

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

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»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор
Мерсон Дмитрий Львович

Тольятти - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Биорезорбируемые материалы. Особенности и свойства	10
1.1.1 Виды биорезорбируемых материалов	10
1.1.2 Биорезорбируемые магниевые сплавы.....	13
1.1.3 Сплавы Mg-Zn-Ca.....	22
1.2 Методологические проблемы лабораторных испытаний.....	25
1.2.1 Состав агрессивной среды, уровень pH раствора и методы его поддержания	25
1.2.2 Методы определения скорости растворения	27
1.3 Проблема неравномерного растворения магния и его сплавов	32
1.4 Выводы по обзору литературных данных	35
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1 Материалы для исследования	37
2.2 Растворение в условиях человеческого тела: методика эксперимента.....	42
2.2.1 Изготовление образцов и пробоподготовка	42
2.2.2 Испытания в условиях, аналогичных человеческому организму.....	44
2.2.3 Методика исследования образцов после испытаний.....	46
2.2.4 Методы расчета скорости растворения.....	47
2.3 Определение роли кристаллографии и частиц: методика эксперимента	48
2.3.1 Пробоподготовка и исследование материала	48
2.3.2 Исследование образцов после испытаний	50
2.4 Создание зон улучшенной пассивации: методика экспериментов	51
2.4.1 Пробоподготовка.....	51
2.4.2 Осуществление индентирования	51

3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО ОРГАНИЗМА	53
3.1 Кинетика и стадийность процесса растворения	53
3.2 Морфология повреждений	62
3.3 Количественная оценка скорости растворения и глубины повреждений	65
3.4 Выводы по кинетике и стадийности процесса растворения	66
4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОЛИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ И ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ И ВКЛЮЧЕНИЙ	68
4.1 Влияние кристаллографии и механизм язвообразования	68
4.2 Влияние состава и электродного потенциала частиц вторичных фаз.....	82
4.3 Влияние уровня рН на процесс пассивации	99
4.4 Влияние размера зерна на нитевидные повреждения.....	111
4.5 Роль внутренних напряжений в формировании нитевидных повреждений	120
4.6 Выводы по роли кристаллографической ориентации и частиц включений.....	124
5 СОЗДАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ЗОН УЛУЧШЕННОЙ ПАССИВАЦИИ.....	126
5.1 Теоретическое обоснование способа контроля процесса растворения	126
5.2 Подготовка эксперимента.....	127
5.3 Результаты экспериментов	128
5.4 Выводы о применимости способа	136
Заключение	137
Благодарности.....	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	142
ПРИЛОЖЕНИЕ А	151

ВВЕДЕНИЕ

В диссертационной работе представлены результаты комплексного исследования влияния структурообразующих факторов на процессы растворения магниевого биорезорбируемого сплава ZX10 медицинского назначения в условиях, имитирующих условия внутри человеческого организма. В частности, было установлено влияние кристаллографической ориентации зерна на направление распространения пространственно-ориентированных нитевидных повреждений, вызываемых ионами хлора, определено влияние частиц вторичных фаз и примесных включений различного электродного потенциала на образование вокруг них зон, защищенных от воздействия агрессивной среды, а также рассмотрены возможности управления процессами деградации на определенных участках поверхности материала.

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В последние годы магниевые сплавы стали предметом внимания исследователей, инженеров и конструкторов в связи с большими перспективами применения 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 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 излишняя склонность изделий из магния к деградации в агрессивной среде. Процесс деградации включает в себя постепенное снижение эксплуатационных характеристик в следствие растворения (резорбции) материала под действием агрессивной среды, которой являются жидкости человеческого тела. В результате растворения не только уменьшается площадь поперечного сечения имплантата, но и могут образовываться

глубокие локальные повреждения, приводящие к выходу изделия из строя. Магний чрезвычайно активный элемент - известно, что он способен растворяться даже в дистиллированной воде. Для снижения его скорости растворения 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 показателей скорости резорбции. Однако, это не решает проблему локализации процессов растворения, приводящих к появлению глубоких повреждений. Данное явление может быть следствием влияния структурообразующих факторов, таких как кристаллографическая ориентация зерна и распределение в материале частиц вторичных фаз и примесных включений. Магний имеет электродный потенциал $-2,37$ В, т.е. наиболее отрицательный из конструкционных металлических материалов. Это означает, что наличие в сплаве частиц практически любого другого металла способно вызывать ускоренное растворение магниевой матрицы в агрессивной среде вследствие гальванического эффекта. Для изделий медицинского назначения такое явление является фатальным, если этот процесс будет происходить в местах повышенной конструкционной важности, например, в местах крепления имплантата к кости. Наличие рисков преждевременной потери имплантатом эксплуатационных характеристик и выхода его из строя, обусловленных особенностями кинетики растворения и морфологии формирующихся во время него повреждений, диктует необходимость детального исследования механизмов, по которым протекает процесс деградации магниевых сплавов в агрессивной среде человеческого тела. Выявление влияния структурообразующих факторов на эти механизмы может быть полезным при разработке способов управления процессом растворения изделия в человеческом теле, что позволит создавать саморастворяющиеся медицинские имплантаты с заранее заданным сроком эксплуатации. 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.

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

Задачи диссертационной работы. 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.

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 магниевых сплавов ZX10 в средах, близких по ионному составу плазме крови человека.

Научная новизна

1. 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;

2. 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;

3. 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;

4. 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

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 °С, 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 картрирование 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.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью поставленных задач, использованием апробированных экспериментальных методов, а также обоснованностью используемых приближений и совпадением результатов теоретического анализа с имеющимися экспериментальными данными.

На защиту выносятся:

1. Результаты качественного и количественного исследования процессов деградации магниевого 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.

Апробация результатов 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).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 12 работах из них 4 в издании, рекомендованном ВАК при Минобрнауки РФ, 7 в изданиях, индексируемых международными базами данных WoS и Scopus.

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 РФФ «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).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 85 наименований. Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, включает 88 рисунков, 8 таблиц и 1 приложение.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Биорезорбируемые материалы. Особенности и свойства

1.1.1 Виды биорезорбируемых материалов

Биорезорбируемыми называются материалы, способные растворяться в теле человека без вреда для его организма [1]. Такие материалы используются для изготовления временных имплантатов, т.е. имплантатов, выполняющих свою функцию в период заживления, после которого потребность в них отпадает, например, имплантаты для сломанных костей. Традиционно медицинские хирургические имплантаты изготавливают из коррозионностойких биологически-инертных материалов, таких как титановые сплавы и нержавеющей стали [2]. К сожалению, во многих случаях использование данных материалов означает необходимость проведения операции по извлечению имплантата после окончания процесса заживления кости. Применение биорезорбируемых имплантатов позволяет этого избежать. Биорезорбируемость способны проявлять **полимеры, керамика**, а также сплавы на основе **железа, цинка и магния**.

В качестве **биорезорбируемых полимеров** используют полигликоль (PGA), полилактид (PLA), полигидроксibuтират (PHB) и другие. Полимерные материалы имеют широкий спектр применений от оболочек для доставки лекарственных веществ до биodeградируемых нитей, используются они и для изготовления имплантатов (таблица 1.1). Несомненными достоинствами полимеров являются низкая стоимость их компонентов и хорошая обрабатываемость. Например, один из самых распространенных биорезорбируемых полимеров – полилактид получают после переработки крахмала и отходов от выращивания кукурузы. Также полилактид приобрел широкую известность, как филамент для 3D-печати методом послойного наплавления пластика (Fused Deposition Modelling – FDM), что позволяет изготавливать имплантаты любых необходимых форм на 3D-принтере (рисунок 1.1). Однако ввиду низкой прочности полимеров металлические и керамические материалы являются более предпочтительными [3]. Кроме того, рентгенопрозрачность полимеров затрудняет контроль состояния имплантата после его установки.

Биорезорбируемая керамика создается, как правило, на основе соединений кальция, циркония, алюминия и фосфора, проявляет низкую цитотоксичность, имеет прочность, сопоставимую с прочностью человеческой кости и полностью растворяется в организме. Так в работе [4] сообщается о практически полной резорбции костного наполнителя из ортофосфата кальция у собак. Хорошие результаты показали имплантаты из β -ортофосфата кальция и апатит-волластонита при испытаниях in-vivo на кроликах [5][5]. В то же время для керамики характерна низкая пластичность, склонность к хрупкому разрушению, а также довольно длительный период растворения – несколько лет. Неоднозначной особенностью является и пористость керамики: она

обеспечивает диффузию питательных веществ и облегчает рост костной ткани, но с другой стороны из-за нее значительно ухудшаются механические характеристики имплантата. Также стоит отметить, что применяемый в качестве одного из основных компонентов керамики алюминий в больших количествах негативно влияют на организм человека: приводит к разрушению гематоэнцефалического барьера, раку молочной железы и по результатам последних исследований провоцирует болезнь Альцгеймера [1].



Рисунок 1.1 – Напечатанный на 3D-принтере биорезорбируемый винт из композита на основе полилактида [6]

Таблица 1.1. Применение биорезорбируемых полимеров [3]

Полимер	Применение
Полицианоакрилат	Доставка лекарственных веществ
Полиангидриды	
Полиаминокислоты	Доставка лекарств, реконструирование тканей, ортопедические приложения
Полиортоэстер	Доставка лекарственных веществ, стенты
Полифосфазены	Доставка лекарственных веществ, реконструирование костных тканей
Полипропилен фумарат	Ортопедические приложения
Полилактид	Барьерные мембраны, доставка лекарственных веществ, управляемая регенерация тканей (в стоматологии), ортопедические приложения, стенты, скобки, шовные нити
Полигликоль	
Полигидроксibuтират	Длительная доставка лекарственных веществ, ортопедические приложения, скобы, стенты
Полигидроксивалерат	
Поликапролактон	
Полидиоксанон	Фиксация перелома несущих костей, швы, зажимы для ран

Среди **металлических материалов** в качестве биорезорбируемых используются сплавы на основе **магния, цинка и железа**. Последние разрабатывались в качестве альтернативы магниевым сплавам с целью устранить активное выделение водорода в процессе резорбции, которое имеет особое значение при больших размерах имплантата. Действительно, исследования показывают, что этот недостаток не характерен как для чистого железа, так и для биорезорбируемых сплавов систем Fe-Mn, но при этом длительность растворения в живом организме по сравнению с магниевыми сплавами больше на порядки. Несколько ускорить резорбцию можно добавлением в сплав палладия [7], но это все равно не позволяет достичь желаемых показателей, зато увеличивает конечную стоимость изделий, к тому же добавление палладия приводит к тому, что скорость коррозии варьируется в большом диапазоне (рисунок 1.2), что в практическом применении может значительно затруднять расчет прогнозируемого времени растворения имплантата.

Сплавы на **основе цинка** обладают высокой биосовместимостью, поскольку цинк является вторым по распространенности элементом переходного металла в организме человека и обнаружен во всех органах, тканях, жидкостях и выделениях организма [8]. Исследования *in vivo* показали, что сплавы Zn-1X, имплантированные в бедренную кость мыши демонстрируют хорошие показатели по цитотоксичности и биорезорбции [9]. Кроме того, электродный потенциал цинка (-0,762 В) находится между потенциалом магния (-2,372 В) и железа (-0,444 В), поэтому чистый металлический цинк демонстрирует умеренную скорость резорбции (быстрее, чем у медленно растворяющегося железа, но медленнее, чем у быстро растворяющегося магния) [10]. Также цинк и сплавы на его основе легче лить и обрабатывать из-за их низких температур плавления, низкой химической активности и хорошей обрабатываемости. Например, в отличие от сплавов на основе магния, плавление цинковых сплавов можно проводить на воздухе [11]. В то же время механические характеристики цинка оставляют желать лучшего – предел прочности чистого цинка около 30 МПа. Это делает его применение крайне затруднительным в большинстве медицинских приложений, например, в качестве имплантатов для остеосинтеза. На данный момент именно повышение механических свойств цинковых биорезорбируемых сплавов является основной целью исследователей. Достичь желаемых показателей пытаются легированием другими элементами, например, магнием, а также применяя термомеханическую обработку, такую как прокатка или экструзия.

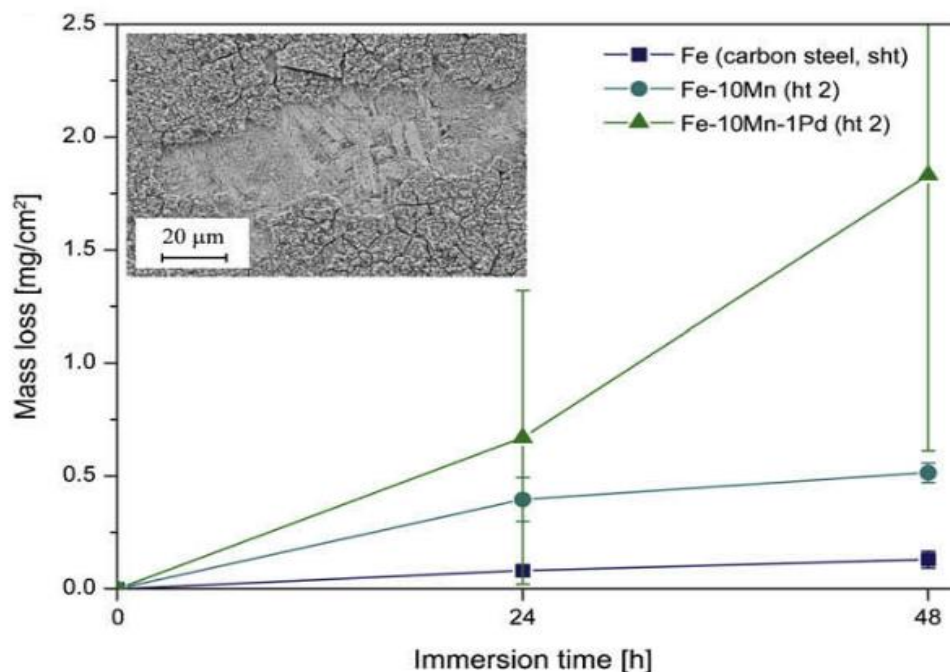


Рисунок 1.2 - Результаты испытаний на скорость растворения в биологически активной среде (simulated body fluid – SBF) углеродистой стали, а также сплавов Fe-10Mn и Fe-10Mn-1Pd [7]

1.1.2 Биорезорбируемые магниевые сплавы

Сплавы на основе магния обладают уникальным комплексом свойств: незначительным весом, высокой удельной прочностью, модулем Юнга близким к показателям костной ткани человека, полной биорезорбируемостью и низкой цитотоксичностью. Описанная выше проблема с интенсивным выделением водорода играет незначительную роль при небольших размерах имплантата, кроме того скорость этого процесса можно снизить, используя различные покрытия и специальную термомеханическую обработку. На сегодняшний день исследования биорезорбируемых магниевых сплавов активно ведутся в США, Швейцарии, Австралии, Евросоюзе, Японии, Китае и Южной Корее. Очевидно, что такой интерес к магнию и его сплавам обусловлен тем, что по сравнению с другими биорезорбируемыми материалами, они имеют ряд неоспоримых достоинств:

- Магниевые сплавы имеют скорость резорбции в несколько раз выше, чем у медленно растворяющихся керамики и сплавов железа.
- По сравнению со сплавами железа и цинка магний существенно легче: его плотность соответствует плотности человеческой кости (плотность магния $1,7 \text{ г/см}^3$, кости $1-1,2 \text{ г/см}^3$, цинка $7,133 \text{ г/см}^3$, железа $7,8 \text{ г/см}^3$).
- Сплавы магния обладают значительно большей пластичностью, чем биорезорбируемая керамика.

- В отличие от биорезорбируемых полимеров, магниевые сплавы четко видны на рентгеновских снимках.
- Магниевые сплавы существенно прочнее полимеров: прочность на разрыв полилактида 57 МПа, тогда как у магниевых биорезорбируемых сплавов этот показатель зачастую превышает 250 МПа и даже 300 МПа.

В настоящее время, научные коллективы по всему миру все активнее переходят от фундаментальных исследований и лабораторных испытаний биорезорбируемых магниевых сплавов к тестированию *in vivo* (на животных). Так, в работе [12] в бедренную кость овец были имплантированы винты из сплава W4 (96% Mg, 4% Y), авторы подчеркивают – все животные пережили хирургическую процедуру и время послеоперационного наблюдения, никаких побочных эффектов замечено не было, не было обнаружено ни значительного газообразования под кожей, ни признаков инфекции. В то же время, в работе указано, что интеграция с костной тканью у имплантата была не очень хорошей – вокруг винтов образовывались поры и пустоты, что очевидно связано с выделяющимся в процессе резорбции водородом. В работе [13], где имплантаты (крепежный элемент и винты) из сплава WE43 (92-93% Mg, 4% Y, 3-4% редкоземельные элементы) были имплантированы в челюсть собак породы Бигль. В работе указано, что образование газового кармана наблюдалось у трех собак из десяти, кроме того, у некоторых собак наблюдались воспалительные процессы с 12-ой по 24-ю неделю испытаний. С проблемой выделения водорода и образования пустот в костной ткани столкнулись и в работе [14], где проводили имплантацию магниевых винтов в бедро новозеландских белых кроликов, однако, по словам авторов к расшатыванию имплантата это в конечном итоге не привело. Аналогичные исследования со сплавами Mg-0.5Ca и Mg-5.0Ca в работе [15] показали, что газовый карман в месте внедрения имплантата быстро увеличивается в первые два дня после операции, затем в срок до одной недели его размер стабилизируется, со второй по четвертую неделю происходит уменьшение набухания тканей и их последующее уплотнение. В работе [16] наглядно продемонстрировано, что интенсивное растворение магниевых имплантатов способно вызывать массивную подкожную эмфизему в теле лабораторных крыс (рисунок 1.3), в течение нескольких дней приводящую к их гибели.

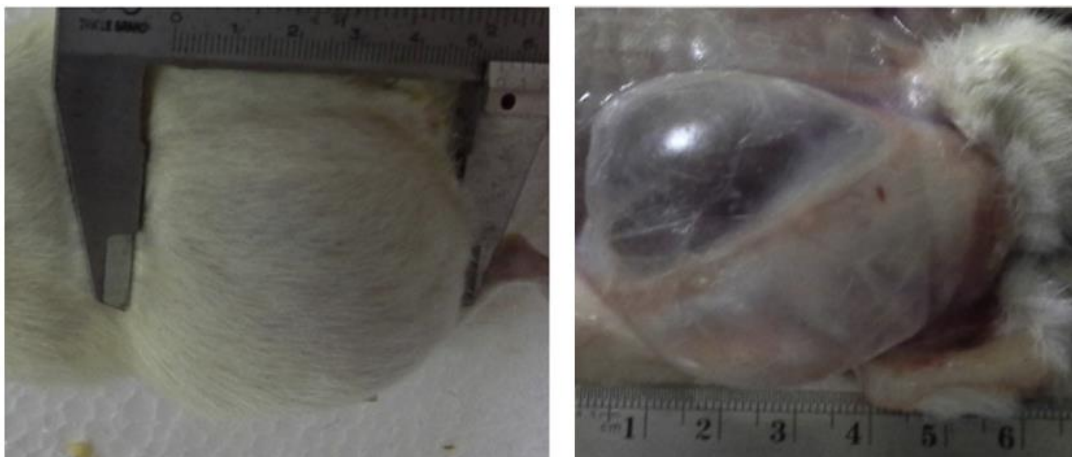


Рисунок 1.3 – Обширная подкожная эмфизема, вызванная водородом, выделившимся в ходе растворения магниевого имплантата [16]

Вышеприведенные литературные данные свидетельствуют о том, что одной из основных проблем с биорезорбируемыми магниевыми сплавами является **выделение водорода**. Поскольку при растворении магния в агрессивных средах на основе воды и солей всегда происходит выделение водорода, единственным на данный момент решением видится обеспечение скорости растворения на минимальном уровне. Существует три основных способа понижения скорости резорбции магниевых биорезорбируемых сплавов: легирование, формирование определенной микроструктуры и нанесение защитных покрытий.

Покрытия представляют собой простой и в то же время достаточно эффективный способ защиты от воздействия агрессивных сред. Для магниевых сплавов используются оксидные, полимерные, неорганические (керамические) и органические покрытия. Последние, как правило представляют собой некое лекарственное средство и не подразумевают снижение скорости растворения в качестве основной цели.

Эффективность **оксидных покрытий** продемонстрирована в работе [17], основные результаты которой приведены на рисунке 1.4. Четко видно, что скорость растворения оксидированных образцов на начальном этапе эксперимента во много раз ниже, чем у образцов без покрытия. С другой стороны, по прошествии определенного времени кривая выхода водорода этих образцов устремляется вверх, что свидетельствует о значительном ускорении процесса растворения, вплоть до того, что их скорость в конечном итоге превышает скорость растворения образцов, не подвергавшихся оксидированию. Этот скачок авторы связывают с началом разрушения оксидного слоя, после которого объем подвергнувшегося воздействию агрессивной среды металла увеличивается очень быстро. Затем скорость растворения замедляется в связи с тем, что обнаженный после разрушения оксидного слоя металл покрывается продуктами

химических реакций. Замедление идет вплоть до полного разрушения оксидного слоя, после чего скорость растворения становится такой же, как у образцов, не подвергавшихся оксидированию.

Эти данные показывают неоднозначный эффект оксидных покрытий. С одной стороны, замедление растворения на начальных этапах крайне важно и является одной из основных задач разработки биорезорбируемых имплантатов, поскольку именно в этот период происходит срастание костной ткани, а значит металл должен сохранять свои механические и функциональные характеристики. С другой стороны, нанесение покрытия никак не решило проблему выхода водорода – газ все равно будет быстро накапливаться в тканях, но лишь с той разницей, что не с самого начала, а с момента разрушения оксидного покрытия. Это может иметь как положительный, так и отрицательный эффект: имплантат за это время может плотно врасти в кость, в отличие от примера из работы [12], где выделение водорода и образование пустот воспрепятствовало этому и привело к расшатыванию имплантированного винта, в то же время скачок скорости растворения, судя по нижеприведенному графику, приходится на область от одной до двух недель с начала испытания, т.е. в условиях реальной операции на время, когда шов уже полностью зарастет, а значит водород не сможет выходить наружу и будет накапливаться в виде газового кармана под кожей или в мышечной ткани.

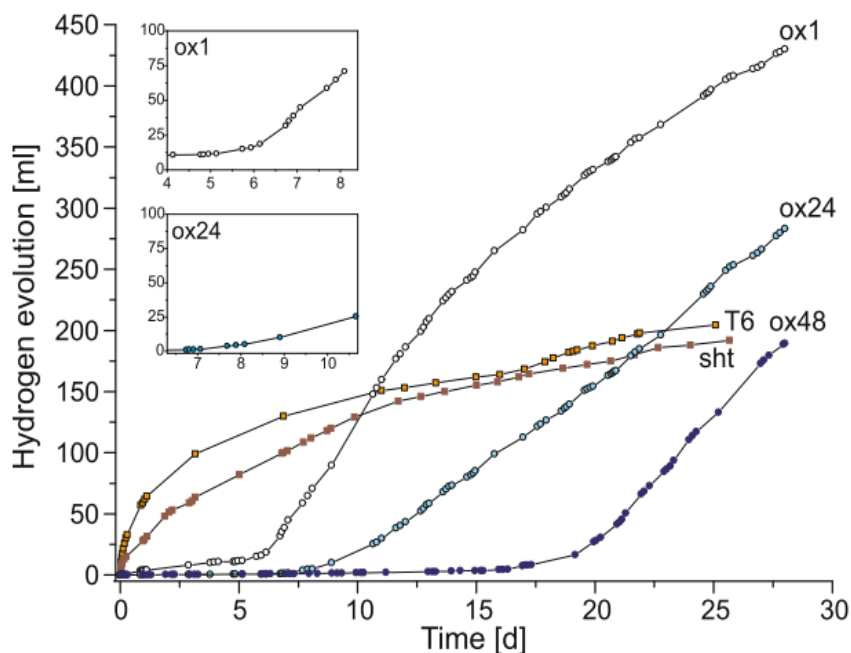


Рисунок 1.4 – Скорость растворения в SBF сплава WE43 после отжига (sht и T6) и оксидирования (серия OX) [17]

Полимерные покрытия в работе [18] применялись для защиты биорезорбируемых стентов. Результаты как компьютерного моделирования, так и проведенных экспериментов

показали, что применяемое покрытие (0,01 мм поликапролактон) обладает недостаточной адгезией с биорезорбируемым сплавом AZ31 – в момент деформации стента на некоторых его изгибах произошло отслоение. Авторы предполагают, что решение данной проблемы может быть найдено в виде замены полимера на полилактид, а также пересмотра методики нанесения покрытия. Тот же сплав исследовался в работе [19], где на него было нанесено покрытие из полидопамина. Результаты испытаний в растворе Хэнкса показали незначительное повышение сопротивления коррозии и стабилизирующий эффект, выраженный в образовании более однородной пленки продуктов химических реакций на поверхности образца. Оказание очень малого воздействия на скорость растворения вероятно связано с наличием в защитной полидопаминной пленке микротрещин. С похожей ситуацией столкнулись и в работе [20]. Покрытия из полилактид-гликоля (Polylactic-co-glycolic acid, PLGA) наносили на сплавы AZ31 и Mg4Y. Авторы отмечают факт локального отслаивания покрытия, возникновения пузырей и газовых карманов между покрытием и подложкой, причем сплав Mg4Y показал себя, как менее коррозионностойкий: на рисунке 1.5 видны сильные повреждения и пузыри под PLGA-пленкой. Из всего этого можно заключить, что использование полимерных покрытий на данный момент сопряжено со значительными рисками растрескивания и отслаивания.

Применяются и более сложные покрытия на основе высокомолекулярных кремнийорганических соединений: диэтилфосфатотриэтоксисилана, фосфонатсилана и других [21]. Эффективность этих покрытий согласно литературным данным достаточно высока: исследователи указывают на падение скорости коррозии в несколько раз [22, 23]. Однако, процесс их нанесения значительно сложнее, чем других полимерных покрытий, поскольку они формируются, как правило золь-гель методом [21].

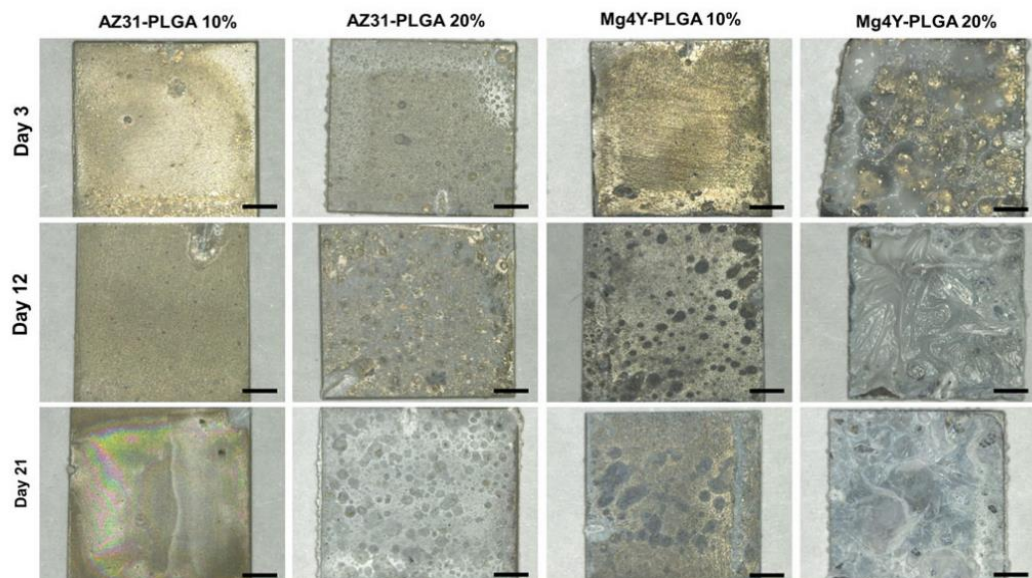


Рисунок 1.5 – Образцы сплавов AZ31 и Mg4Y с PLGA покрытиями различной толщины (10% - 1.6 мкм, 20% - 41 мкм для AZ31 и 62 мкм для Mg4Y) после испытаний в биологически активной среде [20]

Неорганические (керамические) покрытия обычно представляют собой различные соединения кальция. Покрытие из гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) на подложке из сплава Mg-Zn-Ca было исследовано в работе [24]. Были проведены испытания на скорость растворения и механические испытания с низкой скоростью нагружения (slow strain rate test – SSRT) в биологически активной среде (SBF). Авторы отмечают улучшение как коррозионных, так и коррозионно-механических свойств сплава с покрытием: предел прочности при механических испытаниях в агрессивной среде вырос на 5%, удлинение до разрушения – на 16%, кроме того снизилась скорость растворения материала. В работе [25] также описано увеличение стойкости к растворению в растворе Хэнкса при 37 °C сплава ZK60 за счет нанесения на его поверхность неорганического покрытия Ca-P в химическом реакторе. Покрытие в данном случае получилось двухслойным: внешний слой покрытия имел призматическую структуру с размером кристаллитов около 20-30 мкм, тогда как внутренний – ультратонкую пирамидоподобную с размером кристаллитов ~200 нм (рисунок 1.6). Это обусловлено тем, что внешний слой состоит в основном из ортофосфата кальция, а внутренний из гидроксиапатита, что было установлено посредством рентгеновской дифрактометрии. Эти данные позволяют сделать вывод, что неорганические покрытия, в частности на основе соединений кальция положительно влияют на коррозионные свойства биорезорбируемых магниевых сплавов, в т.ч. и на сопротивление коррозионному растрескиванию под напряжением, а также отметить, что в случае двухслойного покрытия подложка из ZK60 осталась неповрежденной даже после восьми дней испытаний, что

свидетельствует о том, что неорганические покрытия способны проявлять себя как минимум не хуже, чем оксидные.

