

## ПОЛУЧЕНИЕ БИОПОКРЫТИЙ ХИТОЗАН-ГРАФИТООБРАЗНЫЙ НИТРИД УГЛЕРОДА НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ AZ91

© 2023 г. А. А. Касач<sup>а,\*</sup>, А. В. Поспелов<sup>б</sup>, М. А. Осипенко<sup>с</sup>, Г. И. Лазоренко<sup>д</sup>,  
Е. О. Богдан<sup>с</sup>, А. С. Каспржицкий<sup>д</sup>, Н. Э. Колчанова<sup>е</sup>, И. И. Курило<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Белорусский государственный технологический университет, кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, Минск, 220006 Беларусь

<sup>б</sup>Белорусский государственный технологический университет, центр физико-химических методов исследования, Минск, 220006 Беларусь

<sup>с</sup>Белорусский государственный технологический университет, кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, Минск, 220006 Беларусь

<sup>д</sup>Ростовский государственный университет путей сообщения,  
Ростов-на-Дону, 344038 Россия

<sup>е</sup>Гомельский государственный медицинский университет, кафедра микробиологии, вирусологии и иммунологии,  
Гомель, Беларусь

\*e-mail: kasach2018@bk.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

В данной работе на магниевом сплаве AZ91 получены хитозановые покрытия, модифицированные наночастицами  $g-C_3N_4$ . Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучена микроструктура покрытий хитозан– $g-C_3N_4$  в зависимости от концентрации частиц модифицирующей фазы в растворе хитозана. Установлено, что покрытия, полученные при нанесении в суспензии хитозана, содержащей свыше 30 г/дм<sup>3</sup>  $g-C_3N_4$ , характеризуются полной смачиваемостью раствором натрий-фосфатного буфера. Методом конфокальной микроскопии установлена степень ингибирования биопленкообразования *E. coli* на поверхности полученных покрытий. Методами линейной вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что модификация хитозана частицами  $g-C_3N_4$  приводит к увеличению защитных свойств покрытий.

**Ключевые слова:** хитозан, магниевые сплавы, коррозия, биодegradация, графитобразный нитрид углерода, антибактериальные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044185622100047, **EDN:** BWAMOB

### ВВЕДЕНИЕ

Магний относится к группе биорезорбируемых металлов, т.к. продукты его биоразложения не токсичны для организма человека [1]. Благодаря этому, а также высоким значениям удельной прочности и низкой плотности магниевые сплавы получили широкое применение в качестве материалов для изготовления биодegradируемых имплантатов [2, 3]. Однако быстрая и неравномерная коррозия сплавов магния в физиологических средах сопровождается образованием макроструктурных дефектов и неконтролируемым выделением водорода, что может снижать механические характеристики имплантатов и препятствовать формированию костной ткани [4, 5].

Для повышения коррозионной устойчивости магния и его сплавов проводят лазерную [6, 7] и

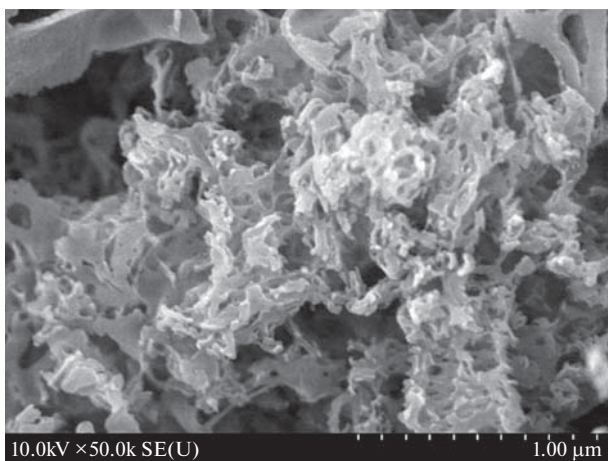
электролитно-плазменную [6, 8] обработку их поверхности, а также наносят покрытия на основе биосовместимых материалов [9–12]. Использование биополимеров в качестве функциональных покрытий на имплантатах является перспективным направлением в области создания биосовместимых материалов с антибактериальными свойствами. Хитозан является природным полисахаридом, обладающим высокой биосовместимостью, а также ранозаживляющими и антибактериальными свойствами. Покрытия на основе хитозана замедляют коррозию нержавеющей сталей [13], титановых [14] и магниевых [15, 16] сплавов в физиологических средах. Для получения покрытий на основе хитозана используют физические [17] и электрохимические способы осаждения [18, 19]. Для улучшения функциональных свойств хитозановые пленки дополнительно армируются раз-

**Таблица 1.** Элементный состав сплава AZ91 согласно ГОСТ 2856-79

Содержание в сплаве, мас. %							
Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni	Mg
8.3–9.7	0.3–1.0	0.2	0.1	0.03	0.005	0.002	Баланс

личными материалами [20]. Модификации хитозана частицами углеродных наноматериалов [21–23], а также оксидами переходных металлов [24, 25] позволяет улучшить физико-механические и антикоррозионные свойства формируемых покрытий. Модификация хитозановой матрицы частицами биостекла [15] и гидроксиапатита [26] позволяет существенно увеличить биосовместимость покрытий, а также их антикоррозионные свойства. В работе [27] отмечено, что армирование хитозана наночастицами графитообразного нитрида углерода ( $g-C_3N_4$ ) способствует улучшению биоцидных и барьерных свойств полимерной пленки. Наночастицы  $g-C_3N_4$  нетоксичны, химически инертны, а также обладают антибактериальными свойствами, что может обеспечить их использование в качестве модифицирующей фазы композиционных покрытий [28]. На данный момент в литературе отсутствуют исследования, посвященные изучению защитных свойств хитозановых покрытий, модифицированных наночастицами  $g-C_3N_4$ , на биodeградируемых сплавах магния.

Цель работы – получение на поверхности магниевого сплава AZ91 хитозановых покрытий, модифицированных частицами  $g-C_3N_4$ , а также исследование их антибактериальных, гидрофильных и антикоррозионных свойств.

**Рис. 1.** СЭМ изображение  $g-C_3N_4$ .

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия на основе хитозана наносились на подложки, изготовленные из магниевого сплава марки AZ91, номинальный состав которого представлен в табл. 1.

