

Аннотация

Пояснительная записка содержит: 40 страниц, 17 рисунков, 3 таблицы, 33 источника.

Данная работа посвящена оценке совместимости сплавов на основе магния и титана в биологически активной среде.

Во введении представлены цель и задачи работы, её актуальность и обоснование.

Работу можно разделить на три раздела, где первый посвящён аналитическому обзору, в котором рассмотрены преимущества использования магния для создания имплантатов, приведены наиболее перспективные легирующие элементы и проведен анализ имеющейся литературы по данному вопросу.

Во втором разделе разобраны методики проведения испытания на определение коррозионной стойкости, такие как объемный и гравиметрический метод, а также способы фиксирования результатов и обработки полученной информации.

Третий раздел посвящен итогам проведенных испытаний. На основании проведенных исследований был сделан вывод о допустимом расстоянии при совместном использовании магниевых и титановых имплантатов.

Abstract

This work is devoted to the assessment of the compatibility of alloys based on magnesium and titanium in a biologically active environment.

The introduction presents the purpose and objectives of the work, its relevance and validity.

The work can be divided into three sections, where the first is devoted to an analytical review that discusses the benefits of using magnesium for the creation of implants, presents the most promising alloying elements and analyzes the available literature on this issue.

The second section deals with corrosion test methods, such as volumetric and gravimetric methods, as well as methods for recording results and processing the information obtained.

The third section is devoted to test results. On the basis of the conducted studies, a conclusion was made about the allowable distance when using magnesium and titanium implants together.

The explanatory note contains: 40 pages, 17 figures, 3 tables, 33 sources.

Содержание

Введение.....	5
1 Аналитический обзор.....	7
1.1 Перспективы применения магния в медицине	7
1.2 Коррозионное поведение магния	11
1.3 Влияние легирующих элементов на магниевые сплавы.....	13
1.4 Электрохимическая коррозия при контакте сплавов на основе магния с другими металлами	15
2 Методика проведения экспериментов	19
2.1 Химический состав	19
2.2 Термическая обработка	20
2.3 Микроструктура сплава.....	21
2.4 Пробоподготовка.....	23
2.5 Коррозионные испытания	24
2.6 Исследование морфологии поверхности.....	27
2.7 Расчет скорости коррозии	30
3 Результаты.....	32
Заключение	36
Список используемой литературы	37

Введение

Для лечения переломов современная медицина предлагает остеосинтез – хирургическую фиксацию отломков костей при помощи имплантатов. На сегодняшний день в хирургии традиционными металлическими материалами для временных конструкций чаще всего являются нержавеющая сталь, кобальто-хромовые и титановые сплавы. Однако использование металлоконструкций имеет ряд существенных недостатков, такие как выделение ионов токсичных металлов и значительная разница в механических характеристиках сплавов и человеческих костей, что приводит к патологическим процессам и отторжению имплантата. Кроме того, после заживления перелома необходимо повторное хирургическое вмешательство для удаления металлоконструкций. Для решения этих проблем научное сообщество пришло к идее разработки имплантатов, способных безопасно растворяться в теле человека. Подходящим под эти требования материал оказался магний. Магниевого сплавы обладают такими преимуществами как биосовместимость и биоразлагаемость, что делает их перспективными кандидатами для создания саморастворяющихся хирургических имплантатов для остеосинтеза, что может избавить от необходимости лишней раз травмировать организм пациента проведением операции по изъятию металлоконструкций.

При этом некоторые практические аспекты применения магниевого имплантатов остались без должного внимания. В частности, вопрос о совместном использовании имплантатов из магниевого сплава и традиционных материалов, таких как титан, остается неизученным. На основании принципа действия электрохимической коррозии магний интенсивно разрушается в коррозионной среде в присутствии веществ, имеющих более положительный электродный потенциал. Это означает, что нахождение в непосредственной близости от магниевого имплантата изделий из титановых сплавов может значительно ускорить скорость его растворения

и привести к выходу из строя до завершения процесса заживления. Для того, чтобы свести подобные риски к минимуму, необходимо знать на каком расстоянии между магнием и титаном способен проявляться этот эффект.

Целью данной работы является нахождение безопасного расстояния, на котором электрохимический эффект между магниевыми сплавами и сплавами на основе титана будет минимизирован.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Изучить и провести анализ научных публикаций по теме исследования;
2. Освоить методику коррозионных испытаний;
3. Провести исследование выбранных магниевых образцов;
4. Сделать выводы о возможности совместного использования имплантатов на основе магниевых сплавов с титановыми имплантатами.

1 Аналитический обзор

1.1 Перспективы применения магния в медицине

С середины прошлого века начал расти научный интерес к магнию и его сплавам. Изначально магний привлекал внимание исследователей и инженеров своей рекордной удельной прочностью: будучи в полтора раза легче алюминиевых сплавов, деформируемые магниевые сплавы лишь незначительно уступают им по прочностным характеристикам. Это открывает новые широкие возможности, в первую очередь, в авиастроении и космической отрасли, а также в двигателестроении и автомобильной индустрии.

Магний обладает уникальным свойством растворяться в живом организме, что нам позволяет создать на основе этого материала саморастворяющиеся костные имплантаты (рисунок 1). Этот металл, а также продукты его коррозии имеют отличную биосовместимость – способность встраиваться в организм, не вызывая воспалительных или других негативных реакций. Магний является одним из биологически значимых элементов, который необходим для широкого спектра физиологических процессов. Для взрослых рекомендуемое потребление магния составляет от 300 до 420 мг/день. [13]. Вдобавок есть предположение, что ионы магния стимулируют рост костной ткани [9]. В результате магний приобрел широкую популярность в качестве биоматериала в медицинской отрасли. На сегодняшний день в реконструктивно-восстановительной хирургии в качестве материалов для временных имплантатов применяются металлоконструкции из титановых сплавов или нержавеющей стали, а также саморастворяющиеся имплантаты из биорезорбируемых полимеров. К сожалению, биорезорбируемые полимеры не обладают достаточной прочностью для замены костной ткани, поэтому этот материал чаще всего используют в качестве растворимых оболочек для доставки лекарственных

веществ и биodeградируемых нитей [8]. Магний обладает не только биосовместимостью, но и вдобавок имеет механические свойства, сходные с характеристиками человеческих костей. Кроме того, это один из самых распространенных элементов в земной коре (около 2,5%) [30].

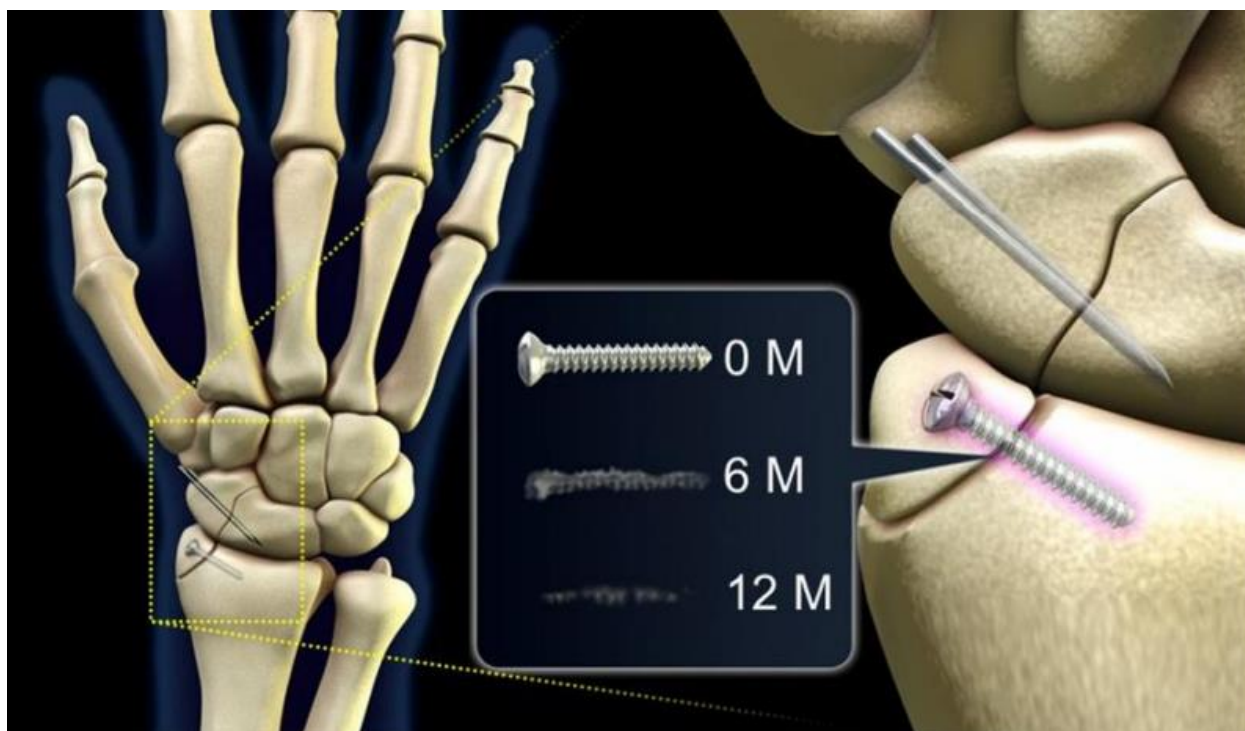


Рисунок 1 – Схематическая иллюстрация растворения ортопедических винтов со временем [3]

Кости состоят из двух видов костной ткани: из внутренней – губчатой, и внешнего плотного слоя – кортикального слоя. Удельная плотность Mg схожа с плотностью кортикальной кости ($1,8-2,1 \text{ г/см}^3$), а модуль упругости магниевых сплавов находится в диапазон $40 - 45 \text{ ГПа}$, что достаточно близко к значению модуля упругости человеческой кости ($15-25 \text{ ГПа}$), и этим выгодно отличается по сравнению с другими материалами. Механические свойства традиционно используемых металлических материалов для имплантатов намного превышают те же характеристики человеческих костей, так модуль упругости у нержавеющей стали $\sim 200 \text{ ГПа}$, сплавов Co-Cr ~ 230

ГПа и сплавов на основе Ti ~110 ГПа [11]. При установке имплантата прежняя нагрузка теперь распределяется между костью и имплантатом. Согласно закону Вольфа, «кость адаптирует свою структуру под действующую на нее нагрузку». Это означает, что области кости, подвергающиеся более высокой нагрузке, реагируют приростом костной массы, а участки с меньшей нагрузкой – резорбцией кости. Различный модуль упругости между костью и имплантатом может привести к снижению роста новой костной ткани и ее неравномерному образованию, и даже полному отторжению имплантата [6]. В таблице 1 приведено сравнение механических свойств материалов, применяемых в качестве имплантатов.