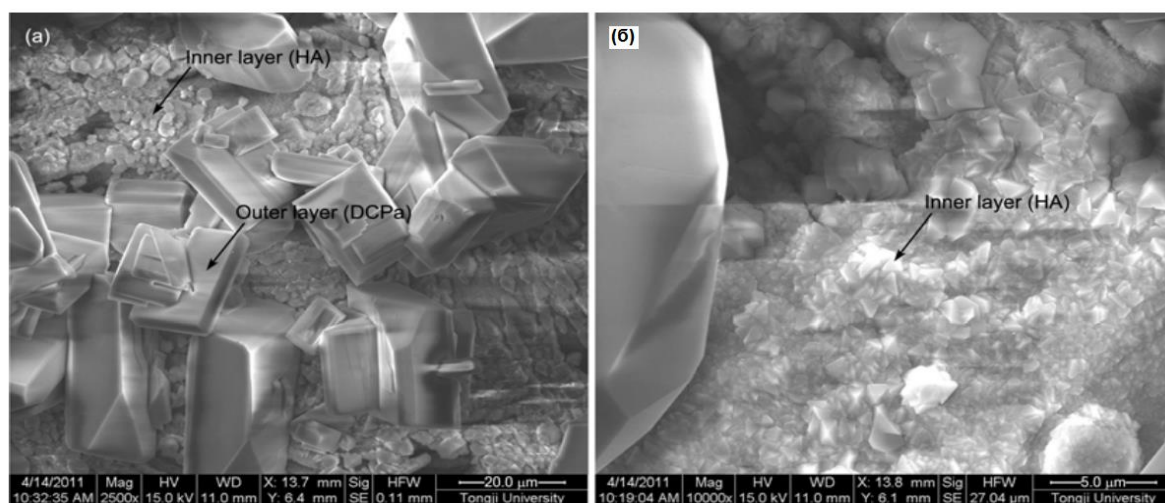


Рисунок 1.6 – Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) покрытия Ca-P на сплаве ZK60: а) – общий вид с обозначением внешнего (Outer layer) и внутреннего (Inner layer) слоев, б) – увеличенное изображение внутреннего слоя)

[25]

Подводя итог можно заключить, что использование покрытий всегда связано с множеством рисков. Несплошность покрытия, полученная ввиду несовершенства технологии его нанесения или механического повреждения вызывает образование глубоких локальных повреждений, газовых карманов и сопутствующее отслаивание покрытия. Нарушение покрытия при вкручивании винтов в костные ткани или при соприкосновении их с рабочим инструментом или контакте с привинчиваемыми пластинами может стать причиной его открепления от кости, что означает потерю имплантатом своих эксплуатационных свойств, необходимость в операции по его замене и даже может привести к серьезному травмированию пациента. Кроме того, открытым остается вопрос об интенсивном растворении и, соответственно, выделении водорода после резорбции покрытия. Эта совокупность недостатков заставляет исследователей искать другие пути управления коррозией биорезорбируемых сплавов.

Одним из таких путей является **легирование** магния. Добавление лигатуры способно значительно повысить всю совокупность полезных свойств магния. В тоже время при подборе легирующих элементов для биорезорбируемых сплавов необходимо учитывать их влияние на организм человека, а также повышения шанса образования вторичных фаз, способных вызывать негативные электрохимические эффекты.

Марганец. Марганец в первую очередь добавляют в магниевые сплавы для повышения их коррозионной стойкости. Это достигается за счет снижения вредного воздействия примесей [2], таких как железо: атомы Mn окружают атомы Fe и действуют как локальные катоды [1]. В то же время, чрезмерное добавление марганца может напротив – повысить скорость растворения, как происходит, например, в сплавах Mg-Al-Mn ввиду образования интерметаллидной фазы Mg-Al, создающей гальванопару с матрицей [21]. Влияние марганца на механические свойства магниевых сплавов также неоднозначно: в некоторых сплавах системы Mg-Al он способствует измельчению зерна и повышению механических свойств, тогда как в бинарных Mg-Mn сплавах он может понижать пластичность [26]. С точки зрения физиологии марганец является важным биологическим микроэлементом, который выполняет множество функций в клеточных системах, однако, чрезмерное количество Mn в организме вызывает «манганизм», который представляет собой неврологическое расстройство, подобное болезни Паркинсона [1].

Цинк. Цинк не только используется в качестве основы для биорезорбируемых сплавов, но и является одной из самых распространенных лигатур для магния. Помимо высокой биосовместимости цинк также может уменьшать скорость растворения материала снижая влияние вредных примесей, таких как Fe и Ni, и улучшать механические характеристики путем измельчения зерна, а также твердорастворного и дисперсионного упрочнения за счет выделения мелкодисперсных интерметаллидных частиц [26]. Впрочем, последнее отрицательно влияет на скорость растворения, поскольку интерметаллидная фаза провоцирует развитие электрохимической коррозии.

Иттрий. Имеет высокую растворимость в магниевой матрице, способствует измельчению зерна и упрочнению, а при введении его в магний совместно с цинком, может быть образована так называемая LPSO-фаза, представляющая собой упорядоченную слоистую структуру, которая способна значительно повысить механические характеристики, например в работе [27] предел прочности биорезорбируемого сплава WZ62 превысил 400 МПа. В то же время, LPSO-фаза во многих случаях способна оказывать отрицательное воздействие на скорость растворения, поскольку является более электроположительной, чем магниевая матрица. По многочисленным данным иттрий имеет хорошую биосовместимость и входит в состав сплава WE43, который используется для коммерческого изготовления биорезорбируемых хирургических винтов немецкой компанией MAGNEZIX.

Кальций. Один из основных компонентов биорезорбируемой керамики и костной ткани человека, важнейший элемент в обмене веществ – биосовместимость кальция не вызывает сомнений. Более того, кальций один из немногих элементов, который образует с магнием интерметаллидную фазу, чей электродный потенциал более отрицателен, чем у магния, т.е. вместо того, чтобы провоцировать ускоренное растворение магния, частицы фазы Mg_2Ca

растворяются в первую очередь сами [28]. Тем не менее, кальций добавляют, как правило, в небольших количествах ($\leq 1\%$), поскольку большое количество образуемых им интерметаллидных фаз плохо влияет, как на коррозионные, так и на механические характеристики [29]. Очень часто используется совместно с цинком, причем основной лигатурой выступает последний. Отмечается, что обычно свойства сплавов тройной системы Mg-Zn-Ca лучше, чем у бинарных Mg-Zn и Mg-Ca. [30, 31].

Галлий. Сплавы на основе системы Mg-Zn-Ga показывают хорошие механические характеристики и низкую скорость растворения [32]. Галлий давно используется в медицине, например его сплавы с висмутом и оловом применимы в зубоорудном деле, однако сведения о его биосовместимости противоречивы: в работе [33] указано, что данные о токсичности галлия сильно разнятся, например, одни авторы оценивают его токсичность на уровне ртути, а другие же утверждают, что он практически безвреден.

Редкоземельные элементы (РЗЭ). Редкоземельные элементы – ряд лантаноидов, куда входят неодим, эрбий, иттербий и многие другие. В большинстве случаев легирование магния РЗЭ повышает его механические свойства и коррозионную стойкость. Однако, сведения об их биосовместимости несколько противоречивы. Несмотря на то, что РЗЭ в большом количестве входят в состав используемого для коммерческого изготовления биорезорбируемых имплантатов сплава WE43, многие исследователи указывают на недостаточное количество сведений об их влиянии на организм человека. Например, в обзорной работе [34], посвященной вопросу использования РЗЭ в биорезорбируемых магниевых сплавах, указано, что несмотря на многочисленные положительные результаты исследований как на цитотоксичность в клеточных культурах, так и *in vivo* на животных, необходимо с опаской подходить к использованию РЗЭ в магниевых биорезорбируемых сплавах и проводить комплексное исследование влияния РЗЭ на здоровье, кроме того, приведены примеры, когда некоторые РЗЭ, в частности неодим и церий, оказывали негативное влияние на подопытных животных. Также следует учитывать, что во всех проведенных исследованиях никак не рассматривалось долгосрочное влияние на организм – все подопытные животные были усыплены в период от нескольких дней до нескольких месяцев после имплантации. Существует и проблема коммерческого характера – РЗЭ вводятся в сплав комплексно, а значит сплавы одной и той же марки, например, WE43, могут иметь совершенно разный химический состав, что усложняет возможность их закупок с целью изготовления биорезорбируемых имплантатов.

Другие элементы. Существует немало других элементов, используемых для улучшения коррозионных свойств магниевых сплавов, например, алюминий. Однако, поскольку данная работа посвящена биорезорбируемым сплавам, решено было рассмотреть системы легирования, которые согласно научной литературе наиболее хорошо подходят для этого применения. Так, в

случае с алюминием повышение механических свойств и снижение скорости растворения сопровождается рисками выделения в организм ионов Al^{3+} , которые как уже было сказано, способны привести к серьезным недугам: болезни Альцгеймера и раку молочной железы. В связи с этим на данный момент количество работ, где сплавы системы Mg-Al-Zn (например, AZ31) представлены, как биорезорбируемые, сокращается. Тем не менее, данная линейка сплавов все еще активно применяется в авиастроении и других отраслях.

1.1.3 Сплавы Mg-Zn-Ca

Как следует из выше сказанного, многие химические элементы, применяющиеся для улучшения свойств магниевых сплавов, могут представлять потенциальную опасность для здоровья человека. В связи с этим актуальным является вопрос подбора системы легирования, все компоненты которой были бы безопасны для здоровья человека и в то же время обеспечивали необходимые показатели скорости растворения и механических свойств. Одной из наиболее подходящих систем легирования является система Mg-Zn-Ca. Как уже упоминалось ранее, и цинк, и кальций являются важными микроэлементами в обмене веществ человека, кроме того, именно соединения кальция – основной компонент костной ткани. О безопасности применения цинка красноречиво говорит тот факт, что он наряду с магнием используется в качестве основы для создания биорезорбируемых сплавов. Также эти два элемента даже в небольших количествах обеспечивают высокие механические свойства: согласно данным из работы [35] экструдированный сплав с 1% Zn и 0,1% Ca имеет предел прочности 285 ± 3 МПа при удлинении более 13%, что ненамного меньше, чем у рассмотренного в той же работе сплава WZ31 с LPSO-структурой. Данные по скорости растворения сплавов системы Mg-Zn-Ca и сравнение с другими системами легирования представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Скорость растворения магниевых биорезорбируемых сплавов в растворе Хэнкса при 37 °С (сокращения: PDP – potentiodynamic polarization, потенциодинамическая поляризация, РКУП – равноканальное угловое прессование).

Система	Сплав	Состояние	Размер зерна (мкм)	Метод измерения	Уровень pH / метод коррекции	Время теста (час.)	Скорость раств-ия (мм/год)	Ист.
Mg-Al-Zn	AZ91	Литой	-	Выход водорода	7.0 / подача CO ₂	283	6.8	[36]
				Потеря массы		168	3.8 ± 1.5	
		-	-	Потеря массы	7.3 / замена раствора (каждые 8 часов)	168	0.61 ± 0.017	[37]
				PDP		-	0.072 ± 0.005	

	AZ31	-	-	Потеря массы		168	0.84 ± 0.025			
				PDP		-	0.077 ± 0.005			
Mg-Y	1Y	Экструзия	3.4	Потеря массы	≤ 8.9 / без коррекции	72	0.25 ± 0.05	[38]		
					≤ 10.15 / без коррекции	360	0.3 ± 0.1			
	3Y		10		≤ 9.65 / без коррекции	72	0.85 ± 0.1			
					≤ 10.5 / без коррекции	360	1.95 ± 0.25			
Mg-Y-Zn	WZ21	Экструзия	-	Потеря массы	7.0 / CO ₂	336	2.7	[36]		
			-	Выход водорода		168	0.46 ± 0.11			
Mg-Zn-Ga	4Zn4Ga	РКУП	90 / 10	Выход водорода	7.3 – 6.3 / без коррекции	192	0.16 ± 0.06	[32]		
						PDP	-		1.55 ± 0.1	
	4Zn4Ga 0.2Ca		10			Выход водорода	7.3 – 6.3 / без коррекции		192	0.37 ± 0.07
									PDP	-
	4Zn4Ga 0.3Y	РКУП	10	Выход водорода	7.3 – 6.3 / без коррекции	192	0.22 ± 0.07			
						PDP	-		1.75 ± 0.05	
	4Zn4Ga 0.3Nd	РКУП	10	Выход водорода	7.3 – 6.3 / без коррекции	192	0.30 ± 0.07			
						PDP	-		1.72 ± 0.05	
Mg-Zn-Ca (Включая Mg-Zn and Mg-Ca)	0Zn1Ca	Литой	~ 200	Потеря массы	7.2 – 7.4 / HCl + NaOH	720	3.16 ± 0.5	[30]		
	1Zn1Ca		~ 300				2.13 ± 0.2			
	2Zn1Ca		~ 100				2.38 ± 0.3			
	3Zn1Ca		~ 100				2.92 ± 0.5			
	4Zn1Ca		~ 100				4.42 ± 1			
	5Zn1Ca		~ 100				6.15 ± 1.5			
	6Zn1Ca		~ 100				9.21 ± 1.5			
	2Zn0Ca	388	Потеря массы	7.4 / H ₃ PO ₄	168	0.3	[29]			
	2Zn 0.2Ca	~ 250				0.37				
	2Zn 0.4Ca	~ 200				0.6				
	2Zn 0.8Ca	175				1.76				
	2Zn 0.7Ca	Экструзия (220 °C)	~ 3.6	Выход водорода	≤ 9 / без коррекции	192	0.55 ± 0.3	[39]		
				PDP	-	-	2.3 ± 0.3			
		Экструзия (300 °C)	~ 6.6	Выход водорода	≤ 9 / без коррекции	192	0.3 ± 0.25			
PDP				-	-	2.55 ± 0.05				
4Zn 0.7Ca	Экструзия (220 °C)	~ 4.3	Выход водорода	≤ 9 / без коррекции	192	0.96 ± 0.12				
			PDP	-	-	1.92 ± 0.4				

		Экструзия (300 °С)	~ 7.2	Выход водорода	≤ 9 / без коррекции	192	1.2 ± 0.3	[40]
				PDP	-	-	1.8 ± 0.8	
	2Zn	Экструзия	24.8	Выход водорода	7.4 / без коррекции	168	0.064	
				PDP	-	-	0.1	
	2Zn 0.1Ca		6.5	Выход водорода	7.4 / без коррекции	168	0.095	
				PDP	-	-	0.11	
	2Zn 0.3Ca		1.1	Выход водорода	7.4 / без коррекции	168	0.172	
				PDP	-	-	0.39	
	3Zn 0.4Ca	Литой	-	Выход водорода	7.4 / CO ₂	0 – 130	1.04	
						130 – 336	3.88	
	4Zn 0.5Ca	Литье под давлением	86.8	Потеря массы	-	72	1.2 ± 0.4	
						144	2.3 ± 0.1	
216						2.9 ± 0.3		
			PDP	-	-	0.326 ± 0.143		
4Zn1Ca	Гомогени- зационный отжиг	197	PDP	-	-	6.73	[43]	

Из представленных в таблице данных можно сделать несколько выводов. Во-первых, по скорости растворения сплавы системы Mg-Zn-Ca сопоставимы со сплавами других популярных систем легирования, использующихся в качестве биорезорбируемых. Во-вторых, свойства аналогичных по химическому составу материалов после термомеханической обработки ожидаемо существенно лучше, чем у литых. В третьих, наиболее хорошие свойства демонстрируют сплавы с низкой степенью легирования, а именно с содержанием цинка $\leq 2\%$ и кальция $< 0,5\%$. Очевидно, это связано с увеличением по мере добавления лигатуры количества интерметаллидных фаз, которые провоцируют развитие электрохимических эффектов, приводящих к интенсивному растворению матрицы. Также, особо следует уделить внимание тому факту, что на получаемые результаты оказывают очень сильное влияние методологические аспекты проведения эксперимента, такие как поддержание уровня pH и применяемые методики измерения скорости растворения. Например, значения, полученные посредством PDP практически никогда не сходятся с результатами, полученными с применением гравиметрического анализа или определения объема выделившегося водорода, причем различия в количественных показателях могут составлять для одного и того же материала не просто в несколько раз, а даже на несколько порядков, несмотря на то, что и гравиметрический анализ, и PDP являются стандартизированными методиками и выполняются согласно соответствующей общепринятой нормативной документацией. Поскольку от методологического аспекта зависит достоверность получаемых данных, необходимо рассмотреть его более подробно.

1.2 Методологические проблемы лабораторных испытаний

1.2.1 Состав агрессивной среды, уровень pH раствора и методы его поддержания

Условия внутри человеческого тела уникальны и подразумевают сочетание определенных факторов, таких как температура используемой среды, ее химический состав и уровень pH [19, 20]. Если температура среды во время испытаний биорезорбируемых магниевых сплавов в большинстве случаев поддерживается на уровне 37 градусов Цельсия, то ее химический состав же может сильно отличаться: для имитации условий внутри человеческого тела используются как довольно простые растворы, например, водный раствор 0.9% вес. NaCl [46] или раствор Рингера [47], так и сложные многокомпонентные растворы: раствор Хэнкса [39], Кокубо [24] и др. Во всех случаях коррозионная среда содержит большое количество хлорид-иона, что обеспечивает растворение магния в ней, однако в зависимости от состава как среды, так и самого сплава могут образовываться различные продукты химических реакций. Это означает, что химический состав среды влияет на характеристики образующейся на образце пассивирующей пленки, и соответственно, на скорость растворения. Так, в работе [48] было выявлено, что на поверхности магния при растворении в растворе Рингера образуется бруцит и кальцит, в то время как в растворе Хэнкса образуется также фосфат кальция, что влияет на скорость растворения. Похожие результаты продемонстрированы и в статье [37], где рассматривались магниевые сплавы системы Mg-Al-Zn (AZ91 и AZ31). Авторы подчеркивают, что в отличие от раствора Рингера, в растворе Хэнкса и представленном в их работе SBF, в продуктах коррозии помимо оксида и гидроксида магния образуется фаза $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Скорость растворения в растворе Хэнкса при этом существенно ниже (от 2 до 8 раз в зависимости от метода измерения и сплава), что объясняется в первую очередь более стойким слоем продуктов химических реакций на поверхности. В работе [49], где изучался популярный сплав системы Mg-Zn-Zr (ZK60), разница по скорости растворения между различными средами не столь велика, однако обозначенная выше тенденция сохраняется: минимальная скорость растворения была достигнута в растворе Хэнкса, максимальная - в растворе Рингера.

В той же работе рассмотрен эффект и еще нескольких факторов: температура, перемешивание среды и поддержание ее уровня pH (который как правило увеличивается при растворении магния в воде или водных растворах солей за счет увеличения концентрации ионов OH^-). Было выявлено, что существенное влияние на процесс деградации оказывает pH среды - поддержание pH на уровне 7.0 ± 0.2 способствовало снижению скорости растворения. Говоря о поддержании уровня pH следует учитывать, что оно может осуществляться разными способами. В работе [49] был использован метод частичной замены среды автоматически, но в некоторых работах замена среды осуществляется периодически вручную [26, 27]. Авторы работы [51], где

исследовались сплавы системы Mg-Sr-Ca, провели сравнительный анализ: у одной части образцов раствор меняли ежедневно, у других же среда не менялась. По результатам был сделан вывод, что обновление среды оказывает незначительное влияние на скорость растворения.

Другой способ коррекции уровня pH - раскисление используемой среды при помощи кислотных агентов, в роли которых как правило выступают слабые растворы кислот. В работе [52] основными веществами для коррекции уровня pH вниз при коррозионных испытаниях магниевых сплавов названы HEPES, Tris-HCl, и уголекислота. В работе подчеркивается, что все из перечисленных веществ оказывают влияние на растворение магния, причем уголекислота, являющаяся основным средством регулирования уровня pH в человеческом теле, способна не только потреблять гидроксид-ионы, но и образовывать относительно стойкие соединения с компонентами сплава, например, карбонаты магния и кальция. Это продемонстрировано в работе [53], где исследовалось влияние концентрации иона HCO_3^- на коррозию магния. Полученные результаты показали, что увеличение концентрации гидрокарбонат-иона в SBF с 4 до 27 ммоль/л снизило скорость коррозии почти в 10 раз.

В работах [54] и [35] для поддержания уровня pH использовалось автоматическое добавление в коррозионную ячейку раствора Рингера, содержащего небольшое количество ортофосфорной кислоты. Исходя из описанных выше особенностей образования соединений кальция с фосфором в растворе, содержащем фосфат ионы (например, растворе Хэнкса), можно предположить, что такой способ, как и использование уголекислоты, может повлиять на образование продуктов химических реакций на поверхности, а значит и на измеряемые характеристики. Учитывая, что многие соединения кальция и фосфора (например, ортофосфат и гидроксиапатит), а также карбонаты магния и кальция, являются малорастворимыми, этот фактор следует принимать во внимание при разработке методологии лабораторных испытаний сплавов Mg-Zn-Ca, в частности, при выборе метода коррекции pH.

Единое мнение, как правильно поддерживать уровень pH на данный момент не достигнуто, более того, иногда уровень pH используется, как косвенный метод определения протекания процесса растворения, поэтому в таких случаях его корректировка недопустима в принципе. Насколько отсутствие коррекции pH может повлиять на достоверность получаемых данных сказать сложно, поскольку выше приведены примеры, демонстрирующие различные данные по этому вопросу. Вероятно, это сильно зависит от состава используемой агрессивной среды и химического состава сплава. Отдельно стоит отметить, что уровень pH в ходе эксперимента может не только повышаться, но и сначала повышаться, а затем понижаться, что было показано в работах [25] и [32]. В первом случае авторы связывают снижение уровня pH с началом химической реакции образования апатита, которая потребляет гидроксид-ионы из раствора, тем самым снижая уровень pH. Поскольку образование гидроксиапатита идет также с

потреблением ионов кальция, при работе со сплавами Mg-Zn-Ca следует помнить о возможности протекания реакции, снижающей уровень pH. Во второй работе авторы допускают, что имело место развитие в используемой среде неких микроорганизмов, чья жизнедеятельность способна влиять на уровень pH. В обоих случаях использовался раствор Хэнкса, содержащий как ионы кальция и фосфат-группы, участвующие в образовании гидроксиапатита, так и большое количество глюкозы, делающей раствор довольно питательной средой для микроорганизмов, поэтому не исключено, что оба вышеуказанных процесса могут быть причиной падения уровня pH. Тот факт, что изменение уровня pH зависит от целого ряда факторов, развитие некоторых из которых происходит случайным образом (например, попадание в раствор микроорганизмов и их последующее размножение), делает отслеживание уровня pH недостоверным средством оценки интенсивности процесса растворения, более того, при достижении pH определенного значения его повышение прекращается или существенно замедляется и его график выходит на плато, в то время, как процесс растворения продолжает идти и даже может становиться интенсивнее [17, 31]. Поэтому для определения скорости растворения необходимо использовать более точные и надежные методы.

1.2.2 Методы определения скорости растворения

Метод определения скорости растворения (коррозии) по разнице веса образца является простым и наиболее широко применяемым. Он заключается во взвешивании образца до и после испытания, таким образом устанавливается, сколько материала подверглось разрушению под действием агрессивной среды. Подробная методика расчета скорости растворения (коррозии) по данному методу описана в стандартах ASTM G31 (NACE TM0169) [57] и ГОСТ 9.907-85 [58]. Для магниевых сплавов продукты, образовавшиеся в ходе испытаний на поверхности образца удаляют химически, ассортимент стандартных растворов для этих целей представлен в стандартах ASTM G1-03 [59] и ГОСТ Р 9.907-2007 [60], для сплавов системы Mg-Zn-Ca наиболее часто используется водный раствор CrO_3 [6, 7, 36, 37], а также водный раствор CrO_3 (от 18% [40] до 20% [63]) с добавлением AgNO_3 (от 0,1% [40] до 1% [63]). Для образцов с развитым коррозионным рельефом может применяться промывка в вышеуказанных реактивах в ультразвуковой ванне – это необходимо из-за того, что выделяющиеся при разложении продуктов коррозии пузырьки газа закупоривают мелкие язвы и каналы, предотвращая доступ туда реактива и препятствуя таким образом очистке от продуктов коррозии. Существенным достоинством метода, как уже было сказано, является его простота, а также возможность использования на образцах любого размера и формы, недостатком - невозможность отслеживания кинетики процесса растворения с использованием ограниченного количества образцов.

Последний недостаток компенсируется использованием метода определения скорости растворения по выходу водорода. Известно, что при растворение магния в агрессивной среде на базе воды и солей выделяется количество водорода прямо пропорциональное количеству растворившегося магния [64] (формула 1.1):



Это значит, что зная количество выделившегося на данный момент водорода мы сможем узнать убыль массы образца и рассчитать текущую скорость растворения по аналогии с предыдущим методом. Для определения количества выделившегося водорода над образцом устанавливают мерную бюретку (рис. 1.7), в которую устремляются пузырьки водорода [17]. Помимо очевидных достоинств у метода есть и недостатки, в частности, он позволяет определять только количество материала, вступившего в химическую реакцию с выделением водорода, при этом частицы материала, отщепившиеся от образца ввиду значительных коррозионных повреждений или частицы химически стойких вторичных фаз, например, LPSO-фазы [4, 41], не учитываются.

Получение графика, показывающего изменение скорости коррозии со временем, при помощи данного метода является очень важным для исследования биорезорбируемых сплавов. Это обусловлено непостоянством скорости растворения магниевых сплавов с течением времени. Процесс растворения магниевых сплавов в агрессивной среде может ускоряться, замедляться и протекать с постоянной скоростью, более того, важно учитывать, что этот параметр за время растворения имплантата может меняться многократно. Во время существования цельного пассивирующего слоя продуктов коррозии скорость растворения довольно низка и неизменна – этому периоду на графике соответствует плато. После локального разрушения пассивирующей пленки и начала интенсивного локализованного растворения скорость данного процесса резко увеличивается и кривые выхода водорода загибаются вверх. Данный факт обуславливает еще один мало освещенный аспект, а именно – достаточную длительность испытаний магниевых биорезорбируемых сплавов. Оптимальным решением в лабораторных условиях могло бы быть проведение испытаний вплоть до полного растворения образца, что однако означает отсутствие возможности его изучения после эксперимента.

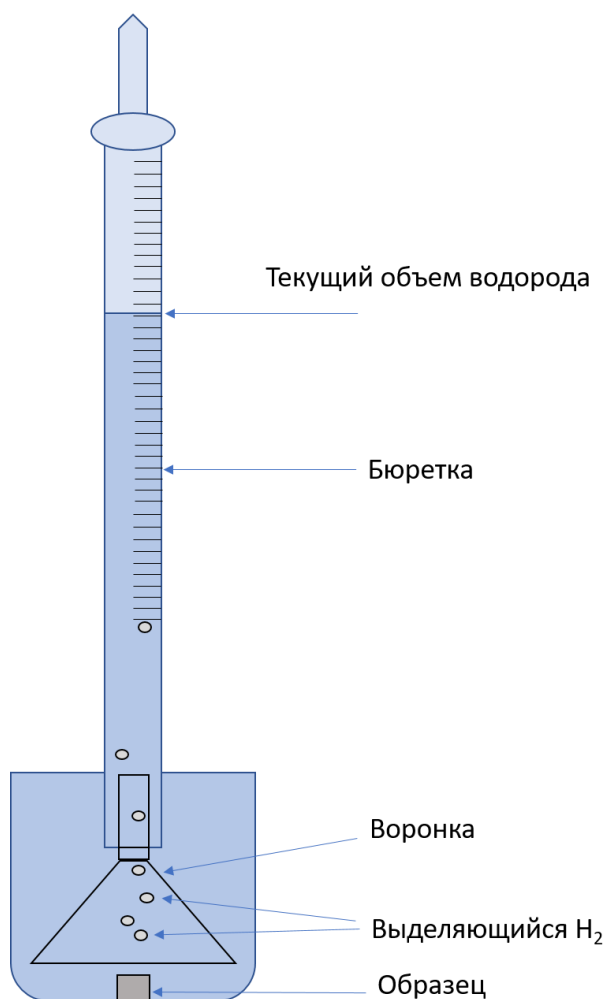


Рисунок 1.7 – Схема установки для определения скорости растворения по выходу водорода

После традиционного гравиметрического метода и измерения скорости растворения по выходу водорода по популярности следуют электрохимические методы измерения скорости растворения (коррозии): потенциодинамическая поляризация (PDP) и электронно-импедансная спектроскопия (EIS). В методе потенциодинамической поляризации (экстраполяции Тафеля) для измерения скорости растворения (коррозии) P_i (мм/год) плотность тока коррозии, i_{corr} (мА/см²) оценивается с помощью экстраполяции катодной и анодной ветвей поляризационной кривой, а i_{corr} связана со средней скоростью коррозии с использованием формулы 1.2:

$$P_i = 22.85 i_{corr} \quad (1.2)$$

Сопротивление поляризации R_p можно оценить по b_a и b_c - постоянным, показывающим наклон тафелевого участка соответственно анодной и катодной поляризационной кривой, используя соотношение Штерна-Гири (формула 1.3):

$$R_p = (\beta_a \beta_c) / (2.303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)) \quad (1.3)$$

Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS) – это электрохимический метод, который заключается в применении небольшого синусоидального возмущения (потенциала или тока) для измерения отклика и вычисления импеданса на каждой частоте. Следовательно, EIS может обнаруживать незначительные изменения в состоянии поверхности электрода и коррелированные электрохимические процессы на границе раздела электрод / электролит без изменения состояния поверхности. EIS широко применяется для изучения коррозионного поведения и механизма коррозии различных металлов без покрытия и с покрытием. Данные методики стандартизированы, подробная процедура расчета скорости растворения (коррозии), а также справочные данные и ссылки на нормативную документацию приведены в ASTM G102-89 [67]. Метод PDP получил широкое распространение за счет возможности получать значение скоростей растворения довольно быстро. В то же время, многие исследователи ставят под вопрос достоверность получаемых данных. Так, проф. А. Atrens и соавт. в своей обзорной работе *Review of Mg alloy corrosion rates* [68] представили анализ сходимости результатов измерения скорости растворения (коррозии) различными методами: электрохимическими (PDP или EIS), по выходу водорода и по потере массы образца. Результаты, полученные по выходу водороду и гравиметрическим методом, как правило довольно близки. В то же время, результаты, получаемые с использованием электрохимических методов обычно дают более низкие значения, иногда демонстрируя разницу в несколько порядков. Авторы видят две основные причины этого явления. Во-первых, испытания с применением электрохимических методов проводятся почти сразу после момента контакта образца с агрессивной средой. В этот период времени скорость растворения может существенно отличаться от той, которая наблюдается при длительных испытаниях с погружением. Во-вторых, существенный вклад в получаемые значения могут вносить пузырьки водорода, образующиеся на поверхности образца и изолирующие его от агрессивной среды. Стоит отметить, что если говорить о легированных магниевых сплавах, то электрохимические методы могут не только занижать, но и завышать скорость растворения (коррозии) в несколько раз. Так, в работе [32] скорость, измеренная посредством электрохимических методов оказалась в 6-10 раз выше, чем значения, полученные при испытаниях с длительной выдержкой в среде. В работе [69] проведено сравнение скоростей растворения, полученных при краткосрочных (3 дня) и длительных (30 дней) испытаниях погружением, а также посредством электрохимических измерений. Сравнение проводилось для двух материалов: чистого магния и сплава Mg-6Zn. Интересным является тот факт, что оба материала показали одинаковую тенденцию: скорость растворения, измеренная посредством электрохимических методов, существенно ниже, чем полученная при краткосрочной выдержке в среде, но существенно выше, чем результаты испытаний с длительной выдержкой. Все это указывает на то, что надежность получаемых посредством электрохимических методов данных

непредсказуема и их обязательно надо подтверждать измерениями потери массы или выхода водорода.