Используемый сплав нарезают на заготовки размером  $30 \times 20 \times 5$  мм<sup>3</sup>, которые подвергали механической шлифовке наждачной бумагой P1000 и P2000 в среде этанола. Химическую обработку образцов перед нанесением покрытий осуществляли согласно ГОСТ 9.305–84.

**Синтез наночастиц  $g-C_3N_4$ .** В качестве прекурсора для синтеза наночастиц  $g-C_3N_4$  методом пиролиза [29, 30] использовали карбамид (Serva, ч. д. а.). Синтез проводили по следующей методике: 20 г высушенного порошка карбамида помещали в закрытый тигель и нагревали в муфельной печи до 540°C (скорость нагрева 10°C/мин). Время синтеза составляло 4 ч. На рис. 1 представлено СЭМ изображение синтезированных частиц  $g-C_3N_4$ .

**Приготовление суспензий для нанесения покрытий.** Для приготовления раствора хитозана использовали порошок хитозана (99.9%) (NANOSHEL) с молекулярной массой (50–190 кДа), ледяную уксусную кислоту, этанол (99.9%), а также деионизированную воду с удельным сопротивлением не менее 18 МОм см. Для приготовления раствора 5 мл этанола разбавляли 15 мл воды, затем к полученному раствору при перемешивании добавляли 0.5 г порошка хитозана и вводили 0.2 мл ледяной уксусной кислоты. Для получения суспензий для нанесения композиционных покрытий в раствор хитозана вводили 10; 20; 30; 40 или 50 г/дм<sup>3</sup> частиц  $g-C_3N_4$ . Полученную суспензию перемешивали до получения однородного состояния, а затем диспергировали при помощи ультразвукового гомогенизатора UP200Ht.

Композиционные конверсионные покрытия хитозан– $g-C_3N_4$  наносили методом двукратного вертикального погружения предварительно подготовленных образцов сплава магния AZ91 в суспензию хитозана с наночастицами  $g-C_3N_4$  на 10–15 с, после чего в течение 5 мин давали стечь лишнему остаткам суспензии. После этого образец снова погружали в суспензию и повторяли всю последовательность операций. Сушку образцов проводили в вертикальном положении в течение 2 ч при комнатной температуре, а затем в течение

2 ч при 50°C в сушильном шкафу. Образцы сплава с покрытиями, полученными из хитозановых суспензий, содержащих 0; 10; 20; 30; 40; 50 г/дм<sup>3</sup> частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, в тексте статьи обозначаются соответственно, как chit, 10C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 20C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 30C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 40C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и 50C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Микроструктуру поверхности полученных покрытий исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Jeol Ltd.). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS. Для измерения краевого угла смачивания использовали оптический гониометр ЛК-1 (ООО “НПК Открывая Наука”).

Оценку защитных свойств полученных покрытий приводили в натрий-фосфатном буфере (НФБ, pH 7.4) следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: NaCl – 8; KCl – 0.2; Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – 1.44; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 0.24. Электрохимические исследования проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGST 302N, оснащенный модулем импедансной спектроскопии FRA 32N, в трехэлектродной ячейке с боковым креплением электрода. Геометрическая площадь рабочего электрода – 1 см<sup>2</sup>. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, а противоиэлектрода – платиновую сетку. Поляризационные кривые снимали в диапазоне потенциалов от –200 до +200 мВ относительно бестокового потенциала при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Спектры импеданса снимали при значении бестокового потенциала в диапазоне частот измерения от 10<sup>5</sup> до 10<sup>–2</sup> Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 7. Время установления бестокового потенциала – 30 мин. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием ПО “ZView 3.2”.

Формирование био пленки на поверхности сплавов проводили с использованием АТСС штамма *Escherichia coli*. В чашках Петри на поверхности плотной питательной среды Мюллера-Хинтона фиксировали образцы сплавов. Вносили по 10 мл жидкой среды Мюллера-Хинтона, полностью покрывая поверхность стандартизированных металлических пластин и добавляли по 1 мл суспензии микроорганизмов с оптической плотностью 0.5 единиц (с использованием денситометра или сравнивали со стандартом оптической плотности 0.5 МакФарланда), что соответствует конечной концентрации 1.5 × 10<sup>8</sup> КОЕ/мл. Инкубировали при 37°C в течение 24 ч. Учет результатов проводили с применением конфокальной лазерной сканирующей микроскопии. Для этого использовали микроскоп Leica TCS SPE с программным обеспечением LAS AF. Металлические пластины фиксировали на стекле, окраску препаратов проводили раствором DAPI 0.02 мкг/мл.

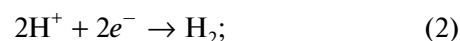
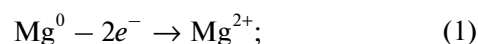
Сканирование производили в пяти точках по всей толщине препарата.

## ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

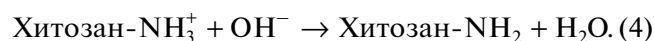
### *Исследование микроструктуры, элементного и фазового состава образцов*

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности отполированного сплава AZ91 и образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана. Поверхность сплава AZ91 представляет собой гетерогенную структуру, состоящую из α-Mg матрицы сплава с равномерно распределенными частицами интерметаллидов Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. Покрытие chit представляет собой однородную пленку полимера с единичными дефектами в виде глобул, размер которых варьируется от 30 до 50 мкм.

Раствор хитозана имеет pH 4. Так как магний обладает низкой коррозионной устойчивостью в слабокислых средах [30, 31], при погружении сплава AZ91 в суспензию для нанесения покрытий происходит ионизация магния с водородной деполяризацией по реакциям:



В результате локального подщелачивания аминокруппа хитозана (при pH свыше 6.3) депротонируется [32] и находящийся в растворе хитозан переходит в нерастворимую форму, что приводит к образованию тонкой пленки хитозана на поверхности металлической подложки:



Кроме того, в процессе получения покрытий ионы магния(II) могут образовывать хелатные комплексные соединения с протонированным хитозаном [33]. Использование второго цикла осаждения позволяет формировать более однородные покрытия на основе хитозана, т.к. предварительно осажденный слой полимера препятствует активному выделению водорода металлической подложкой.