Таблица 1 - Механических свойств материалов, применяемых в качестве имплантатов [18]

Материал	Плотность, г/см ³	Предел текучести	Предел прочности	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа
		МПа			
Кость	1,8-2,1	104–121	110–130	0,7–3	15–25
Биоразлагаемые материалы					
Чистый Mg	1,74–2,0	65–100	90–190	2–10	41–45
AZ31	1,78	185	263	15–23	45
AZ91	1,81	160	150	2,5-11	45
Fe–20Mn	7,73	420	700	8	207
Fe–35Mn	–	230	430	32	–
Zn–Al–Cu	5,79	171	210	1	90
Неразлагаемые материалы					
SS316L	7,9	190	490	40	200
Ti–6Al–4V	4,43	880	950	14	113,8

Продолжение таблицы 1

Материал	Плотность, г/см ³	Предел текучести	Предел прочности	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа
Ti-6Al-7Nb	4,52	800	900	10	105
Co-20Cr-15Ni-7Mo	7,8	240-450	450-960	50	195-230
Керамика	4	-	400-580	0,12	260-410

При достижении скорости деградации имплантата равной скорости зарастания костной ткани, можно отказаться от повторного хирургического вмешательства для удаления металлоконструкции, что может существенно снизить затраты на медицинское обслуживание и избежать осложнений.

Несмотря на огромный потенциал магния и его сплавов в качестве материалов для биоразлагаемых имплантатов, его чрезмерная и неконтролируемая скорость коррозии магния тормозит внедрение имплантатов на основе его сплавов в клиническое применение. Ранняя деградация может привести к преждевременной потере механической прочности до окончания лечения и может привести к травме.

Еще одной проблемой является производство водорода при деградации магния. Наличие полостей газообразного водорода внутри организма является крайне нежелательным и сильно препятствует правильному процессу заживления тканей и органов. Скопившийся газ способен блокировать кровоток, нарушать кислотно-щелочной баланс крови, повреждать соседние ткани и стать причиной инфекции [15].

Несмотря на наличие нерешенных проблем, препятствующих применению магниевых сплавов в медицине, на сегодняшний день магний представляет собой один из наиболее перспективных материалов для костных хирургических имплантатов за счет сочетания ряда уникальных характеристик, таких как: высокая прочность, небольшой вес, модуль Юнга, близкий к костяной ткани, и низкая цитотоксичность.

1.2 Коррозионное поведение магния

Коррозия определяется как постепенное разрушение металла под действием химических и электрохимических процессов его взаимодействия с коррозионной средой. Под коррозионной стойкостью понимается способность материала сопротивляться коррозионному воздействию среды [20].

Методы оценки коррозионного процесса можно разделить на качественные и количественные. Методы качественной оценки сводятся к визуальному анализу, позволяя получить представления о характере и интенсивности процесса. Наряду с этим количественный метод характеризует скорость коррозионного процесса и изменение механических свойств металла. Для определения скорости протекания коррозии наблюдают за изменением какой-либо характеристики металла, изменяющейся в процессе деградации или проявляющейся как результат коррозии. Такой характеристикой может выступать: изменение внешнего вида поверхности, изменение массы, выделение газообразных веществ или образование продуктов коррозии, изменение электросопротивления, и др.

Магниевого сплавы подвержены больше всего механизму гальванокоррозии или контактной коррозии – это электрохимическая коррозия, вызванная контактом металлов, образующих гальванопару, имеющих разные электрохимические потенциалы в данном электролите [27]. Разрушению подвергается металл с меньшим потенциалом.

Магний имеет низкое значение потенциала, поэтому при контакте с другими металлами в большинстве случаев именно он склонен деградировать с выделением водорода.

Величины стандартных потенциалов электродов магния и других металлов предоставлены в таблице 2. Согласно ее данным в электрохимическом ряду напряжений титан имеет потенциал, равный -1,66 В, что существенно больше чем у магния -2,38.

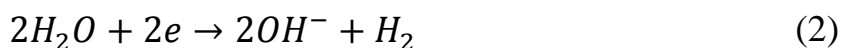
Таблица 2 - Электрохимический ряд напряжения металлов [33]

Электрод	E^0 , В	Электрод	E_0 , В
Mg/Mg ²⁺	-2,38	Co/Co ²⁺	-0,27
Al/Al ³⁺	-1,70	Sn/Sn ²⁺	-0,14
Ti/Ti ²⁺	-1,66	Fe/ Fe ³⁺	-0,04
Zn/Zn ²⁺	-0,76	W/W ³⁺	-0,05
Cr/Cr ³⁺	-0,74	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Fe/Fe ²⁺	-0,44	Ag/Ag ⁺	+0,80

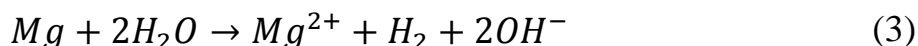
Анодный процесс, при котором атом металла окисляется и переходит в раствор в виде положительного иона, оставляя отрицательный заряд на металлической поверхности:



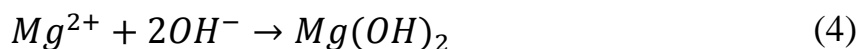
Катодная реакция - восстановление водорода из воды:



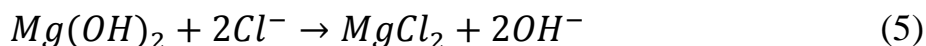
Общее уравнение процесса:



Продукт реакции:



Образующаяся гидроксидная пленка, способная замедлить протекание коррозии, может растворяться в физиологическом растворе под действием анионов:



Можно выдвинуть предположение, что для магниевых сплавов существует определенная «зона влияния», где в полной мере проявляется электрохимическое взаимодействие разных металлов. Если в эту зону расположить другой металл, скорость коррозии магния будет увеличиваться,

в противном случае электрохимическая коррозия будет иметь небольшое влияние на магниевый сплав. В таком случае, расстояние между магниевыми имплантатами и имплантатами из традиционных металлических материалов приобретает решающее значение для поддержания механических и биологических свойств при их совместном использовании.

1.3 Влияние легирующих элементов на магниевые сплавы

Чистый магний не может быть использован в качестве конструкционного материала работ из-за его плохих механических свойств и низкой коррозионной стойкости. По этой причине, магний легируют различными элементами, что значительно улучшает его свойства. Помимо того, что он должен иметь высокую прочность и пластичность, эти характеристики должны сохраняться в присутствии коррозионной среды, поскольку жидкости человеческого тела насыщены различными ионами, что делает их достаточно агрессивными. Также сплав не должен содержать компонентов, которые могли бы нанести вред здоровью, например, такие легирующие элементы, как кадмий, который способен угнетать активность ферментных систем и приводить к серьезным нарушениям работы организма. Скорость коррозии должна быть такой, чтобы имплантат не терял эксплуатационных свойств в течение всего периода заживления.

Магниевые сплавы, имеющие потенциал для биомедицины, в зависимости от содержания легирующих элементов можно разделить на [32]:

- сплавы, содержащие алюминий (например, AZ31, AZ91, AE21);
- сплавы, не содержащие алюминий, но легированные цинком (ZX10, ZX50);
- сплавы, легированные редкоземельными металлами (WZ21, ZW21, WE43).

Рассмотрим влияние на магниевый сплав некоторых легирующих элементов.

Алюминий – является наиболее распространенной добавкой к магниевым сплавам, он относительно дешев, легок, растворим и значительно повышает прочность и коррозионную стойкость. В то же время, многие исследователи скептически относятся к возможности практического применения сплавов с алюминием в реальных медицинских изделиях, поскольку известно, что ионы алюминия нейротоксичны и способствуют возникновению патологических процессов в организме [5].

Цинк – нетоксичный и необходимый для нормальной жизнедеятельности человеческого тела металл, что дает возможность безопасно использовать его в качестве легирующего элемента в медицине. Легирование магния цинком приводит к образованию вторичных фаз, уменьшающих размер зерна, тем самым повышая механические свойства магниевых сплавов. При небольших концентрациях цинка (до 2 %) реализуется механизм твёрдорастворного упрочнения за счёт равномерного распределения цинка в матрице, что повышает прочностные характеристики. То есть увеличивается пороговое напряжение скольжения дислокаций по базисной плоскости и увеличение границ зёрен, которые препятствуют движению дислокаций. При увеличении содержания Zn свыше 5% вторичная фаза Mg–Zn начинает выступать в качестве катода, тем самым усиливает процесс коррозии [1].

Редкоземельные металлы (РЗМ), в первую очередь цирконий и иттрий, способны значительно повышать коррозионностойкость и механические характеристики магниевых сплавов в результате измельчения зерна и образования вторичных фаз. Однако влияние РЗМ на организм человека мало изучено, кроме того многие элементы относят к токсичным веществам [4].