Интересный метод определения скорости растворения магния и его сплавов представлен в работе [70]. Испытания проводились на образцах, представляющий по сути металлографический шлиф в заливке из инертного полимера. После испытаний с образцов химически удалялись продукты коррозии, а затем их поверхность сканировалась посредством конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ). Таким образом была получена 3D-карта рельефа повреждений поверхности образца. Если взять плоскость полимера в качестве базиса, с помощью этой 3D-карты поверхности можно прецизионно вычислить объем растворившегося материала (схематически показано на рисунке 1.8).

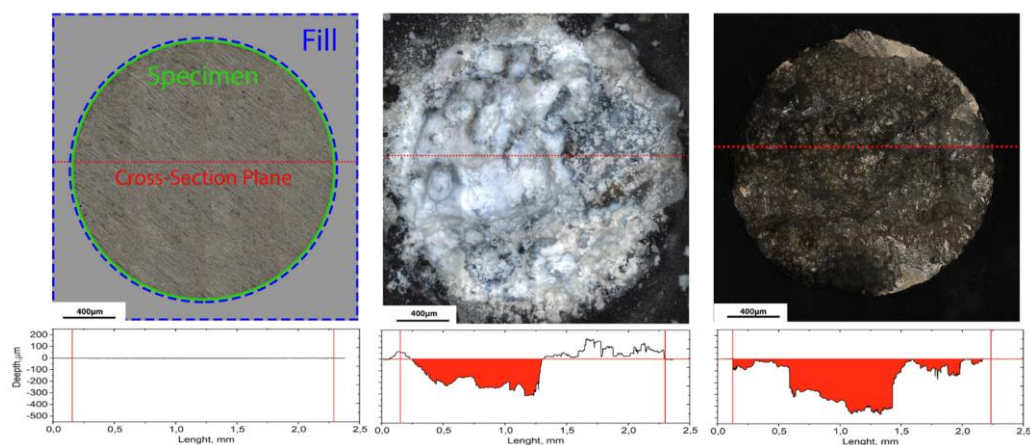


Рисунок 1.8 – Схема определения убыли объема материала для расчета скорости растворения [70]

В работе подробно рассмотрено влияние таких факторов, как размер образца, его геометрия и проведено сравнение с определением скорости растворения по потере массы. Было выявлено, что наилучший полимерный компаунд из всех рассмотренных - полиэтилен, в котором очевидно меньше различных добавок, которые могут повлиять на процесс растворения магния. Также было рекомендовано использовать в исследованиях с применением этого метода образцы круглого сечения, поскольку образцы прямоугольного сечения подвержены растворению неравномерно - в первую очередь повреждения проявляются на углах прямоугольника. Разница в скорости растворения, измеренной посредством КЛСМ и традиционным гравиметрическим методом составила всего 7%, при том, что разброс данной характеристики между двумя одинаковыми образцами может достигать 10%. Это позволяет утверждать, что представленный в работе метод имеет высокую точность. Касательно размеров образца был сделан вывод, что оптимальный диаметр сечения 2 мм, однако данный вывод базировался на технических

параметрах имеющегося у авторов оборудования, и соответственно может отличаться при применении другой аппаратуры. Достоинством метода является возможность одновременно получить широкий спектр данных, включая скорость растворения, морфологию повреждений и их количественные параметры, такие как глубина и площадь. Кроме того, ни один из рассмотренных выше, за исключением метода КЛСМ, не позволяет измерять скорость локального растворения, которая может быть во много раз выше, чем равномерного, что особенно актуально для магниевых сплавов. Очевидным недостатком метода является потребность в специализированном оборудовании, в частности, КЛСМ. Также стоит отметить, что формовка полиэтиленового компаунда осуществляется с применением повышенных температур и давления, что может сыграть роль при исследовании структуры термически чувствительных и легко деформируемых материалов. Отдельного интереса заслуживает тот факт, что в работе были исследованы монокристаллы магния, расположенные в заливке так, чтобы воздействию агрессивной среды подвергалась сторона с определенной кристаллографической ориентацией. Это открывает перспективы использования метода для изучения анизотропии стойкости к агрессивным средам магния, которая обусловлена в т.ч. и кристаллографией зерна.

1.3 Проблема неравномерного растворения магния и его сплавов

Неравномерное и/или направленное растворение в агрессивной среде – частые явления для магния и его сплавов, в т.ч. и для сплавов Mg-Zn-Ca. Причин их возникновения может быть несколько. Первая это уже упомянутый кристаллографический фактор. Хорошо известно, что растворение магния протекает интенсивнее на зернах определенной ориентации. Так, в одной из ранних работ на эту тему [71] для монокристаллов магния было выявлено, что в хлоросодержащей среде (водный раствор 0.01M Cl₂ с добавлением дихромата) базальная плоскость (0001) проявляет наименьшее сопротивление растворению, а возникающие в ходе этого процесса повреждения имеют “нитевидную форму” (filiform), т.е. распространяется направленно, а не хаотично, и направление это обусловлено по большей части именно кристаллографической ориентацией. В работе [72] также исследовался монокристалл магния, однако ориентация (0001) напротив, показала высокое сопротивление растворению. В работе [73] исследовался поликристалл магния с крупным зерном, на котором также была зафиксирована анизотропия свойств, зависящая от кристаллографической ориентации зерна: ориентация (0001), как и в работе [72] проявила наибольшее сопротивление процессу растворения. На мелкозернистом материале ориентация конкретных зерен не вносит ощутимого эффекта, однако имеет больше значение кристаллографическая текстура, т.е. преобладание в определённом сечении образца зерен с одинаковой кристаллографической ориентацией. Известно, что

кристаллографическая текстура оказывает сильное влияние на механические свойства магниевых сплавов. Скорость растворения материала также чувствительна к этому фактору. В работе [74] были проведены испытания технически чистого экструдированного магния с размером зерна 20 мкм с применением метода PDP. В экспериментах были задействованы образцы трех типов: вырезанные поперек оси экструзии, вдоль нее и под углом 45° к ней. Образцы, вырезанные вдоль оси экструзии, продемонстрировали существенно более низкую скорость растворения, чем вырезанные поперек нее, образцы, вырезанные в плоскости 45° к оси экструзии, заняли промежуточное положение. Авторы связывают такой результат с наличием в продольно вырезанных образцах большого количества зерен с ориентацией (0001). Учитывая выше приведенные результаты становится очевидно, что кристаллография имеет сильное влияние на скорость растворения, причем этот эффект проявляется как на моно- так и на поликристаллах, в т.ч. и с мелким зерном однако плоскость (0001) в одних работах называют наиболее стойкой, в других – наоборот, наименее сопротивляющейся растворению. Авторы работы [75] объясняют противоречивые сведения о влиянии кристаллографической ориентации и, в частности, стойкости к растворению базальных плоскостей в первую очередь особенностями формирования пассивирующей пленки. Эти особенности в свою очередь сильно зависят от внешних условий: агрессивности среды, наличия в растворе сильных пассиваторов, таких как хромат или дихромат-ионы и т.д. Например, авторы указывают, что наличие в растворе сильных пассиваторов приводит к увеличению рисков развития пространственно-ориентированных повреждений с нитевидной морфологией. Всё это говорит о том, что на результат в большей степени могут влиять условия эксперимента, чем характеристики материала. Поэтому при исследовании влияния кристаллографической ориентации на процессы растворения магниевых сплавов для биомедицинских приложений, в т.ч. и сплавов Mg-Zn-Ca, важно обеспечивать условия, близкие к условиям их эксплуатации, в частности, применять растворы близкие по ионному составу к жидкостям человеческого тела, а также по возможности избегать использования электрохимических методов определения скорости растворения. Авторы работы [28], где исследовалось влияние размера зерна и кристаллографической текстуры сплава Mg-0.7Zn-0.6Ca на его свойства, называют электрохимические методы неэффективными для экспериментов такого рода. В той же работе авторы указывают на важную роль интерметаллидных частиц вторичных фаз, для сплавов Mg-Zn-Ca это в первую очередь интерметаллид Mg_2Ca . Следует сделать небольшое отступление и пояснить, что частицы вторичных фаз в магниевых сплавах в целом оказывают огромное влияние на поведение материала в агрессивных средах. Причина в том, что магний имеет наиболее отрицательный электродный потенциал из всех конструкционных материалов, поэтому включение почти любой вторичной фазы или тем более примесных элементов, таких как Fe, Ni или Cu провоцирует

интенсивное растворение матричного материала. Интерметаллид Mg_2Ca в этом плане довольно необычен – он является анодом по отношению к магниевой матрице, а значит растворяется в первую очередь сам. Данная фаза образуется преимущественно по границам зерен, а значит в случае вытянутой формы зерна будет обеспечивать направленное коррозионное воздействие. Роль образующихся в результате растворения данной фазы продуктов также не вполне ясна: с одной стороны, уже упоминалось, что многие соединения кальция плохо растворимы в воде и довольно стойкие, например, ортофосфат и гидроксиапатит даже активно применяются в научных исследованиях в роли защитных покрытий на магниевых сплавах медицинского назначения [23, 52]. С другой стороны, в работе [77] с применением атомно-силовой микроскопии были составлены карты потенциалов на поверхности магниево-кальциевого сплава. Было продемонстрировано, что несмотря на то, что фаза Mg_2Ca действительно имеет более отрицательный потенциал, тем не менее она может в растворе Рингера образовывать продукты коррозии, чей потенциал более положительный, чем потенциал магния. Иными словами, растворяясь сама, фаза Mg_2Ca оставляет вещество, приводящее к ускоренному растворению магния. В работе [77] это приводит к усиленной пассивации магниевой матрицы вблизи частицы вторичной фазы Mg_2Ca , подвергшейся коррозионному воздействию, однако есть риск, что при большем содержании данной фазы в сплаве это может существенно повлиять на скорость растворения. Например, увеличение скорости растворения металла при увеличении содержания кальция и соответственно фазы объемной доли фазы Mg_2Ca показано в работе [29], где изучались сплавы $Mg-2\%Zn-X\%Ca$ ($X = 0, 0.2, 0.4, 0.8 \text{ \% wt.}$). В статье упоминается, что растворимость Ca в Mg около 0,2% при комнатной температуре, однако на приведенной в работе дифрактограмме отчетливые пики фазы Mg_2Ca появляются только при содержании 0,8% кальция. Сплав с именно таким содержанием кальция демонстрирует и экспоненциальный рост скорости растворения с увеличением кальция: если увеличение скорости растворения при повышении концентрации кальция с 0,2% до 0,4% составило всего ~1,5 раза, то скорость коррозии сплава с 0,8% Ca в 4 раза выше, чем у сплава с 0,2%. В работах [62] и [78] указывается, что в сплавах $Mg-Zn-Ca$ при определенных содержаниях цинка вместо фазы Mg_2Ca образуются другие интерметаллиды, что вносит свое влияние в процесс растворения в агрессивной среде. Согласно приведенной в работе [29] **дифрактограмме**, при содержании цинка 1% и выше вместо фазы Mg_2Ca образуется фаза $Ca_2Mg_6Zn_3$. Приведенная в этой же работе зависимость скорости коррозии сплава $Mg-Zn-0.2Ca$ от содержания цинка показывает, что при повышении содержания цинка с 0% до 1% скорость коррозии падает, а при дальнейшем повышении возрастает. Это вероятно связано с тем, что при введении 1% цинка исчезает фаза Mg_2Ca , однако дальнейшее повышение провоцирует появление большого количества фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$, которая согласно результатам работы [79] имеет сильное негативное влияние на коррозионные свойства сплавов $Mg-Zn-Ca$.

1.4 Выводы по обзору литературных данных

На основании проведенного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Проблема управления процессом растворения магниевых сплавов в агрессивных средах остро стоит перед научным сообществом, но предлагаемые на данный момент решения либо чрезвычайно сложны или дороги, либо мало эффективны, например, применение защитных полимерных и оксидных покрытий может приводить к образованию в местах их несплошности глубоких локальных повреждений.

2. Сплавы системы Mg-Zn-Ca не только являются перспективным материалом для изготовления саморастворяющихся хирургических имплантатов с точки зрения биосовместимости и безопасности для здоровья пациента, но и обладают впечатляющими механическими свойствами. Исходя из анализа имеющихся работ по данному типу сплавов, наиболее оптимальный комплекс характеристик имеют слаболегированные сплавы Mg-Zn-Ca. Это связано с тем, что даже небольшие концентрации цинка и кальция приводят к твердорастворному и дисперсионному упрочнению магния, но в то же время чрезмерное увеличение количества этих элементов негативно влияет на процесс деградации материала в жидкостях человеческого тела, поскольку приводит к образованию большого количества интерметаллидных фаз, провоцирующих интенсивное растворение матричного металла за счет гальванического эффекта.

3. Существует ряд факторов, обуславливающих неравномерность протекания процесса растворения магниевых сплавов и их склонность к образованию сильно локализованных и пространственно-ориентированных повреждений. В первую очередь это кристаллографическая ориентация зерна и характер распределения частиц вторичных фаз, способных вступать в электрохимическое взаимодействие с магниевой матрицей. Полное и систематизированное понимание данного феномена на данный момент не достигнуто, и он требует углубленного изучения.

4. Несмотря на наличие стандартизированных методик измерения скорости растворения, в научном сообществе наблюдается значительный плюрализм мнений относительно особенностей проведения лабораторных испытаний и способов измерения скорости растворения магния. Для получения достоверных данных важно приблизить условия лабораторных испытаний к условиям внутри человеческого тела, в которых будет эксплуатироваться биорезорбируемый имплантат, уделив внимание не только температуре среды, но и поддержанию ее уровня pH. Кроме того, ввиду непостоянной скорости растворения магниевых сплавов актуальным является использование in-situ методов ее измерения, позволяющих отследить кинетику этого процесса.

Основные результаты литературного обзора были опубликованы в [80].

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Данная работа выполнялась в 3 этапа, а ее особенность состояла в том, что после каждой серии экспериментов проводился анализ полученных данных, делались выводы, выдвигались гипотезы относительно физической природы наблюдаемых явлений, на основании которых строилась методология последующих экспериментов.

Первая серия экспериментов была посвящена определению скорости и стабильности процесса растворения в условиях, имитирующих условия внутри человеческого организма, качественной и количественной оценке морфологии повреждений, появляющихся в процессе растворения, а также установлению влияния размера зерна на эти характеристики.

Вторая серия экспериментов была посвящена изучению локального влияния частиц вторичных фаз и кристаллографической ориентации зерен на процесс растворения, были составлены карты распределения химических элементов на поверхности исследуемого материала, которые затем сопоставлялись с результатами видеосъемки процессов, протекающих в агрессивной среде на этой поверхности, 3D-моделью поверхности, где была отображена глубина повреждений, а также с картой распределения химического состава в продуктах, образовавшихся на поверхности вследствие химических реакций.

Третья серия экспериментов была посвящена проверке гипотезы о возможности управления процессом растворения путем внедрения в поверхность магния массивной частицы более электроположительного элемента, выдвинутой на основании анализа результатов второй серии экспериментов и теоретического обоснования физической природы наблюдаемых в ней процессов.

Таким образом, структура работы включает в себя изучение общих особенностей процесса деградации биорезорбируемых магниевых сплавов, при котором была обнаружена проблема развития глубоких повреждений в результате локализации процессов растворения, прецизионное изучение этих процессов с целью выявления возможных причин данного явления, и последующего технического решения проблемы на основании эффектов, наблюдаемых на поверхности во время взаимодействия с агрессивной средой.

В данном разделе приведена подробная информация о материалах для исследования и использованном оборудовании, а также общие сведения о методике испытаний. Поскольку методические особенности для каждой отдельной серии экспериментов сами по себе являлись предметом разработки, а также для лучшего их восприятия в контексте всей работы, они более детально были приведены в соответствующих разделах с обсуждением их результатов.

2.1 Материалы для исследования

На основе анализа литературных данных было решено остановить выбор на сплаве ZX10, являющимся малолегируемым сплавом системы Mg-Zn-Ca. Такой выбор обусловлен сбалансированными свойствами этого материала: как уже было указано в первой главе настоящей работы, даже небольшие концентрации легирующих элементов в сплавах этой системы позволяют достигнуть довольно высоких механических свойств, в то же время, концентрации более 1% цинка и нескольких десятых долей процента кальция приносят риски развития интенсивного растворения матрицы вследствие электрохимических эффектов. Химический состав материала, измеренный при помощи оптико-эмиссионной спектроскопии представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав материалов исследования

Элемент	Mg	Al	Zn	Ca	Zr	Fe	Cu	Mn	Ce	Nd	Si
%, вес	Основа	0,004	0,85	0,17	0,03	0,004	0,001	0,007	<0,001	<0,001	0,008

С целью изучить влияние размера зерна (роли границ) материал был использован в двух состояниях: крупнозернистом (литом) и ультрамелкозернистом (после всесторонней изотермической ковки и последующей осадки, ВИК+О). Структура материала представлена на рисунке 2.1.

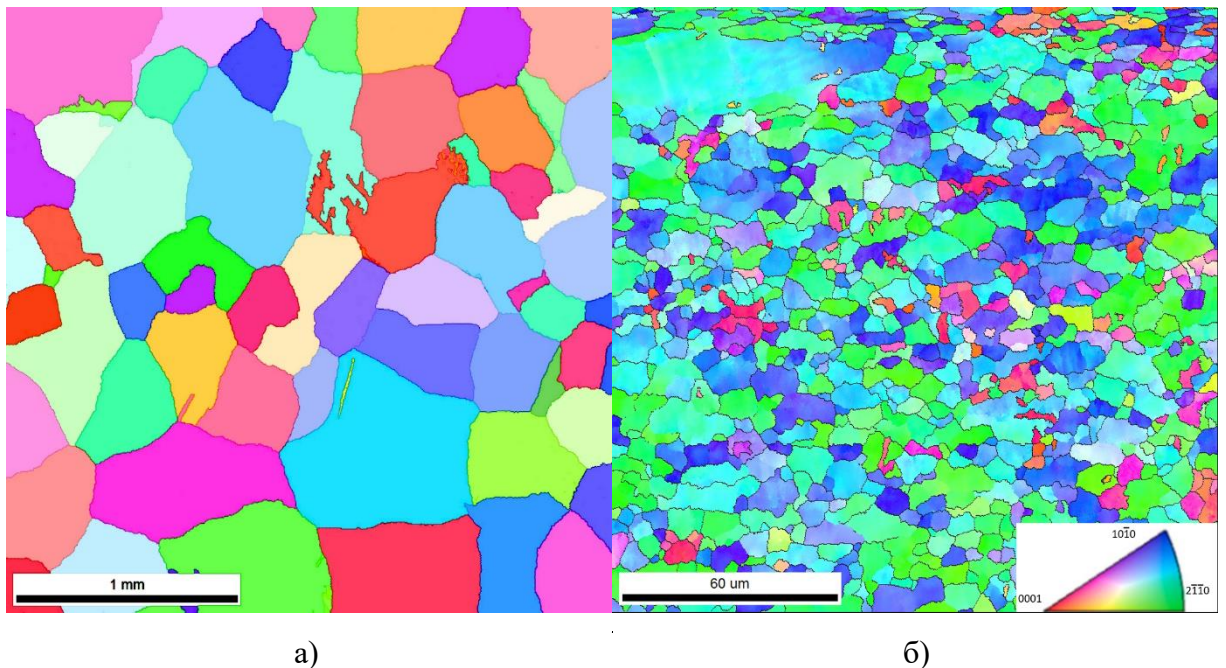


Рисунок 2.3 – Карты распределения кристаллографических ориентаций (анализ дифракции обратно-отраженных электронов, EBSD) использованных материалов: а) – литой сплав; б) – сплав после ВИК+О

Для литого материала характерны крупные разноориентированные зерна, со средним размером 400 мкм. Для сплава после ВИК+О характерна кристаллографическая текстура и средний размер зерен 4 мкм. Для определения химического состава использовался оптико-эмиссионный спектрометр Thermo Fisher Scientific ARL 4460, структура обоих материалов была исследована посредством сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе ZEISS SIGMA и энергодисперсионной спектроскопии при помощи аналитического модуля EDAX Apollo (рис. 2.4 б).



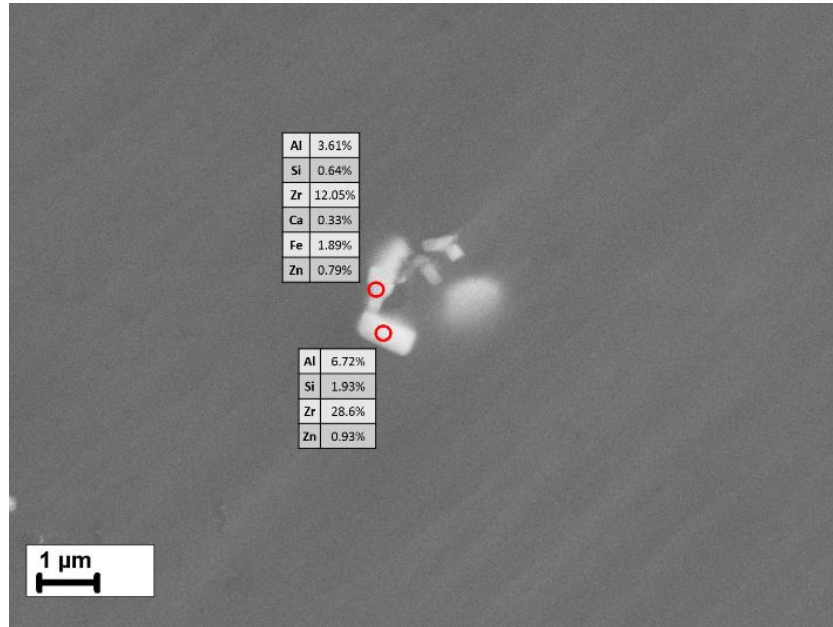
а)



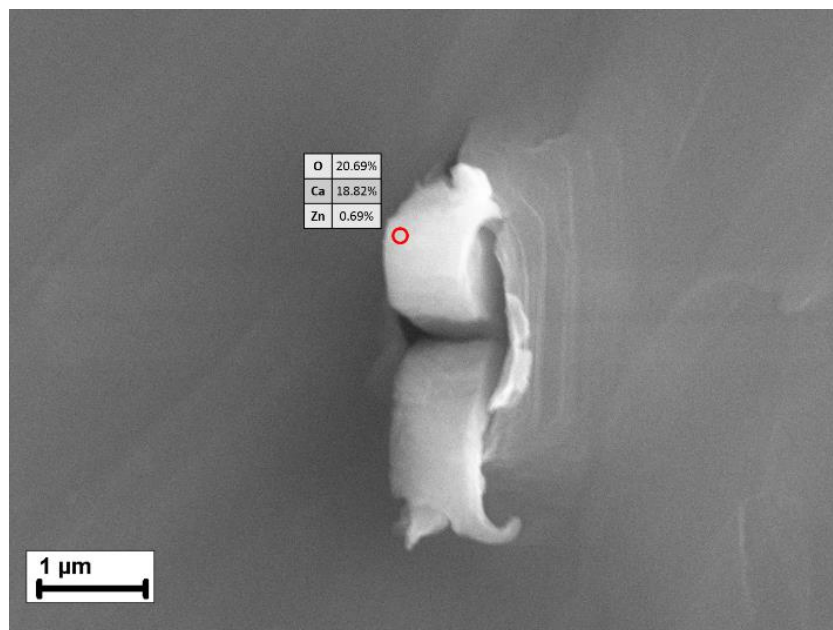
б)

Рисунок 2.4 – Оборудование, использованное для изучения химического состава и структуры материала: а) – Оптико-эмиссионный спектрометр Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES; б) – СЭМ ZEISS Sigma с аналитическими модулями для ЭДС и EBSD фирмы EDAX

На рисунке 2.5 представлены 2 основных вида частиц в материале. Первые (рис. 2.5 а) вероятнее всего представляют собой частицы примесей, таких как Fe и Al, окруженные толстой оболочкой из Zr. Таким образом Zr ослабляет вредное влияние этих элементов на коррозионные свойства.



а)



б)

Рисунок 2.5 – Частицы, обнаруженные в сплаве ZX10 в обоих состояниях: а) – частицы примесей, окруженные цирконием, б) – частицы Mg_2Ca

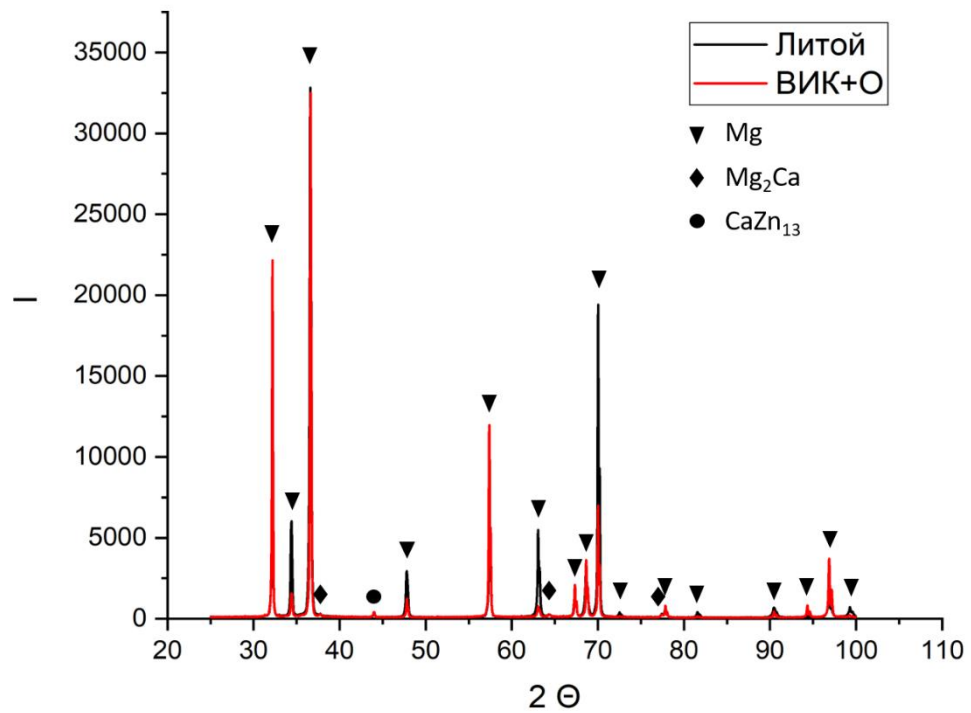
Вторые, скорее всего, являются частицами фазы Mg_2Ca , а большое количество кислорода объясняется быстрым окислением в воздушной среде. Размер обоих видов частиц сильно различается между крупно- и мелкозернистым материалом: у крупнозернистого материала размер частиц составляет 10-20 мкм, тогда как у мелкозернистого он на порядок меньше.

Для более точного определения фазового состава был произведен анализ посредством рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu MAXIMA XRD 7000 (рисунок 2.6). Для идентификации пиков использовались ПО «MATCH! 2» и «X'Pert Highscore Plus» с базами данных «Powder Diffraction File» 2004 и 2009, соответственно.

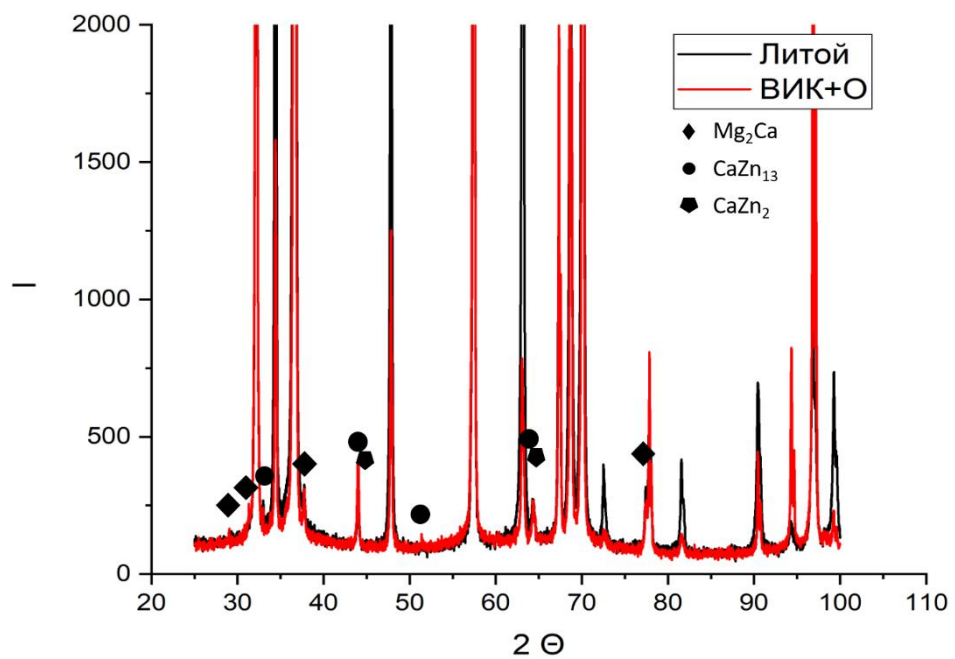


Рисунок 2.6 – Дифрактометр Shimadzu MAXIMA XRD 7000

Полученные дифрактограммы приведены на рисунке 2.7. Видно, что в сплаве присутствуют вторичные фазы Mg_2Ca , $CaZn_{13}$ и $CaZn_2$. Возможно также нахождение в материале других фаз в меньшем количестве, дифракционные пики которых перекрыты другими пиками или уровнем фона.



а)



б)

Рисунок 2.7 – Дифрактограммы исследуемых материалов: а) – общий вид дифрактограмм литого сплава и сплава после ВИК+О, б) – увеличенное изображение обеих дифрактограмм

Следует отметить, что образцы, на которых изучалась микроструктура, элементный и фазовый состав, не подвергались химическому травлению с целью избегания возникновения на поверхности металла продуктов химической реакции, которые могли бы повлиять на результат. Для этого образцы, предварительно отшлифованные на наждачной бумаге #2500 и отполированные на безводных алмазных суспензиях с размером абразива 3 мкм, 1 мкм и 0,5 мкм последовательно, подвергали ионному травлению в вакууме в потоке ионов аргона. Осуществлялась эта операция при помощи установки для ионного травления Hitachi IM4000 Plus (рисунок 2.8). Угол падения ионного пучка составлял 5-10 градусов к поверхности образца, для того, чтобы во время ионного травления сглаживались микронеровности и удалялся поверхностно-наклепанный слой, образующийся при шлифовке и полировке.



