оценивали в модельной физиологической жидкости (раствор Хэнка, pH 7,4) методом линейной вольтамперометрии с использованием потенциостата/гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые, а в таблице 2 – электрохимические параметры коррозии образцов в растворе Хэнка (модельной физиологической жидкости), покрытых хитозаном, модифицированным диоксидом титана.



Концентрация диоксида титана, г/дм<sup>3</sup>: 3 – 1; 4 – 5; 5 – 10.

Рис 1. Поляризационные кривые в растворе Хэнка образцов до (а) и после (б-г) осаждения биополимерного покрытия на основе хитозана

Таблица 2 – Электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов

| Содержание    | $a_a$ , В | $b_a$ , В | $a_k$ , В | $b_k$ , В | $i_{кор}$ ,          | $E_{кор}$ , В | $Z$ , % |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------|---------------|---------|
| Чистый магний | -0,41     | 0,24      | -2,63     | -0,21     | $1,31 \cdot 10^{-5}$ | -1,59         | –       |
| 0             | -0,19     | 0,28      | -2,85     | -0,25     | $8,00 \cdot 10^{-6}$ | -1,56         | 39      |
| 1             | -0,47     | 0,18      | -2,63     | -0,21     | $2,76 \cdot 10^{-6}$ | -1,48         | 79      |
| 5             | 0,10      | 0,31      | -2,53     | -0,19     | $5,39 \cdot 10^{-6}$ | -1,51         | 59      |
| 10            | 0,29      | 0,35      | -2,54     | -0,19     | $5,11 \cdot 10^{-6}$ | -1,54         | 61      |

Анализ поляризационных кривых показал, что угловой коэффициент катодных ветвей изменяется незначительно, что свидетельствует о сохранении единого механизма катодной реакции во всех исследуемых образцах. На анодных ветвях наблюдаются две характерные области с различными угловыми коэффициентами, причем излом на кривых соответствует потенциалу пробоя защитной пленки и началу активного растворения магниевой подложки. Важно отметить, что введение в состав покрытия частиц диоксида титана приводит к существенному увеличению активно-пассивной области и

смещению потенциала пробоя в положительную сторону – на 80, 40 и 20 мВ для образцов с содержанием  $\text{TiO}_2$  1, 5 и 10 г/дм<sup>3</sup> соответственно.

Наибольший защитный эффект достигнут при концентрации диоксида титана 1 г/дм<sup>3</sup>, где плотность тока коррозии составила 2,76 мкА/см<sup>2</sup>, что в 4,75 раза ниже, чем у немодифицированного сплава (13,1 мкА/см<sup>2</sup>). При увеличении содержания  $\text{TiO}_2$  до 5 и 10 г/дм<sup>3</sup> защитные свойства покрытий ухудшаются – скорость коррозии снижается лишь в 2,43 и 2,56 раза соответственно. Это объясняется ростом дефектности структуры покрытий.

Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальная концентрация диоксида титана в электролите-суспензии составляет 1 г/дм<sup>3</sup>. Именно при таком содержании  $\text{TiO}_2$  формируются покрытия с максимальной коррозионной стойкостью в модельном растворе Хэнка. Дальнейшее увеличение количества диоксида титана нецелесообразно, так как приводит к росту дефектности покрытий и, как следствие, снижению их защитных свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Поспелов, А.В. и др. Влияния термообработки на коррозионные свойства легированного редкоземельными элементами магниевого сплава WE43 / А. В. Поспелов и др. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и Химическая технология». – 2024. – Т. 67, №. 5. – С. 128–135.
2. Leedy M.R. [et al.] Use of Chitosan as a Bioactive Implant Coating for Bone-implant Applications / M.R. Leedy [et al.] // Springer link. – 2011. – Vol. 244, no. 2. P. 129–165.
3. Paspelau A.V. [et al.] Deposition and corrosion performance of phosphate-polylactic acid composite coatings on WE43 magnesium alloy / A.V. Paspelau [et al.] //Surface and Coatings Technology. – 2024. – Т. 478. – Р. 130419.
4. Поспелов, А.В. и др. Влияние параметров плазменно-электролитического оксидирования на состав, структуру и свойства поверхности легированного редкоземельными элементами сплава магния WE43/ А.В. Поспелов и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 73–87.
5. Поспелов, А.В. и др. Получение и свойства конверсионных фосфат-содержащих покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния / А.В. Поспелов и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2024. – Т. 26, № 3. – С. 504–517.