Незначительное количество дефектов сферической формы в структуре покрытия может быть вызвано выделением водорода. Пузырьки образующегося газа задерживаются плотной хитозановой пленкой, что в процессе сушки приводит к возникновению дефектов покрытия. Введение в раствор хитозана частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в количестве 10 г/дм<sup>3</sup> приводит к образованию на поверхности покрытий агрегатов неправильной формы, размер которых варьируется от 10 до 50 мкм. По мере роста концентрации частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в суспензии

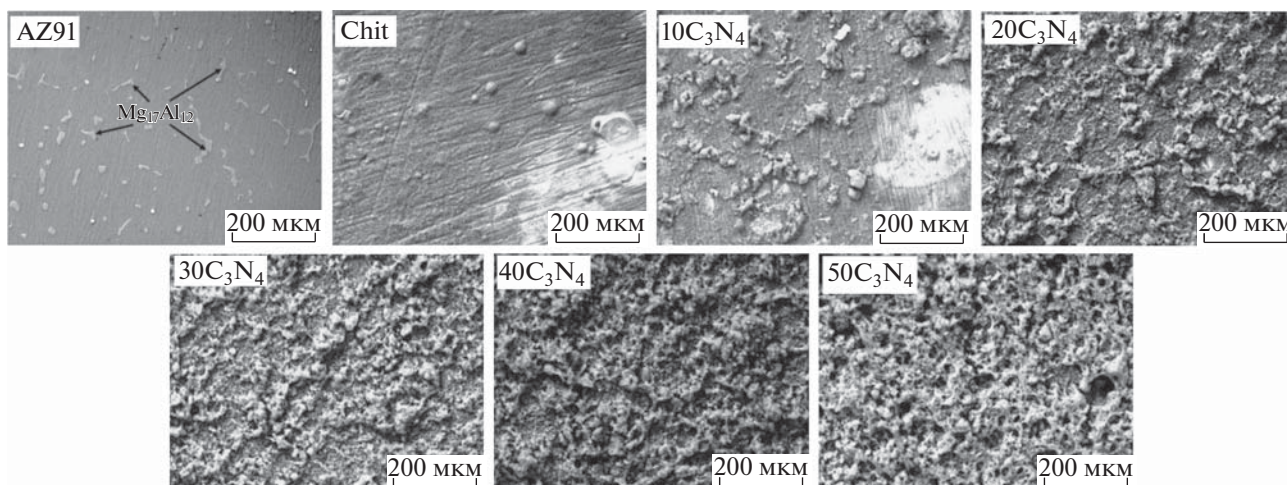


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности исходного образца сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана.

от 10 до 50 г/дм<sup>3</sup> происходит увеличение количества образующихся агрегатов. Поверхность покрытий 40C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и 50C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> представляет собой пористую структуру с высокой удельной поверхностью.

На рис. 3 представлены дифрактограммы исследуемых образцов. На всех полученных дифрактограммах можно выделить рефлексы, ха-

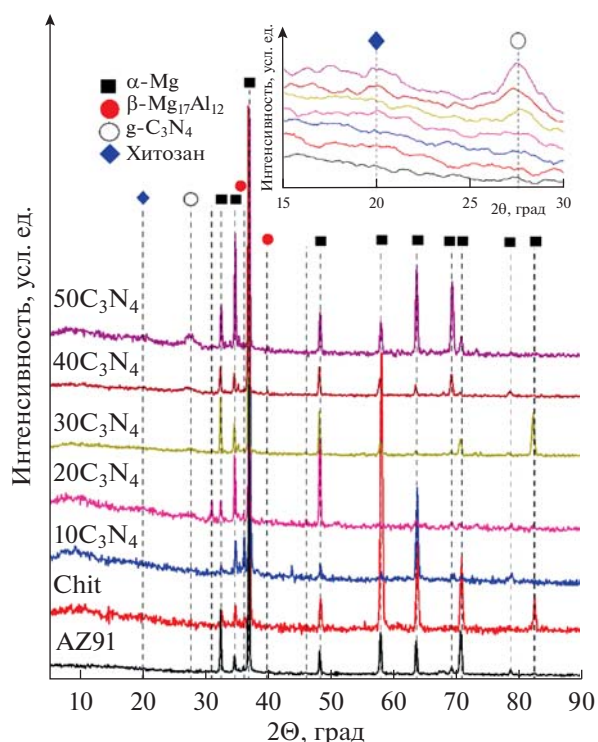


Рис. 3. Дифрактограммы сплава AZ91 и образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана.

рактерные для α-Mg и интерметаллических частиц Mg<sub>17</sub>Al<sub>11</sub> [34, 35].

На дифрактограммах образцов 30C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–50C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> присутствует рефлекс при 27.4 град, который соответствует кристаллографической ориентации (002) нитрида углерода [36]. По мере повышения концентрации частиц модифицирующей фазы в суспензии от 30 до 50 г/дм<sup>3</sup> наблюдается увеличение интенсивности рефлекса, соответствующего фазе g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, указывающее на увеличение содержания g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в составе покрытия. На дифрактограммах образцов с нанесенными покрытиями отсутствуют рефлексы при 10 и 20 град, характерные для кристаллического хитозана [37], что может быть обусловлено его рентгеноаморфностью [38].

*Исследование гидрофильных свойств*

Смачиваемость поверхности является важной характеристикой имплантационных материалов, т.к. влияет на адгезию (остеобластов) и рост клеток организма на поверхности имплантата [39]. На рис. 4 представлены результаты исследования гидрофильных свойств полученных покрытий. Угол смачивания покрытия chit раствором НБФ составляет 82°. Модификация хитозана частицами g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к увеличению смачиваемости его поверхности. Для покрытий 10C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и 20C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> угол смачивания раствором НБФ равен 58° и 43°, соответственно. При содержании частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в суспензии свыше 30 г/дм<sup>3</sup> формируются покрытия, поверхность которых полностью смачивается исследуемым раствором.