Рисунок 2.8 – Установка для ионного травления металлов Hitachi IM4000 Plus

2.2 Растворение в условиях человеческого тела: методика эксперимента

2.2.1 Изготовление образцов и пробоподготовка

Образцы для коррозионных испытаний из всех перечисленных материалов были вырезаны на электроэрозионном станке с ЧПУ Sodick AG400L LN2W (рисунок 2.9) и представляли собой плоские прямоугольные пластины 15×10×2 мм с просверленным отверстием Ø1 мм в верхней части, которое служило для его подвешивания. Образцы из материала после ВИК+О вырезались поперек пластины (рисунок 2.10), образцы из литого сплава вырезались

вдоль цилиндрической отливки на расстоянии $\sim 0,5R$ от ее центра. Пробоподготовка заключалась в шлифовке на наждачной бумаге до #2500 включительно, после чего образец промывался в этаноле в ультразвуковой ванне и сушился потоком холодного воздуха при помощи безмасляного компрессора. Перед испытанием образец взвешивался на лабораторных весах с точностью до 0,0001 грамма, что было необходимо для последующей оценки скорости коррозии гравиметрическим методом.



Рисунок 2.9 – Электроэрозионный станок с ЧПУ Sodick AG400L LN2W

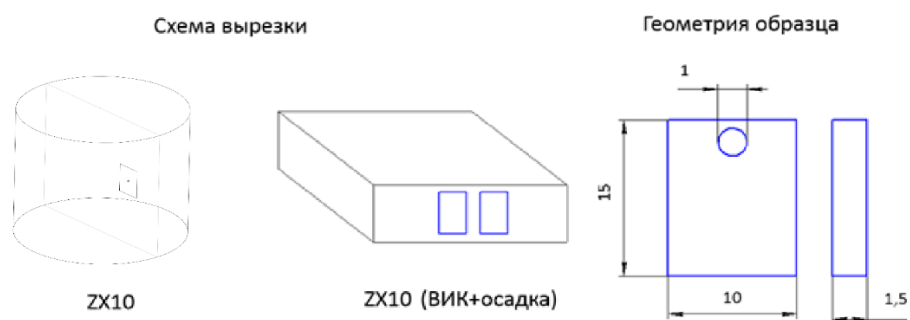


Рисунок 2.10 – Схема вырезки и геометрия образцов

2.2.2 Испытания в условиях, аналогичных человеческому организму

Из литературного обзора очевидно, что при проведении лабораторных испытаний биорезорбируемых сплавов необходимо стремиться к условиям, максимально схожим с условиями внутри человеческого тела, а также применять методики, позволяющие отследить кинетику и стадийность процесса растворения. Исходя из этих критериев для испытания была собрана уникальная установка (рисунок 2.11), включающая в себя блок термостатирования (термостат TERMEX BT 8-2), циркуляции (насос перистальтический LongerPump BT100-2J), измерения и коррекции pH и коррозионную ячейку. Уровень pH постоянно измерялся ионометром И-160МИ, который через аналоговый выход подавал напряжение, соответствующее текущему значению pH раствора на контроллер УМКТ-2. Контроллер, при достижении определенного порога, и, соответственно, определенного значения pH, включал двухроторный перистальтический насос, который одновременно выкачивал часть жидкости из ячейки и заливал туда свежий раствор, таким образом возвращая pH к нужному значению (7,4-7,6). Уровень водорода в бюретке фиксировался ежечасно посредством установленной перед бюреткой веб-камеры, подключенной к ПК. Все, контактирующие с образцом или с выделяющимся водородом элементы оснастки и ячейки были выполнены из стекла, чтобы избежать абсорбции водорода пластиком, сам же образец подвешивался на нити из стекловолокна. Кроме того, не допускалось контакта металлических элементов со средой внутри ячейки, поскольку, во-первых, продукты их коррозии могли загрязнить раствор, во-вторых, они могли создать гальванопару с магниевым сплавом, поэтому такие элементы, как термодатчик иономера, были герметично покрыты полимерной оболочкой.

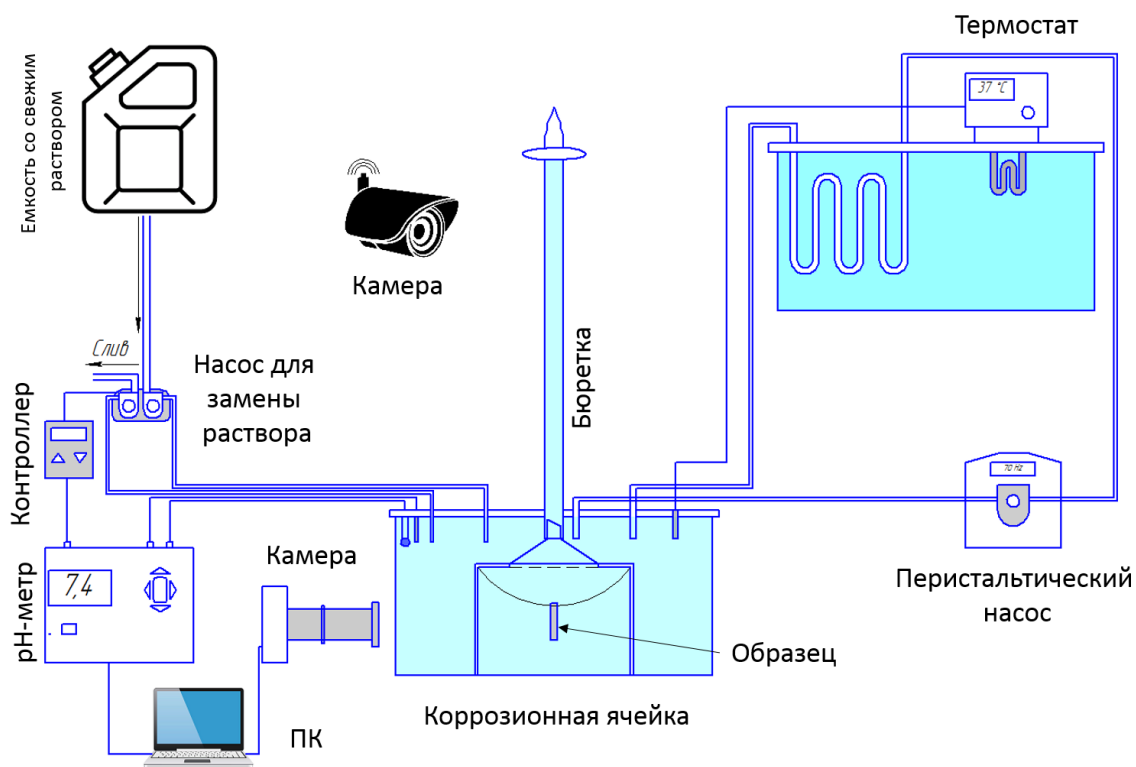


Рисунок 2.11 – Схема испытательной установки

Лабораторные испытания на скорость растворения проводились при температуре 37 ± 1 °С, что соответствует температуре тела человека, также осуществлялась непрерывная циркуляция раствора. Уровень pH поддерживался автоматически за счет удаления специальным двухроторным перистальтическим насосом части коррозионной среды из ячейки и замены ее на свежий раствор. Такой метод коррекции pH был выбран исходя из следующих критериев:

1) В отличие от добавления раскисляющих агентов (например, ортофосфорной кислоты) такой метод не меняет ионный состав среды, а значит не влияет на кинетику процесса растворения;

2) В отличие от полной периодической (например, раз в день) замены раствора, частичная замена осуществляется исключительно по необходимости, т.е. при достижении определенного уровня pH. При разной скорости растворения образцов уровень pH жидкости в момент ее полной замены может существенно отличаться, что делает метод полной замены не вполне корректным, поскольку при нем pH фактически не поддерживается на одном уровне, а периодически сбрасывается до нужного, при этом не важно, какого значения он успел достичь;

3) В отличие от барботирования углекислым газом, при коррекции выбранным методом не увеличивается количество растворенного газа в жидкости, что теоретически может повлиять на результаты измерения скорости растворения по объему выделившегося водорода, т.к. в бюретку будет помимо водорода попадать и углекислый газ.

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 KH₂PO₄; 0,1 г/л MgCl₂*6 H₂O; 0,06 г/л MgSO₄*7H₂O; 0,48 г/л Na₂HPO₄*12H₂O; 0,35 г/л NaHCO₃; 1 г/л D-Глюкоза), имитирующим ионный состав крови человека. 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 коррозионных процессов, количество водорода в ней фиксировалось автоматически раз в час при помощи камеры. В испытаниях участвовало по 2 образца каждого типа.

2.2.3 Методика исследования образцов после испытаний

После испытаний образец промывался в этаноле, сушился, а затем с него удаляли продукты химических реакций в реактиве 5.4 (водный раствор 20% CrO₃ + 1% AgNO₃) по ГОСТ Р 9.907. Данный реактив был подобран в ходе предварительной методической работы, которая показала, что в отличие от других рекомендованных в упомянутом ГОСТе реактивов, он эффективно удаляет продукты коррозии, практически не затрагивая при этом сам металл, а также не требует применения повышенных температур (кипячения). Время выдержки в реактиве для всех образцов составило 1 минуту. Выдержка осуществлялась в емкости из химически стойкого стекла объемом 50 мл в ультразвуковой ванне. Применение ультразвуковой ванны обусловлено тем, что во время удаления продуктов химических реакций образуется газ, который препятствует проникновению реактива в мелкие язвы и, соответственно, полному удалению этих продуктов из них. Под действием ультразвука газ разбивается на мелкие пузырьки, и данная проблема решается.

После удаления продуктов химических реакций с поверхности образец промывался сначала этанолом из спринцовки, а затем несколько раз в этаноле с применением ультразвуковой ванны для полного удаления реактива из мелких язв и пор. После этого он сушился потоком сжатого воздуха с помощью безмаслянного компрессора и взвешивался с точностью до 0,0001 г. Таким образом получали разницу массы образца до и после испытания.

После взвешивания поверхность образцов сканировали посредством конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Olympus LEXT OLS 4000 (рисунок 2.12). Как уже упоминалось, КЛСМ позволяет получить трехмерную модель поверхности, что позволяет количественно оценить глубину повреждений и многие другие характеристики.

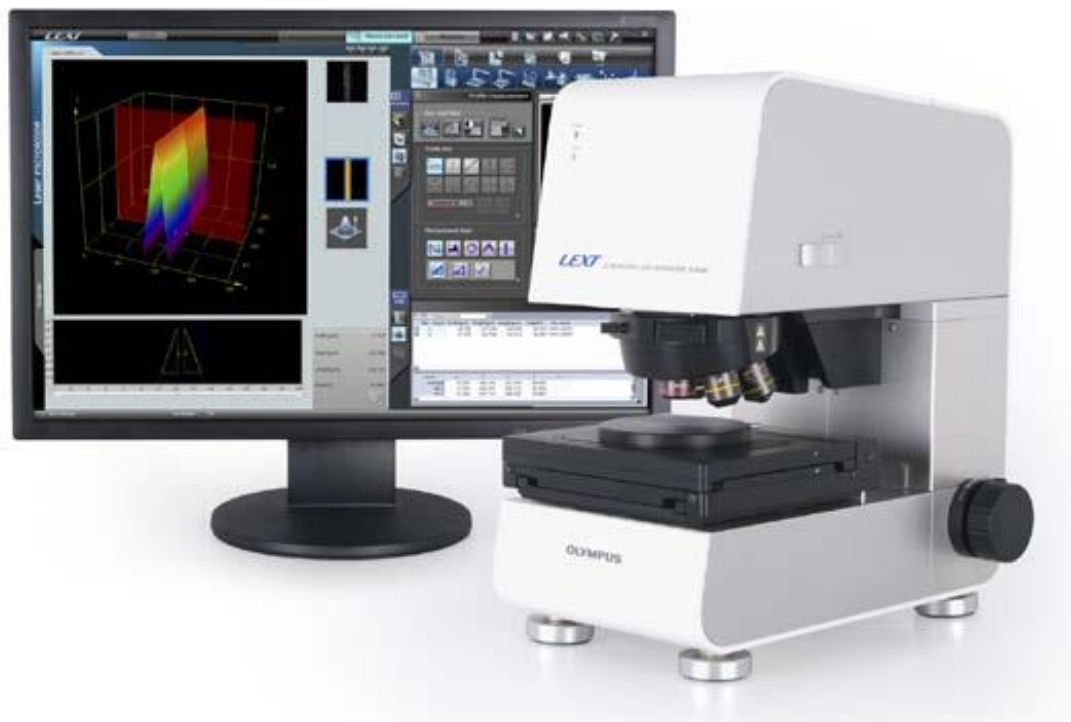


Рисунок 2.12 – КЛСМ Olympus LEXT OLS4000

2.2.4 Методы расчета скорости растворения

Метод расчета скорости растворения (коррозии) по убыли массы является стандартизированным и выполняется в соответствии с ASTM G31 (NACE TM0169) [57] и ГОСТ 9.908-85 [58]. Для определения скорости коррозии сначала определяют убыль массы относительно площади образца по формуле 2.1:

$$\Delta m_s = (m_0 - m_1) / S \quad (2.1)$$

где m_0 и m_1 это масса образца до испытания и после удаления продуктов коррозии соответственно, а S – площадь его поверхности, бывшая в контакте с коррозионной средой.

Затем эту величину приводят к общепринятым единицам измерения, т.е. к $\text{мг}/(\text{см}^2 \times \text{сут.})$, либо к $\text{мм}/\text{год}$ по формулам 2.2 и 2.3 соответственно:

$$V_{\text{кор}} = \Delta m_s / t \quad (2.2)$$

$$\Pi = 8,76 \times V_{\text{кор}} / \rho \quad (2.3)$$

Где $V_{\text{кор}}$ и Π – общий и глубинный показатели скорости коррозии, t – время испытания в часах, а ρ – плотность материала. Поскольку сплав ZX10 является малолегированным (лигатура

≤ 1% вес.), то при расчете его скорости коррозии допускается использовать плотность чистого магния.

Расчет скорости растворения по выходу водорода осуществляется пересчетом количества вещества выделившегося водорода в количество вещества растворившегося магния. Исходя из формулы (1.1) каждый моль растворившегося магния пропорционален 1 молю выделившегося H_2 . Это значит, что при растворении 24,304 г магния выделяется около 22,4 литров водорода [81]. Таким образом, масса растворенного магния может быть найдена по формуле 2.4:

$$\Delta m_s = (1,085 \times V_H) / S \quad (2.4)$$

Где V_H – объем выделившегося водорода в соответствующих единицах.

Далее величины $V_{кор}$ и Π определяются по формулам (2.2) и (2.3) точно так же, как и в случае, когда разница масс определялась гравиметрически, а не по водороду.

2.3 Определение роли кристаллографии и частиц: методика эксперимента

2.3.1 Пробоподготовка и исследование материала

Для второй серии экспериментов использовались те же материалы, что и в первой серии. Образцы $10 \times 10 \times 2$ мм также, как в первой серии были вырезаны на электроискровом станке и отшлифованы на наждачной бумаге #2500. Затем на одной из сторон штихелем с твердосплавным наконечником размечался участок $\sim 2 \times 1,8$ мм в середине образца. Затем размеченную сторону образца полировали на алмазных безводных суспензиях 3 мкм, 1 мкм и 0,25 мкм, после чего подвергали ее ионному травлению в вышеуказанной установке. Таким образом поверхность очищалась от загрязнений и наклепанного слоя, и проступала структура. Далее образец исследовали в колонне электронного микроскопа.

В СЭМ при помощи модуля для ЭДС-анализа составлялась детализованная карта распределения химических элементов на размеченной поверхности. Ее размер $2 \times 1,8$ мм был обусловлен параметрами максимальной области сканирования ЭДС-модуля. Также для литого сплава при помощи модуля EBSD-анализа была отснята карта распределения кристаллографических ориентаций. Кроме того, в одном из экспериментов был дополнительно выбран участок 90×90 мкм, на котором при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver NEXT (NT-MDT, Россия) была составлена карта распределения электродного потенциала по методу зонда Кельвина (рисунок 2.13). При съемке использовался двухпроходной полуконтактный режим и зонд FMG01 с платиновым покрытием и радиусом острия вершины ≤ 40 нм. Подаваемое на образец напряжение составляло 0,1 В.



Рисунок 2.13 – Атомно-силовой микроскоп Solver NEXТ

Для сплава после ВИК+О карта кристаллографических ориентаций отснята не была, поскольку отснять карту участка $2 \times 1,8$ мм материала со столь мелким зерном попросту невозможно ввиду технических ограничений оборудования. Уменьшение же общего размера участка существенно затрудняет его разметку и ухудшает качество *in-situ* съемки поверхности во время коррозионных испытаний. После исследования в СЭМ образец подвергался испытаниям в агрессивной среде.

Первоочередной целью данных экспериментов было определить влияние кристаллографии и частиц вторичных фаз и включений на процесс коррозии, поэтому условия эксперимента были существенно упрощены. Образец устанавливался вертикально в зажим из инертного полимера в ячейке объемом 5 литров. На размеченный участок направлялась камера с разрешением 38 МП. В качестве среды использовался раствор Рингера (8,36 г NaCl, 0,3 г KCl, 0,15 г CaCl₂ на 1000 мл воды). Как и раствор Хэнкса он является физиологическим раствором и согласно ГОСТ Р ИСО 16428—2014 рекомендуется при проведении коррозионных испытаний сплавов для медицинских имплантатов, однако в растворе Хэнкса возможна реакция образования гидроксиапатита, из-за чего он может мутнеть, раствор Рингера же сохраняет прозрачность, что важно при эксперименте с прецизионной видеосъемкой. Температура раствора в течение

испытаний поддерживалась на уровне 24 ± 1 °С. Уровень pH не корректировался. Продолжительность эксперимента составила 7 дней, также дополнительно были проведены краткосрочные испытания длительностью 24 часа.

2.3.2 Исследование образцов после испытаний

По завершению испытаний образцы извлекались из раствора, сушились сначала потоком холодного воздуха, затем в форвакууме при комнатной температуре, после чего размеченный участок подвергался тщательному анализу в колонне СЭМ. Были отсняты карты распределения элементного состава в продуктах коррозии и изучены при помощи ЭДС зоны вокруг частиц вторичных фаз.

Затем с поверхности удалялись продукты химических реакций по описанной ранее методике, после чего изучалась морфология и глубина полученных повреждений при помощи КЛСМ, АСМ и лазерного интерферометра-профилометра Zygo New View 7100 (рисунок 2.14).

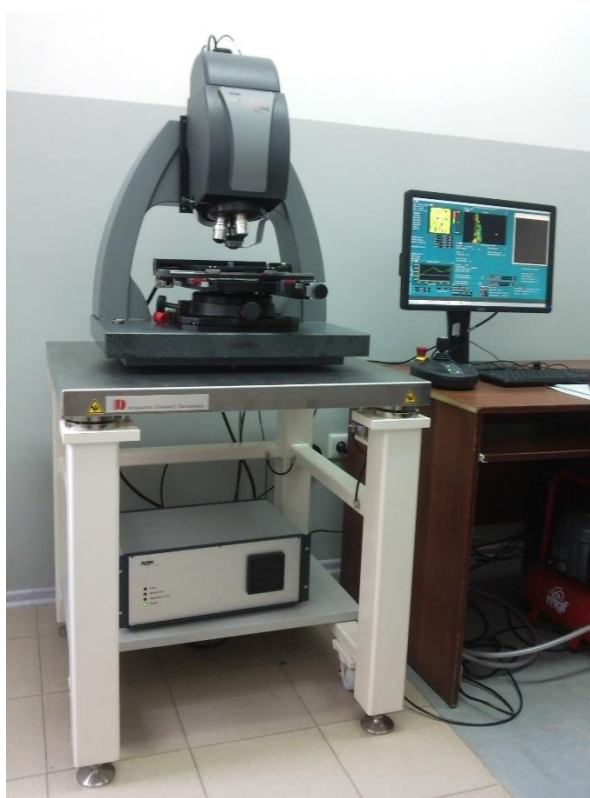


Рисунок 2.13 – Лазерный интерферометр-профилометр Zygo New View 7100

2.4 Создание зон улучшенной пассивации: методика экспериментов

2.4.1 Пробоподготовка

Третья серия экспериментов была основана на предположении, что достаточно крупная частица инородного химического элемента на поверхности магниевого сплава способна создавать вокруг себя зону, где процесс растворения существенно ингибирован. Таким образом можно защитить наиболее ответственные части имплантата от разрушения, в т.ч. и сильно локализованного, которое является одной из наибольших проблем для сплавов Mg-Zn-Ca.

Образцы для третьей серии экспериментов представляли собой диски Ø 10 мм и толщиной 2-2,5 мм. Такая форма обусловлена тем фактом, что цилиндрическая форма имеет минимальные риски проявления краевых эффектов на углах и боковой поверхности, как указано в работе [70]. С этой же целью боковая поверхность цилиндрического образца была закрыта плотно натянутым кольцом из химически инертного силикона. Кроме того, силиконовое кольцо утяжеляло легкий образец, что не давало ему уплыть из поля обзора видеокамеры при активном выделении пузырей водорода.

Пробоподготовка включала в себя шлифовку всех поверхностей на наждачной бумаге #2500, полировку одной из плоских поверхностей на безводных алмазных суспензиях и ее ионное травление. В поверхность всех образцов, кроме образцов контрольной группы был индентирован ультрамелкодисперсный порошок ряда чистых химических элементов: серебра, меди, висмута, железа и цинка.

2.4.2 Осуществление индентирования

Для осуществления индентирования использовалась установка на базе отечественного микротвердомера ПМТ-3, модернизированная путем добавления в конструкцию цифрового динамометра SHANE AMF 100N. Модернизация позволила не только увеличить максимальную нагрузку индентирования с 2,50 Н до 100 Н, но и автоматически определять усилие посредством электронного датчика силы.

Индентирование проводилось следующим образом: сначала на конце установленного в ПМТ-3 динамометра крепился алмазный индентор Виккерса. Затем алмазная пирамида давила на поверхность образца с усилием в 200 Н (выдержка при данной нагрузке 10 секунд). Таким образом образовывалось углубление пирамидальной формы определенного размера. Затем в углубление засыпался порошок индентируемого в сплав химического элемента, его излишки удалялись с поверхности. После этого индентор менялся на стальной конусообразный, который давил на то же самое место с усилием в 100 Н, таким образом за счет давления компактируя порошок в единое целое, вдавливая его в магниевую матрицу. Факт присутствия «макрочастицы» на поверхности сплава подтверждался как визуально, так и с применением ЭДС.

Лабораторные испытания проводились по почти полной аналогии со второй. Разница заключалась в следующем:

- 1) Образец не устанавливался в зажиме, а лежал на сетке из стекловолокна.
- 2) Длительность испытаний составляла исключительно 7 дней. Это было необходимо, поскольку в данном случае целью было не изучить влияние частиц вторичных фаз и кристаллографии зерен, а получить подтверждение длительного эффекта от порошка другого химического элемента в магний.
- 3) Оценивалась в первую очередь глубина повреждений и характер их распределения, поскольку предполагалось, что данный способ должен помочь бороться с образованием глубоких язв. Скорость растворения не оценивалась.

После испытаний с образца снимались продукты химических реакций по вышеуказанной методике, а затем поверхность образца, подвергнутая индентированию, снималась на КЛСМ с целью оценки глубины повреждений.

3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО ОРГАНИЗМА

3.1 Кинетика и стадийность процесса растворения

Скорость процесса растворения напрямую коррелирует с количеством выделяющегося водорода. Объем водорода в бюретке, установленной над образцом можно регистрировать автоматически при помощи цифровой камеры с любой необходимой частотой. Исходя из длительности испытаний и литературных данных, решено было регистрировать объем водорода 1 раз в час. Кривые выхода водорода обычно строятся в следующих координатах: объем выделившегося водорода относительно площади образца (ось ординат) приведенный ко времени (ось абсцисс). Загиб такой кривой вверх показывает ускорения процесса растворения, тогда как плато на ней указывает на то, что процесс растворения практически не идет. Кривые выхода водорода для каждого образца представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

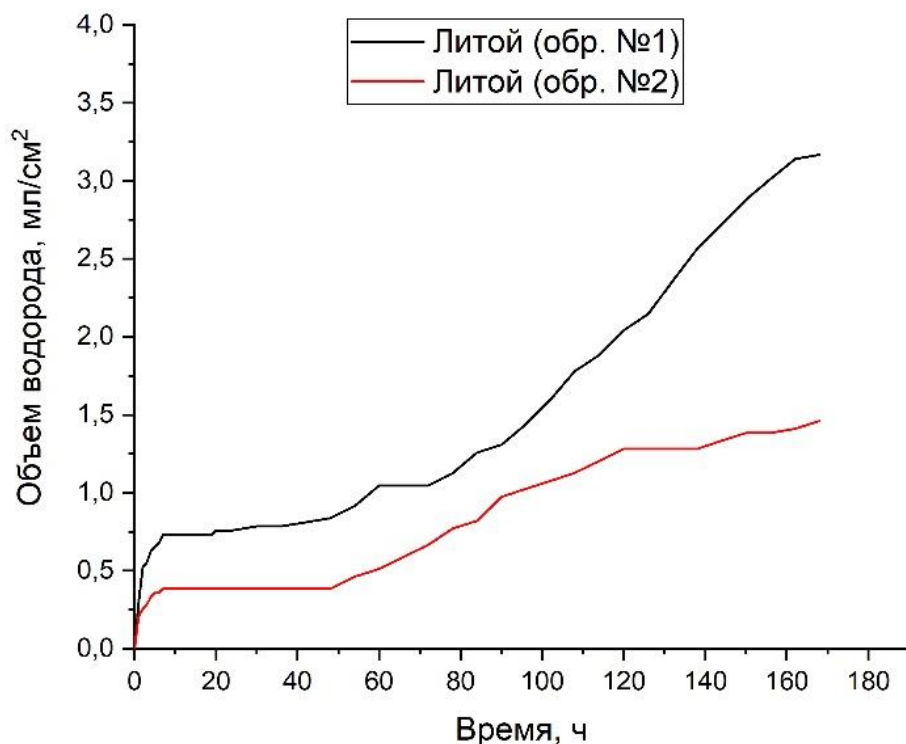


Рисунок 3.1 – Кривые выхода водорода образцов сплава ZX10 в литом состоянии

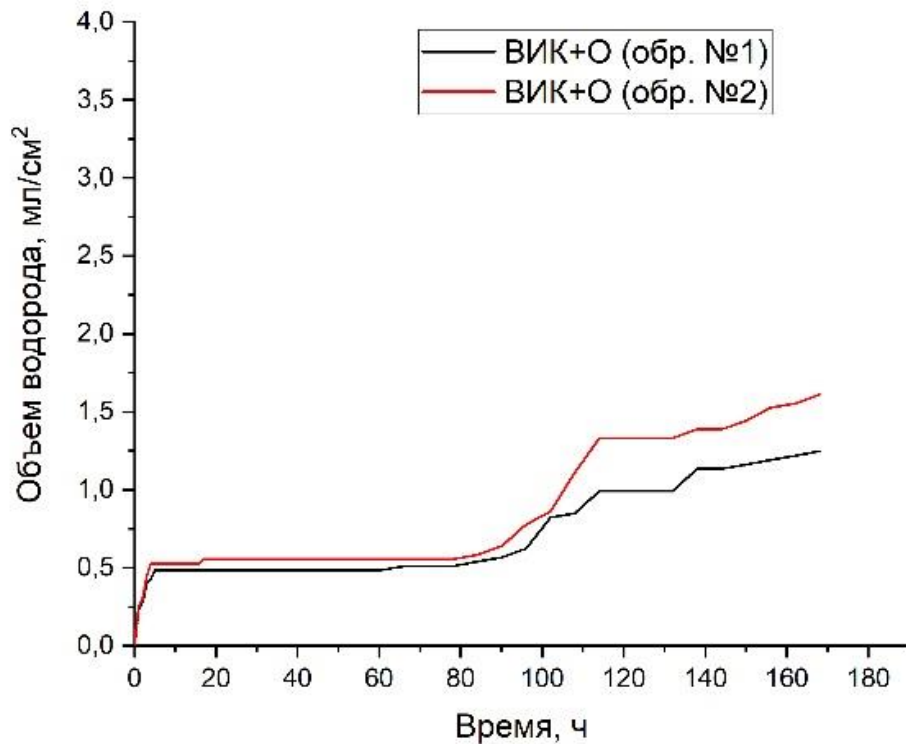


Рисунок 3.2 – Кривые выхода водорода образцов сплава ZX10 после ВИК+О

Видно, что кривые имеют ряд переломов и ступеней, обусловленных очевидно методологическими особенностями, а именно тем фактом, что пузырьки водорода могут застревать на пути к верхнему краю бюретки, например, на изгибах стеклянной воронки, а затем, достигая некоего критического размера, отрываться и устремляться вверх. Поэтому для понимания общей зависимости, характеризующей кинетику растворения материала решено было построить кривую по средним значениям от двух образцов и провести ее математическую обработку с целью сглаживания при помощи функции Polynomial Fit программы Origin Pro 2018. На рисунке 3.3 представлены графики выхода водорода, полученные после математической обработки.

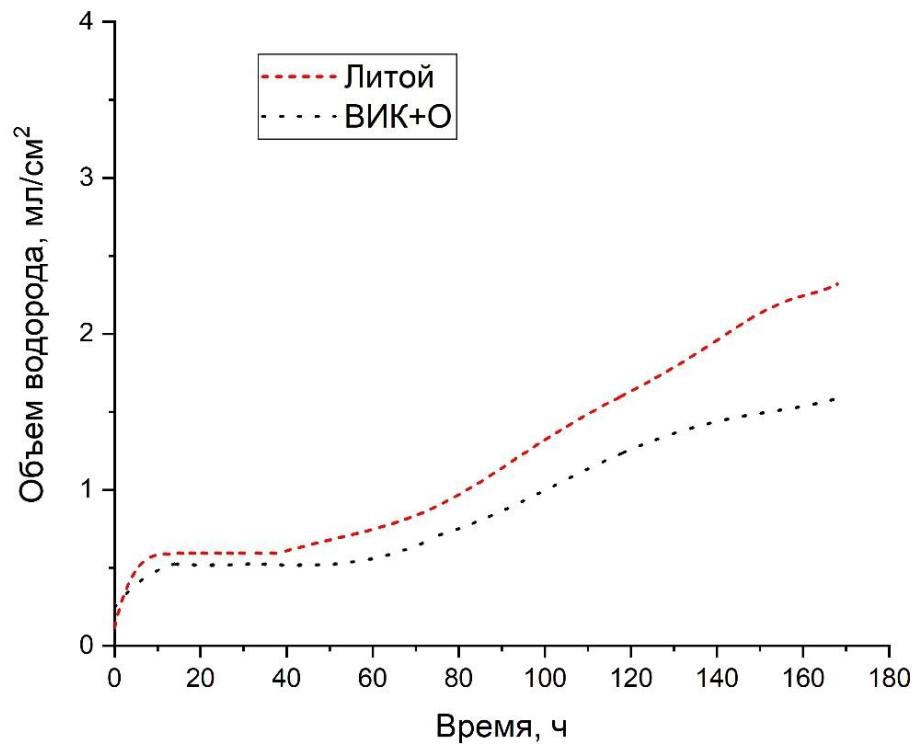


Рисунок 3.3 – Усредненные и сглаженные кривые выхода водорода образцов сплава ZX10 в литом состоянии и после ВИК+О

На математически обработанных кривых выхода водорода обоих материалов четко прослеживаются **3 стадии** процесса растворения: **резкий скачок** графика в начале (первые 10-12 часов эксперимента) указывает на интенсивное выделение водорода и, соответственно, быстрое растворение, затем следует **плато**, наличие которого указывает на ингибирование этого процесса, после чего **кривая устремляется вверх** – это свидетельствует о ускоренном растворении. Также заметно, что у литого сплава третья стадия наступает существенно раньше – по прошествии около 40 часов, тогда как у сплава после ВИК+О спустя более 60 часов с начала эксперимента.

