

На правах рукописи

Мягких Павел Николаевич

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИХ ФАКТОРОВ НА
КИНЕТИКУ ПРОЦЕССОВ ДЕГРАДАЦИИ МАГНИЕВОГО
СПЛАВА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ZX10**

Специальность 1.3.8 «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Самара – 2023

Работа выполнена в НИО-2 «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» Научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» (ФГБОУ ВО ТГУ).

Научный руководитель: **Мерсон Дмитрий Львович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти

Официальные оппоненты: **Исламгалиев Ринат Кадыханович**, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Материаловедение и физика металлов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ), г. Уфа, Республика Башкортостан;

Комиссаров Александр Александрович, кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией «Гибридные наноструктурные материалы» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС), г. Москва.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)**», г. Москва

Защита состоится 15 декабря 2023 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.2.377.01 на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»: <http://d21221701.samgtu.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Самарский государственный технический университет, Главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.377.01, тел. (846) 242-27-76, email: mtm.samgtu@mail.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.377.01
кандидат технических наук

Д.А. Майдан

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы магниевые сплавы стали предметом внимания инженеров и конструкторов и активно применяются для различных приложений. Рекордная среди конструкционных металлических материалов удельная прочность (прочность относительно массы изделия) делает магний крайне привлекательным материалом для изготовления деталей и узлов летательных аппаратов, космических ракет, а также наземного транспорта.

Относительно новое направление применения магния - биорезорбируемые (биodeградируемые) медицинские имплантаты. На данный момент в качестве материалов для временных имплантатов применяются титановые сплавы, нержавеющие стали и биорезорбируемые полимеры. Титан и сталь не способны растворяться в организме человека, а значит после завершения процессов заживления тканей необходима операция по их удалению. Полимеры же имеют низкую прочность, кроме того рентгенопрозрачны, что затрудняет отслеживание процесса их растворения. Магниевые сплавы обладают высокой прочностью (от 200 до 600 МПа) и полностью растворяются в теле человека без вреда его здоровью. Кроме того, из всех металлических материалов именно магний имеет плотность и модуль Юнга наиболее близкие к этим параметрам у человеческой кости. Это обеспечивает не только биосовместимость, но и механическую совместимость магниевых имплантатов - при упругой деформации они будут деформироваться вместе с костью, тогда как титан и сталь будут сильнее сопротивляться деформации, что может повлечь повреждение костных тканей в местах крепления изделия.

Серьезной проблемой является склонность магния к деградации в агрессивной среде, которая обусловлена локализованной коррозией. Кроме того, коррозионные свойства магния обладают анизотропией. Магний чрезвычайно активный элемент - известно, что он способен активно растворяться даже в дистиллированной воде. Для снижения его скорости растворения в агрессивных средах применяют легирование (например, алюминием, цинком, иттрием и редкоземельными элементами), термомеханическую обработку (всестороннюю изотермическую ковку, прокатку, ротационную ковку, равноканальное угловое прессование, экструзию) и нанесение покрытий (полимерных, оксидных, керамических и металлических). В целом, успехи в данном направлении на сегодняшний день довольно значительны и позволяют добиться необходимых количественных. Однако, это не решает проблему анизотропии коррозионных свойств и локализованной коррозии. Оба эти явления могут являться следствием различной стойкости к агрессивным средам зерен с разной кристаллографической ориентацией, кроме того, локализованная коррозия может развиваться под действием электрохимических эффектов ввиду наличия на поверхности частиц примесей и вторичных фаз. Магний имеет электродный потенциал $-2,37$ В, т.е. наиболее отрицательный из конструкционных металлических материалов. Это означает, что наличие частиц практически любого другого элемента способно вызывать ускоренное растворение магниевой матрицы в коррозионной среде. Для изделий медицинского назначения локализованная коррозия может быть фатальной, если ее очаг будет располагаться в местах повышенной конструкционной важности, например, в местах крепления имплантата к кости. Исследованием влияния различных факторов на процесс деградации биорезорбируемых сплавов магния занимается несколько коллективов по всему миру: коллективы из Австралии под руководством профессора А. Атренса, доктора Г. Сонга и др., доктора Д. Женга (Китай) и др., группа ученых из стран Евросоюза под руководством профессора П. Угговитцера, Ф. Берто (Норвегия) и др., а также коллектив доктора Х. Терамото из Японии и другие научные коллективы. На территории Российской Федерации исследованием данной проблемы занимается коллектив профессора Р.З. Валиева из Уфы, московский коллектив под руководством профессора С. В. Добаткина и другие научные коллективы.

Защита от локализованной коррозии и повышение стойкости к воздействию агрессивной среды является важнейшей задачей дизайна магниевых материалов для медицинских изделий нового поколения. Поскольку растворение магниевых материалов в организме человека также в некоторой мере может рассматриваться, как коррозионный процесс, то для разработки методов защиты от локализованной коррозии важным является понимание механизмов, по которым этот процесс осуществляется. В связи с этим актуальным является изучение особенностей деградации магниевых сплавов в биологически активной среде, а также разработка дизайна поверхности изделия с максимальным сопротивлением этому процессу.

Цель работы: выявить и обосновать механизмы деградации магниевых сплавов в агрессивной среде для разработки принципов управления процессом растворения биорезорбируемых изделий медицинского назначения.

Задачи:

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

1. На основе анализа литературных источников разработать подходы к решению поставленной цели.

2. Определить основные кинетические характеристики деградации, включая скорость растворения, тип и глубину повреждений, а также стадийность процесса растворения в условиях, имитирующих условия внутри человеческого тела.

3. Оценить зависимость основных характеристик деградации от состояния материала и размера его зерна.

4. Изучить влияние гальванического эффекта, обусловленного частицами вторичных фаз и включений различного химического состава и электродного потенциала на процесс растворения матричного металла вокруг них.