Кальций – важнейший элемент в составе костной ткани, который способствует ее упрочнению. Кальций при содержании до 0,5% способствует уменьшению зерна. Дальнейшее увеличение содержания приводит к

образованию хрупкой фазы по границам зерен, сплав теряет пластичность и возрастает риск появления коррозии [28].

Легирующие элементы могут значительно улучшить механические свойства и снизить скорость коррозии магниевого сплава. Всё это заставляет исследователей по всему миру искать новые системы легирования с учетом недостатков уже имеющихся. К наиболее многообещающим в настоящий момент можно отнести системы Mg-Zn-Ca и Mg-Y-Zn.

1.4 Электрохимическая коррозия при контакте сплавов на основе магния с другими металлами

Магниевого сплавы являются перспективными материалами для разработки биоразлагаемых ортопедических имплантатов. Однако не все имплантаты на основе магния на сегодняшнем этапе могут обеспечить достаточную стабильную фиксацию перелома из-за быстро протекающей деградации. По этой причине может прийти идея совместной эксплуатации или исследования с вошедшими в клиническую практику медицинскими материалами. Подобное уже рассматривается Li Tian и др. [12]. Они предлагают использовать пластины и винты для соединения отломков костей из титана, гарантирующие надежную фиксацию перелома, совместно с магниевыми винтами для улучшения заживления и избегания осложнений. Тем не менее, до сих пор остается много неисследованного о влиянии контакта между собой разнородных металлов.

Исследование *in vivo* и *in vitro* проводимое Hou, P. и другими [2] показало, что пластины из чистого магния соединённые непосредственно с образцами из титана подверглись большему разрушению в сравнении с контрольной группой, где были использованы только образцы из магния. Кроме того, проводимые испытания продемонстрировали усиленную коррозию даже, когда разнородные пластины не контактировали напрямую.

Замечено, что влияние соседства титана на коррозионное поведение магниевых пластин уменьшается по мере увеличения между ними расстояния, и, вследствие этого, расстояние в 5 мм и меньше между пластинами из чистого Mg и Ti является критическим для разложения магниевого образца.

Также следует отметить, что в процессе клинических испытаниях *in vivo*, заключающихся в проведении операции по вживлению винтов из чистого Mg и Ti в подопытных крыс, были получены схожие результаты. Во время экспериментальных работ наиболее серьезно деградировали участки, контактировавшие с кровеносными сосудами. То есть, кровоток выступал проводником между разнородными винтами, образуя вместе с ними гальваническую ячейку.

Исследователями Guangling Song и др. [10] смогли доказать, что при установке между анодом из магниевого сплава и катодами из сплавов на основе других металлов изолирующей прокладки электрохимическая коррозия между ними все равно проходила, тем не менее с увеличением толщины прокладки скорость коррозии экспоненциально убывает (рисунок 2). Это подтверждает догадку, что с определенного расстояния между анодом и катодом ускорение коррозии начнет стремиться к нулю.

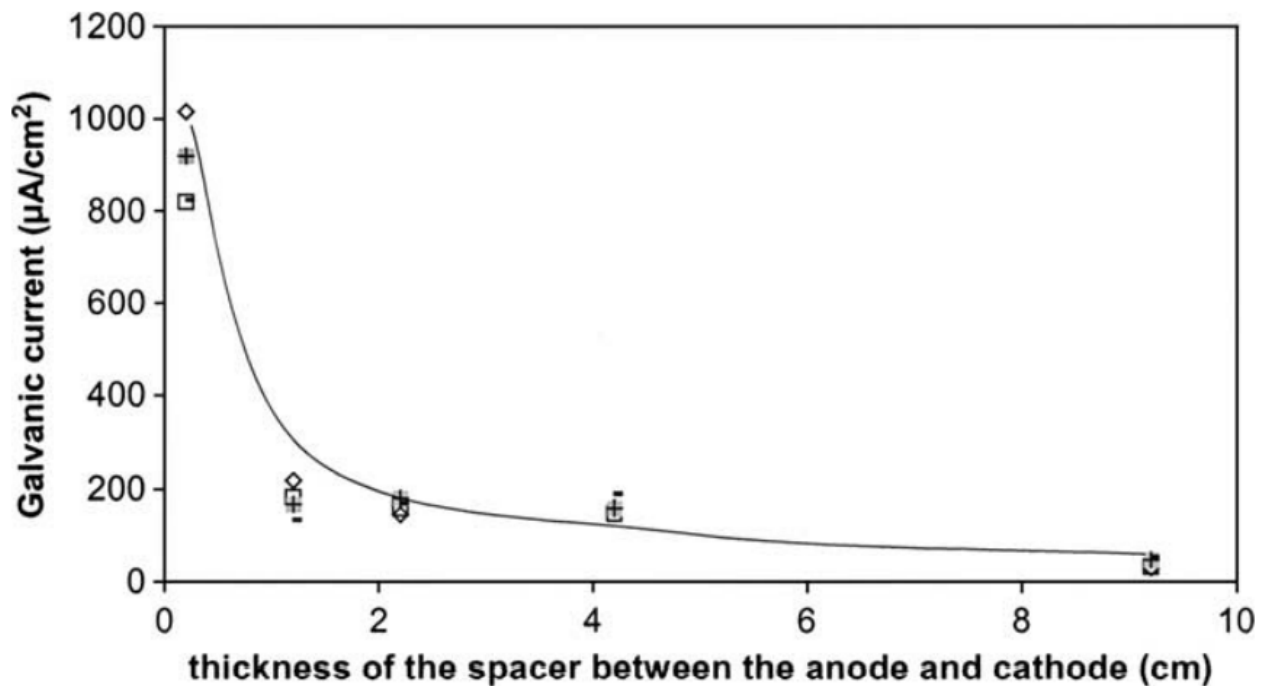


Рисунок 2 – Влияние толщины изолирующей прокладки между анодом и катодом на гальванический ток [10]

Из этих данных можно предположить, что при медицинской практике расположение разнородных имплантатов в разных частях организма не гарантирует избежание их взаимодействия, а в некоторых случаях биологические ткани могут служить мостом для протекания реакций.

Zhen Luo и др. [16] провели эксперимент на влияние катодов из чистых металлов, часто используемых в качестве основных легирующих элементов, на стержень из магния. Полученные данные предоставлены на рисунке 3. Они пришли к выводу, что элементы Ti, Al, Sn и Zr меньше всего участвуют в деградации магния и могут быть задействованы для создания коррозионностойких сплавов Mg. Следует избегать применение Fe, Co, Cr, W, Cu, Ag и Zn для получения приемлемой коррозионной стойкости. Это согласуется с уже известными данными, что примесь железа в количестве более 0,017% резко ухудшает устойчивость к деградации магниевое сплава

[26] и позволяет соотносить коррозионное поведение магниевых сплавов при соседстве с другими металлами и при легировании.

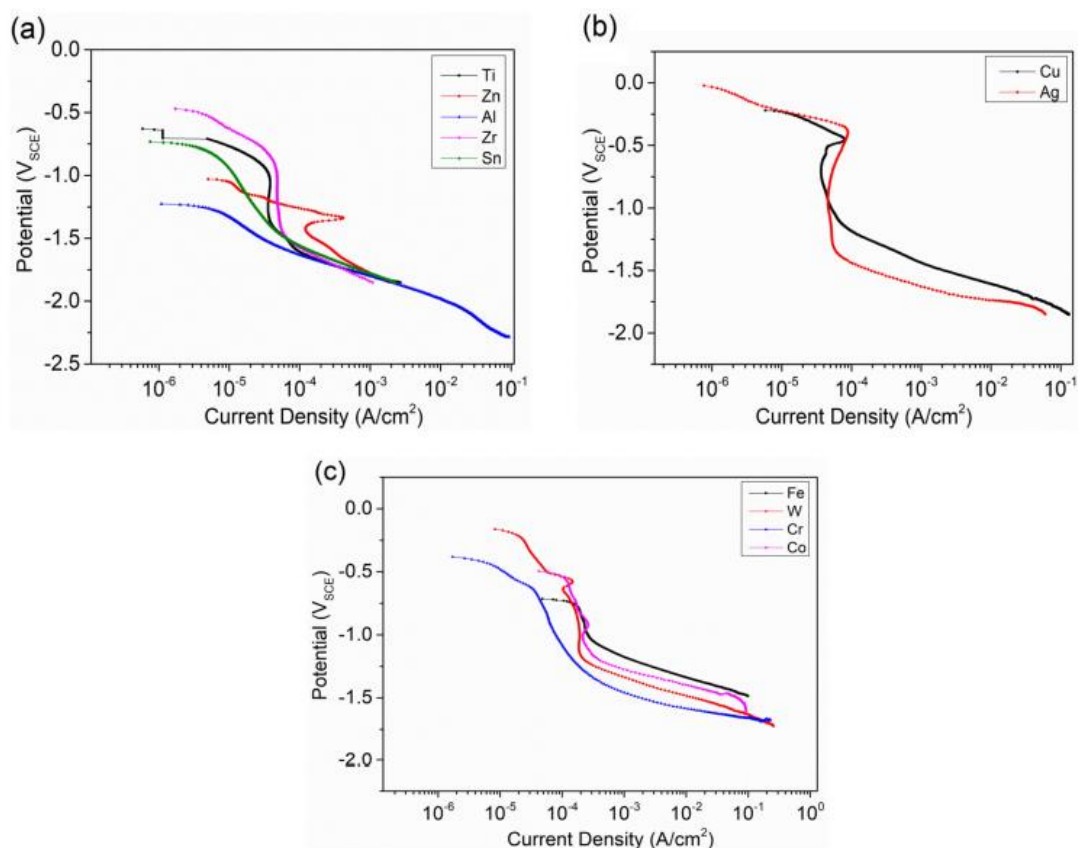


Рисунок 3 – Поляризационные кривые на катоде из чистых металлов совместно со стержнем из магния в растворе NaCl 3.5%, (а) группа с низкой плотностью тока; (б) группа средней плотности тока; (с) группа с высокой плотностью тока [16]

Скорость коррозии магния является одним из решающих факторов, который следует учитывать при его использовании в качестве имплантатов. Совместное использование магниевыми имплантатами с другими металлическими материалами – возможная ситуация, которая может возникнуть при медицинской практике. Таким образом нельзя пренебрегать изменениями скорости коррозии магниевых сплавов под влиянием других металлов.