Как известно [40], мезопористый g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обладает ярко выраженными гидрофильными свойствами, наличие которого и обуславливает до-

статочную высокую смачиваемость поверхности композиционных покрытий физиологическими средами. Необходимо отметить, что на гидрофильные свойства поверхности также может оказывать влияние текстура формируемых покрытий, т.к. увеличение микрощероховатости как правило приводит к увеличению смачиваемости поверхности. Таким образом, полученные композиционные покрытия хитозан– $g-C_3N_4$  обладают ярко выраженными гидрофильными свойствами, обеспечивающими благоприятные условия для адгезии остеобластов.

#### Антибактериальные свойства

На рис. 5 представлены результаты исследования биоопенкообразования бактерий *E. coli* на поверхности полученных образцов. На поверхности сплава AZ91 образуется плотная и однородная биоопенка толщиной 63 мкм. Согласно данным рис. 6, полученные покрытия на основе хитозана обладают ярко выраженными бактериостатическим действием.

Образованные на поверхности хитозансодержащих покрытий биоопенки характеризуются более низкой плотностью (рис. 6б), по сравнению с биоопенками, образующимися на поверхности необработанного сплава AZ91 (рис. 6а).

Образец chit характеризуется наименьшей толщиной (21 мкм) образующейся биоопенки *E. coli*. Модификация хитозана частицами  $g-C_3N_4$  приводит к уменьшению степени ингибирования роста биоопенки в 1.5–2.7, что может быть обусловлено более неровной поверхностью композиционного покрытия хитозан– $g-C_3N_4$ , которая за счет более низкой гидрофобности и пористости способствует закреплению бактерий и формированию матрикса биоопенки.

#### Коррозионные исследования

Защитные свойства полученных покрытий оценены при помощи методов линейной вольт-амперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии.

На рис. 7 представлены поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе НФБ. В табл. 2 представлены электрохимические параметры коррозии, рассчитанные по данным потенциодинамической поляризации. Потенциал коррозии сплава AZ91 в исследуемой среде составил  $-1.45$  В, а плотность тока коррозии сплава AZ91 в исследуемой среде составила  $1.93 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Потенциал коррозии образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана смещен в более электроотрицательную область на 10–70 мВ по сравнению с образцом AZ91. Покрытие Chit способствует снижению скорости коррозии в

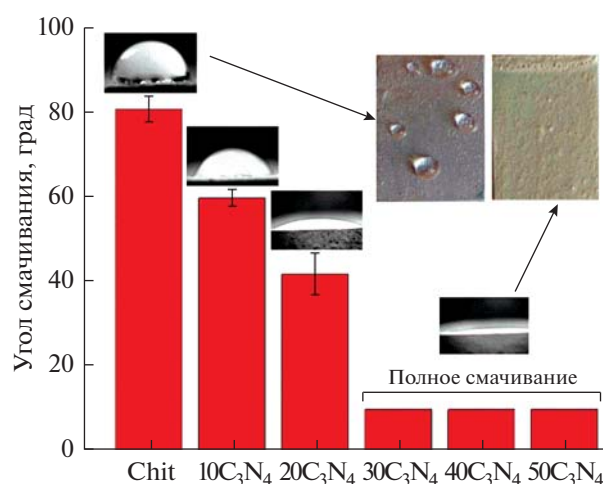


Рис. 4. Смачивание поверхности покрытий на основе хитозана раствором НФБ.

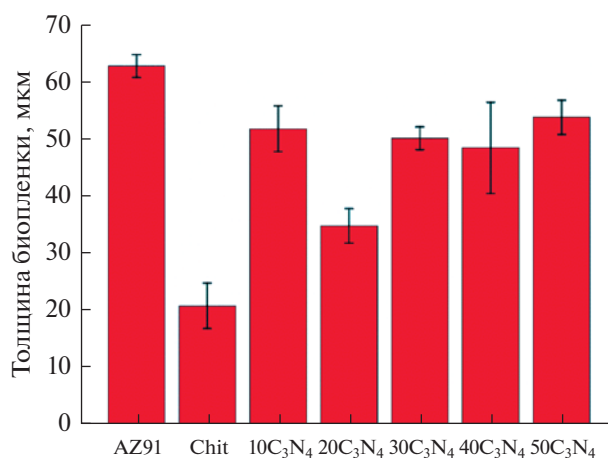


Рис. 5. Толщина биоопенки *E. coli* на поверхности исследуемых образцов после 24 ч инкубации.

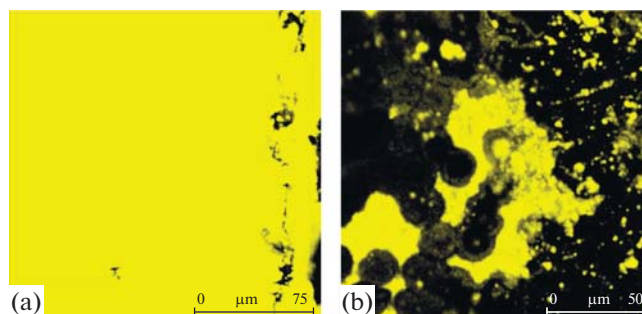


Рис. 6. Изображение биоопенки на поверхности образцов AZ91 (а) и 40C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (б).

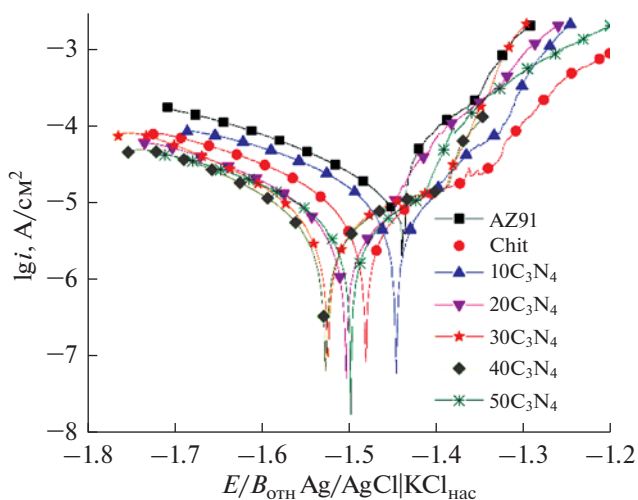


Рис. 7. Поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе НФБ.