5. Установить влияние кристаллографической ориентации зерен металлической матрицы на появление повреждений различного типа под действием агрессивной среды.

6. Выявить возможные пути управления процессом деградации магниевых сплавов.

Соответствие паспорта заявленной специальности. Диссертационное исследование соответствует пунктам паспорта специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния», отрасль науки – технические науки: 4) Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами; 6) Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины.

Объект исследования. Объектом исследования в данной работе являлся биорезорбируемый магниевый сплав ZX10 в двух состояниях: литом и после термомеханической обработки, включавшей в себя всестороннюю изотермическую ковку и осадку.

Предмет исследования. Предметом исследования данной работы являлись процессы деградации магниевого сплава ZX10 в средах, близких по ионному составу плазме крови человека.

Научная новизна:

- Получены экспериментальные результаты количественной и качественной оценки повреждений, образованных под действием агрессивной среды, а также данные, характеризующие кинетику и стадийность процесса деградации биорезорбируемого сплава ZX10 в условиях, имитирующих условия человеческого организма;

- Благодаря использованию оригинального комплекса традиционных методик и инновационных in-situ методов впервые для магниевых сплавов установлено наличие двух различных типов пространственно-ориентированных повреждений и доказана зависимость

направления их распространения от кристаллографической ориентации зерна;

- Впервые на примере сплава ZX10 обнаружена зона улучшенной пассивации вокруг частиц вторичных фаз, разработана модель и дано теоретическое объяснение механизма ее формирования исходя из значений электродного потенциала матрицы и частицы;

- Экспериментально доказана возможность создания искусственной зоны улучшенной пассивации за счет внедрения в поверхность сплава ZX10 порошка металлов с положительным электродным потенциалом.

Теоретическая и практическая значимость исследования:

1. Разработаны научные основы методики лабораторных испытаний магниевых сплавов, позволяющей отслеживать кинетику и стадийность процессов деградации, включая скорость растворения и формирование повреждений на поверхности, а также создана уникальная установка, позволяющая имитировать условия человеческого тела, для реализации данной методики.

2. Получены экспериментальные данные о влиянии структурных факторов на процессы деградации сплава ZX10, которые могут быть использованы при разработке саморастворяющихся медицинских имплантатов.

3. На основе экспериментальных данных по влиянию состава и электродного потенциала частиц вторичных фаз на процесс растворения магниевой матрицы разработан и экспериментально протестирован способ, позволяющий ингибировать коррозионные процессы на поверхности сплава ZX10, на который подана заявка на патент.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы использовались следующие методы:

Лабораторные испытания проводились на специально созданной установке, позволяющей имитировать условия внутри человеческого тела: температуру 37 ± 1 °C, циркуляцию агрессивной среды (раствора, имитирующего плазму крови человека) и постоянный уровень pH. Также установка была снабжена средствами для in-situ регистрации скорости растворения по выходу водорода и камерой для видеомониторинга поверхности образца. Морфология повреждений изучалась посредством конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) LEXT OLS 4000 (Olympus, Япония) и атомно-силового микроскопа Solver Next (NT-MDT, Россия). На нем же выполнялось картирование по электродному потенциалу при помощи метода зонда Кельвина. Прецизионные исследования структуры материалов выполнялись на сканирующем электронном микроскопе SIGMA (Carl Zeiss, Германия) оборудованным модулями EDAX (США) для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и анализа дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). Индентирование порошков металлов выполнялось на модернизированном специально для этой цели микротвердомере ПМТ-3 (СССР) с электронным силоизмерителем.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты качественного и количественного исследования процессов деградации магниевых биорезорбируемого сплава ZX10 в условиях, имитирующих условия внутри человеческого организма.

2. Зависимость направления роста пространственно-ориентированных повреждений на поверхности сплава ZX10 от кристаллографической ориентации зерна.

3. Влияние частиц вторичных фаз различного электродного потенциала на локальные процессы растворения, в том числе на формирование зоны улучшенной пассивации вокруг них и теоретическое обоснование данного феномена.

4. Способ создания искусственной зоны улучшенной пассивации за счет внедрения порошков металлов с положительным электродным потенциалом.

Степень достоверности полученных результатов исследования обеспечивается использованием современной исследовательской техники, комбинирования in-situ и ex-situ методов измерения, а также массовых цифровых измерений в сочетании с разнообразным

программным обеспечением и статистическими методами обработки результатов, согласием с результатами, имеющимися в научно-технической литературе по данной проблеме.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: LXII международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, Беларусь, 2020), международная конференция First Corrosion and Materials Degradation Web Conference (онлайн формат, 2021), LXIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Тольятти, 2021), X Международная школа «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2021), XLVIII Самарская областная студенческая научная конференция (Самара, 2022), LXV Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, Беларусь, 2022), Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Минск, Беларусь, 2023), XI Международная школа «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2023).

Результаты данного исследования были представлены в виде устных и стендовых докладов, которые неоднократно отмечались Дипломами и Грамотами.

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 12 изданиях, 7 из которых в высокорейтинговых журналах, индексируемых Scopus и WoS, в т.ч. 5 рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад автора диссертации состоит в анализе литературных источников по проблеме исследования, выборе объекта и предмета исследования, постановке цели и задач, подготовке образцов и проведении исследования, обработке полученных данных. Автор лично представлял полученные результаты на Международных конференциях в виде устных и стендовых докладов, принимал участие в обсуждении и интерпретации результатов, а также в написании тезисов и статей.