На рисунках 3.4 - 3.9 представлены результаты съемки поверхности образцов в коррозионной среде. Видно, что для материала в обоих состояниях стадийность процесса растворения и появления повреждений одинакова.

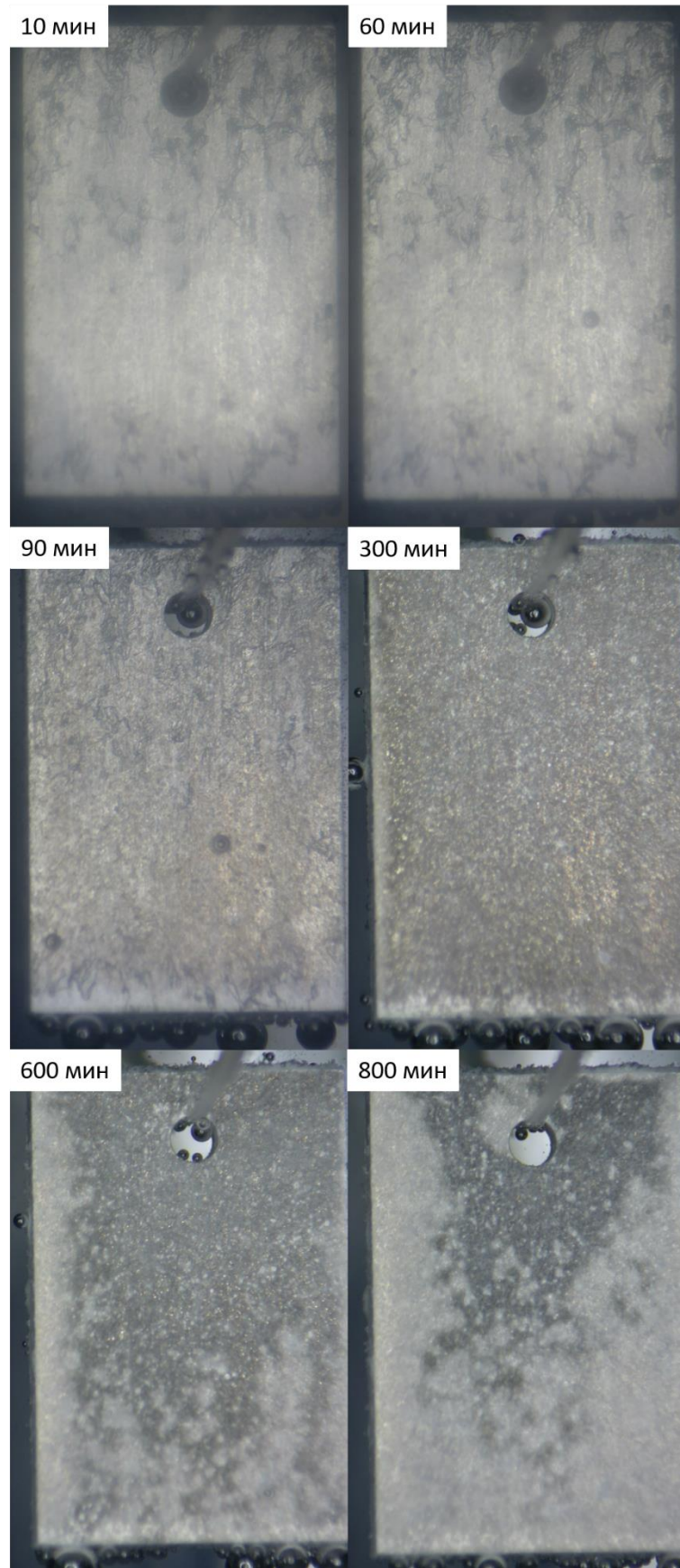


Рисунок 3.4 – Результаты видеомониторинга поверхности литого образца на первой стадии процесса растворения (указано время от начала эксперимента)

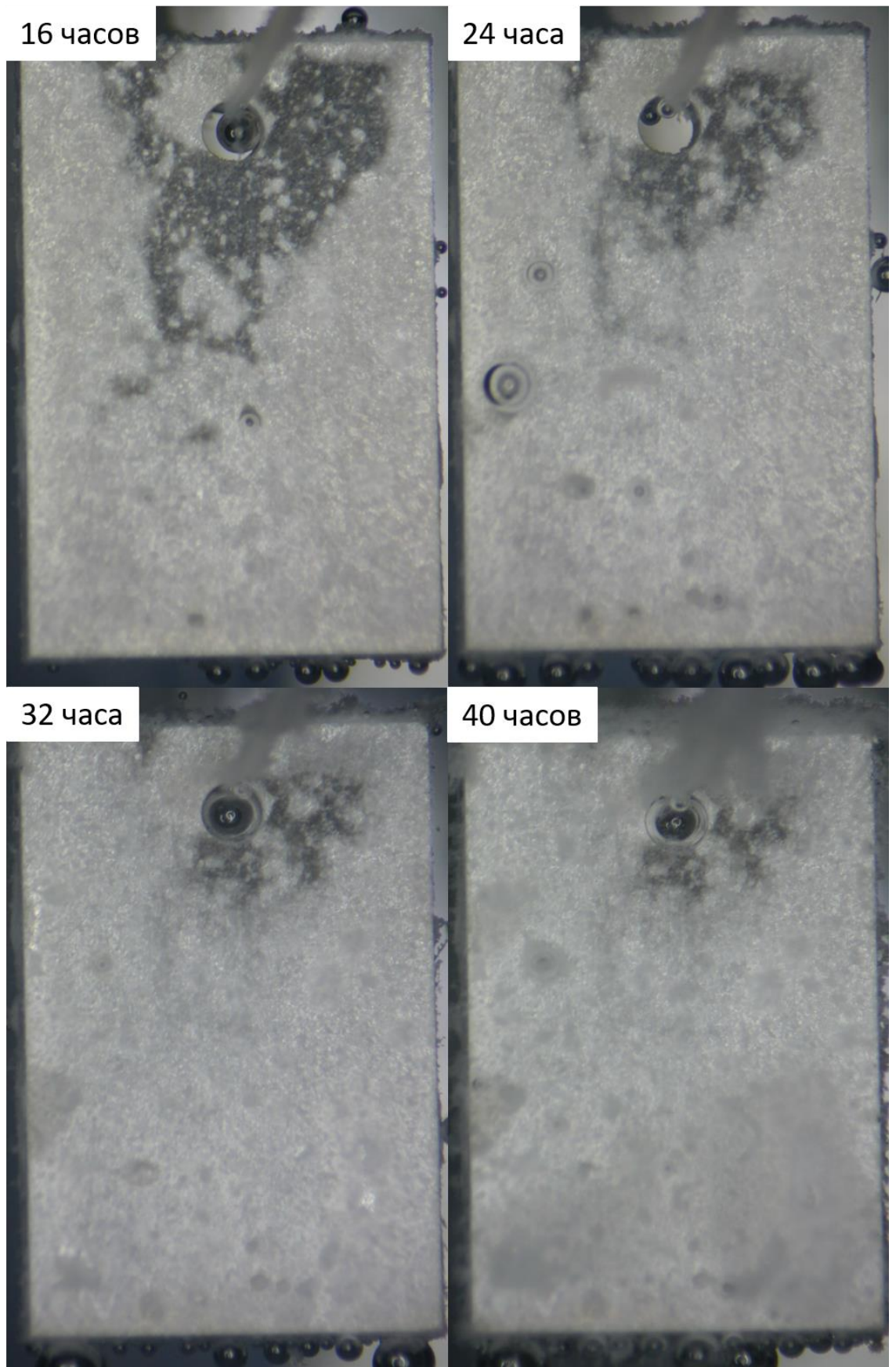


Рисунок 3.5 – Результаты видеомониторинга поверхности литого образца на второй стадии процесса растворения (указано время от начала эксперимента)

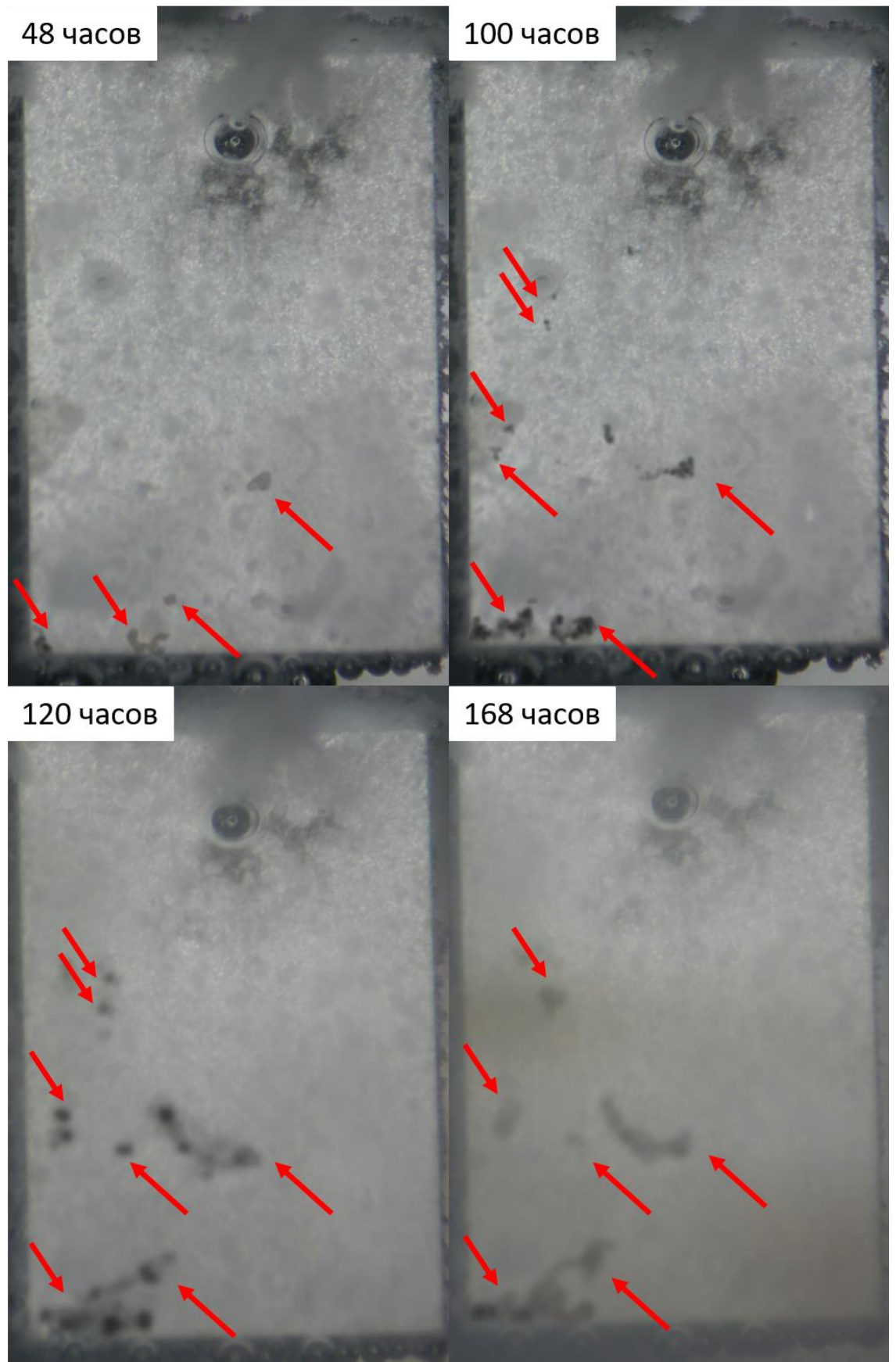


Рисунок 3.6 – Результаты видеомониторинга поверхности литого образца на третьей стадии процесса растворения (указано время от начала эксперимента)

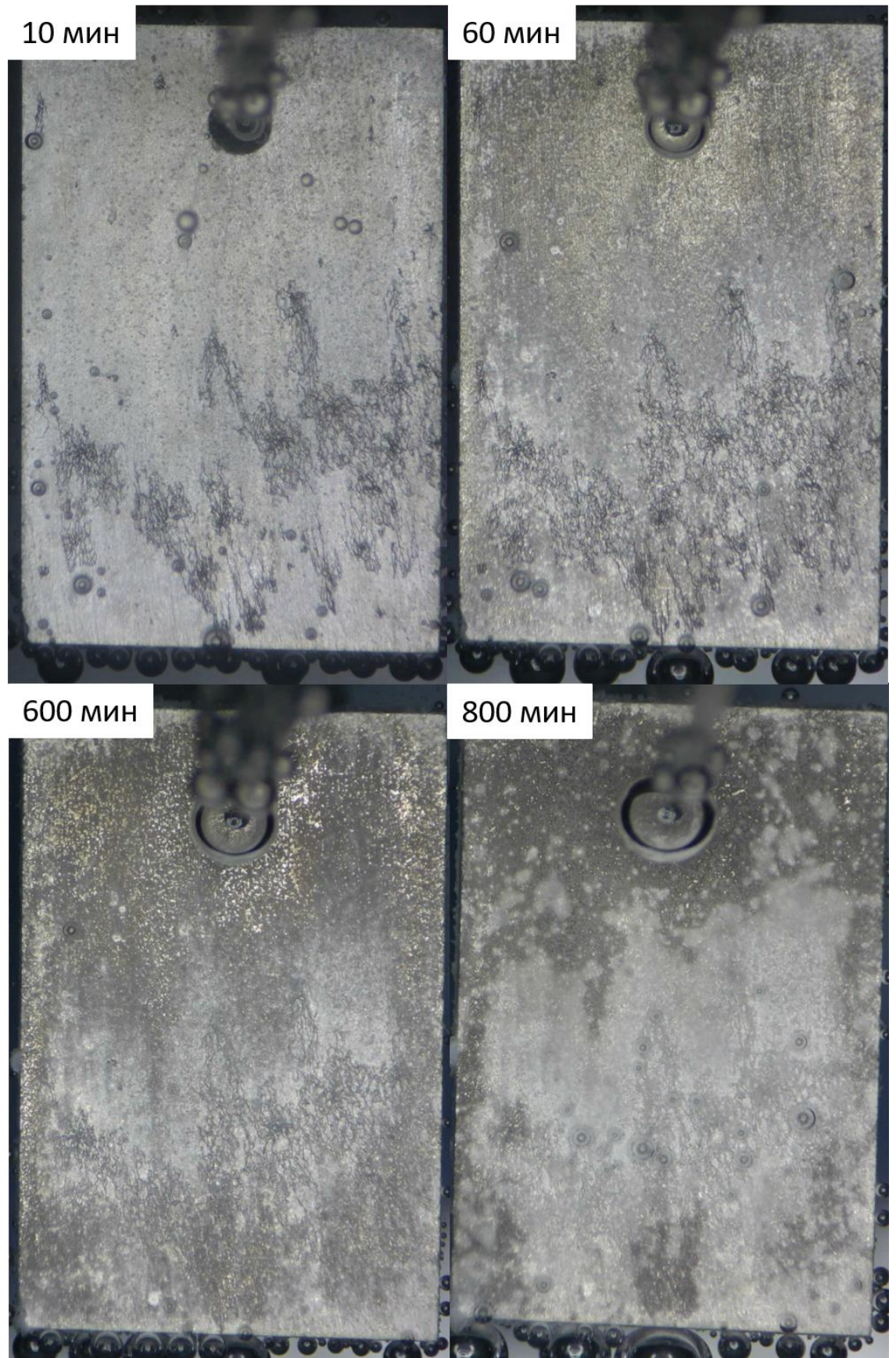


Рисунок 3.7 – Результаты видеомониторинга поверхности образца после ВИК+О на первой стадии процесса растворения (указано время от начала эксперимента)

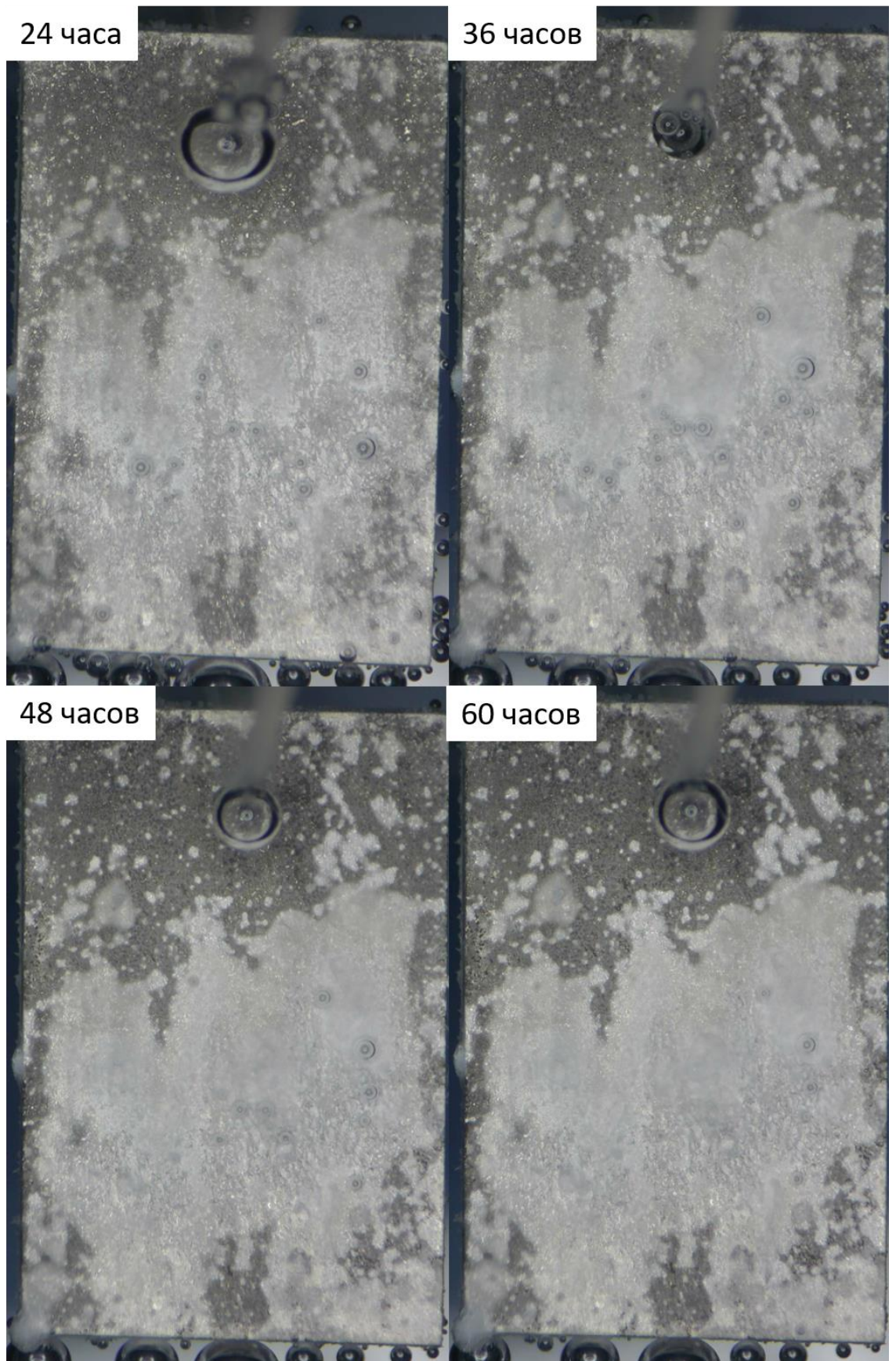


Рисунок 3.8 – Результаты видеомониторинга поверхности образца после ВИК+О на второй стадии процесса растворения (указано время от начала эксперимента)

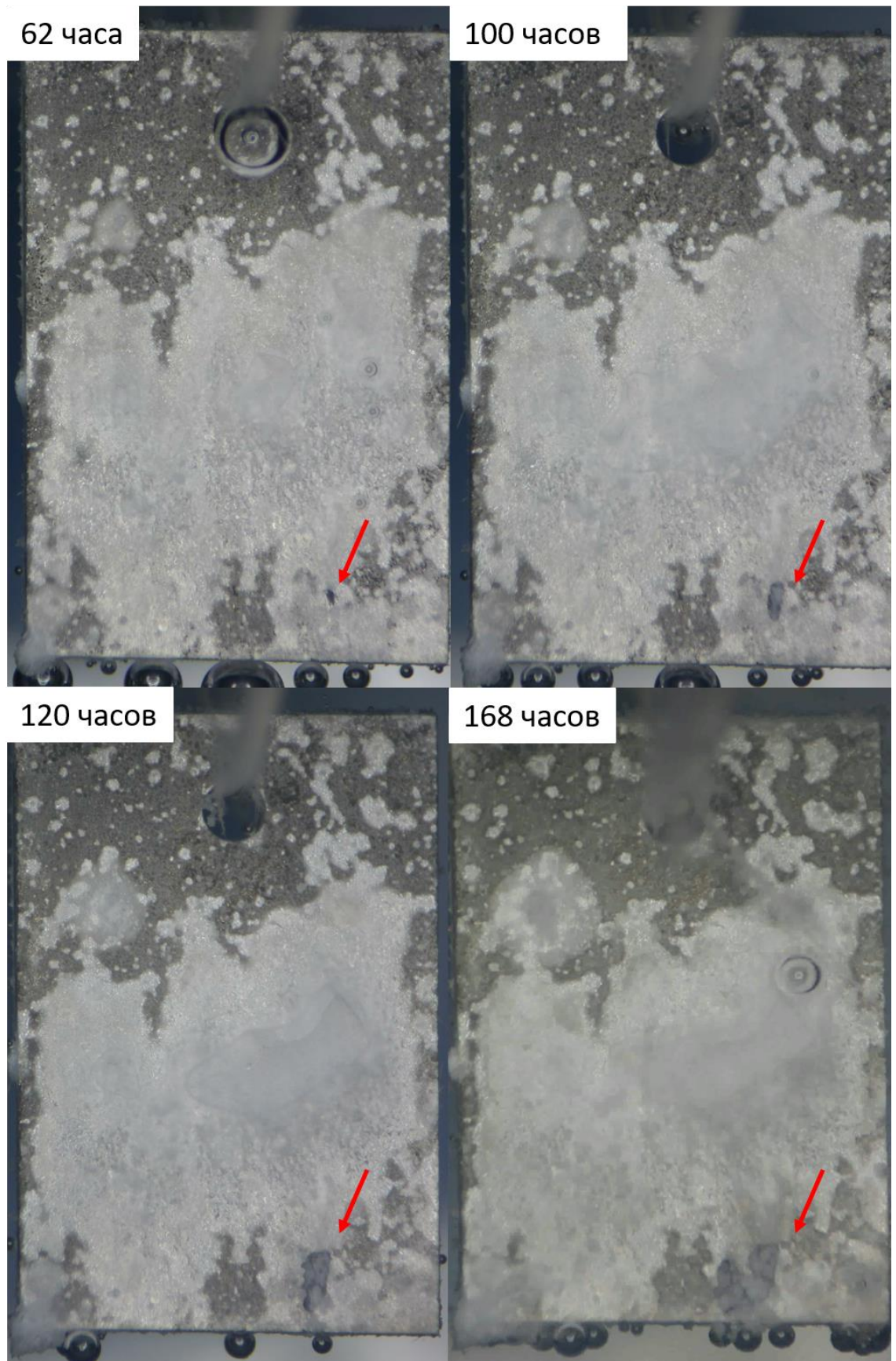


Рисунок 3.9 – Результаты видеомониторинга поверхности образца после ВИК+О на третьей стадии процесса растворения (указано время от начала эксперимента)

У материала в обоих состояниях в начале первой стадии проявляются нитевидные повреждения, причем у литого они выражены в виде крупной сетки с угловатой морфологией, а у материала после ВИК+О – в виде очень мелкой сетки, вытянутой преимущественно в одном направлении. Вероятно, морфология повреждений данного типа обусловлена размером зерна или кристаллографической ориентацией. Также в обоих случаях видно возникновение на первой стадии, а затем уменьшение на второй стадии темного пятна, которое в конце испытаний остается только вблизи отверстия для подвешивания. Исходя из этого можно предположить, что появление данного пятна обусловлено поведением потоков жидкости, искривленных вблизи отверстия и нити из стекловолокна. На третьей стадии видно возникновение и постепенное увеличение язв (показаны на рисунках красными стрелками), примечательно, что их возникновение, как видно на рисунке 3.9, провоцируется на очень небольшой площади, практически точечно, что подтверждает выдвинутую ранее гипотезу о локальном нарушении целостности пассивирующей пленки.

Сопоставив результаты видеомониторинга с кривыми выхода водорода, можно заключить, что на первой стадии ничем не защищенный материал вступает в интенсивное химическое взаимодействие с агрессивной средой, за счет чего происходит образование первичной пассивирующей пленки из продуктов химических реакций. После образования пассивирующей пленки интенсивность химического взаимодействия существенно снижается, поскольку молекулам воды и ионам хлора необходимо продиффундировать через пассивирующую пленку, чтобы прореагировать с металлом, и соответственно, скорость растворения материала падает. Через 40 часов (для литого материала) или 60 часов (для материала после ВИК+О) в определенных местах начинается интенсивное локализованное растворение, приводящее к образованию язв. Предположительно, это явление может возникать ввиду резкого нарушения целостности пассивирующей пленки, например, за счет ее растрескивания, из-за чего под слой продуктов химических реакций попадает агрессивная жидкая среда.

Таким образом, первую стадию процесса растворения можно назвать стадией интенсивной пассивации, вторую – стадией медленного равномерного растворения, и третью – стадией язвообразования.

3.2 Морфология повреждений

На рисунках 3.10 и 3.11 представлены карты высот образцов каждого материала, полученные при помощи КЛСМ. Видно, что оба материала склонны к локализованному

растворению и соответственно, язвенной коррозии, при этом повреждения литого сплава явно обширнее и глубже.

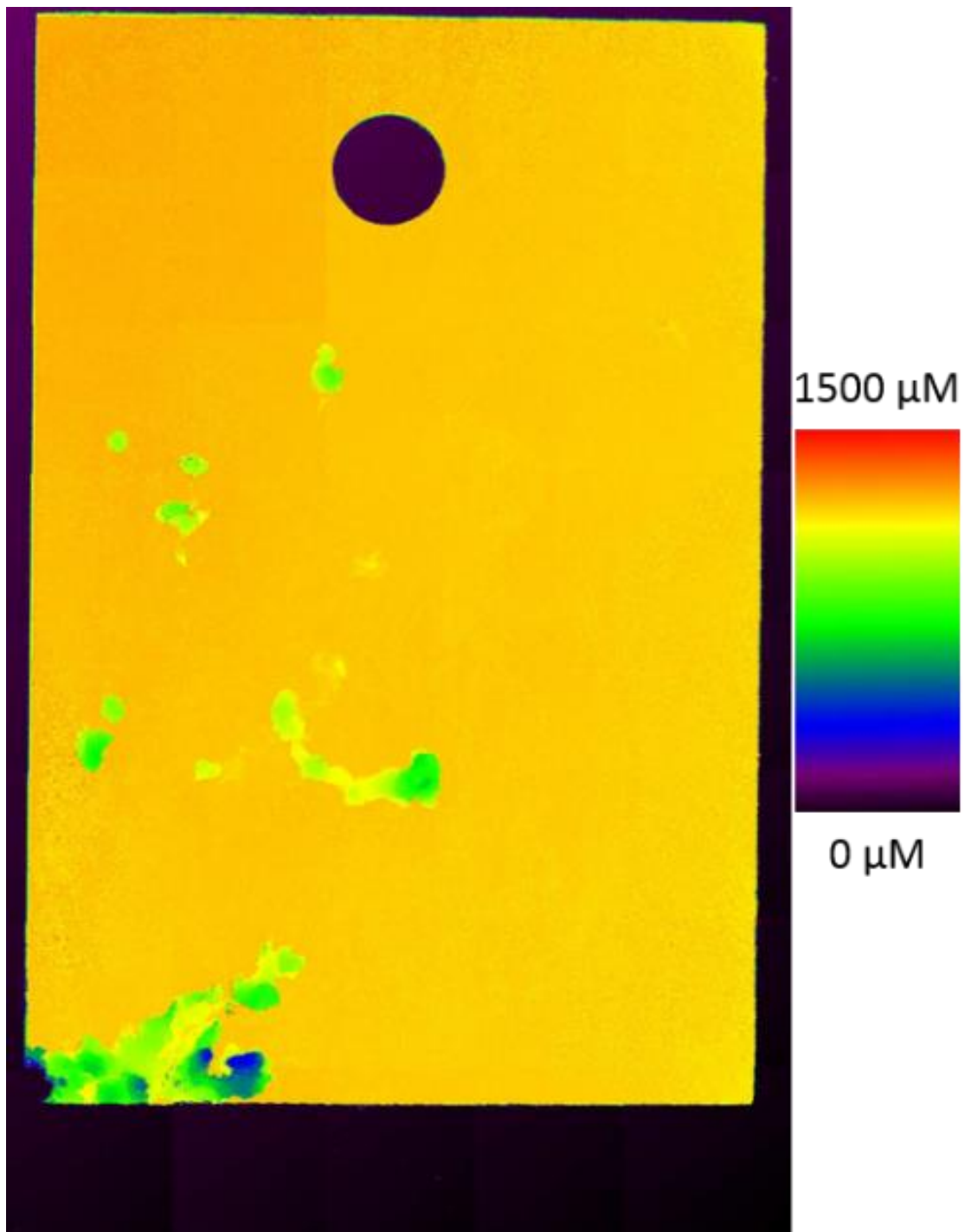


Рисунок 3.10 – Карта высот образца литого сплава после испытаний и удаления продуктов химических реакций

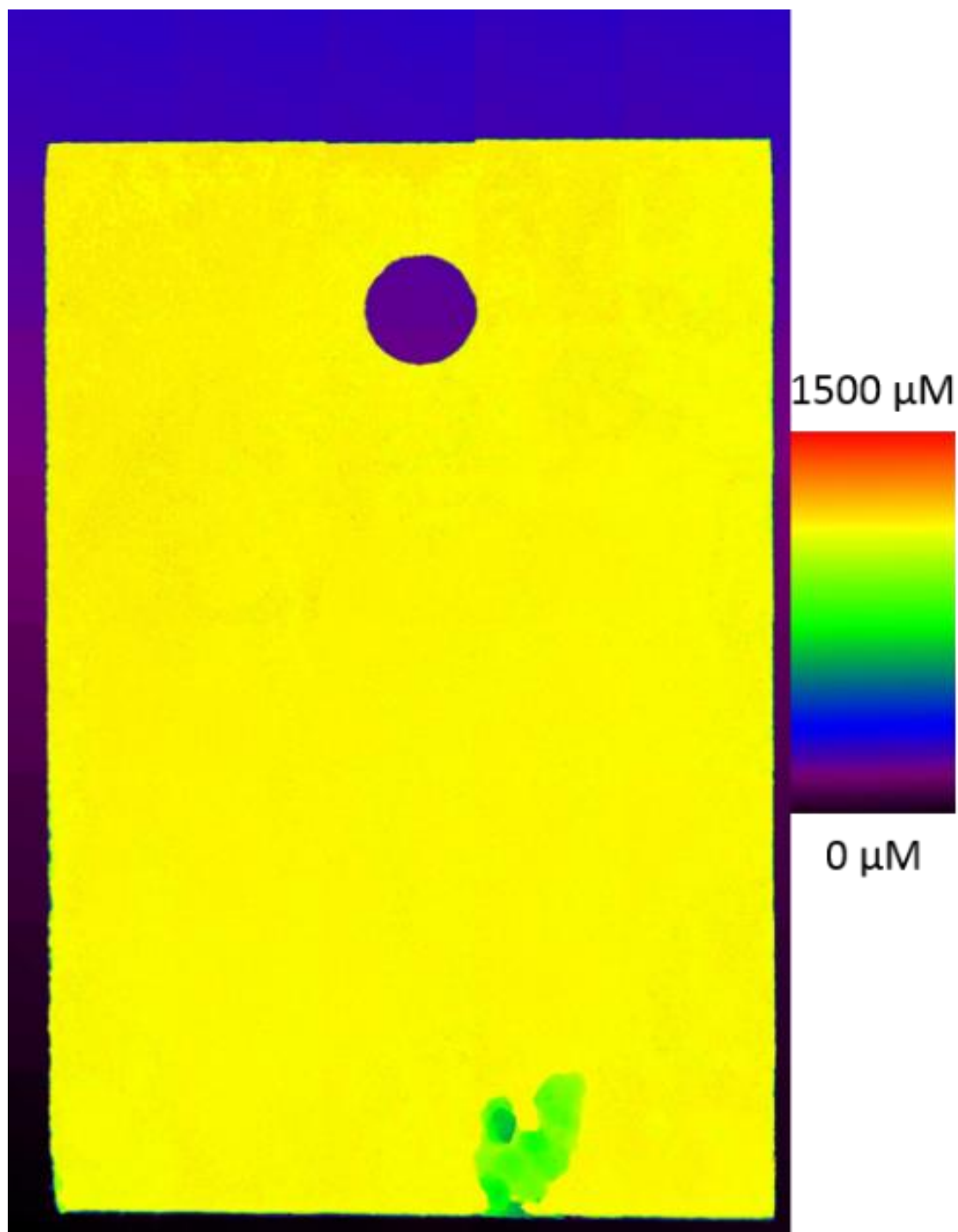


Рисунок 3.11 – Карта высот образца ВИК+О после испытаний и удаления продуктов химических реакций

Можно заключить, что несмотря на качественно одинаковую морфологию повреждений, литой материал склонен к образованию множества очагов локализованного растворения, а также к повреждениям вплоть до сквозных: на рисунке 3.10 видно, что у образца полностью растворился нижний левый угол.