2.6 раза. Модификация хитозана наночастицами  $g-C_3N_4$  приводит к увеличению защитных свойств формируемых покрытий на 20–35%. Увеличение концентрации частиц  $g-C_3N_4$  в растворе хитозана свыше 30 г/дм<sup>3</sup> не приводит к дальнейшему увеличению защитных свойств формируемых покрытий.

Для более точной оценки защитных свойств полученных покрытий использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии. На рис. 8 представлены спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста для исследуемых образцов в растворе НФБ. На полученных годографах импеданса можно выделить две временные константы – емкостные полуокружности в области высоких и низких частот. Емкостная полуокружность в области высоких частот характеризует процесс переноса заряда через слой продуктов коррозии. Полуокружность в области низких частот отражает релаксационные процессы массопереноса в твердой фазе, а также сопротивление переноса заряда в двойном электрическом слое. На спектрах импеданса образцов AZ91, chit и

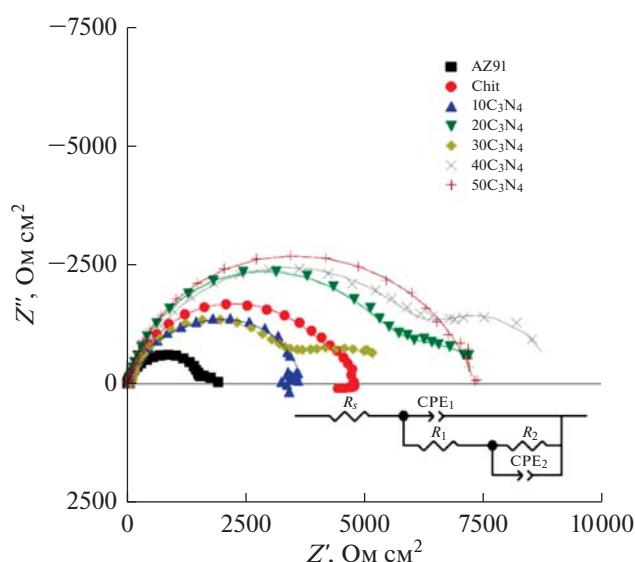


Рис. 8. Спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста в растворе НФБ для образцов сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана.

$10C_3N_4$  в области низких частот присутствует индукционная составляющая, указывающая на процессы ионизации магниевой подложки.

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовалась эквивалентная схема, представленная на вставке рис. 8. В предложенной схеме  $R_s$  соответствует сопротивлению электролита;  $R_1$  – сопротивлению слоя продуктов коррозии;  $CPE_1$  – емкостному отклику слоя продуктов коррозии;  $R_2$  – сопротивлению переноса заряда;  $CPE_2$  – емкостному отклику двойного электрического слоя. Для количественного описания спектров импеданса образцов AZ91, chit и  $10C_3N_4$  индукционные процессы не учитывались, ввиду их малой составляющей. Результаты подбора спектров импеданса согласно предложенной схеме представлены в табл. 3.

Нанесение хитозанового покрытия chit на поверхность сплава AZ91 приводит к увеличению

Таблица 2. Электрохимические параметры процесса коррозии исследуемых образцов

Образец	$b_k, В$	$a_k, В$	$b_a, В$	$a_a, В$	$E_{кор}, В$	$i_{кор}, 10^{-5} А/см^2$
AZ91	$-0.23 \pm 0.01$	$-2.50 \pm 0.04$	$0.07 \pm 0.01$	$-1.11 \pm 0.01$	$-1.45 \pm 0.04$	$1.93 \pm 0.34$
Chit	$-0.25 \pm 0.01$	$-2.71 \pm 0.03$	$0.22 \pm 0.01$	$-0.32 \pm 0.03$	$-1.46 \pm 0.01$	$0.73 \pm 0.08$
$10C_3N_4$	$-0.22 \pm 0.01$	$-2.64 \pm 0.09$	$0.19 \pm 0.02$	$-0.42 \pm 0.05$	$-1.42 \pm 0.01$	$0.58 \pm 0.28$
$20C_3N_4$	$-0.21 \pm 0.01$	$-2.54 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.01$	$-0.89 \pm 0.05$	$-1.44 \pm 0.02$	$0.55 \pm 0.05$
$30C_3N_4$	$-0.17 \pm 0.02$	$-2.4 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.01$	$-0.09 \pm 0.02$	$-1.51 \pm 0.02$	$0.59 \pm 0.09$
$40C_3N_4$	$-0.18 \pm 0.01$	$-2.48 \pm 0.03$	$0.26 \pm 0.01$	$-0.19 \pm 0.01$	$-1.52 \pm 0.03$	$0.57 \pm 0.096$
$50C_3N_4$	$-0.21 \pm 0.02$	$-2.59 \pm 0.02$	$0.17 \pm 0.02$	$-0.577 \pm 0.03$	$-1.48 \pm 0.02$	$0.58 \pm 0.23$

**Таблица 3.** Результаты подбора параметров эквивалентных схем полученных спектров импеданса

Образец	$R_s$ , Ом см <sup>2</sup>	CPE1, 10 <sup>-5</sup> Ом <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup> с <sup>n</sup>	$n_1$	$R_1$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_2$ , Ом см <sup>2</sup>	CPE2, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-2</sup> с <sup>n</sup>	$n_2$	$R_p$ , Ом см <sup>2</sup>
AZ91	52.24	1.98	0.86	1483	466	$4.07 \times 10^{-3}$	0.64	1949
Chit	64.7	1.30	0.85	4279	453	$1.03 \times 10^{-3}$	0.88	4732
10C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	53.16	1.11	0.92	2165	1445	$4.16 \times 10^{-5}$	0.90	3610
20C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	58.55	1.22	0.90	5448	2347	$8.90 \times 10^{-4}$	0.63	7795
30C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	56.2	1.55	0.88	3193	2433	$9.30 \times 10^{-4}$	0.66	5626
40C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	56.45	1.56	0.81	6593	2305	$1.10 \times 10^{-3}$	0.95	8898
50C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	51.3	1.09	0.88	5693	1594	$1.08 \times 10^{-4}$	0.72	7728