Связь работы с научными программами и темами. Работа выполнена в Тольяттинском государственном университете на научно-исследовательской базе НИИ «Прогрессивных технологий» при поддержке гранта РФ «Выявление факторов, влияющих на коррозионные свойства биорезорбируемых магниевых сплавов с использованием In-situ методов исследования» соглашение No 23-23-10041 (диссертант является руководителем проекта), гранта РФФИ «Применение современных методов для in-situ исследования кинетики процесса коррозии, природы и морфологии коррозионных повреждений перспективных биорезорбируемых магниевых сплавов», соглашение No 20-38-90073 (диссертант является основным исполнителем проекта) и гранта ФСИ «Разработка технологии управления процессом коррозии хирургических имплантатов из магниевых биорезорбируемых сплавов», договор 17370ГУ/2022 (диссертант является руководителем проекта).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика проблемы исследования, обоснована актуальность выбранной темы, определены объект и предмет исследования, поставлена цель научного исследования, сформулированы задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены сведения апробации результатов исследования, наличие публикаций по теме работы, личном вкладе автора, объёме и структуре работы.

В первой главе приведен аналитический обзор литературных данных. **В параграфе 1.1** рассмотрены основные металлические материалы в медицине. **В параграфе 1.2** рассматриваются методологические аспекты испытаний магния и его сплавов медицинского назначения. **Параграф 1.3** посвящён проблеме неравномерного растворения магниевых сплавов. **В параграфе 1.4** сформулированы выводы по литературному обзору.

Во второй главе представлены сведения о материалах и методах, применяемых в диссертации. **В параграфе 2.1** описаны химический состав и структура материалов. В работе использовался сплав ZX10 с содержанием 0,85% Zn и 0,17% Ca в двух состояниях:

крупнозернистом (литом) и ультрамелкозернистом (после всесторонней изотермической ковки и последующей осадки, ВИК+О). Для литого материала средний размер зерна составил 400 мкм, для сплава после ВИК+О около 4 мкм. **В параграфе 2.2** приведена методология лабораторных испытаний в условиях, имитирующих условия внутри человеческого тела. Испытания на скорость растворения проводились при температуре 37 ± 1 °С, осуществлялась непрерывная циркуляция среды, уровень pH измерялся с помощью ионометра И160МИ (Измерительная техника, Россия) и поддерживался автоматически за счет удаления специальным насосом части коррозионной среды из ячейки и замены ее на свежий раствор. Испытания включали в себя выдержку в течение 7 дней в растворе Хэнкса (8 г/л NaCl; 0,185 г/л CaCl₂*2H₂O; 0,4 г/л KCl; 0,06 г/л KН₂РO₄; 0,1 г/л MgCl₂*6 H₂O; 0,06 г/л MgSO₄*7H₂O; 0,48 г/л Na₂НРO₄*12H₂O; 0,35 г/л NaHCO₃; 1 г/л D-Глюкоза), на образец была направлена камера разрешением 38 МП, которая снимала его поверхность с частотой 1 раз в 60 секунд, над образцом была установлена мерная бюретка для сбора водорода, выделяющегося в ходе процесса растворения, количество водорода в ней фиксировалось автоматически раз в час при помощи камеры. В испытаниях участвовало по 2 образца каждого материала. После испытаний образец извлекался, сушился потоком воздуха, продукты химических реакций удалялись с него химическим методом в растворе 20% CrO₃ + 1% AgNO₃ по ГОСТ Р 9.907, далее он промывался в этаноле в ультразвуковой ванне, после чего опять сушился и взвешивался на аналитических весах. Таким образом устанавливалась разность массы образца до испытания и после него. После взвешивания образец исследовался на КЛСМ с целью определения глубины повреждений.

В параграфе 2.3 описана методика исследований по выявлению влияния кристаллографии и частиц вторичных фаз и включений. Перед испытаниями на образце штихелем с твердосплавным наконечником размечался участок $2 \times 1,8$ мм, с поверхности которого снималась карта распределения кристаллографических ориентаций при помощи модуля для EBSD-анализа производства TSL EDAX и карта распределения элементного состава посредством модуля для ЭДС-анализа производства АМЕТЕК EDAX (США), установленных в камере сканирующего электронного микроскопа SIGMA (Carl Zeiss, Германия). В одном из случаев небольшой фрагмент размеченного участка дополнительно исследовался в АСМ с целью получения карты распределения электродного потенциала. Затем проводились испытания в растворе Рингера с видеорегистрацией, после которых исследовалась морфология повреждений и состав продуктов коррозии.

В параграфе 2.4 прописана методика экспериментов по созданию искусственной зоны улучшенной пассивации. Искусственная зона улучшенной пассивации создавалась за счет точечного механического внедрения (вдавливания) в поверхность материала порошка металлов, имеющих более положительный электродный потенциал. Для экспериментов использовались порошки цинка, железа, висмута, меди и серебра. После вдавливания проводились испытания в растворе Рингера длительностью 7 дней, а затем оценивалась глубина и тип повреждений.

В третьей главе описаны результаты лабораторных испытаний в условиях, имитирующих условия внутри человеческого организма. Было установлено, что оба материала имеют 3 стадии процесса растворения на выбранном промежутке испытаний: сначала идет интенсивная пассивация (на кривой выхода водорода в этом месте наблюдается скачок), затем идет медленное общее растворение (на кривой выхода водорода в этом месте плато) и затем начинается стадия язвообразования (кривая устремляется вверх, сигнализируя об интенсификации процесса растворения). Скорость растворения и по гравиметрии, и по выходу водорода у сплава после ВИК+О меньше, чем у литого. Морфология повреждений имеет преимущественно вид язв, причем у литого сплава больше как количество язв, так и их максимальная глубина. Результаты съемки морфологии повреждений представлены на рисунке 1. На рисунке 2 показаны кривые выхода водорода, отражающие стадийность процесса растворения.