2 Методика проведения экспериментов

2.1 Химический состав

Для исследования было решено использовать сплав Mg-1%Zn-0,15%Ca (таблица 3). Этот сплав легирован биосовместимыми элементами, но в литом состоянии имеет сравнительно невысокие прочностные характеристики, для улучшения которых следует подвергнуть материал термической и термомеханической обработке. Установлено, что скорость коррозии крупнозернистого магния существенно выше, чем у мелкозернистого, что, предположительно, связано с разной коррозионной стойкостью отдельных зерен, имеющих разную кристаллографическую ориентацию. Измельчение зерна после этих манипуляций позволяет достигнуть на данный момент наиболее приемлемые коррозионные и механические свойства [17]. Химический состав измеряли при помощи оптико-эмиссионного спектрометра Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES (рисунок 4).

Таблица 3 - Химический состав сплава ZX10

Сплав	Содержание химических элементов, %							
	Zn	Zr	Ca	Fe	Mn	Si	Al	Cu
ZX10	0,844	0,032	0,167	0,004	0,007	0,008	0,014	0,001

Использованный метод определения количества химических элементов в образце подразумевает принцип измерения отношения двух световых потоков: падающего и отраженного. Данный спектрометр использует длины волны в диапазоне от 130 до 820 нм и способен определять за один прием широкий диапазон элементов с высокой точностью и низкими пределами обнаружения. Методика измерений приведена в ГОСТ 7728-79 «Сплавы магниевые. Методы спектрального анализа».



Рисунок 4 – Оптико-эмиссионный спектрометр Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES [31]

2.2 Термическая обработка

Первое, что стоит разобрать, это термообработка будущих образцов. Материал подвергался термомеханической обработке – всесторонней изотермической ковке в интервале температур 325-425 °С с последующей осадкой. Термомеханическая обработка выполнялась в ИПСМ РАН (г. Уфа).

Всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) представляет собой многократное повторение определённой совокупности последовательных операций осадки заготовки в трёх ортогональных направлениях с

последующей вытяжкой для придания заготовке приблизительно исходной формы и размеров (рисунок 5). Благодаря цикличности деформационной обработки заготовки, описанный цикл можно снова воспроизводить, добиваясь полной проработки застойных зон и набирая необходимую степень деформации во всём объёме заготовки [25].

Опираясь на работу [7], было установлено, что такая обработка не только значительно повышает механические характеристики магниевых сплавов, но и улучшает коррозионную стойкость.

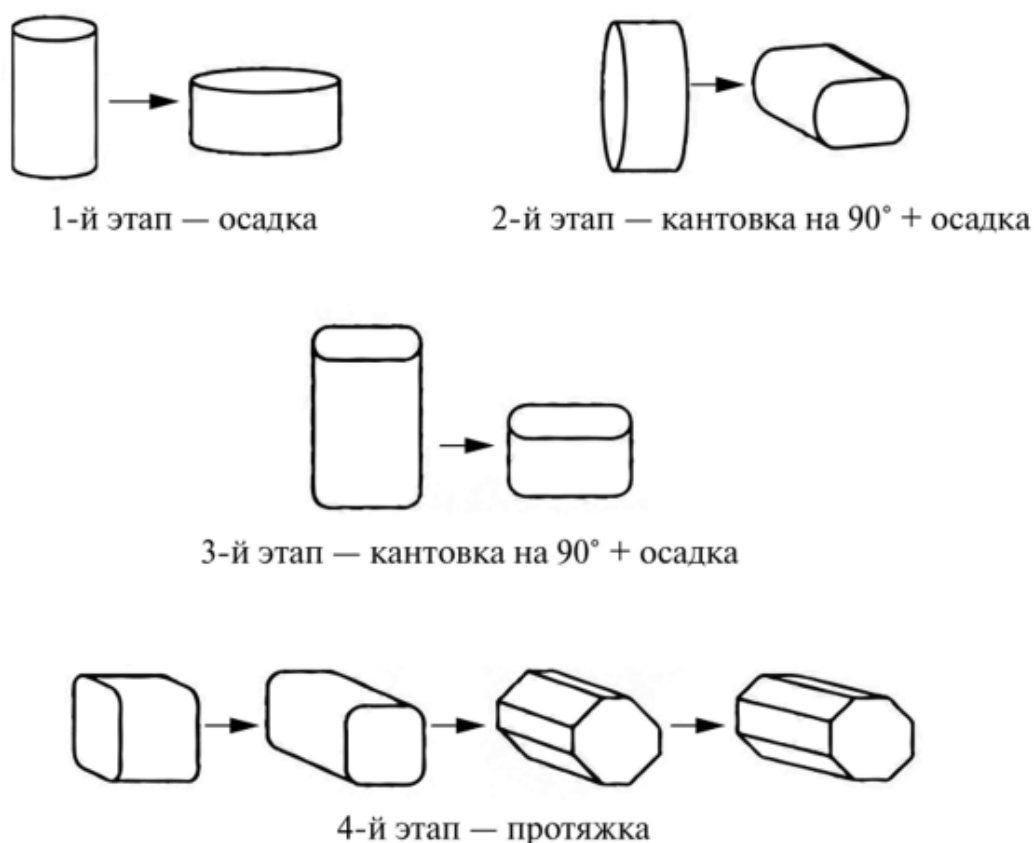


Рисунок 5 - Схема цикла всесторонней изотермической ковки [19]

2.3 Микроструктура сплава

Оценка микроструктуры является ключевым моментом в определении свойств магниевых сплавов. Такие элементы структуры как морфология и

размер зерен, преимущественная ориентировка зерен, наличие и распределение вторых фаз, и др. оказывают прямое влияние на коррозионную стойкость сплава.

Структура исследовалась как посредством оптической микроскопии, так и прецизионно с применением аналитической приставки для анализа дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD-анализ) EDAX Apollo, установленной в колонну сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Sigma Gemini (рисунок 6). Прибор позволяет отснять детализированную карту ориентации зёрен и выявить их границы или субграницы. В данной работе метод EBSD применяется для определения размеров зёрен и их ориентации [22]. Металлографический анализ сплавов на основе магния проводится согласно ГОСТ 21073.0-75 «Металлы цветные. Определение величины зерна. Общие требования».



Рисунок 6 - Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma [31]

В результате взаимодействия электронного пучка и электронных оболочек атомов исследуемого образца происходит упругое рассеивание падающего пучка. Отраженные электроны попадают на фосфоресцентный экран, образуя полосы Кикучи согласно условию дифракции Брэгга-Вульфа (рисунок 7). Пересечение белых линий позволяет определить семейства кристаллических плоскостей.

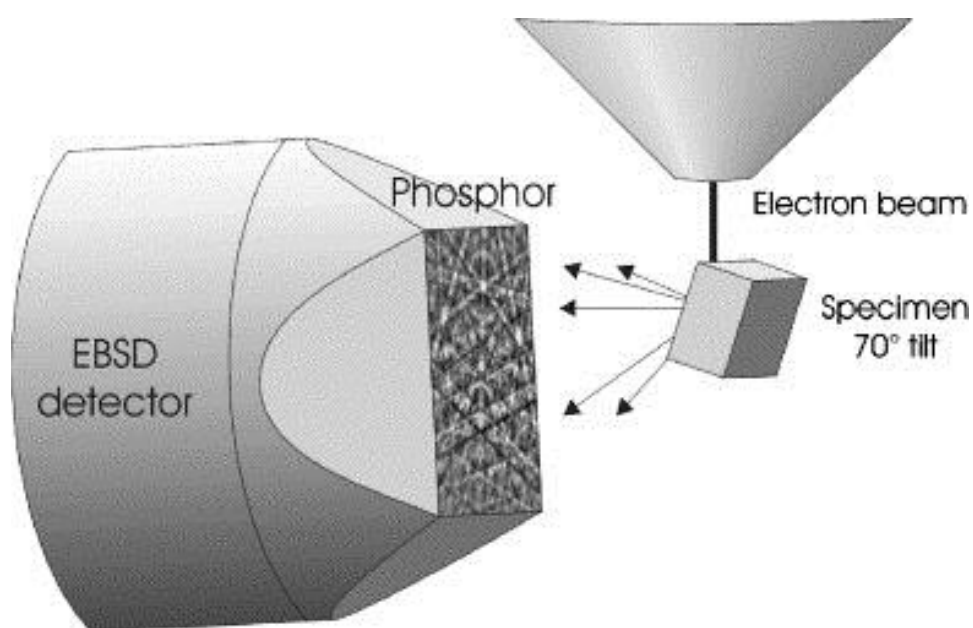


Рисунок 7 – Схема работы EBSD [14]

2.4 Пробоподготовка

Процесс исследования коррозионной стойкости магниевых сплавов можно разделить на три этапа:

- этап пробоподготовки;
- этап коррозионных испытаний;
- этап расчета скорости коррозии.

Этап пробоподготовки включал в себя вырезание из материала прямоугольных образцов 12x7x2 мм с отверстием Ø1 мм и дальнейшую

ручную шлифовку для снятия оксидной пленки на наждачной бумаге # 320, #600, #1200 и #2500 последовательно на круглошлифовальном лабораторном станке Struers LaboPol-25 (рисунок 8). После полирования для удаления металлической пыли и абразива образцы промывали в изопропиловом спирте и обезжиривали в течение 3-5 минут в ультразвуковой ванне. Перед испытанием с точностью до 0,01 мм измерялись линейные размеры образца и производилось его взвешивание на лабораторных весах с точностью до 0,0001 грамма.