**Таблица 4.** Результаты точечного EDX анализа исследуемых образцов (точки анализа поверхности изображены на рис. 10)

Точка	Элементный состав, мас. %								
	C	N	O	Na	Mg	Al	Cl	Ca	P
1	15.5	39.0	19.2	1.6	18.4	0.7	0.9	0.3	4.4
2	10.7	18.2	35.6	0.1	35.1	—	0.3	—	—
3	13.4	21.8	22.2	4.4	30.8	1.7	3.7	0.1	1.9

поляризационного сопротивления  $R_p$  от 1949 до 4732 Ом см<sup>2</sup>. Образец 10C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обладает более низким поляризационным сопротивлением, что, вероятно, обусловлено микродефектами покрытия. Дальнейшее увеличение содержания частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к увеличению  $R_p$ . Данная тенденция обусловлена тем, что по мере увеличения концентрации частиц модифицирующей фазы происходит практически полное заполнение поверхности покрытия агломератами частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Согласно данным табл. 3, наибольшей коррозионной устойчивостью характеризуется образец 40C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

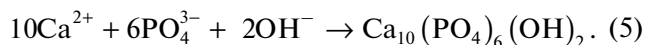
При помощи метода СЭМ оценена биодеградация полученных образцов после 24 и 168 ч экспозиции в НФБ (рис. 9). После 24 ч испытаний на поверхности сплава AZ91 присутствуют видимые очаги локальной коррозии. Увеличение длительности эксперимента до 168 ч приводит к заметному коррозионному повреждению исследуемого образца. Для оценки глубины протекания коррозионных процессов сплава AZ91 получены СЭМ изображения шлифов исследуемых образцов после 168 ч коррозионных испытаний (рис. 10). Коррозионные разрушения сплава AZ91 после 168 ч испытаний имеют ярко выраженный язвенный характер (рис. 11). После 24 ч испытаний поверхность исследуемых образцов с нанесенными покрытиями на основе хитозана не претерпевает существенных структурно-морфологических изменений. Увеличение длительности экспозиции

до 168 ч приводит к образованию на поверхности образца chit игольчатых орторомбических кристаллов длиной от 20 до 50 мкм. После 168 ч коррозионных испытаний, на поверхности образцов с нанесенными композиционными покрытиями хитозан-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> отсутствуют ярко выраженные участки локальной коррозии.

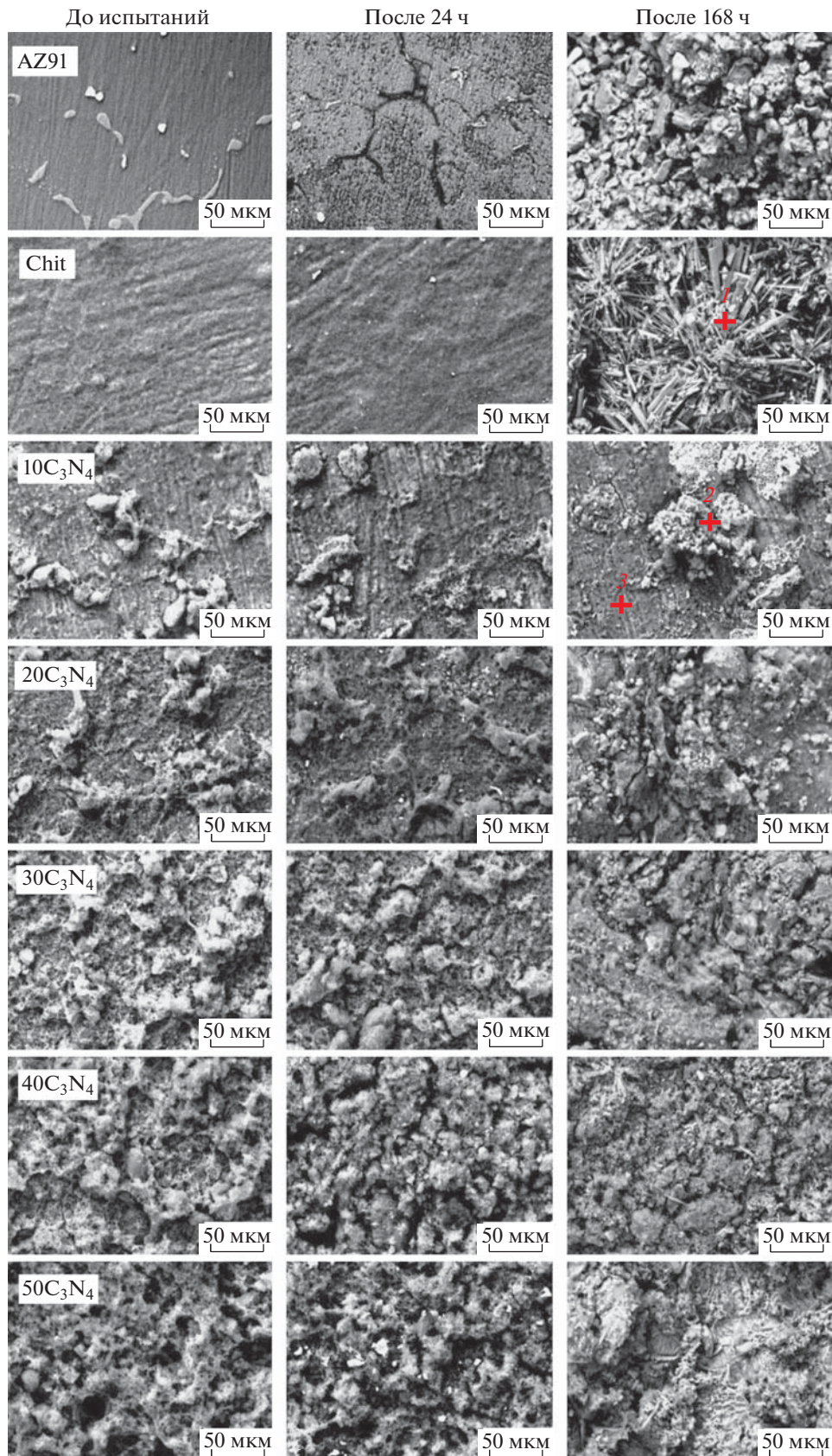
В табл. 4 представлены результаты точечного EDX анализа поверхности покрытий chit и 10C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> после 168 ч испытаний в коррозионной среде. Элементный анализ образца chit показал наличие фосфора в его структуре, что может указывать на образование однородного слоя малорастворимых фосфатов кальция и магния. Образец g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> характеризуется более низким содержанием фосфора в структуре покрытия.