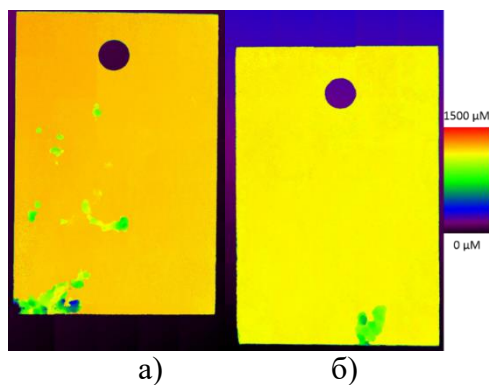


Рисунок 1 – Карты высот образцов:
 а) – литого сплава,
 б) – сплава после ВИК+О

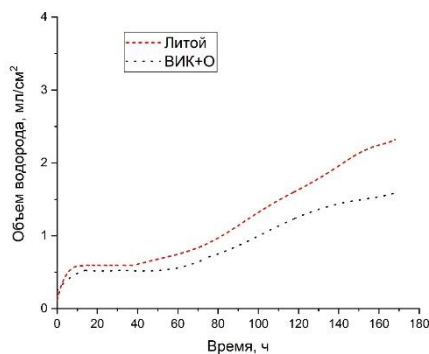


Рисунок 2 – Кривые выхода водорода

В четвертой главе приведены результаты прецизионного исследования по выявлению роли кристаллографической ориентации и частиц вторичных фаз в процессе растворения магниевых сплавов. При помощи предварительно полученных карт распределения кристаллографической ориентации и видеосъемки поверхности образца во время испытаний было показано, что рост характерных для сплава ZX10 нитевидных повреждений осуществляется по нормали к базальной плоскости 0001 (рисунок 3). Также было установлено, что на поверхности сплава образуются нитевидные повреждения еще одного типа: они имеют толщину всего 1-2 мкм и располагаются напротив – перпендикулярно нормали к базальной плоскости. В случае исследования роли частиц был обнаружен интересный эффект: вокруг частиц вторичных фаз независимо от их химического состава и электродного потенциала образуется округлая зона улучшенной пассивации, процессы растворения в которой существенно ингибированы. Размер такой зоны на порядки больше размера частицы, и ее появление вероятнее всего обусловлено высоким уровнем pH в микрообъемах коррозионной среды у поверхности металла. Данная зона разделена на несколько участков, условно обозначенных в диссертации, как «центр», «ближний ореол» и «дальний ореол», на которых существенно отличается состав продуктов коррозии и которые имеют между собой совершенно четкую границу (рисунок 4). Дальним ореолом ограничивается расстояние, на котором на процессы растворения поверхности оказывает влияние частица, находящаяся в «центре», представляющим собой небольшую возвышенность с углублением в середине. Исходя из морфологии повреждений, а также состава продуктов химических реакций можно заключить, что процессы растворения в центре, ближнем ореоле и дальнем ореоле существенно различаются как между собой, так и с лежащей за пределами дальнего ореола поверхностью материала. Вокруг центра, в котором находится частица в пределах ближнего ореола образуется купол, из продуктов химических реакций серого цвета, содержащих большое количество кислорода, при этом не содержащих хлор. Этот купол препятствует активному растворению укрытого им металла. За пределами ближнего ореола находится широкое кольцо зоны дальнего ореола, поверхность которого внешне представляет собой блестящий металл, на карте распределения химических элементов в этой зоне не замечено кислорода, хлора или каких-либо других элементов, кроме магния. Тем не менее, полученные в ходе исследования карты высот, характеризующие глубину растворения поверхности металла, позволяют говорить о том, что некая тонкая и при этом довольно химически стойкая пленка на поверхности данной зоны все же образуется, поскольку что-то защищает ее поверхность от активного растворения. За пределами дальнего ореола

частица, по всей видимости, не оказывает существенного влияния на процессы растворения материала: на карте высот в этих областях наблюдается провал, свидетельствующий о значительном повреждении от агрессивной среды. Продукты химических реакций в этих местах обогащены как кислородом, так и хлором. Теоретическое обоснование этого феномена, приведенное в диссертации, исходит из возможных химических реакций компонентов материала и агрессивной среды. В результате взаимодействия магния с водой выделяется водород, позволяющий определить скорость растворения, а также гидроксид магния – слабо растворимое основание, большая часть которого остается на поверхности материала в виде пассивирующей пленки. Далее часть гидроксида взаимодействует с ионами хлора с последующим образованием хлорида магния и иона гидроксогруппы. Хлорид же магния является хорошо растворимым соединением и быстро диссоциирует в воде, поэтому хлора в продуктах химических реакций на поверхности существенно меньше, чем кислорода. Таким образом, в общем случае процесс растворения магния можно описать, как идущие непрерывно и одновременно образование и последующее растворение пассивирующей пленки. Поскольку хлор отсутствует в продуктах химических реакций на поверхности ближнего и дальнего ореола, можно с уверенностью сказать, что в этих областях реакция с участием хлора ингибируется, предположительно, за счет высокого уровня pH в приповерхностном микрообъеме жидкости. О возможности ингибирования отдельных химических реакций и провоцирования протекания иных процессов за счет изменения уровня pH свидетельствуют многочисленные литературные источники. Эта гипотеза была подтверждена при помощи эксперимента, где приповерхностные микрообъемы жидкости принудительно удалялись направленным по касательной к поверхности образца потоком раствора.

Также в главе был детально рассмотрен процесс язвообразования. В продемонстрированном в диссертации примере было показано, что местом инициации процесса язвообразования может быть крупная частица на поверхности, которая в процессе растворения не образует плотных и стойких продуктов химических реакций, т.е. полностью переходит в раствор, таким образом допуская попадание агрессивной среды под пассивирующую пленку, защищающую поверхность. В рассмотренном примере эту роль сыграла крупная частица оксида магния, вероятнее всего, попавшая в материал при процессе литья. Оксид магния проявляет свойство медленно разлагаться в водных растворах солей: небольшая часть его диссоциирует, основная же часть вещества реагирует с компонентами раствора, преимущественно хлоридом натрия с образованием хорошо растворимых хлорида магния и основания NaOH. Таким образом все конечные продукты распада оксида магния представляют собой соединения, которые сразу же переходят в раствор в виде ионов, не оставив на месте частицы стойких продуктов реакций, способных защитить металл от агрессивной среды. Подводя итог, можно заключить, что процесс язвообразования инициируется за счет локального нарушения пассивирующей пленки, которое может быть вызвано полным растворением лежащей на поверхности крупной частицы.