Рисунок 8- Шлифовально-полировальный станок Struers LaboPol-25 [31]

2.5 Коррозионные испытания

Эксперименты следующего этапа включали в себя выдержку образцов в коррозионной ячейке объемом 5 л в среде, близкой по свойствам к плазме крови - растворе Рингера (NaCl 0,9%) фирмы Рингер-СОЛОфарм при постоянной температуре 37 ± 1 °C в течение 7 дней. Поддержку температуры оказывал жидкостный термостат TERMEX BT8-2 (рисунок 9). Таким образом, сплав подвергался подобным условиям, какие бы он претерпевал в человеческом теле.



Рисунок 9 - Термостат TERMECH BT8-2

Для предотвращения изменения химического состава жидкости и защелачивания, раствор поддерживали на уровне pH 7.2-7.8. Циркуляция коррозионной среды в ячейке обеспечивалась впрыскивание корректирующей жидкостью из раствора Рингера и ортофосфорной кислоты насосом LongerPump с циклической дозировкой. Перистальтический насос способен безопасно перекачивать агрессивные жидкости, благодаря протеканию раствора через химически стойкую трубку, не контактируя с металлическими деталями устройства.

На нити из стекловолокна подвешивается образец, затем на расстоянии в 3, 6 или 12 см от него вертикально устанавливался титановый имплантат, с варьируемым расстоянием специальной оснасткой, напечатанной на 3D принтере из химически инертного PETG-пластика, также было проведено контрольное испытание в отсутствии титанового имплантата. Над образцом устанавливалась мерная бюретка для сбора выделяющегося водорода, количество которого каждый час автоматически фиксировала цифровая

камера. Уровень pH раствора в течение эксперимента фиксировался дважды в день при помощи портативного pH-метра Марк-901 ВЗОР (рисунок 10).



Рисунок 10 - Портативный pH-метр Марк-901 ВЗОР

Общая схема ячейки представлена на рисунке 11.

По завершению эксперимента продукты коррозии удалялись с поверхности образца в водном растворе $20\%CrO_3+1\%AgNO_3$, согласно ГОСТ Р 9.907, после чего образец промывался в спирте, высушивался и повторно взвешивался.

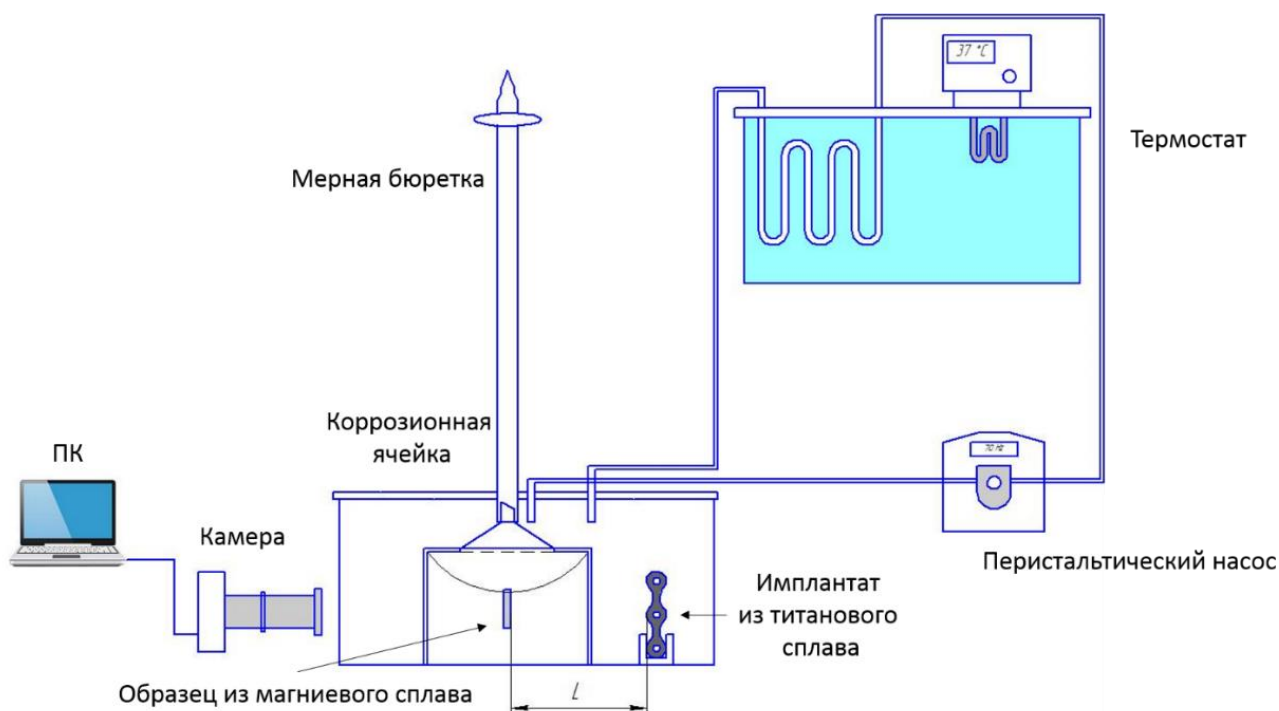


Рисунок 11 – Схема коррозионной установки для испытаний биорезорбируемых магниевых сплавов

2.6 Исследование морфологии поверхности

Распространенными методами исследования морфологии поверхности являются световая, электронные сканирующая и просвечивающая микроскопии, которые позволяют получать только 2D-изображения, проецируя реальную трехмерную поверхность трещин на плоскость. Развитая поверхность является трехмерным объектом, поэтому для его исчерпывающей визуализации требуются точные представления о всех трех координатах для каждой точки поверхности. Достижения в области конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) (рисунок 12) предоставили доступ к трехмерной реконструкции морфологии поверхности с высоким разрешением [23].

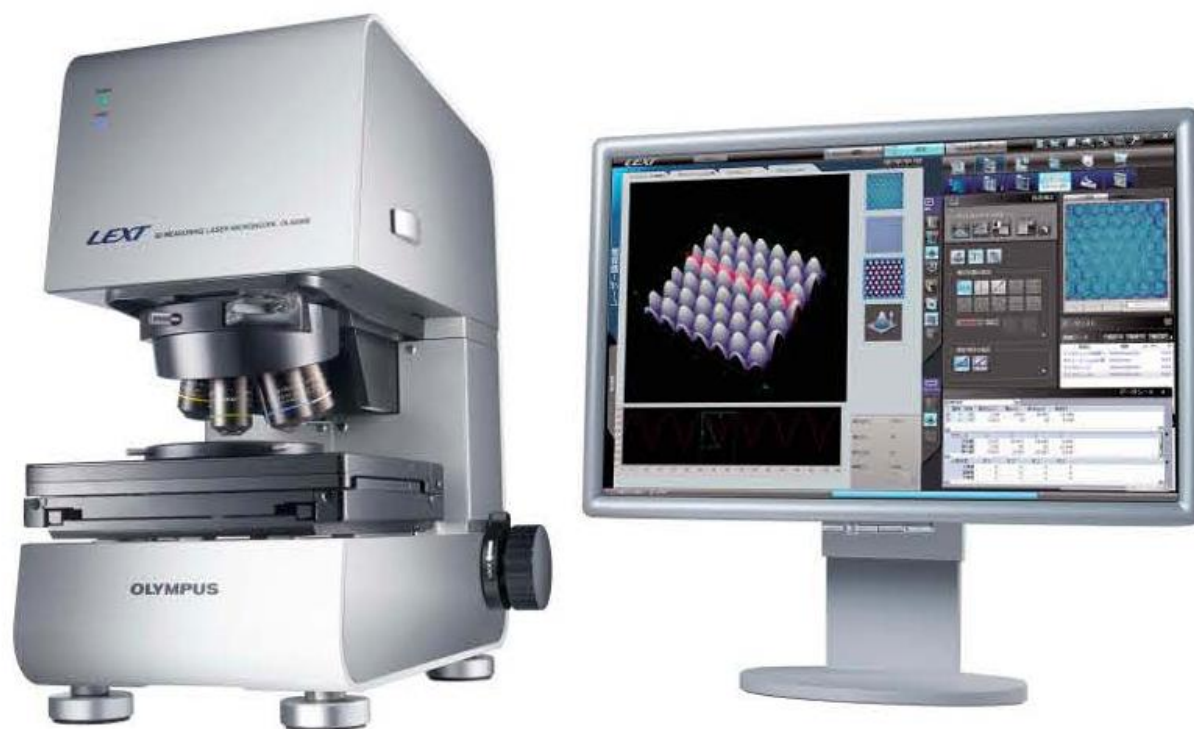


Рисунок 12 - Сканирующий конфокальный лазерный микроскоп Olympus LEXT OLS4000 [31]

В обычном оптическом режиме работы КЛСМ происходит многократная съемка поверхности излома при разных фокусных расстояниях объектива при полихромном освещении (белый светодиод). Далее производится программная обработка полученных изображений с целью получения интегрального 2D-изображения плоскости поверхности излома в натуральных цветах с максимальной резкостью.

В конфокальном режиме работы КЛСМ используется флуоресцентное лазерное излучение с длиной волны 405 нм. В границах поля зрения объектива пучок света сканирует каждую точку поверхности образца. Для того чтобы улучшить разрешение, свет, отраженный от поверхности, с помощью дихроичного зеркала перенаправляется в конфокальную диафрагму, отсекающую внефокусные лучи света (рисунок 13). Для

получения трехмерной информации о поверхности задействуют линейное движение объектива по координате Z с заданным шагом 1 нм, тем самым получая серию тонких оптических срезов. В дальнейшем осуществляется программная обработка, в процессе которой полученные срезы объединяются, что позволяет получить 3D-модель поверхности.