Коррозия сплава AZ91 в исследуемом растворе НФБ (pH ≈ 7.3) протекает с водородной деполяризацией по реакциям (1) и (3).

Процесс восстановления воды сопровождается приповерхностным увеличением pH, приводящим к образованию малорастворимого слоя гидроксипатита кальция по реакции [41]:



Хитозановые покрытия обладают высокой водопроницаемостью, что, в свою очередь, приводит к образованию однородного слоя малорастворимых фосфатов на поверхности магниевой подложки. Модификация покрытия частицами g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к уменьшению его водопрони-



**Рис. 9.** СЭМ изображения поверхности образцов сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана до и после коррозионных испытаний в растворе НФБ.



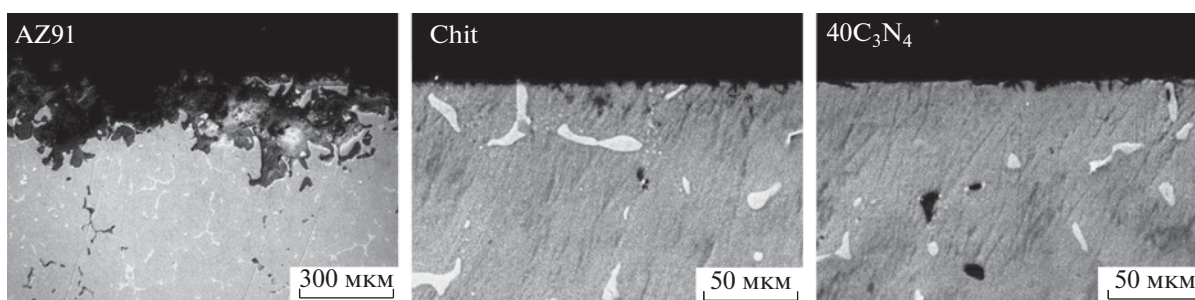


Рис. 10. СЭМ изображения шлифов образцов сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана после 168 ч испытаний в растворе НФБ.

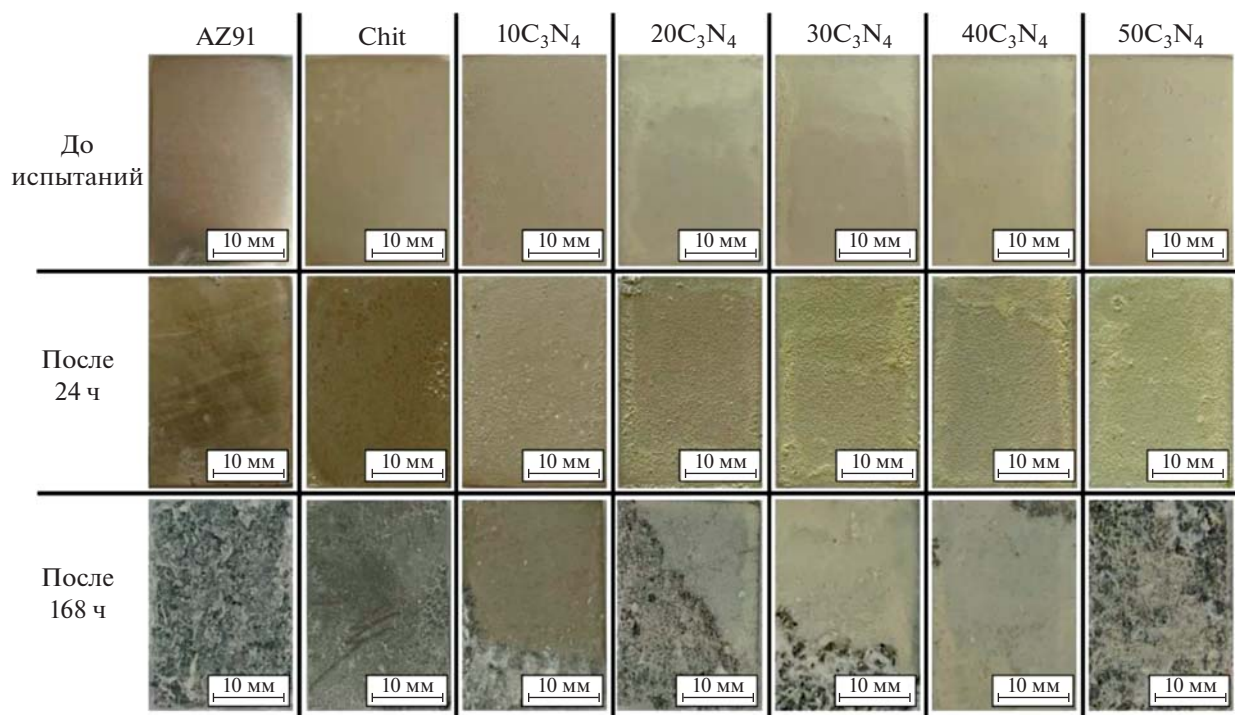


Рис. 11. Фотографии образцов сплава AZ91 и нанесенных на него покрытий на основе хитозана после коррозионных испытаний в растворе НФБ.

цаемости, экранированию активной поверхности сплава частицами  $g-C_3N_4$ , а также уплотнению слоя продуктов коррозии сплава, что приводит к снижению скорости его коррозии.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследование микроструктуры и фазового состава показала, что осажденный на первом цикле слой полимера препятствует активному выделению водорода металлической подложкой и позволяет на втором цикле осаждения сформировать более однородные и равномерные покрытия на основе хитозана с малым количеством дефектов. Введение в раствор хитозана частиц  $g-C_3N_4$  приводит к образованию на поверхности покрытий агрегатов неправильной формы, раз-

мер которых варьируется от 10 до 50 мкм. По мере роста концентрации частиц  $g-C_3N_4$  в суспензии от 10 до 50 г/дм<sup>3</sup> наблюдается увеличение содержания нитрида углерода в покрытии и, соответственно, увеличение количества образующихся на поверхности агрегатов.