В заключении четвертой главы были представлены теоретические модели формирования нитевидных повреждений. Нитевидные повреждения обоих типов, предположительно, формируются под действием возникновения в материале внутренних напряжений, вызванных образованием продуктов коррозии на его поверхности, а ее направление обуславливается анизотропией механических свойств зерен с разной ориентацией и соответственно, направлением, в котором возникающие внутренние напряжения максимальны.

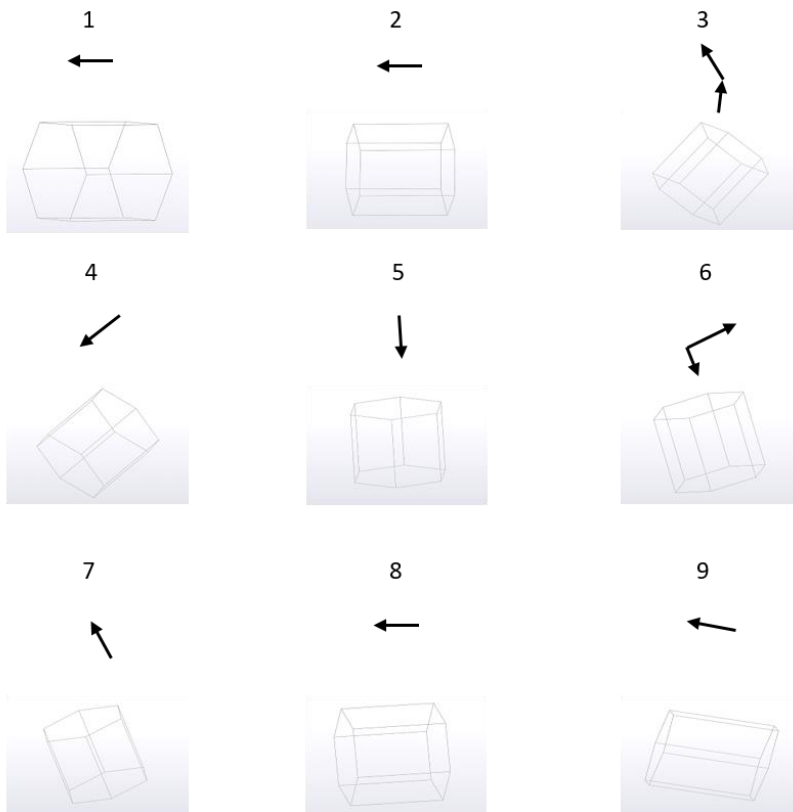
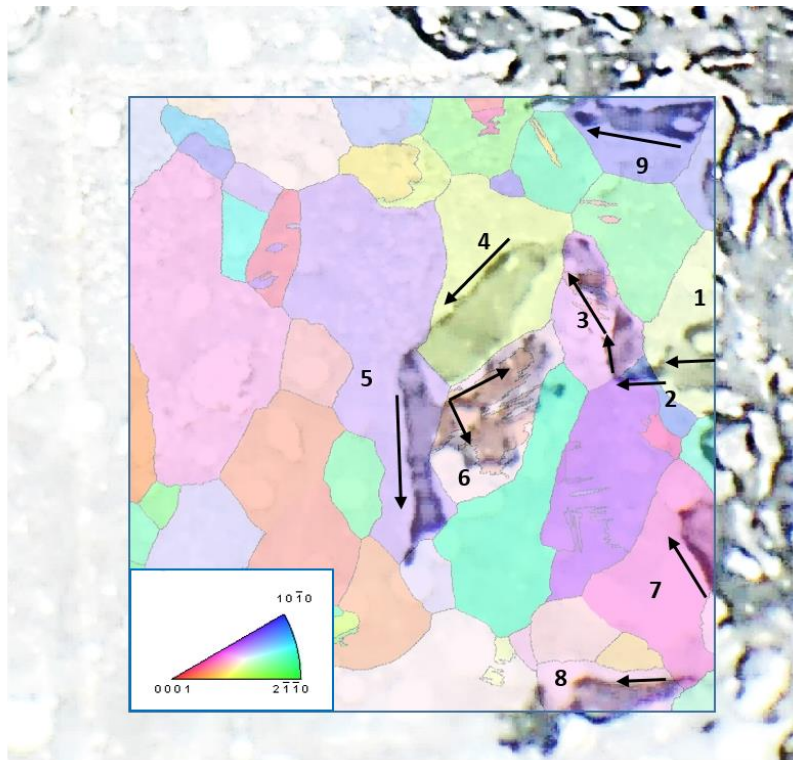


Рисунок 3 – Рост нитевидных повреждений на литом сплаве ZX10 относительно кристаллографической ориентации зерна