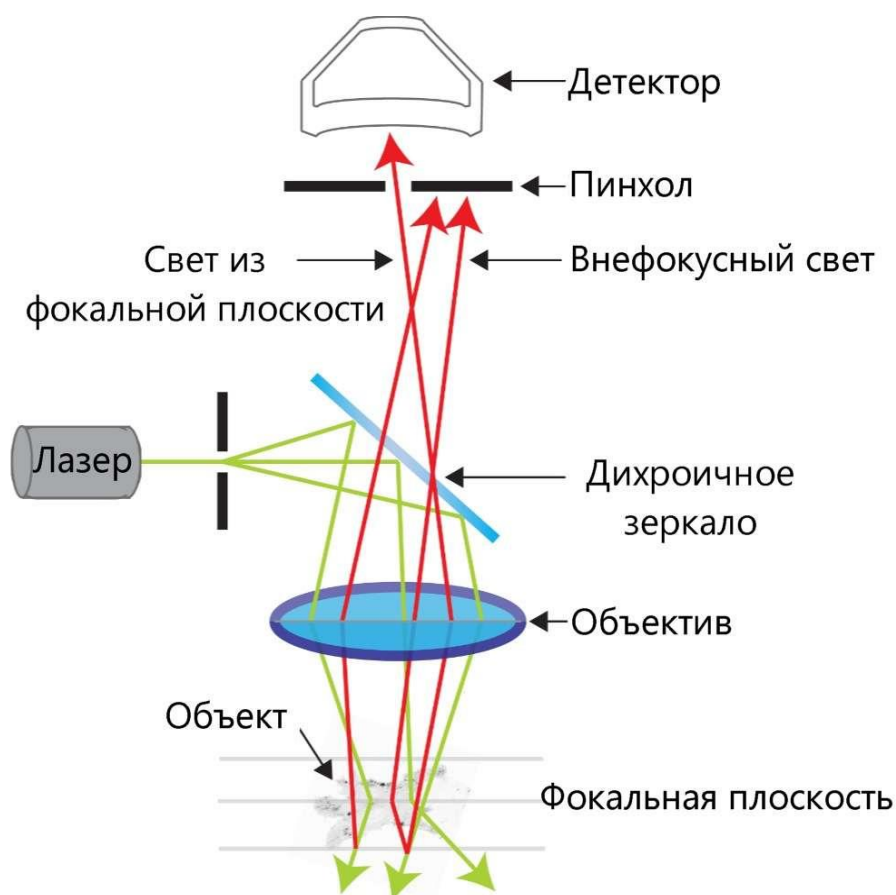


Рисунок 13 - Схема конфокального микроскопа [24]

Таким образом, КЛСМ позволяет получать полностью сфокусированное изображение объемных объектов с высокой контрастностью и качеством при большом увеличении, недостижимым с помощью оптических микроскопов.

2.7 Расчет скорости коррозии

Массовый показатель коррозии считается самым основным и надежным. «Сущность гравиметрического метода испытаний заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в испытываемой коррозионной среде» [21].

Скорость коррозии V_k ($\frac{\text{мм}}{\text{год}}$) вычисляется по формуле:

$$V_k = \frac{8,76 \cdot 10^4 \cdot (m_1 - m_2)}{S \cdot t \cdot P}, \quad (6)$$

где m_1 – масса образца до испытания, г;

m_2 – масса образца после испытания, г;

S – площадь поверхности образца, см^2 ;

t – время выдержки, ч;

P – плотность металла, $\text{г}/\text{см}^3$.

Этот метод используют в качестве эталона, по которому определяют точность скоростей растворения, полученных другими способами. Однако метод имеет некоторые недостатки. Скорость потери веса является средним результатом растворения образца в течение периода времени, не учитывая неравномерность коррозии. Поэтому некоторые важные детали разрушения могут быть упущены из этого измерения.

Для проведения комплексного изучения коррозионных свойств биорезорбируемых магниевых сплавов важно учитывать изменение скорости коррозии в процессе эксперимента, поскольку известно, что деградация магниевых сплавов не обязательно постоянна и с течением времени способна как ускоряться, так и замедляться. Для этого необходимо использование *in-situ* методов, в частности, метода определения скорости коррозии по объему выделившегося водорода. Суть метода заключается в том, что 1 моль

растворившегося магния равен 1 молю выделившегося водорода. Это означает, что, фиксируя объем выделившегося водорода, можно в любой момент времени узнать массу растворенного металла и соответственно построить график, отражающий изменение скорости коррозии в течение всего эксперимента.

Для исследования скорости резорбции объемным методом образец магния помещают в мензурку. Над образцом помещается воронка, обеспечивающая сбор водорода с поверхности образца, а также с упавших металлических частиц. Кроме того, над воронкой была установлена бюретка, заполненная используемым раствором, водород из воронки попадает в бюретку и постепенно вытесняет жидкость.

«Объемный показатель коррозии K_V ($\frac{\text{мл}}{\text{см}^2 \cdot \text{ч}}$) определяет объем выделившегося в процессе деградации водорода ΔV , приведенного к нормальным условиям, отнесенный к единице поверхности металла S и единице времени t » [29].

$$K_v = \frac{\Delta V}{S \cdot t}, \quad (7)$$

где ΔV — объем выделившегося газа, мл, приведенный к нормальным условиям:

$$\Delta V = \frac{V_H \cdot (P - P_{H_2O})}{101385 \cdot T} \quad (8)$$

где V_H — объем выделившегося газа, см^3 ;

P — атмосферное давление, Па;

P_{H_2O} — давление насыщенного водяного пара, Па;

T — температура окружающей среды, К.

3 Результаты

На рисунке 14 представлены изображения микроскопической структуры контрольного магниевое сплава. Она демонстрирует частично рекристаллизованную мелкозернистую микроструктуру. Поскольку обработка была выполнена при высокой для магния температуре, основным механизмом измельчения зерен сопровождался динамической рекристаллизацией, что привело к образованию очень мелких равноосных зерен со средним размером, составляющим ≈ 4 мкм.

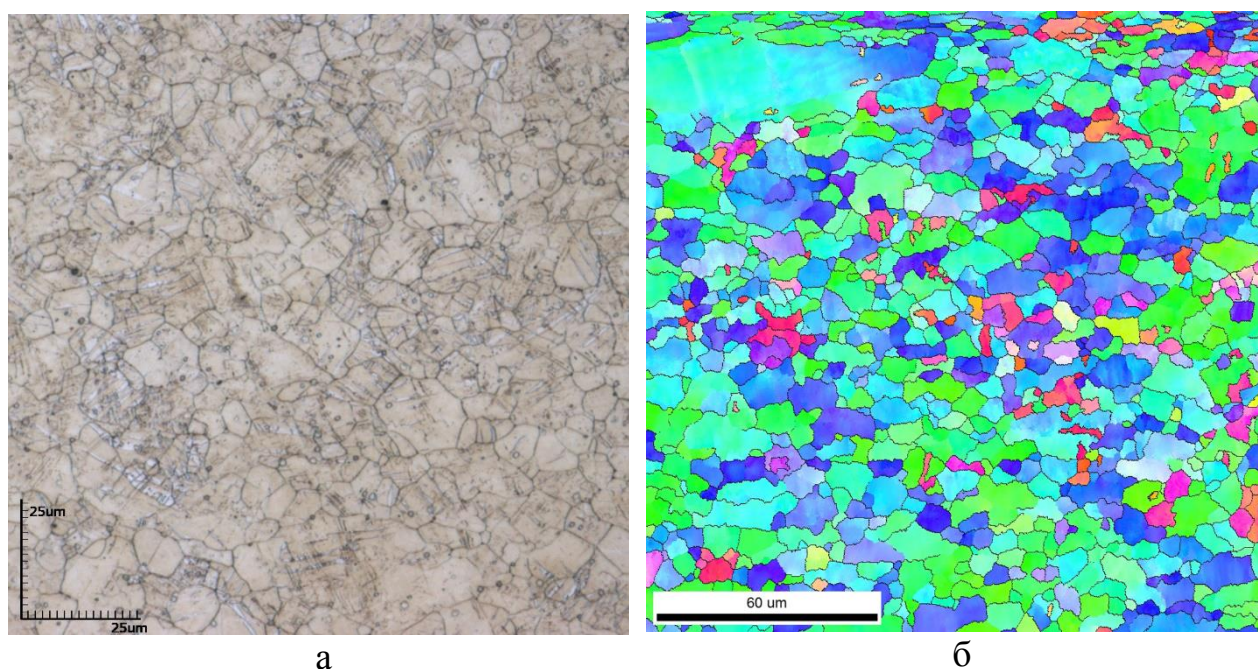
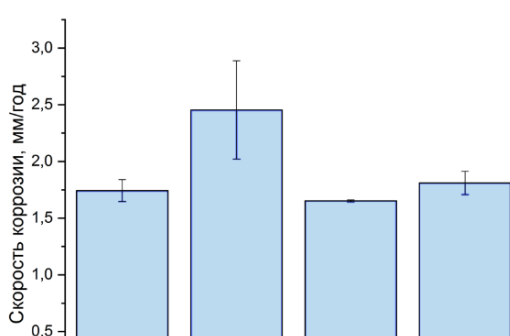


Рисунок 14 - Структура исследуемого материала: а – оптическая микроскопия, б – карта распределения кристаллографических ориентаций

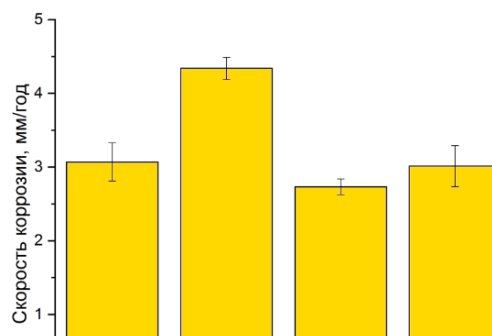
В результате проведения эксперимента были получены значения скорости коррозии, рассчитанные по объему выделившегося водорода и по результатам гравиметрического анализа, которые приведены на рисунке 15. Анализируя полученные данные, можно сказать, что скорость коррозии образцов, находящихся в 3 см от титанового имплантата существенно выше,

чем у остальных. На расстоянии 6 см и 12 см скорость коррозии не отличается от контрольной группы.