3.3 Количественная оценка скорости растворения и глубины повреждений

На рисунке 3.12 показаны скорости растворения материала в обоих состояниях, измеренные по выходу водорода и при помощи гравиметрического метода. Скорость растворения материала после ВИК+О существенно ниже, а также значительно меньше разброс между образцами – это указывает на более равномерные характеристики. Скорость растворения литого материала примерно в 1,5 раза выше. Более высокие показатели, полученные методом гравиметрии – довольно широко освещенное в научной литературе явление, обусловленное несколькими факторами, среди которых неполное вымывание продуктов химических реакций из глубоких язв, а также невозможность учета частиц материала, которые не растворились, а отщепились от образца в следствие повреждений, при подсчете скорости растворения по выделению водорода.

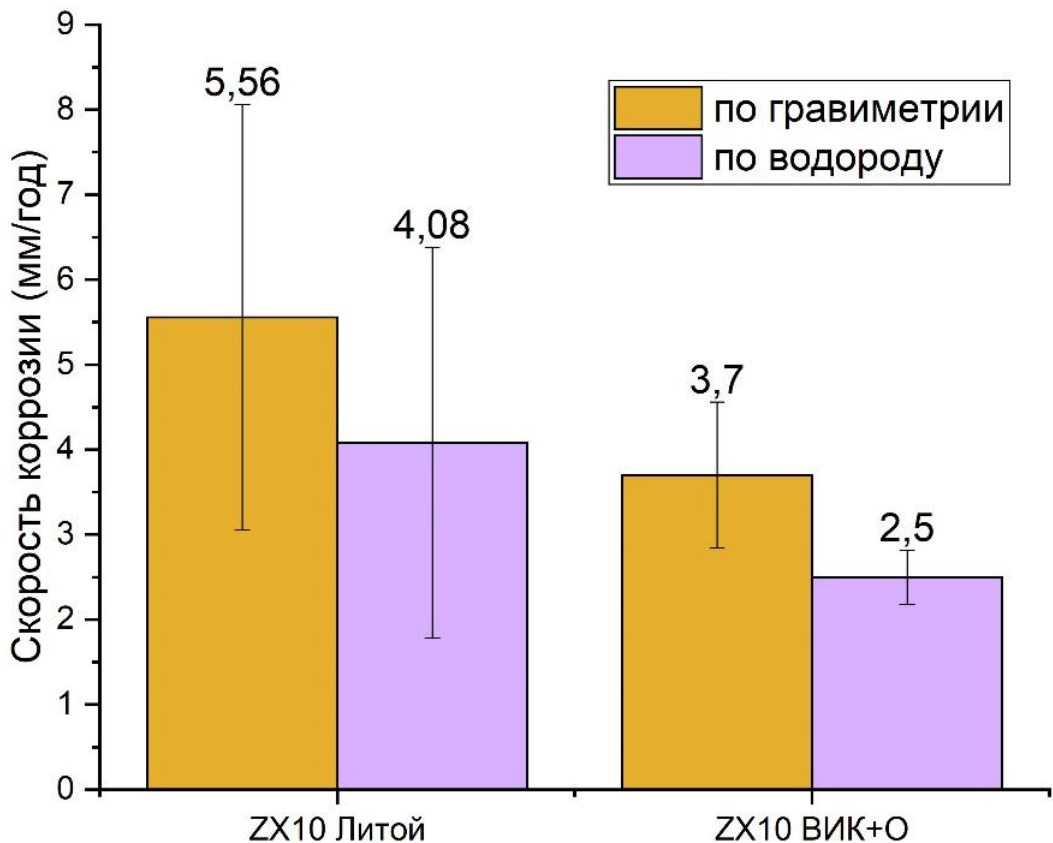


Рисунок 3.12 – Скорость растворения материала в литом состоянии и после ВИК+О

В таблице 3.1 представлены все значимые количественные характеристики повреждений образцов. Отчетливо видно, что сплав в литом состоянии проявил себя существенно хуже мелкозернистого.

Таблица 3.1 – Количественные характеристики повреждений

Материал	Макс. глубина язв, мкм	Площадь язв, % (от площади образца)	Количество очагов (на одной стороне образца)
Литой	970 (2000 с учетом сквозных)	$3,56 \pm 1,2$	10 ± 8
ВИК+О	520	$1,28 \pm 0,2$	2 ± 1

Из таблицы 3.1 видно, что помимо более высокой скорости растворения литой материал также демонстрирует существенно большую максимальную глубину язв и их количество. Также следует заметить, что количество очагов язвенных повреждений на одной стороне образца у литого сплава имеет очень большой разброс, что опять же указывает на сильную неоднородность по коррозионным характеристикам.

3.4 Выводы по кинетике и стадийности процесса растворения

1. Материал в обоих состояниях демонстрирует одинаковую кинетику и стадийность процесса растворения. Сначала (первые 10-12 часов) идет стадия пассивации, на которой незащищенный материал впервые контактирует с агрессивной средой, из-за чего растворение идет очень интенсивно. В самом начале проявляются повреждения нитевидной формы, после чего формируется пассивирующая пленка. После образования пассивирующей пленки процессы растворения ингибируются, наступает стадия медленного растворения, которая длится приблизительно до 40 (для литого материала) или 60 (для материала после ВИК+О) часов с начала эксперимента. На этой временной отметке начинается третья стадия – формирование локальных повреждений (язв), что предположительно обусловлено локальным нарушением целостности пассивирующей пленки. На третьей стадии скорость растворения значительно возрастает.

2. Морфология и тип повреждений для материала в обоих состояниях также не отличается – в обоих случаях формируются глубокие язвы, окруженные практически не поврежденной поверхностью.

3. Тем не менее, по количественным показателям различных характеристик разница между двумя состояниями сплава ярко выражена: литой материал имеет скорость растворения в 1,5 раза выше, чем после ВИК+О, большую максимальную глубину язв, их количество и занимаемую ими площадь. Также для литого материала характерен большой разброс всех характеристик, что указывает на неравномерность его свойств.

4. На первой стадии растворения обоих материалов было замечено формирование повреждений нитевидной формы, причем для литого материала характерны повреждения в виде крупной сетки с угловатой морфологией, а для материала после ВИК+О – в виде очень мелкой сетки, вытянутой преимущественно в одном направлении. Выдвинута гипотеза, что морфология повреждений данного типа обусловлена размером зерна и/или кристаллографической ориентацией, что будет проверено в последующих экспериментах.

Основные результаты по кинетике и стадийности процесса растворения **опубликованы в [65]**.

4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОЛИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ И ЧАСТИЦ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ И ВКЛЮЧЕНИЙ

4.1 Влияние кристаллографии и механизм язвообразования

После разметки участка для исследования $2 \times 1,8$ мм и пробоподготовки образцы материала в обоих состояниях загружались в рабочую камеру электронного микроскопа Carl Zeiss SIGMA для снятия карты распределения химических элементов, которую позднее можно было бы сопоставить с образовавшимися в ходе испытаний повреждениями. Для литого сплава также была отснята карта кристаллографических ориентаций. Снять такую карту с размеченного участка материала после ВИК+О невозможно ввиду слишком мелкого зерна – для детектирования каждого зерна необходимо задать маленький шаг сканирования, что на таком большом участке даст огромный массив данных, который использованное оборудование не смогло бы обработать. Поскольку раствор Хэнкса имеет тенденцию к замутнению ввиду происходящих в нем при растворении магния химических реакций (например, выделения гидроксиапатита), а в данном случае прозрачность раствора играет важную роль для прецизионного сопоставления отснятых карт химического состава и кристаллографических ориентаций с получаемой в ходе видеомониторинга картиной, решено было использовать раствор Рингера по ГОСТ Р ИСО 16428-2014 *«Имплантаты для хирургии. Испытательные растворы и условия среды для статических и динамических испытаний на коррозионную стойкость имплантируемых материалов и медицинских изделий»* состава 8,36 г NaCl, 0,3 г KCl, 0,15 г CaCl₂ на 1000 мл воды. Также проведенная предварительно методическая работа показала, что такие параметры, как температура и поддержание уровня pH 7,4-7,6 влияют только на количественные, но не на качественные характеристики процесса растворения, поэтому решено было проводить испытания по упрощенной схеме: при комнатной температуре и без поддержания постоянного уровня pH. Поскольку при предыдущей серии испытаний было выявлено, что наличие отверстия в образце влияет на процессы растворения, происходящие в непосредственной близости к нему, решено было крепить образец в зажим из инертного пластика с силиконовыми прокладками между образцом и держателем.

На рисунках 4.1 – 4.3 приведены результаты видеомониторинга размеченного участка на образце из литого материала во время испытаний. В первые часы испытаний вокруг частиц включений и вторичных фаз образуются округлые светлые зоны. Затем появляются следы нитевидных повреждений. Повреждения данного типа распространяются локальным фронтом (рисунок 4.2), т.е. на конце отдельных ответвлений находится продвигающийся вперед очаг, в котором крайне интенсивно идет процесс растворения, что можно подтвердить по визуальным признакам, например, по активно выделяющимся пузырькам водорода. Примечательно, что если

на пути распространения нитевидных повреждений оказывается белая зона, окружающая частицу вторичной фазы или примесного включения, то траектория распространения повреждений огибает эту зону, либо вообще останавливает рост в этом направлении (на рисунке 4.2. показано желтыми стрелками).

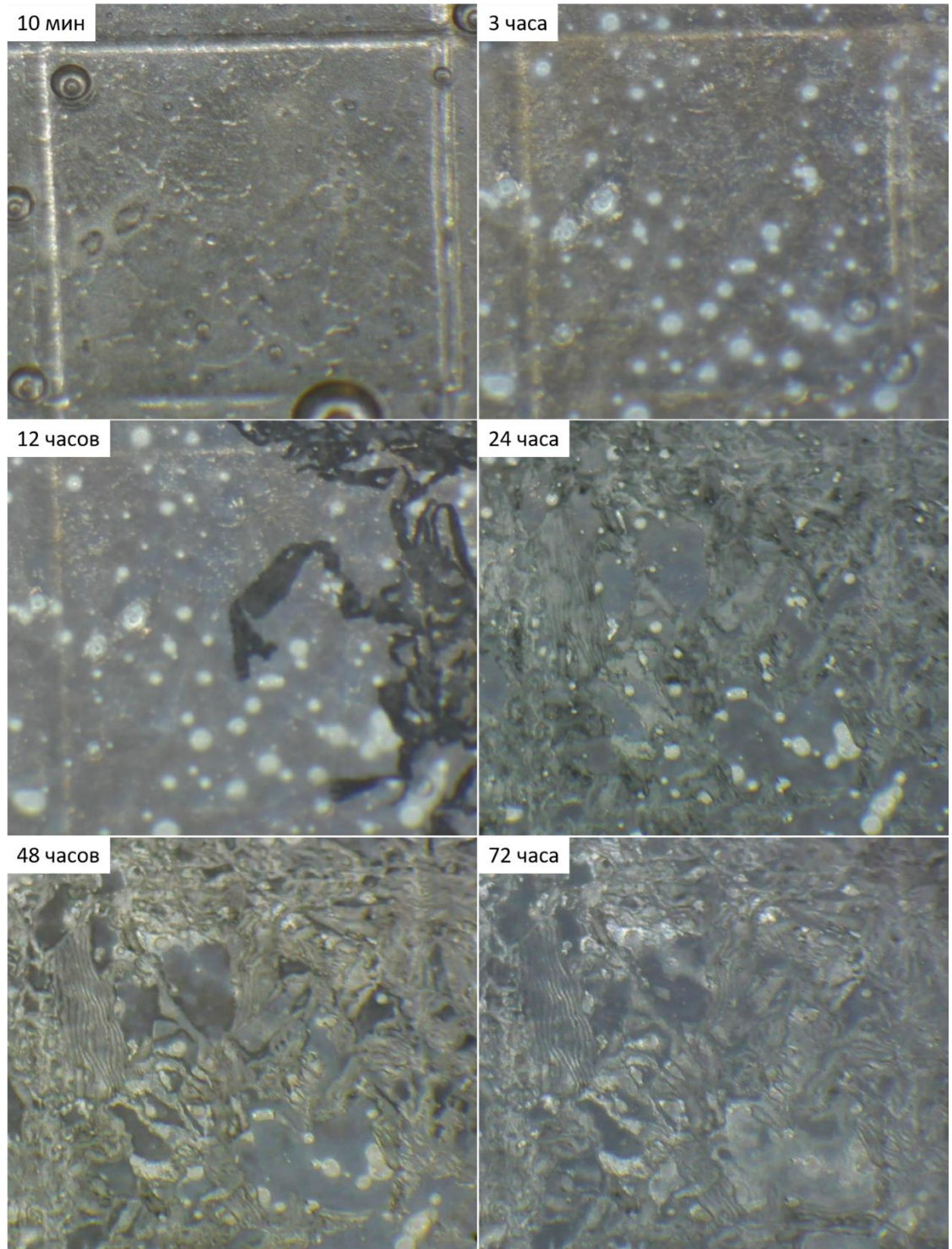


Рисунок 4.1 – Эволюция повреждений на размеченном участке образца из литого материала в первые 72 часа испытаний

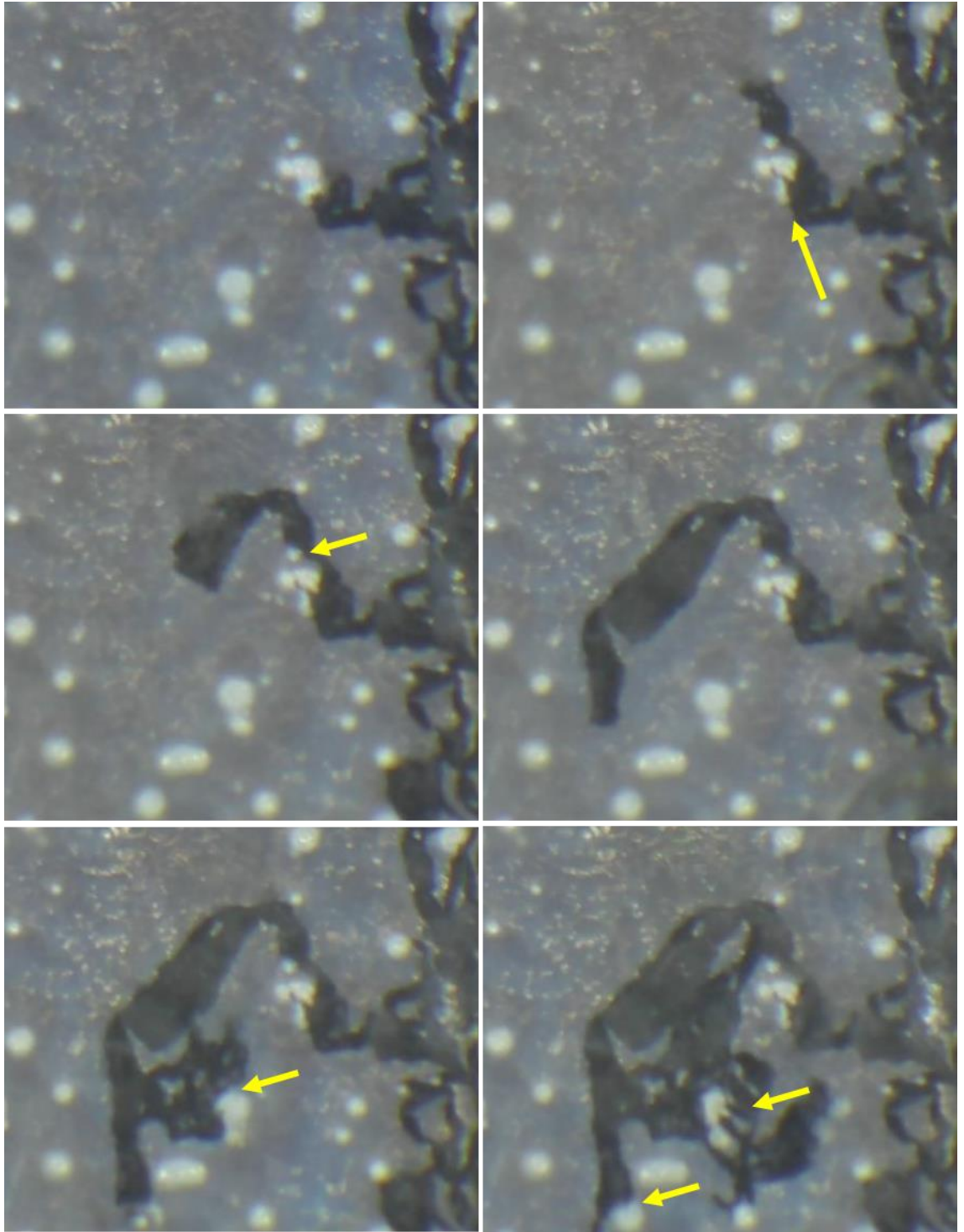


Рисунок 4.2 – Распространение нитевидных повреждений на отдельном фрагменте
размеченного участка (время между кадрами 10 минут)

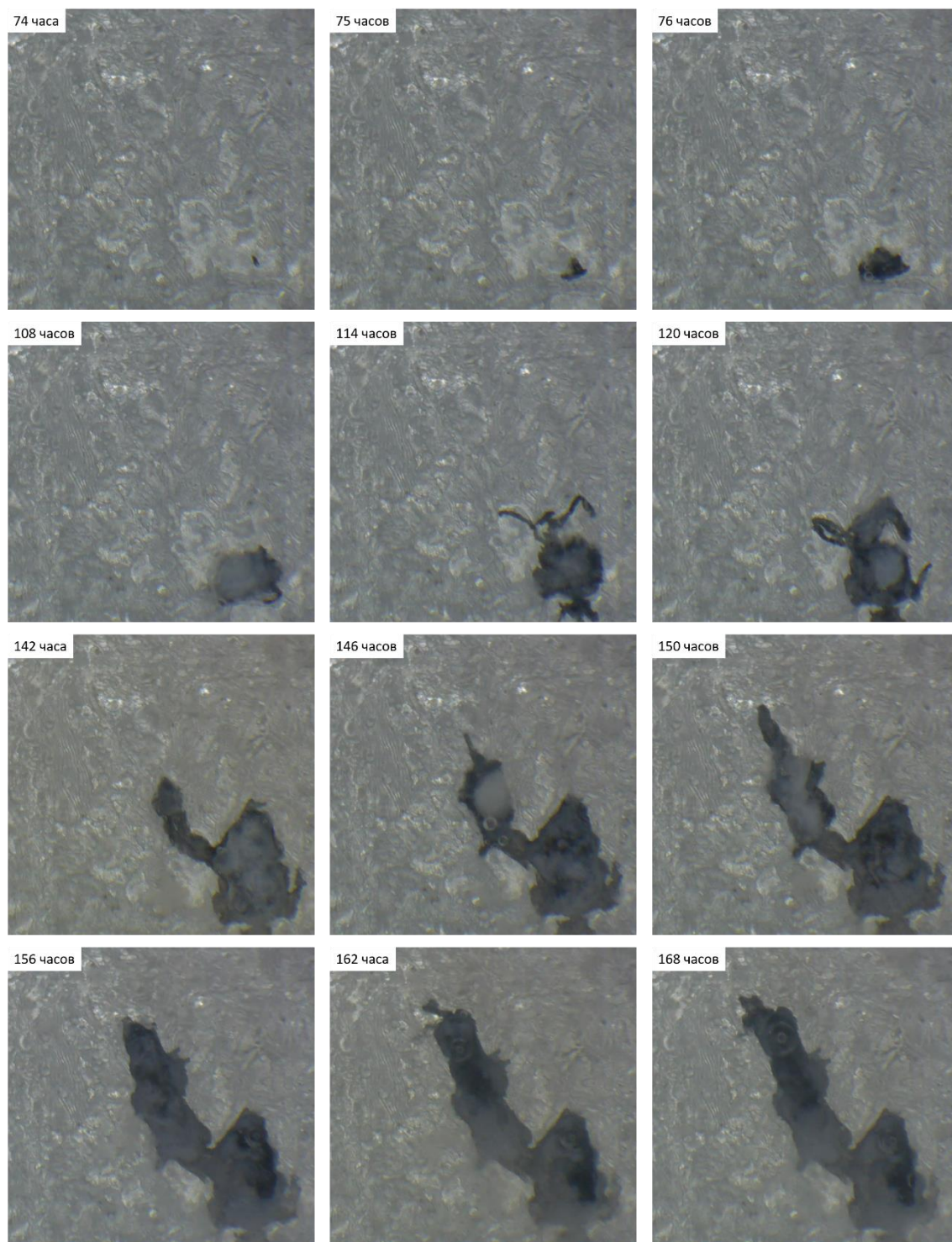


Рисунок 4.3 – Развитие язвы на третьей стадии процесса растворения

Спустя трое суток после начала эксперимента в правом нижнем углу размеченного участка появляется темная точка. Примечательно, что она возникла на поверхности, нетронутой показанными на рисунке 4.1 нитевидными повреждениями, а значит не имеет к ним никакого отношения. В течение 2-3 часов точка разрастается до нескольких сотен микрон в диаметре, после чего рост замедляется, однако визуально наблюдается выход пузырей водорода из центра язвы. Это указывает, что рост язвы на самом деле продолжается, но идет вглубь образца. По

прошествии 30 часов с момента зарождения активное распространение язвы по поверхности размеченного участка возобновляется. Характерная морфология не позволяет усомниться, что распространение язвы происходит по тому же механизму, что и развитие нитевидных повреждений, замеченных в начале эксперимента. Рост язвы продолжается до конца эксперимента, причем исходя из визуальных наблюдений можно заключить, что периодически распространение в видимой плоскости приостанавливается и, судя по выходящему водороду, продолжается по направлению вглубь материала.

На рисунке 4.4 рассмотрен путь распространения нитевидных повреждений (рисунок 4.2) относительно кристаллографических ориентаций зерен, зерна пронумерованы, стрелками указано направление распространения повреждений, также для каждого зерна приведено положение элементарной ячейки кристаллической решетки относительно наблюдателя, вычисленное по линиям Кикучи. Видно, что за исключением зерен 3 и 6 распространение в теле зерна происходит преимущественно по одному направлению, а именно по нормали к базальной плоскости 0001. В зернах 3 и 6 помимо этого направления присутствует еще одно, очевидно обусловленное наличием в этих зернах дефектов в виде двойников. В таблице 4.1 приведены статистические данные для 30 зерен. Видно, что в подавляющем большинстве случаев направление распространения нитевидных повреждений совпадает с нормалью к плоскости 0001. В оставшихся случаях практически всегда в зерне наблюдаются дефекты. Лишь в одном зерне из 30 направление распространения нитевидных повреждений отклоняется от общей тенденции при отсутствии в нем двойников. Можно предположить, что это зерно очень тонкое и повреждения распространяются в теле зерна, которое находится под ним, либо же, в нем все же имеются небольшие двойники, которые были стерты алгоритмами обработки данных фирменного ПО для EBSD-анализа.

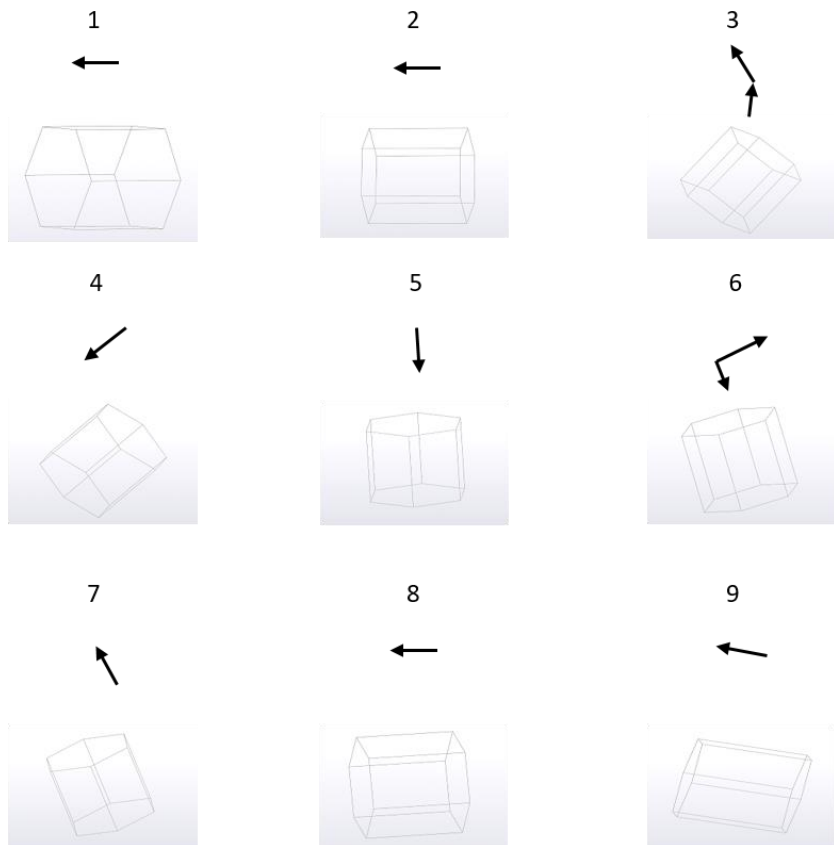
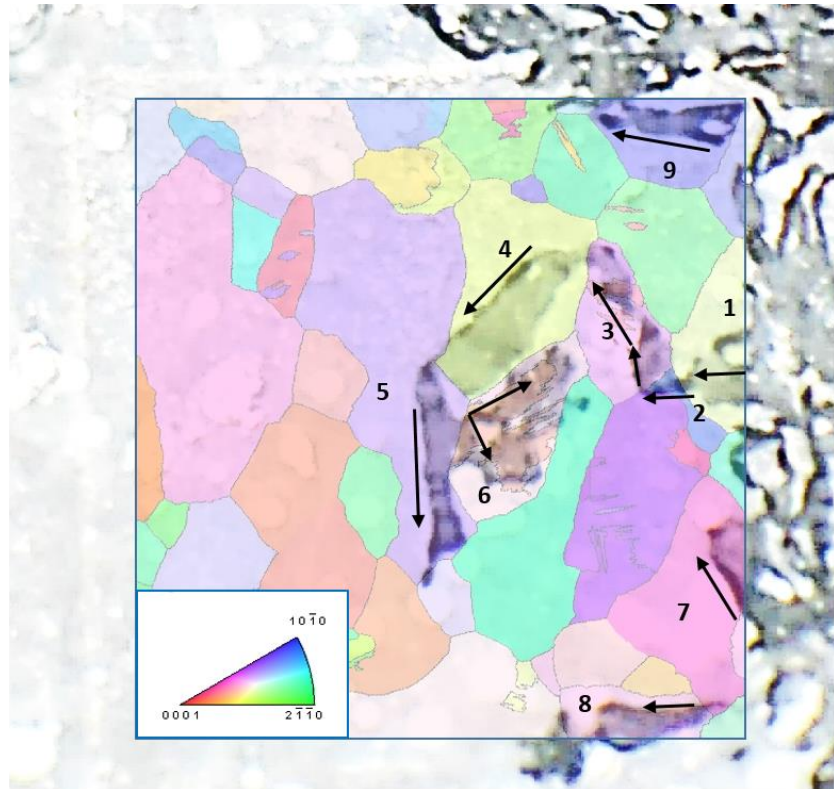


Рисунок 4.4 – Путь распространения нитевидных повреждений относительно кристаллографической ориентации зерна

Таблица 4.1 – Статистика совпадения направления распространения нитевидных повреждений с нормалью к базальной плоскости

Выборка	Направление коррозии совпадает с нормалью к базальной плоскости	Направление коррозии НЕ совпадает с нормалью к базальной плоскости
30 зерен	24 (80%)	6 (20%) Из них с дефектами: 5

На рисунке 4.5 показаны снимок момента образования язвы и карта распределения кислорода на поверхности размеченного участка. Видно, что место образования язвы идеально совпадает с положением крупной частицы оксида магния. 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 хлорида магния и оксида натрия. Первый сразу же растворяется в воде, второй – химически взаимодействует с ней, образуя хорошо растворимое основание NaOH. Таким образом все конечные продукты распада оксида магния представляют собой хорошо растворимые соединения, которые сразу же переходят в раствор в виде ионов, не оставив на месте частицы стойких продуктов реакций, способных защитить металл от агрессивной среды. Можно предположить, что на первой стадии процесса растворения поверхность вокруг частицы оксида магния покрылась пассивирующей пленкой гидроксида магния, защищающей магниевый сплав от интенсивного растворения, однако после того, как частица MgO растворилась, агрессивная среда смогла контактировать с незащищенным металлом, что повлекло его активное растворение в месте контакта. Повреждения начали распространяться от места контакта под гидроксидной пленкой по механизму, аналогичному развитию нитевидных повреждений, наблюдаемому в начале эксперимента. Схематически данный процесс показан на рисунке 4.6.