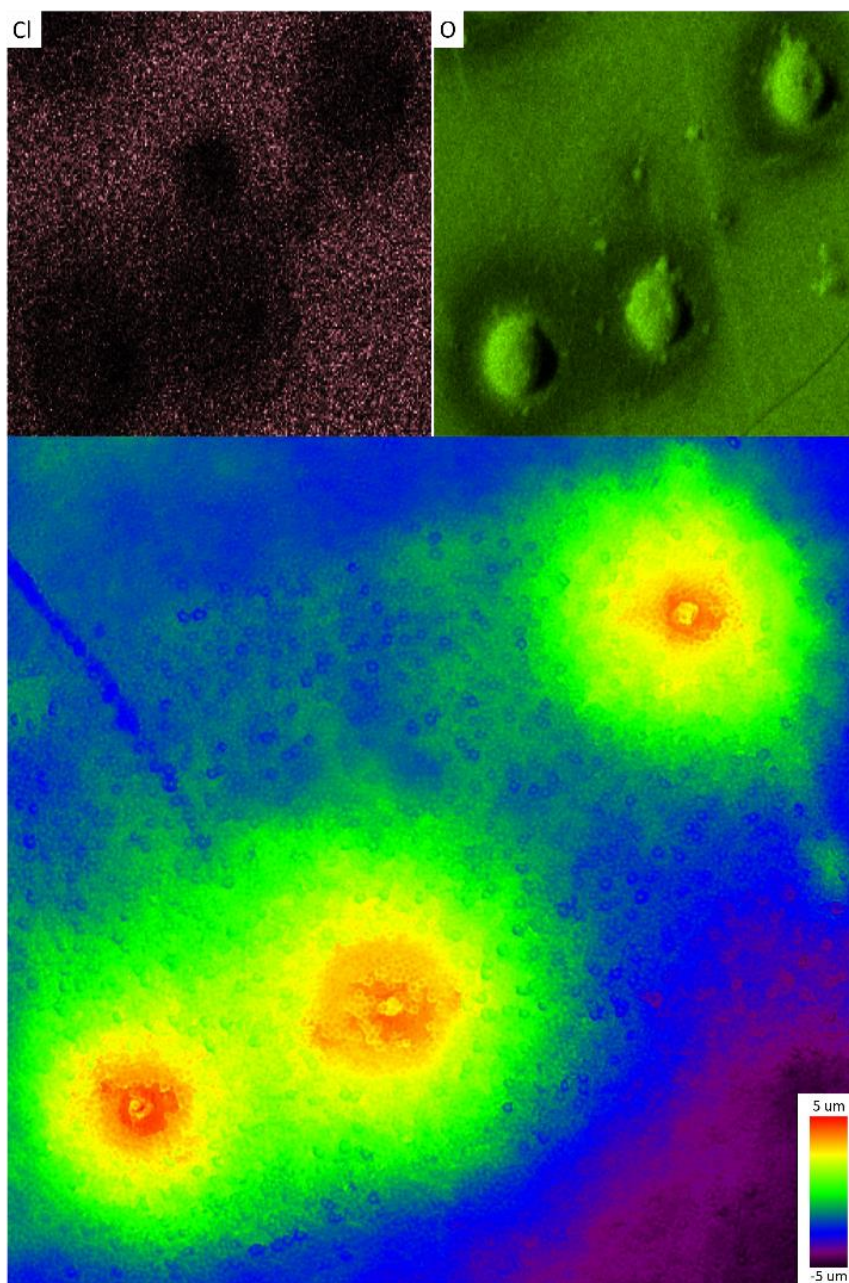


Рисунок 4 – Распределение хлора и кислорода в продуктах химических реакций в местах расположения частиц вторичных фаз и карта высот, характеризующая степень повреждения материала в зонах вокруг частиц и вдали от них, а также карта высот, демонстрирующая глубину растворения металла в этих областях

В пятой главе основываясь на предыдущих результатах была выдвинута гипотеза о возможности создания описания этих искусственной зоны улучшенной пассивации путем точечного внедрения в поверхность магниевого сплава порошков металлов с более положительным электродным потенциалом. Суть предложенного способа такова: мелкодисперсный порошок материала, обладающего более положительным электродным потенциалом, чем магний, точно вдавливаются в поверхность магниевого сплава, создавая таким образом «искусственную частицу», которая создаст вокруг себя ранее наблюдаемые зоны улучшенной пассивации. Исходя из таких параметров, как электродный потенциал, биосовместимость, доступность и изученность влияния на организм, были подобраны следующие химические элементы для индентирования в поверхность:

1) Серебро (электродный потенциал +0,799 В). Известно, что ионы серебра обладают бактериостатическими свойствами, что позволяет применять его соединения в медицине. Это свойство может быть полезно и в биорезорбируемых имплантатах, т.к. в теории позволит снизить риски воспаления в месте имплантации, вызванного микроорганизмами. Серебро может быть довольно токсично при его переизбытке и даже является высоко-опасным химическим элементом согласно российским санитарным нормам, безопасная ежедневная его доза 0,001 мг/кг, т.е. человек весом 60 кг может без всякого риска для здоровья получать 0,06 мг в день. Учитывая малый вес порошка, необходимого для индентирования и низкую скорость растворения серебра, можно предполагать, что рисков для здоровья человека его использование не несет.

2) Медь (электродный потенциал +0,521 В). Как и в случае с серебром, бактерицидные свойства меди могут быть использованы для снижения рисков воспаления, вызванного микроорганизмами. Как и серебро, медь при ее избытке может быть токсична, однако, ее токсичность ниже, например, ее предельно допустимое содержание в воде в 20 раз больше, чем у серебра (1 мг/л и 0,05 мг/л соответственно по СанПиН 2.1.4.1074-01).

3) Висмут (электродный потенциал +0,23 В). Висмут один из немногих, так называемых, «тяжелых металлов», активно применяемый в косметологии, фармацевтике и медицине, в частности при лечении заболеваний желудочно-кишечного тракта. Висмут, в отличие от других тяжелых металлов, хорошо выводится из организма. Его оксид применяют в качестве антисептического и заживляющего средства, что может играть значимую роль в случае магниевых хирургических имплантатов.

4) Железо (электродный потенциал -0,44 В). Железо предлагается в качестве альтернативы магнию для создания биорезорбируемых сплавов и является одним из важнейших микроэлементов в обмене веществ человека. Это дает возможность без опаски применять железо в качестве элемента для индентирования.