Можно заметить, что скорости коррозии, определенные гравиметрическим методом, оказались существенно выше, чем по выходу водорода. На основе визуального изучения продуктов коррозии установлено, что в продуктах коррозии белого цвета присутствуют небольшие металлические частицы, практически не подвергшиеся коррозионному воздействию. Это указывает на то, что в процессе коррозии существенная часть материала разрушается без выделения водорода. Разница в показателях между двумя методами объясняется тем, что в процессе коррозии от образца могут выкрашиваться частицы металла, которые учитываются гравиметрическим методом, но не растворяются в физиологической среде с выделением водорода.



а) по выходу водорода



б) по гравиметрии

Рисунок 15 - Скорость коррозии образцов, измеренная по выходу водорода и гравиметрическим методом

Кривые выхода водорода для образцов (Рисунок 16), расположенных в 6 см и 12 см от титанового имплантата также близки к кривой образцов

контрольной группы: отчетливо виден резкий скачок в первые 6-12 часов эксперимента, плато и загиб вверх после 24 часов, соответствующий интенсивной локализованной коррозии. В то же время, образец, подвешенный в 3 см от титанового имплантата, имеет кривую иного вида: плато после первых 6-12 часов эксперимента отсутствует, что говорит о не до конца прошедшей стадии пассивации и быстром возникновении глубоких язв.

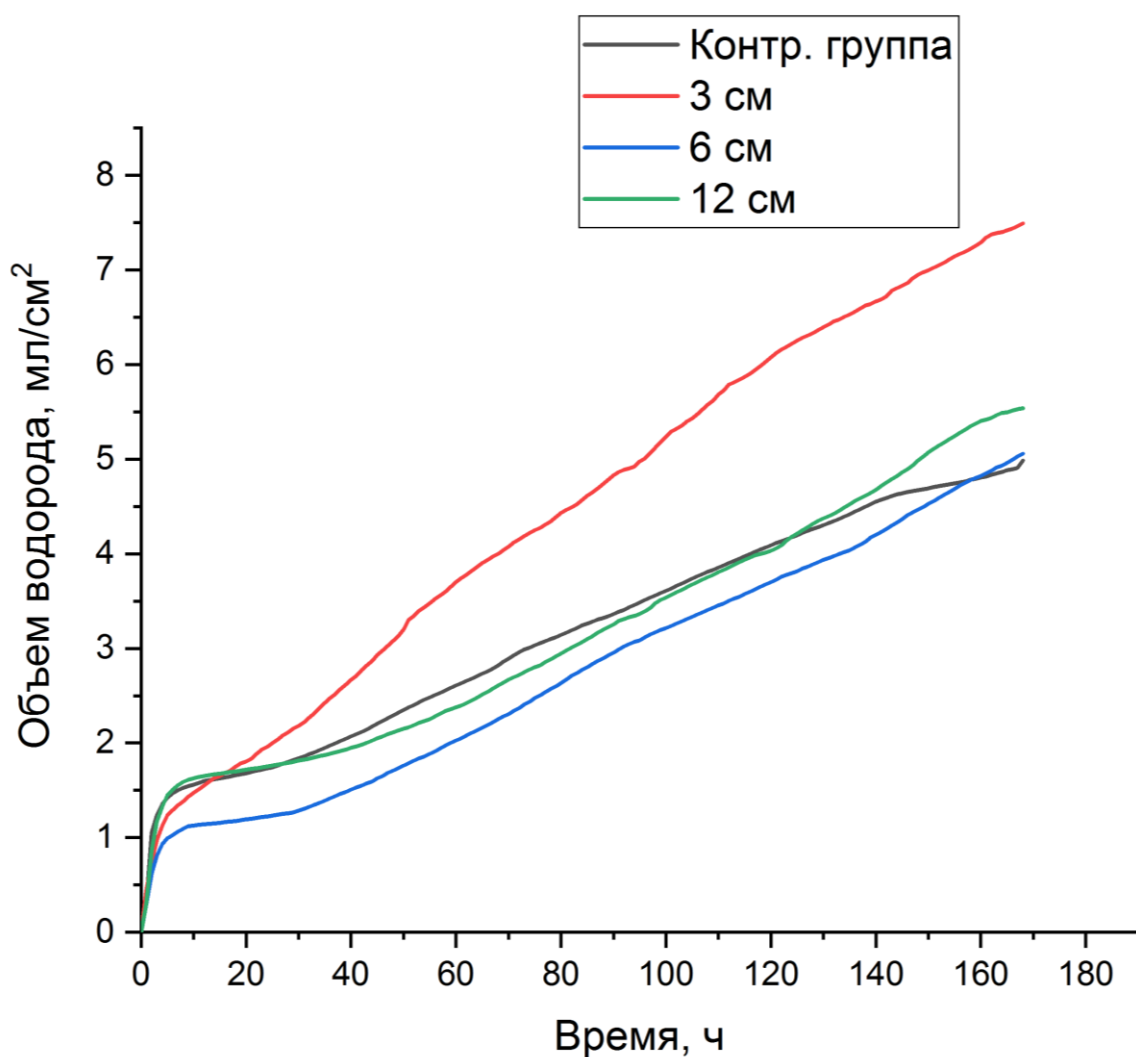


Рисунок 16 – Кривые выхода водорода

На снимках внешнего вида образцов после окончания испытаний (Рисунок 17), сделанные на КЛСМ можно заметить, что образец расположенный в 3 см от имплантата единственный, на поверхности которого образовались сквозные повреждения. Это чрезвычайно опасно, поскольку, если такие повреждения возникнут в месте повышенной конструкционной важности, например, в месте крепления имплантата к кости, то это может привести к осложнениям.

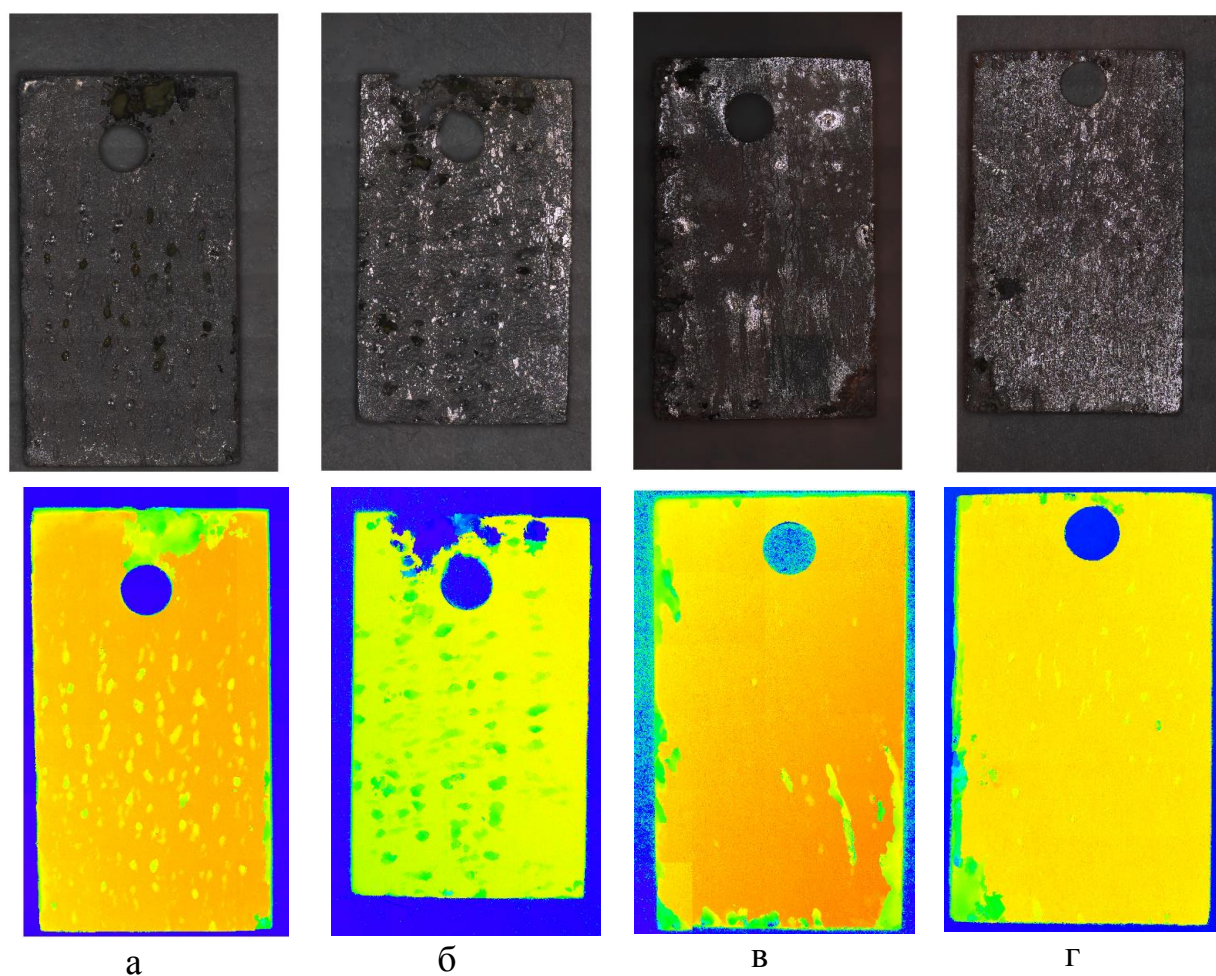


Рисунок 17 – Фотографии образцов после испытания, находившиеся от титанового имплантата на расстоянии: а) контрольный образец; б) 3 см; в) 6 см; г) 12 см.