2. Покрытия на основе хитозана обладают выраженным бактериостатическим действием и характеризуются более низкой плотностью образованных биопленок бактериями *E. coli* по сравнению образцом сплава AZ91. Модификация хитозана частицами  $g-C_3N_4$  приводит к увеличению гидрофильности покрытия, что может оказывать благоприятное воздействие на адгезию остеобластов и рост клеток организма.

3. Электрохимические исследования показали, что покрытие хитозаном способствует снижению скорости коррозии в 2.6 раза. Модификация хитозана наночастицами  $g-C_3N_4$  приводит к увеличению защитных свойств формируемых покрытий на 20–35%. Увеличение концентрации частиц  $g-C_3N_4$  в суспензии хитозана более 30 г/дм<sup>3</sup> не приводит к дальнейшему увеличению защитных свойств формируемых покрытий.

4. Сравнительная оценка степени биодеградации образцов в растворе натрия-фосфатного (рН 7.4) показала, что после 24 ч испытаний на поверхности сплава AZ91 присутствуют видимые очаги локальной коррозии, а после 168 ч – вся поверхность подвержена коррозионному разрушению. Образцы сплава с хитозановым покрытием после 24 ч испытаний не претерпевают существенных структурно-морфологических изменений, а после 168 ч на поверхности присутствуют единичные очаги локальной коррозии.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках ГПНИ “Механика, металлургия, диагностика в машиностроении” 2021–2023 гг., подпрограмма “Гальванотехника”, задание 4.08: “Получение имплантационных материалов на основе сплавов титана и биоразлагаемых сплавов магния с улучшенными антикоррозионными и биоцидными свойствами” № гос. регистрации 20212333, а также при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант “Биорезорбируемые композиционные покрытия полилактид – инкапсулированные нанотрубки галлуазита на сплавах магния с контролируемой скоростью биодеградации и антибактериальными свойствами” № гос. регистрации 20213135.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Maguire M.E., Cowan J.A. Magnesium chemistry and biochemistry // *BioMetals*. 2002. V. 15. № 3. P. 203–210.
- Kharitonov D.S. et al. // *Corros. Sci.* 2021. V. 190. P. 140175.
- Nowak P. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 13. P. 131504.
- Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2014. V. 77. P. 1–34.
- Esmaily M. et al. // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 89. P. 92–193.
- Wu T. et al. // *J. Magnes. Alloy*. 2021. V. 9. № 5. P. 1725–1740.
- Zhang D. et al. // *Surf. Coatings Technol.* 2019. V. 363. № 200. P. 87–94.
- Gnedenkov A.S. et al. // *Corros. Sci.* 2021. V. 182. P. 109254.
- Chu J.H. et al. // *Carbon*. 2020. V. 161. P. 577–589.
- Aydemir T. et al. // *Thin Solid Films*. 2021. V. 732. P. 138780.
- Rahimi M. et al. // *Surf. Coatings Technol.* 2021. V. 405. P. 126627.
- Rahman M., Li Y., Wen C. // *J. Magnes. Alloy*. 2020. V. 8. № 3. P. 929–943.
- Fekry A.M., Azab S.M. // *Nano-Structures and Nano-Objects*. 2020. V. 21. P. 100411.
- Karimi N., Kharazjha M., Raeissi K. // *Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 98. № May 2018. P. 140–152.
- Witecka A. et al. // *Surf. Coatings Technol.* 2021. V. 418. P. 127232.
- Fekry A.M., Ghoneim A.A., Ameer M.A. // *Surf. Coatings Technol.* 2014. V. 238. P. 126–132.
- Bakhsheshirad H.R. et al. // *Materials*. 2021. V. 14. № 8. P. 1930.
- Kharitonov D.S. et al. // *Materials*. 2021. V. 14. № 11. P. 2754.
- Pantović Pavlović M.R. et al. // *Mater. Lett.* 2020. V. 261. P. 1–4.
- Mujtaba M. et al. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 121. P. 889–904.
- Francis A.A., Abdel-Gawad S.A., Shoeib M.A. // *J. Coatings Technol.* 2021. V. 18. № 4. P. 971–988.
- Ahangari M., Johar M.H., Saremi M. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 3. P. 3529–3539.
- Askarnia R. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 19. P. 27071–27081.
- John S. et al. // *Prog. Org. Coatings*. 2019. V. 129. P. 254–259.
- Eduok U., Jossou E., Szpunar J. // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 241. P. 684–693.
- Shi Y.Y. et al. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2016. V. 27. № 3. P. 1–13.
- Ni Y. et al. // *Food Chem.* 2021. V. 362. № May. P. 130201.
- Kang S. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 563. P. 336–346.
- Xiao P. et al. // *Mater. Lett.* 2018. V. 212. P. 111–113.
- Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J. // *Diam. Relat. Mater.* 2016. V. 66. P. 16–22.
- Atrens A. et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2015. V. 17. № 4. P. 400–453.
- Kong M. et al. // *Int. J. Food Microbiol.* 2010. V. 144. № 1. P. 51–63.
- Francis A., Yang Y., Boccaccini A.R. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 466. P. 854–862.
- Pan F., Yang M., Chen X. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2016. V. 32. № 12. P. 1211–1221.
- Osipenko M.A. et al. // *Electrochim. Acta*. 2022. V. 414. P. 140175.
- Zhao X. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 537. P. 147891.
- Kumar S., Koh J. // *Int. J. Mol. Sci.* 2012. V. 13. № 5. P. 6103–6116.
- Ma F. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2012. V. 13. № 6. P. 7788–7797.
- Rosales-Leal J.I. et al. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2010. V. 365. № 1–3. P. 222–229.
- Wang Y. et al. // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 1–8.
- Lotfipour M. et al. // *J. Magnes. Alloy*. 2021. V. 9. № 6. P. 2078–2096.