5) Цинк (электродный потенциал -0,76 В). В отношении цинка справедливо все, сказанное выше относительно железа. Он играет чрезвычайно важную роль в метаболизме человека и достаточно безопасен, чтобы использовать его в качестве основы для биорезорбируемых сплавов. Кроме того, в сплаве ZX10 цинк уже присутствует в качестве лигатуры, а значит индентирование цинка не изменит его показателей биосовместимости.

На рисунке 5 представлены результаты экспериментальной проверки гипотезы. Предложенный способ превосходно показал себя в случае серебра, меди и висмута. В случае железа под действием гальванического эффекта в месте индентирования порошка образуется очень глубокая язва. В случае цинка какой-либо эффект не наблюдается, вероятно, ввиду малой разницы его электродного потенциала с матрицей сплава.

На основе результатов лабораторного тестирования был разработан «Способ управления пространственно-ориентированной коррозией в магниевых сплавах», на который была подана заявка на патент No 2023105584/05(012115). Данный способ был внедрен в ООО «МТК» с целью проектирования хирургических имплантатов повышенной надежности.

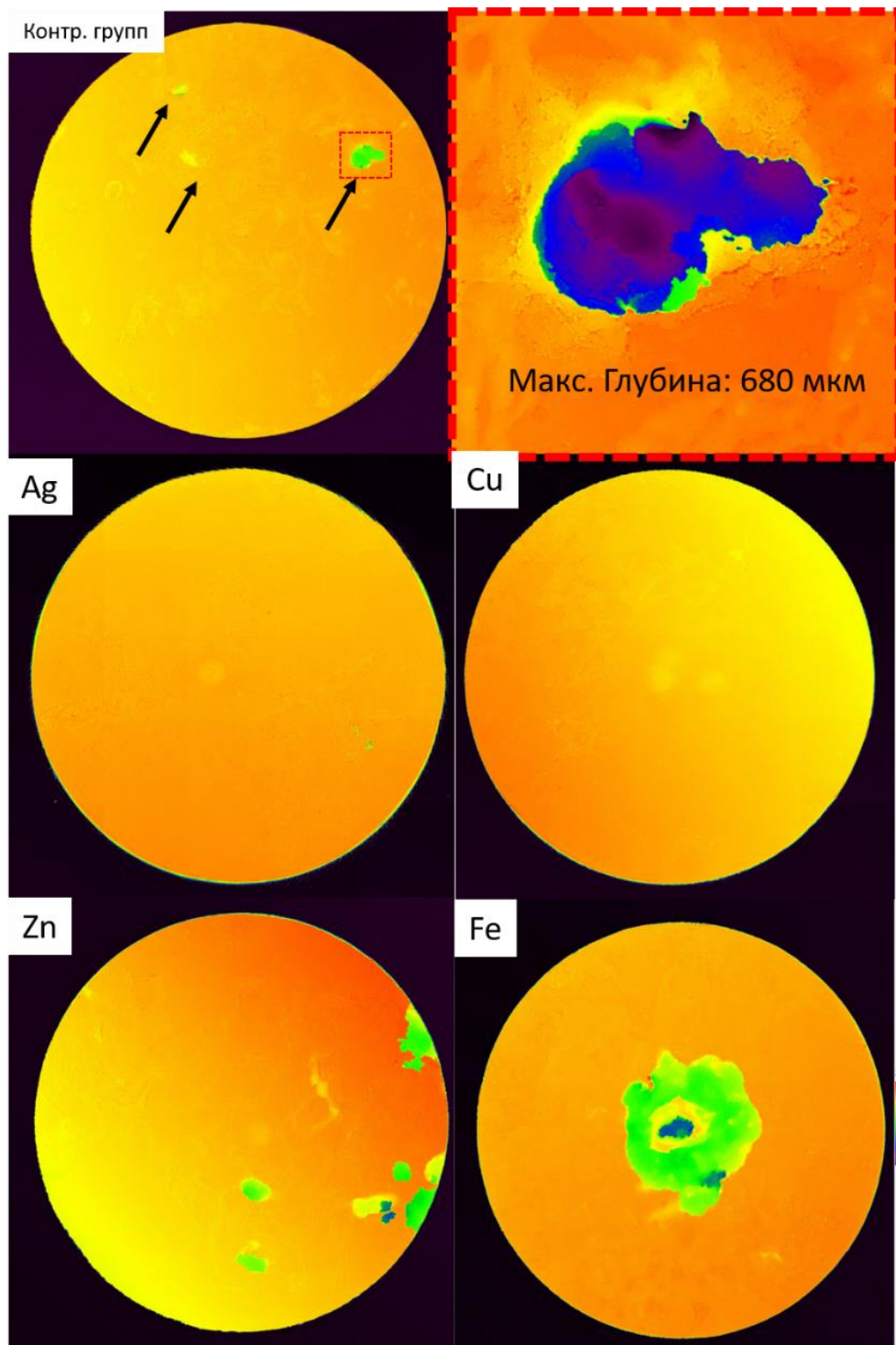


Рисунок 5 – Карта высот образцов сплава ZX10 в виде дисков $\text{\O}10$ мм, в середину которых индентировали порошки соответствующего металла после испытаний в растворе Рингера длительностью 7 дней и удаления продуктов химических реакций

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В рамках данной работы были получены новые сведения о роли структурных факторов, таких как кристаллографическая ориентация и частицы вторичных фаз, в процессах деградации биорезорбируемого сплава ZX10, а именно:

1) С использованием современных in-situ и ex-situ методов на специально созданной лабораторной испытательной установке, имитирующей условия внутри человеческого тела, определен комплекс характеристик сплава ZX10 включая: скорость растворения и стадийность этого процесса, морфологию и глубину повреждений, а также зависимости этих характеристик от состояния материала;