Заключение

Магниевые сплавы в настоящее время рассматриваются как перспективные материалы для разработки имплантатов, которые могли бы полностью метаболизироваться организмом, не оказывая при этом патологического воздействия на окружающие ткани и организм в целом.

Тем не менее остаются проблемы, затрудняющие широкое внедрение магниевых сплавов в хирургию, в частности, это касается их чрезвычайно высокой коррозионной активности в биологических жидкостях, что приводит к преждевременному разрушению конструкции имплантата до момента восстановления костной ткани. Одной из причин нежелательного ускорения коррозии может служить электрохимическое взаимодействие разных металлов имплантатов.

В результате проведенных исследований было обнаружено, что скорость коррозии образцов, расположенных в 3 см от имплантата выше всех остальных в полтора раза. Кроме того, судя по отсутствию ступеньки на графике выхода водорода, образцы, распложенные в 3 см, не полностью проходят стадию пассивации, таким образом поверхность образцов продолжает находиться в активном состоянии. Расположение титанового имплантата в 3 см от образца также приводит к образованию обширных сквозных повреждений. Из этого можно сделать вывод, что биорезорбируемые магниевые имплантаты недопустимо располагать в 3 и менее сантиметрах от титановых изделий. В ходе эксперимента было подтверждено, что минимальное безопасное расстояние, при котором эффект электрохимической коррозии проявляется слабо, составляет 6 см.

Полученная информация сможет помочь медицинским работникам принимать решения по использованию в своей практике имплантатов на основе магниевых сплавов.

Список используемой литературы

1. Ding, Y., Wen, C., Hodgson, P., & Li, Y. (2014). Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review. *J. Mater. Chem. B*, 2014, 1912–1933. doi:10.1039/c3tb21746a
2. Hou, P.; Han, P.; Zhao, C.; Wu, H.; Ni, J.; Zhang, S.; Liu, J.; Zhang, Y.; Xu, H.; Cheng, P.; et al. Accelerating Corrosion of Pure Magnesium Co-implanted with Titanium in Vivo. *Sci. Rep.* - 2017. – 10 с.
3. Jahani, Babak & Meester, Kalleigh & Wang, Xinnan & Brooks, Amanda. (2020). Biodegradable Magnesium-Based Alloys for Bone Repair Applications: Prospects and Challenges.
4. Lu, Y., Bradshaw, A., Chiu, Y. L., & Jones, I. (2013). Investigation of the Microstructure and Bio-Corrosion Behaviour of Mg-Zn and Mg-Zn-Ca Alloys. In *Materials Science Forum* (Vol. 765, pp. 788–792). Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.765.788>
5. M. Peron, J. Torgersen, F. Berto, Mg and its alloys for biomedical applications: Exploring corrosion and its interplay with mechanical failure, *Metals* (Basel). 7 (2017). <https://doi.org/10.3390/met7070252>.
6. M.I.Z. Ridzwan, Solehuddin Shuib, A.Y. Hassan, A.A. Shokri and M.N. Mohamad Ibrahim, 2007. Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Designs: A Review. *Journal of Medical Sciences*, 7: 460-467
7. Merson D.L., Brilevsky A.I., Myagkikh P.N., Markushev M.V., Vinogradov A.Y/, Effect of deformation processing of the dilute mg-1zn-0.2ca alloy on the mechanical properties and corrosion rate in a simulated body fluid, *Lett. Mater.* 10 (2020) 217–222. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-217-222>.
8. Prakasam M. et al. Biodegradable materials and metallic implants-A review // *J. Funct. Biomater.* 2017. Vol. 8, № 4. P. 1–15
9. Rahim, M. I., Weizbauer, A., Evertz, F., Hoffmann, A., Rohde, M.,

Glasmacher, B., Mueller, P. P. (2016). Differential magnesium implant corrosion coat formation and contribution to bone bonding. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 105(3), 697–709. doi:10.1002/jbm.a.35943

10. Song, Guang-Ling & Johannesson, Birgir & Sarath, Hapugoda & StJohn, David. (2004). Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminium alloy, steel and zinc. *Corrosion Science*. 46. 955-977. 10.1016/S0010-938X(03)00190-2.

11. Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., & Dias, G. (2006). Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27(9), 1728–1734. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.10.003

12. Tian, L., Sheng, Y., Huang, L., Chow, D. H.-K., Chau, W. H., Tang, N., Qin, L.; An innovative Mg/Ti hybrid fixation system developed for fracture fixation and healing enhancement at load-bearing skeletal site. *Biomaterials*, № 180, 2018 - 173–183.

13. Vormann, J. Magnesium: Nutrition and metabolism. *Mol. Aspects Med.* 2003, 24, 27–37.

14. Winkelmann, A., Trager-Cowan, C., Sweeney, F., Day, A. P., & Parbrook, P. (2007). Many-beam dynamical simulation of electron backscatter diffraction patterns. *Ultramicroscopy*, 107(4-5), 414–421. doi:10.1016/j.ultramic.2006.10.006

15. Yu-Kyoung Kim, Kwang-Bok Lee, Seo-Young Kim, Ken Bode, Yong-Seok Jang, Tae-Young Kwon, Moo Heon Jeon & Min-Ho Lee (2018) Gas formation and biological effects of biodegradable magnesium in a preclinical and clinical observation, *Science and Technology of Advanced Materials*, 19:1, 324-335, DOI: 10.1080/14686996.2018.1451717

16. Zhen Luo; Kaili Song; Guijuan Li; Lei Yang; Hydrogen Evolution Ability of Selected Pure Metals and Galvanic Corrosion Behavior between the Metals and Magnesium – 2020 – 7 с.

17. Виноградов, А. Ю. Перспективные биорезорбируемые магниевые сплавы / А. Ю. Виноградов, Д. Л. Мерсон, Е. Д. Мерсон // 60 Международная

научная конференция "Актуальные проблемы прочности", Витебск, 14–18 мая 2018 года. – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2018. – С. 290-291. – EDN XUXGHZ.

18. Волков Д.А., Леонов А.А., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Потенциал применения биоразлагаемых магниевых сплавов (обзор). // Труды ВИАМ. — 2019. — № 3 (75). — С. 35—43.

19. Волков, Г. М. Машиностроительные материалы нового поколения: учебное пособие / Г. М. Волков. — Москва: ИНФРА-М, 2020. — 319 с. — (Высшее образование: Бакалавриат). — ISBN 978-5-16-012892-4.

20. ГОСТ 5272-68. Коррозия металлов. Термины. – 1969. – 13 с.

21. ГОСТ Р 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. – Введ. 2009-01-01. – М.: Стандартинформ. – 20 с.

22. Конькова Т. Н. и др. Выявление рекристаллизованной структуры посредством автоматического анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов //Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – №. 4. – С. 652-656.

23. Мерсон Е. Д., Данилов В. А., Мерсон Д. Л. Количественный анализ изломов при помощи конфокальной лазерной сканирующей микроскопии //Вектор науки Тольяттинского государственного университета. – 2015. – №. 4. – С. 68-75.

24. Микроскопы конфокальные [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.dia-m.ru/catalog/lab/mikroskopy/mikroskopy-konfokalnye/> – (Дата обращения: 20.02.2022)

25. Мулюков, Р.Р. Механические и технологические свойства полуфабрикатов из титановых сплавов, подвергнутых всесторонней изотермической ковке / Р. Р. Мулюков, Р. М. Галеев, О. Р. Валиахметов // Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. – 2018. – Т. 1. – № 3(35). – С. 42-47. – EDN YLXXCP.

26. Мухина И.Ю., Уридия З.П., Трофимов Н.В.;

Коррозионностойкие литейные магниевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. – 2017. № 2 (47) – с. 15-23.

27. Нечаев, А.В. Химия : учебное пособие / А.В. Нечаев.— Екатеринбург : УрФУ, 2016. — Ч. II.— 112 с. ISBN 978-5-321-02468-3 (ч. 2)

28. Плисецкая И.В., Колтыгин А.В. Влияние малых добавок кальция на структуру и свойства сплава мЛ5 (AZ91). Известия вузов. Цветная металлургия. 2016;(3):65-74. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-3-65-74>

29. Россина, Н. Г., Попов, Н. А., Жилиякова, М. А., Корелин, А. В., & Попов, А. А. (Ed.) (2019). Коррозия и защита металлов : в 2 частях : Часть 1. Методы исследований коррозионных процессов: учебно-методическое пособие. Издательство Уральского университета.

30. Уридия З.П., Мухина И.Ю.; Закономерности взаимодействия легирующих элементов и формирование наноструктурированного состояния литейных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Zr // Труды ВИАМ. — 2017. — № 6 (54). — С. 3—12.

31. Химический анализ [Электронный ресурс] / ARMADA - Режим доступа: http://www.intelligent-lab.ru/index.php?option=com_k2&view=item&id=236:ha&Itemid=32 – (Дата обращения: 20.02.2022)

32. Хлусов И.А., Митриченко Д.В., Просолов А.Б., Николаева О.О., Слепченко Г.Б., Шаркеев Ю.П. Краткий обзор биомедицинских свойств и применения магниевых сплавов для биоинженерии костной ткани. Бюллетень сибирской медицины. 2019; 18 (2): 274–286.

33. Электролиз: учеб.-метод. пособие / О. А. Ермолович, Л. В. Самусева, Ж. Н. Громыко; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Беларус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2019. – 37 с.