Таким образом, была по косвенным признакам подтверждена гипотеза, выдвинутая в главе 3, касательно того, что образование язв инициируется нарушением цельности пассивирующей пленки, однако, было выявлено, что спровоцировать это нарушение могут не только механические напряжения, но и растворение лежащих на поверхности крупных частиц, в частности, оксида магния.

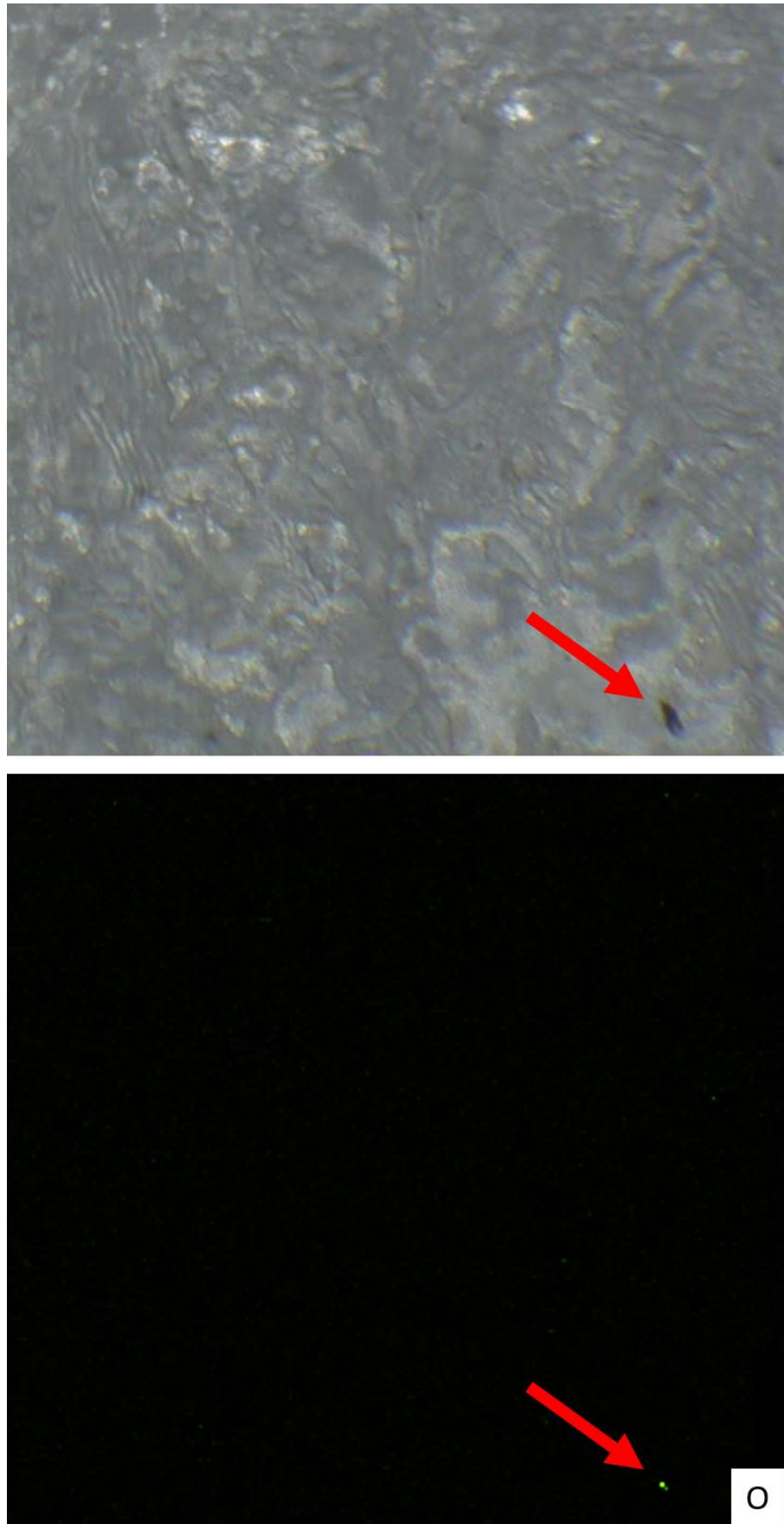


Рисунок 4.5 – Снимок первого появления язвы и карта распределения кислорода на поверхности, отснятая перед испытанием

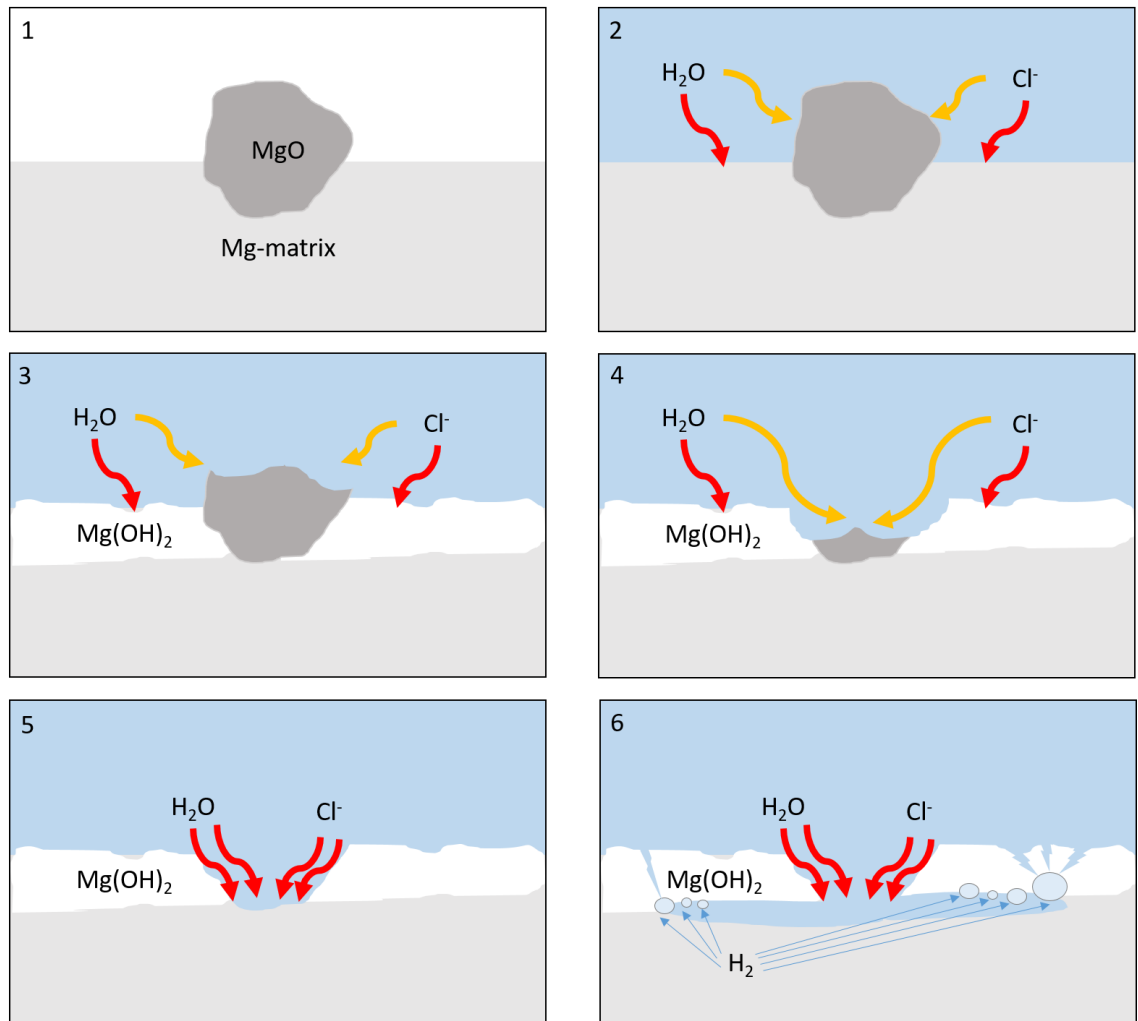


Рисунок 4.6 – Схематическая модель процесса язвобразования: стадия 1 – состояние поверхности на воздухе, 2 – материал погружен в агрессивную среду, вода и ионы хлора начинают разрушать как матричный материал, так и частицу оксида магния, 3 и 4 – на поверхности матричного материала образуется пленка гидроксида магния, частица оксида же по-прежнему разрушается водой и хлорид-ионами, 5 – частица оксида полностью растворена, среда вступает в контакт с незащищенной матрицей, 6 – жидкость затекает в новообразующиеся пустоты под пассивирующей пленкой, при растворении матрицы выделяется водород, который прорывает пассивирующую пленку и способствует еще большему контакту незащищенного материала со средой.

На рисунках 4.7 – 4.9 показано влияние кристаллографической ориентации зерен на распространение язвы. Видно, что соблюдаются все закономерности, выявленные для нитевидных повреждений, проявившихся в начале эксперимента (рисунок 4.4). На рисунках 4.7 и 4.8 нитевидные повреждения распространяются преимущественно в одном направлении в теле одного зерна, меняя это направление при достижении зерна другой ориентации.

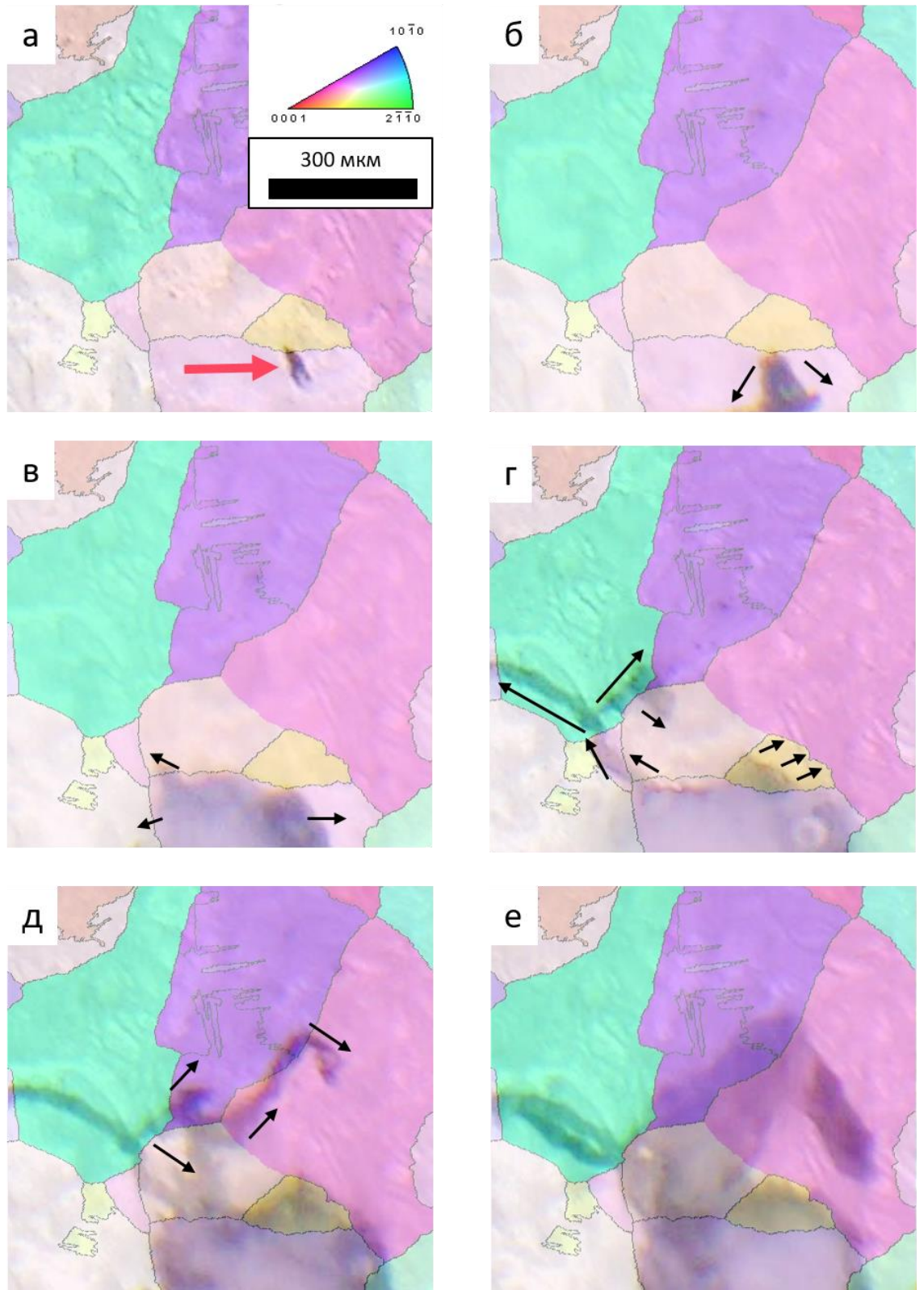


Рисунок 4.7 – Начальные стадии распространения язвы (оптическое изображение с наложенной на него картой кристаллографических ориентаций, черными стрелками показаны направления роста язвы): а – момент зарождения язвы, б и в – язва полностью заполонила поверхность одного зерна, г и д – рост язвы через другие зерна с изменением направления распространения при пересечении границы зерна, е – укрупнение нитевидных повреждений

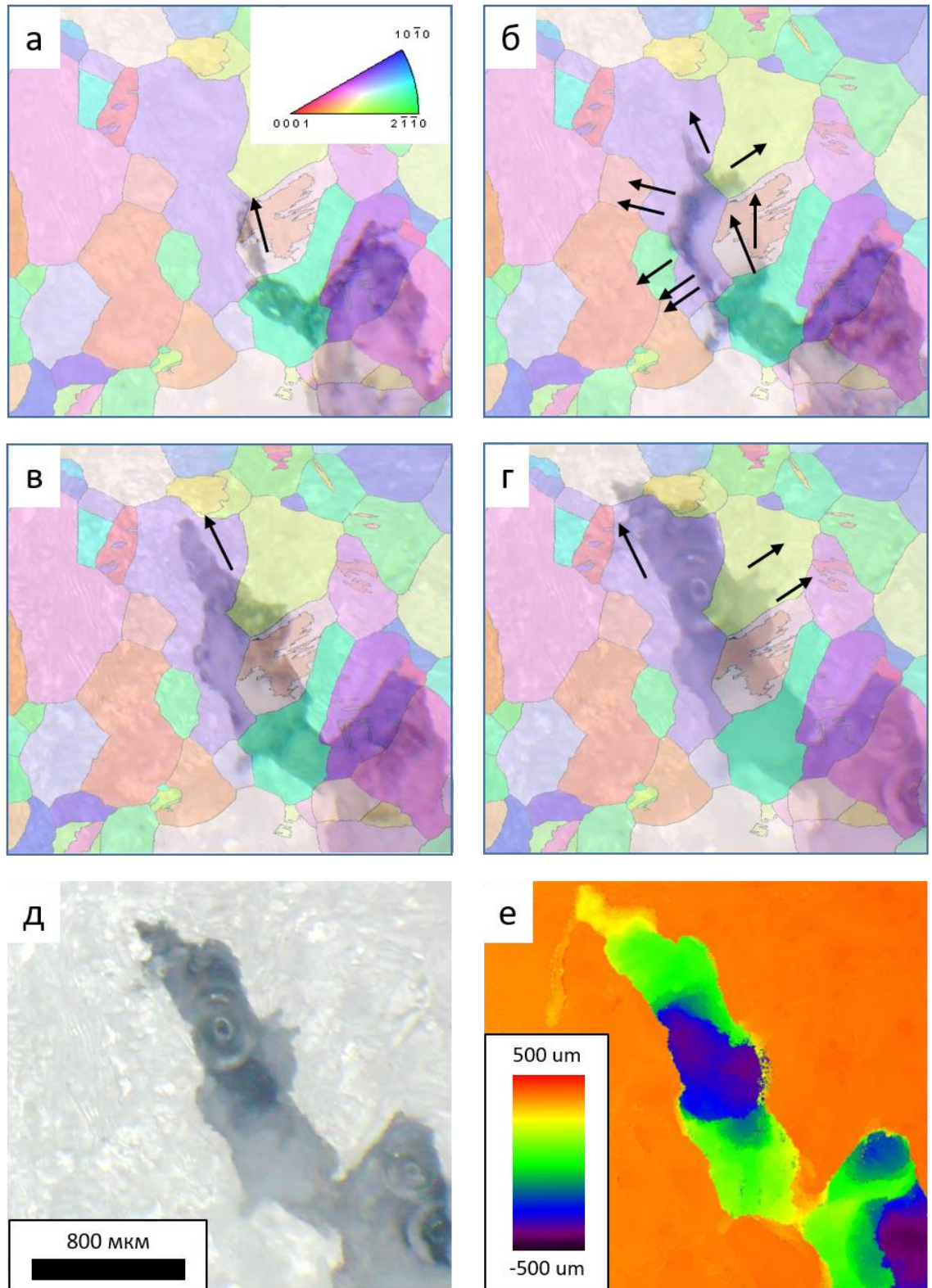


Рисунок 4.8 – Финальные стадии распространения язвы: а – г рост язвы по механизму, показанному на рисунке 4.7, д – конечный результат (оптическое изображение), е – карта высот (КЛСМ), отснятая после удаления продуктов химических реакций. Стрелками показаны направления роста язвы

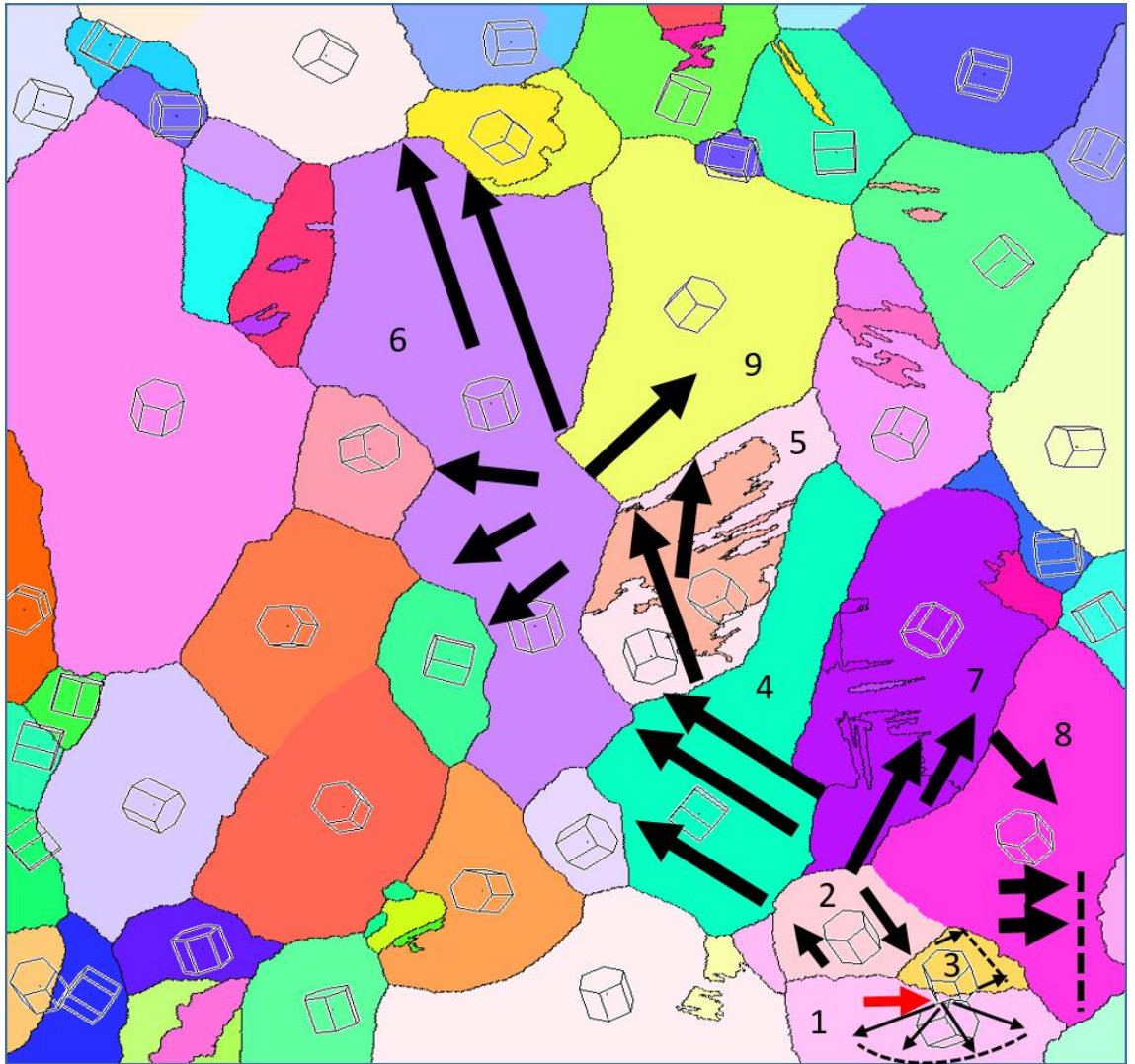


Рисунок 4.9 – Путь разрастания язвы. Красной стрелкой указано место появления язвы, черными – направления роста, штриховой линией показаны случаи, когда повреждения растут не в виде нитевидных ответвлений, а в виде расширения границ язвы (пример: рисунок 4.7 б и в)

На рисунке 4.9 продемонстрировано, что направление распространения, как правило, совпадает с нормалью к базальной плоскости. Исключениями являются зерна 1 и 3, где сложно определить преимущественное направление роста язвы, поскольку он происходит за счет расширения ее границ, а не нитевидных повреждений, у зерна 5, где замечены двойники, а также у зерен 6 и 8, в которых помимо направления распространения по нормали к плоскости 0001 реализуется рост еще по нескольким направлениям. Сопоставив карту кристаллографических ориентаций с картой высот (рисунок 4.8 е), можно заметить, что в местах расположения зерен 6 и 8 морфология повреждений имеет довольно специфичный вид: небольшие повреждения глубиной около 150-200 мкм, резко сменяются провалом, глубиной ~800 мкм. Это явно

указывает, что рост по направлениям, отличным от нормали к базальной плоскости в зернах б и 8 обусловлен тем, что он происходит на самом деле в зернах, расположенных прямо под ними. Это косвенно подтверждается и угловатой формой провала, очень сходной с формой зерен.

На рисунке 4.10 приведены результаты видеомониторинга испытаний образца после ВИК+О. К сожалению, язва на данном образце образовалась вне размеченного участка. Тем не менее, можно выделить особенности, наблюдавшиеся при испытаниях литого материала: образование светлых округлых зон вблизи частиц вторичных фаз и включений, а также распространение нитевидных повреждений. В отличие от литого материала нитевидные повреждения имеют более сложную, извилистую форму, что по всей видимости связано с существенно меньшим размером зерна. Также заметно, что нитевидные повреждения в первую очередь поражают царапины, которыми размечен участок (на рисунке 4.10 указано красной стрелкой). Нечто подобное наблюдалось и при испытаниях литого образца (рисунок 4.1), однако выражалось не столь ярко.

В целом, испытания как литого материала, так и материала после ВИК+О показали одинаковый сценарий развития процесса растворения, а также сильную зависимость нитевидных повреждений от кристаллографии и размера зерна. Было выявлено на примере литого материала, что нитевидные повреждения как правило распространяются по нормали к базальной плоскости кристаллита. Характер распространения нитевидных повреждений на поверхности материала после ВИК+О указывает, что данная зависимость вероятнее всего проявляется и на нем. В тоже время, из-за длительности испытаний поверхность подвергается серьезным изменениям, а потому методы изучения материала постфактум дают картину, плохо сопоставимую с полученными перед испытаниями данными о состоянии его поверхности. Более того, из-за слишком толстого слоя продуктов коррозии становится затруднительным изучение продуктов химических реакций на поверхности – слой пористого, непроводящего материала ухудшает вакуум в камере СЭМ и значительно снижает качество изображения (рисунок 4.11). Это не позволяет сказать о роли частиц вторичных фаз и включений ничего, кроме того, что они способствуют образованию вокруг себя светлых зон, которые очевидно, в некоторой мере служат препятствием для развития нитевидных повреждений. Принимая это во внимание, решено было провести дополнительные испытания длительностью 24 часа с целью досконально изучить влияние состава частиц и их электродного потенциала на различные процессы, происходящие вокруг них в агрессивной среде.

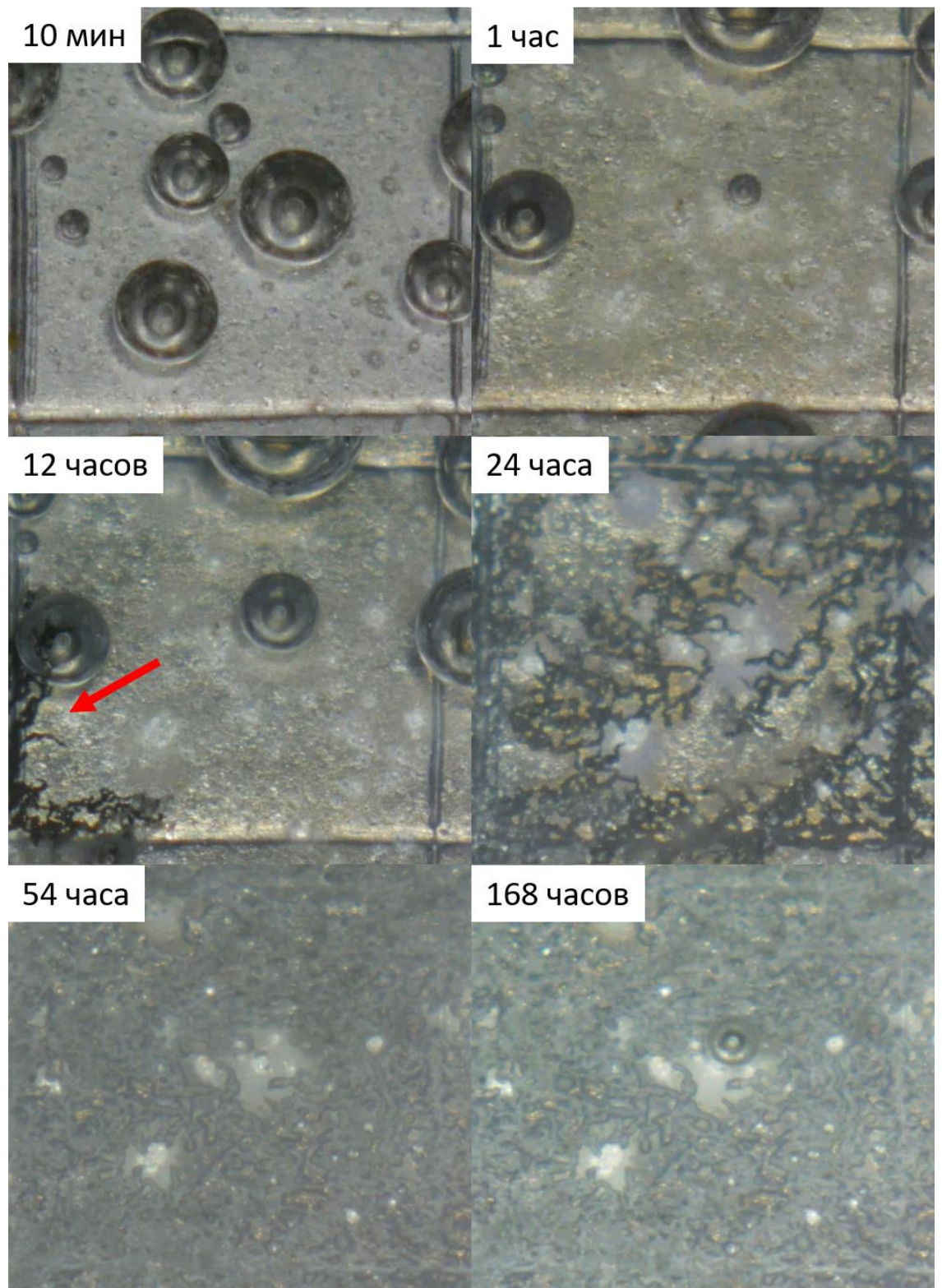


Рисунок 4.10 – Результаты видеомониторинга испытаний образца из материала после ВИК+О

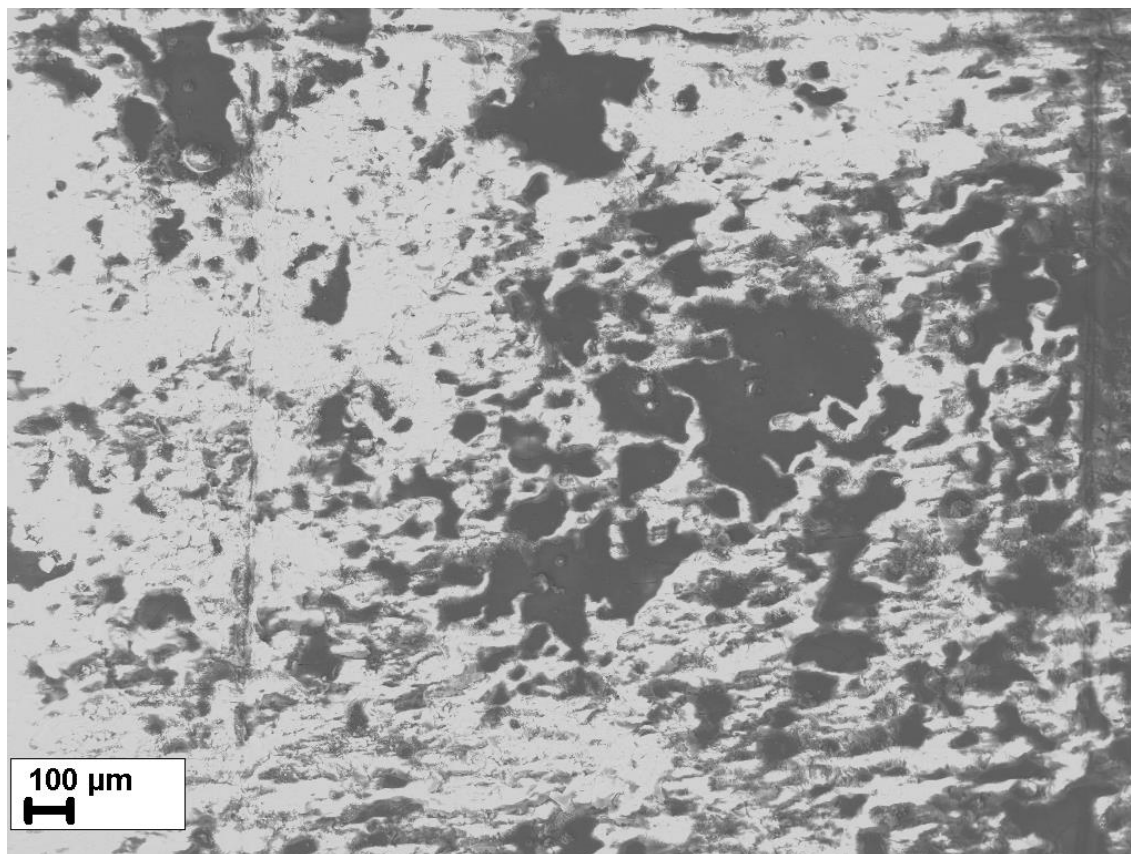


Рисунок 4.11 – СЭМ-изображение размеченного участка образца материала после ВИК+О, покрытого продуктами коррозии

4.2 Влияние состава и электродного потенциала частиц вторичных фаз

Эксперимент проводился по полной аналогии с предыдущим, исключая тот факт, что длительность была уменьшена до 24 часов. Также решено было посредством атомно-силовой микроскопии зонда Кельвина определить распределение электродного потенциала на участке размером 90×90 мкм (обусловлено аппаратным ограничением размера скана) с несколькими частицами различного химического состава, чтобы определить, какие отличия процесса растворения обуславливают электродный потенциал и состав частицы.