2) При помощи всестороннего исследования процесса растворения сплава ZX10 установлено, что количественные характеристики, такие как скорость растворения, глубина повреждений и количество их очагов, зависят от состояния материала, и существенно различаются для литого сплава и ультрамелкозернистого материала, прошедшего всестороннюю изотермическую ковку и осадку, однако качественные характеристики, такие как стадийность процесса растворения и определенные типы коррозионных повреждений на поверхности, для материала в обоих состояниях одинаковы;

3) На основе прецизионного исследования, включающего составление карт кристаллографических ориентаций зерен посредством анализа дифракции обратно-отраженных электронов, выявлено, что сплав ZX10 имеет склонность к развитию нитевидных повреждений двух типов, распространение которых в подавляющем большинстве случаев происходит соответственно параллельно и перпендикулярно нормали к базисной плоскости, а также высказана гипотеза о механизмах возникновения данных повреждений;

4) На основе анализа карт распределения элементного состава и электродного потенциала, полученных, соответственно, с использованием энергодисперсионной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии по методу зонда Кельвина, установлено, что вокруг частиц вторичных фаз и включений независимо от их электродного потенциала образуется зона улучшенной пассивации, состоящая из нескольких округлых участков, имеющих между собой четкую границу и сильно отличающихся по составу формируемых продуктов коррозии, а также разработана и экспериментально подтверждена модель формирования этой зоны, опирающаяся на известные из научной литературы теоретические и экспериментальные данные о том, что тип протекающих на поверхности магниевых сплавов химических реакций имеет сильную зависимость от уровня pH в приповерхностных микрообъемах коррозионной среды;

5) Исходя из предположения, что путем внедрения в поверхность сплава порошков металлов с более положительным чем у магния электродным потенциалом, можно инициировать создание искусственных зон улучшенной пассивации, способной защитить примыкающей к ним участки материала от локализованной коррозии, был разработан и протестирован в лабораторных условиях способ управления процессом растворения магниевых сплавов. На основе результатов лабораторного тестирования был разработан «Способ управления пространственно-ориентированной коррозией в магниевых сплавах», на который была подана заявка на патент No 2023105584/05(012115). Данный способ был внедрен в ООО «МТК» с целью проектирования хирургических имплантатов повышенной надежности.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК, базы индексирования Scopus, Web of Science

1. Merson D., Brilevsky A., **Myagkikh P.**, Tarkova A., Prokhorikhin A., Kretov E., Frolova T., Vinogradov A. *The functional properties of Mg-Zn-X biodegradable magnesium alloys* // Materials (Basel). 2020. Vol. 13, № 3. P. 544. DOI: 10.3390/ma13030544. (индексация SCOPUS, Web of Science)

2. Merson D.L., Brilevsky A.I., **Myagkikh P.N.**, Markushev M. V., Vinogradov A. *Effect of deformation processing of the dilute mg-1Zn-0.2Ca alloy on the mechanical properties and corrosion rate in a simulated body fluid* // Letters on Materials. 2020. Vol. 10, № 2. P. 217–222. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-2-217-222. (индексация SCOPUS, Web of Science, перечень ВАК)

3. **Мягких П.Н.**, Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. *In-situ исследование процесса коррозии магниевых биорезорбируемых сплавов* // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2021. № 2. С. 18–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-2-18-25. (перечень ВАК, индексация SCOPUS)

4. Vinogradov A., Merson E., **Myagkikh P.**, Linderov M., Brilevsky A., Merson D. *Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System* // Materials (Basel). 2023. Vol. 16, № 3. P. 1324. DOI: 10.3390/ma16031324. (индексация SCOPUS, Web of Science)

5. **Myagkikh P.N.**, Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. *Structure effect on the kinetics and staging of the corrosion process of biodegradable ZX10 and WZ31 magnesium alloys* // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 2. P. 63–73. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-2-63-73. (перечень ВАК, индексация SCOPUS)

6. **Мягких П.Н.**, Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. *Зависимость процесса коррозии биорезорбируемого сплава ZX10 от структурных факторов и локального уровня pH* // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 59–76. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-3. (перечень ВАК, индексация SCOPUS)

7. **Мягких П.Н.**, Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Бегун М.Э. *О совместимости хирургических имплантатов из биорезорбируемых магниевых сплавов с медицинскими изделиями из титановых сплавов* // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 106–114. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-1-106-114. (перечень ВАК, индексация SCOPUS)

Публикации в научных изданиях, не входящих в список ВАК:

1. **Мягких П.Н.**, Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. Сравнение in-situ и ex-situ методов измерения скорости коррозии магния и его сплавов // Сборник докладов LXIII Международной конференции “Актуальные проблемы прочности.” Тольятти, 2021. С. 12–13.

2. **Мягких П.Н.**, Брилевский А.И., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. Особенности коррозии биорезорбируемого сплава Mg-Zn-Ca // Сборник тезисов LXII международной конференции “Актуальные проблемы прочности.” Витебск, Беларусь, 2020. С. 106–108.

3. Merson E., Poluyanov V., Merson D., **Myagkikh P.** Corrosion Properties of Biodegradable AZ31 and ZK60 Magnesium Alloys: In Situ Study // Materials Proceedings, 2021. Т. 6. № 1. P. 3.

4. **Myagkikh P.N.**, Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. Kinetics and evolution of corrosion failure of pure magnesium with various grain sizes: in-situ study // Materials. Technologies. Design. 2022. Vol. 4, № 1. P. 39–47. DOI: 10.54708/26587572_2022_41739.

5. **Мягких П.Н.**, Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. Зависимость распространения нитевидной коррозии сплава ZX10 от кристаллографической ориентации зерна // Сборник докладов Международного симпозиума “Перспективные материалы и технологии”, Минск, Беларусь, 2023. С. 272–273.

Заказ № _____. Формат 60 × 84 1/16 Уч. изд. Л. 1,00. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии Самарского государственного технического университета
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, корпус 8.
Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета
24.2.377.01 на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет»
(протокол № 5 от 6 октября 2023 г.)