На рисунке 4.12 приведена карта кристаллографических ориентаций размеченного участка и распределение на его поверхности различных химических элементов, показывающий расположение частиц вторичных фаз и включений. Видно, что наибольшее количество включений содержит кальций, который часто соседствует с цинком. Очевидно, это фазы Mg_2Ca и $CaZn_{13}$, обнаруженные дифрактометрическим методом, также это могут быть более редкие фазы, такие как $CaZn$, $Ca_2Mg_6Zn_3$ и другие, не обнаруженные при рентгенофазовом исследовании ввиду слишком слабых рефлексов, обусловленных малым количеством фазы. Частицы, содержащие цирконий, соседствующий как правило с железом и/или алюминием – интерметаллиды, такие как Fe_2Zr и Al_3Zr , появившиеся в результате взаимодействия введенной

в сплав микролигатуры циркония с примесными элементами – железом и алюминием. Цирконий окружает частицы железа, чем способствует снижению негативного влияния этого элемента на коррозию магния. На картах распределения кальция и цинка выделена область, предназначенная для картрирования по методу зонда Кельвина. Результаты картрирования представлены на рисунке 4.13. На исследуемой поверхности были обнаружены три частицы различного электродного потенциала и химического состава (таблица 4.2). Частицы 1 и 3 электроположительны по отношению к матрице, частица под номером 2 имеет напротив – более отрицательный потенциал. Также частицы 1 и 3 содержат больше количество кальция и сильно окислены, однако отличаются по концентрации цинка: в частице 1 его существенно больше, чем в частице 3, но частица 3 содержит цирконий, который отсутствует в остальных частицах. Наконец, частица 2 практически не содержит кальция и абсолютно не окислена. Таким образом все 3 частицы значительно отличаются друг от друга по химическому составу и имеют различный электродный потенциал, что делает выбранный участок пригодным для проверки влияния электродного потенциала и химического состава частиц вторичных фаз на процесс растворения в агрессивной среде.

Таблица 4.2 – Химический состав частиц, представленных на рисунке 4.13

№ частицы	Содержание	Mg	O	Zr	Ca	Zn
1	Вес. %	47,3	28	-	22,9	1,7
	Ат. %	45,3	40,8	-	13,3	0,6
2	Вес. %	91,3	-	-	2,7	6,0
	Ат. %	95,9	-	-	1,74	2,36
3	Вес. %	58,2	17,9	-	23,3	0,27
	Ат. %	58,4	27,3	-	14,1	0,1

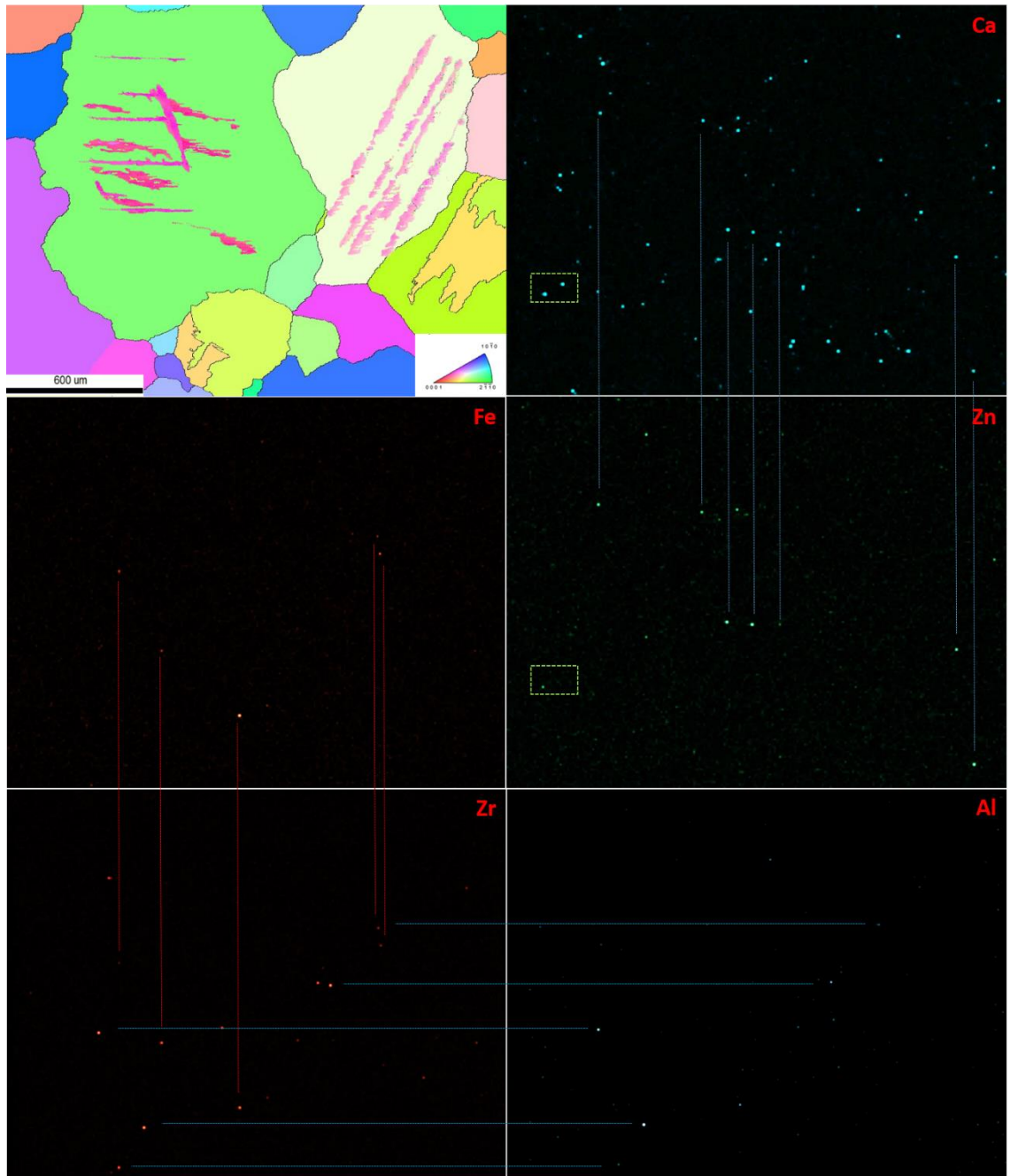


Рисунок 4.12 – Карты кристаллографических ориентаций и распределения химических элементов размеченного участка $2 \times 1,8$ мм. Пунктирными прямыми линиями показаны «двойные» частицы, содержащие несколько элементов. Пунктирным прямоугольником помечен участок с частицами, выбранный для картирования по методу зонда Кельвина

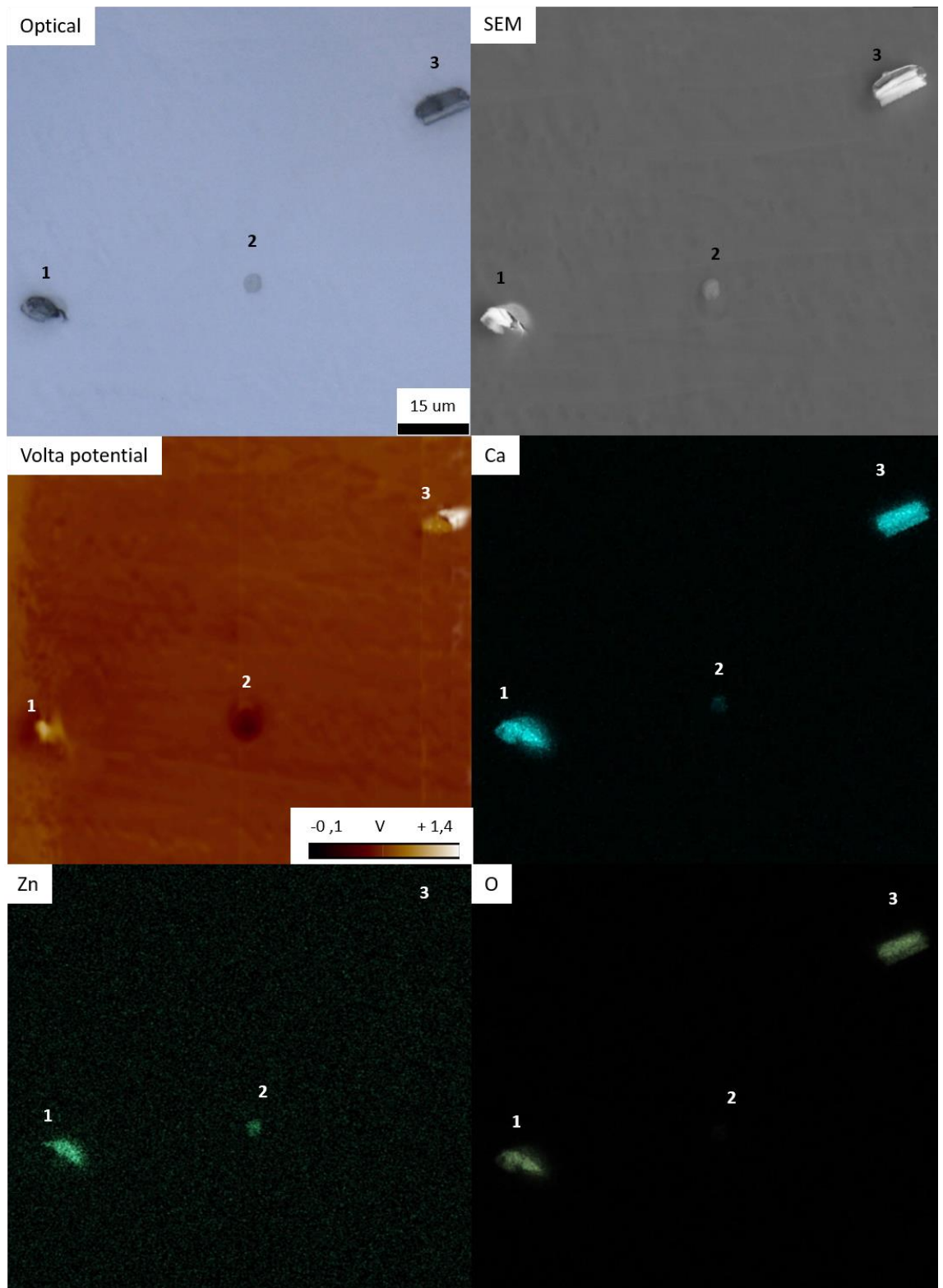


Рисунок 4.13 – Внешний вид и распределение химических элементов и электродного потенциала (volta potential) области 90×90 мкм. Цифрами обозначены обнаруженные частицы.

На рисунке 4.14 приведены результаты видеомониторинга во время испытаний в виде раскадровки, а также изображение размеченного участка в агрессивной среде с наложенной поверх него картой частиц различных элементов, для сопоставления светлых участков с картой распределения химических элементов (прямоугольником выделен участок, показанный на рисунке 4.13). Видно, что после 12 часов испытания появляется нитевидное повреждение (указано красной стрелкой), которое, однако, не развивается в направлении размеченного участка. Также отчетливо прослеживается корреляция между картой распределения химических элементов и расположением белых округлых зон, центры которых во многих случаях совпадают с местоположением частиц примесных включений и вторичных фаз. Случаи, в которых частица расположена не строго по центру белой зоны или даже слегка выходит за ее пределы объясняется тем, что образец может располагаться под небольшим углом к камере, что вызывает искажение картины.

На рисунках 4.15 и 4.16 приведены данные, полученные в ходе исследования продуктов коррозии образца. Отчетливо видно, что в непосредственной близости к частице находится зона, где содержание кислорода в продуктах химических реакций довольно высоко, на оптическом изображении в этом месте видно некое серовато-белое вещество, на изображении, полученном в СЭМ – темно-серый купол, образованный над частицей. Эту область опоясывает зона, где кислород практически отсутствует, ей соответствует кольцо блестящего, визуалью практически не поврежденного материала. Примечательно, что в обеих этих зонах очень мало хлора. Основная площадь материала, находящаяся на удалении от частиц вторичных фаз и примесных включений, покрыта продуктами, богатыми как хлором, так и кислородом. На оптическом изображении им соответствуют темные области, на изображении, полученным при помощи BSE-детектора, эти области практически такого же цвета, как и «купол» над частицей.

Данные по количественному химическому составу продуктов химических реакций приведены в таблице 4.3. Видно, что кислорода во много раз больше, чем хлора, а значит большая часть получаемого при реакции с водой гидроксида действительно остается на поверхности в виде пассивирующей пленки.

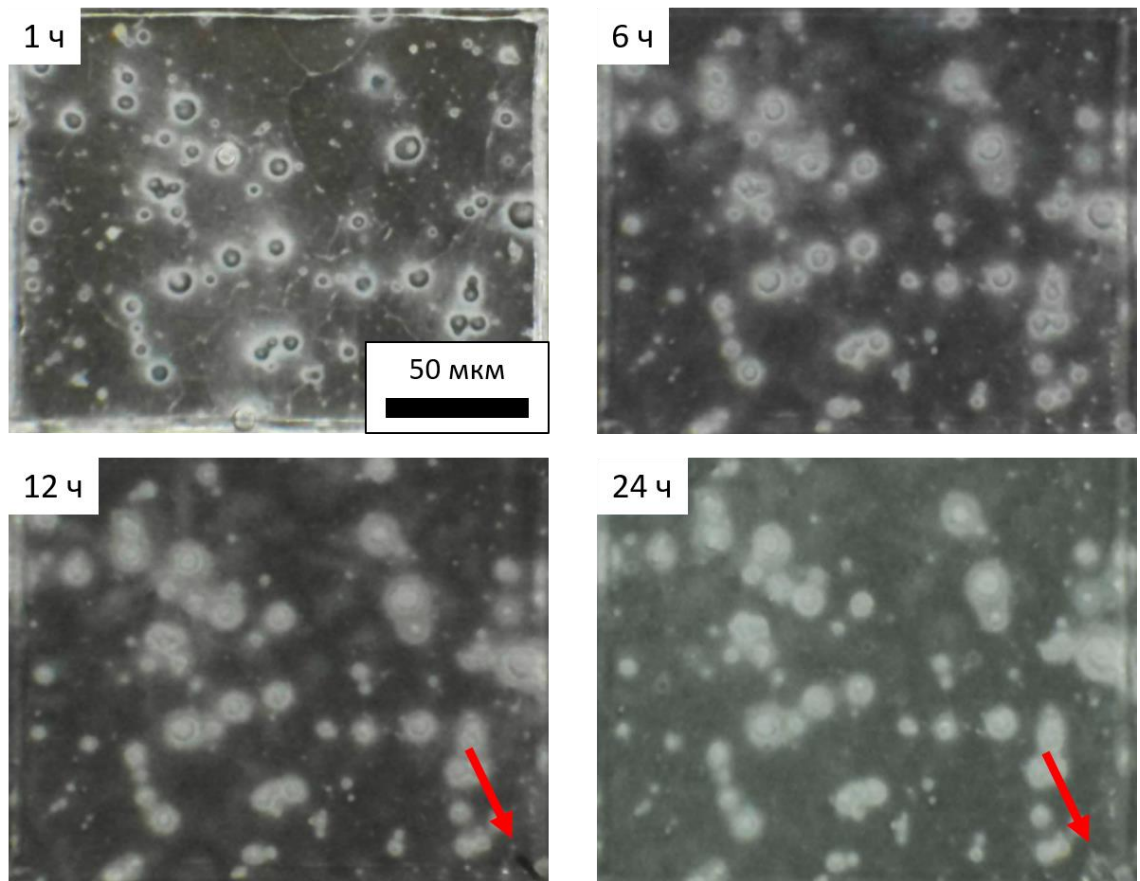
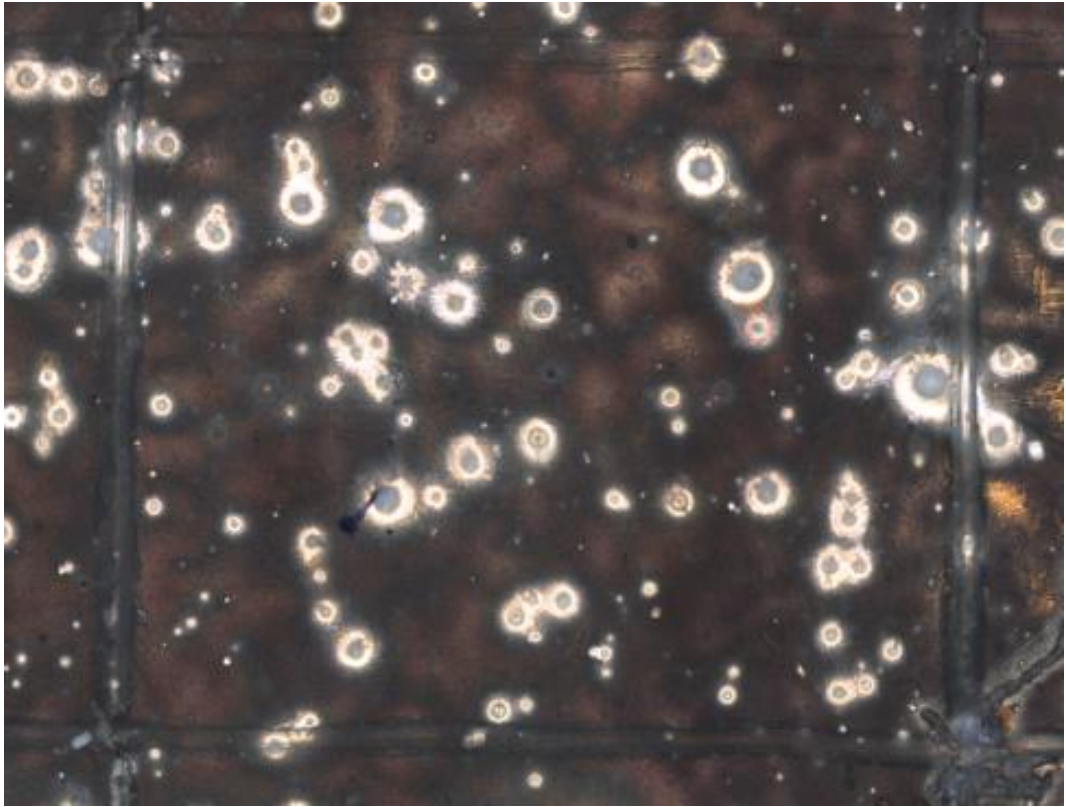
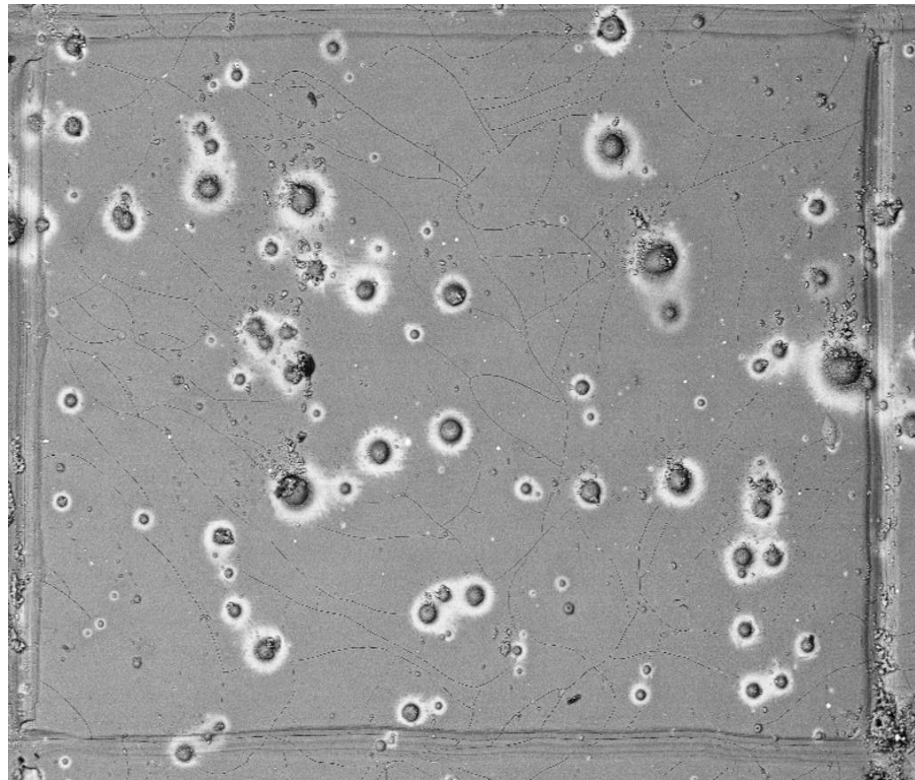


Рисунок 4.14 – Результаты видеомониторинга во время испытаний

На рисунке 4.17 показано оптическое изображение и карта высот поверхности размеченного участка после удаления продуктов коррозии (прямоугольником выделена область, представленная на рисунке 4.13). Зоны вокруг частиц вторичных фаз и включений возвышаются над основной поверхностью материала – это явно указывает, что они подверглись существенно меньшему растворению. Также видно, что зоны вокруг частиц имеют внутреннюю границу в виде четкого круга, очевидно являющуюся границей между «куполом» из продуктов химических реакций, богатых кислородом, и участком блестящего металла вокруг него, где кислорода практически нет.



а)



б)

Рисунок 4.15 – Внешний вид размеченного участка, покрытого продуктами химических реакций: а) – оптическая микроскопия, б) – СЭМ (детектор обратно-отраженных электронов)

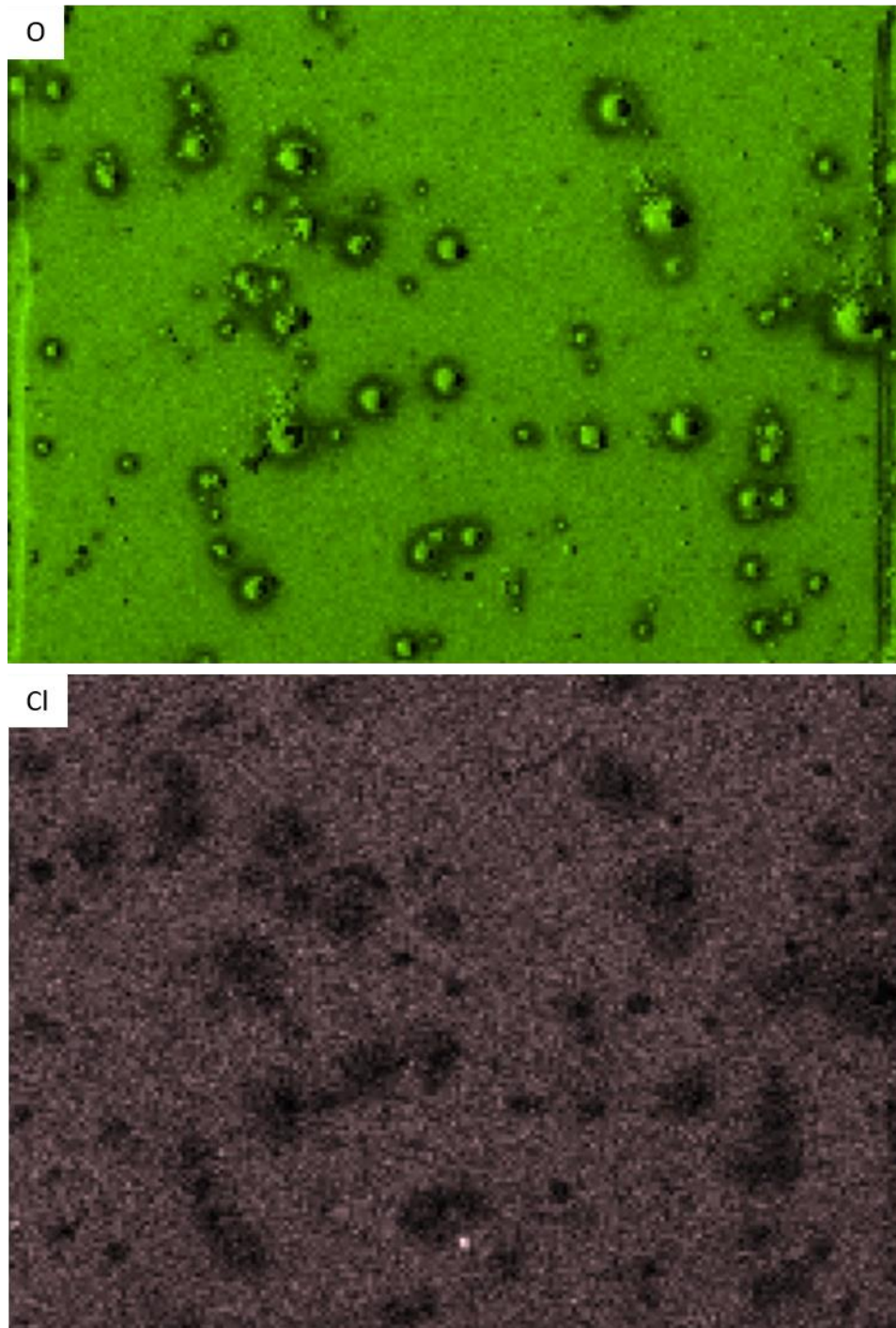
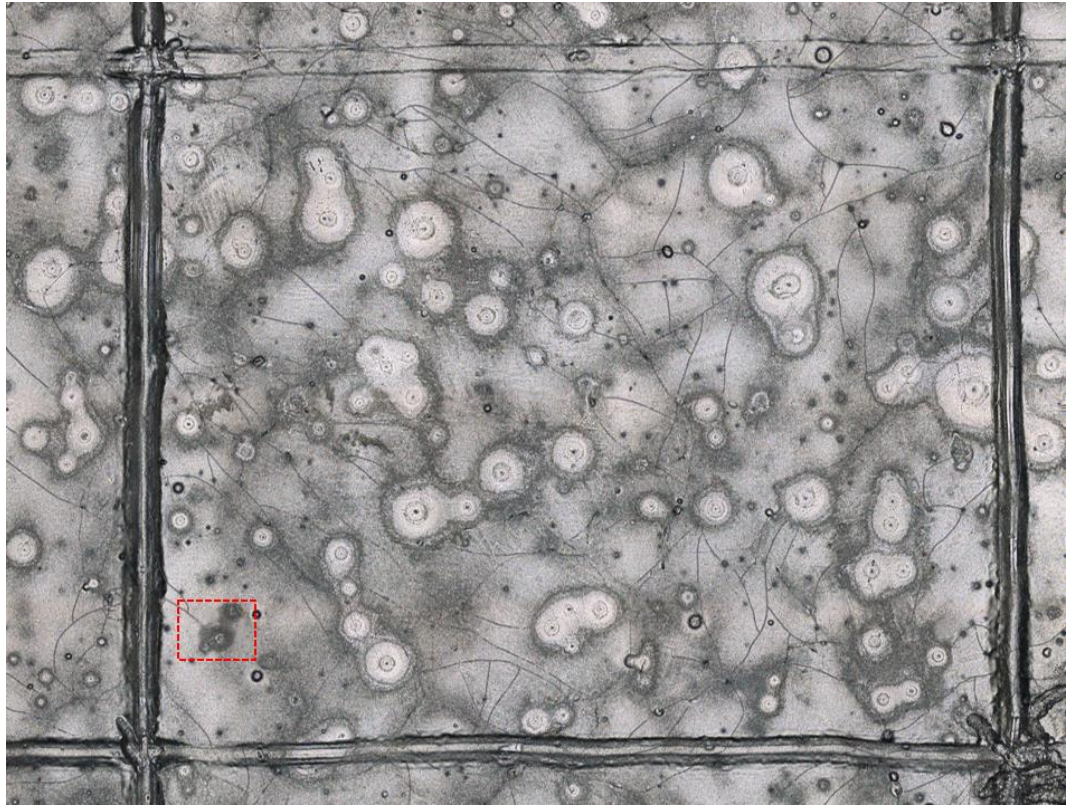
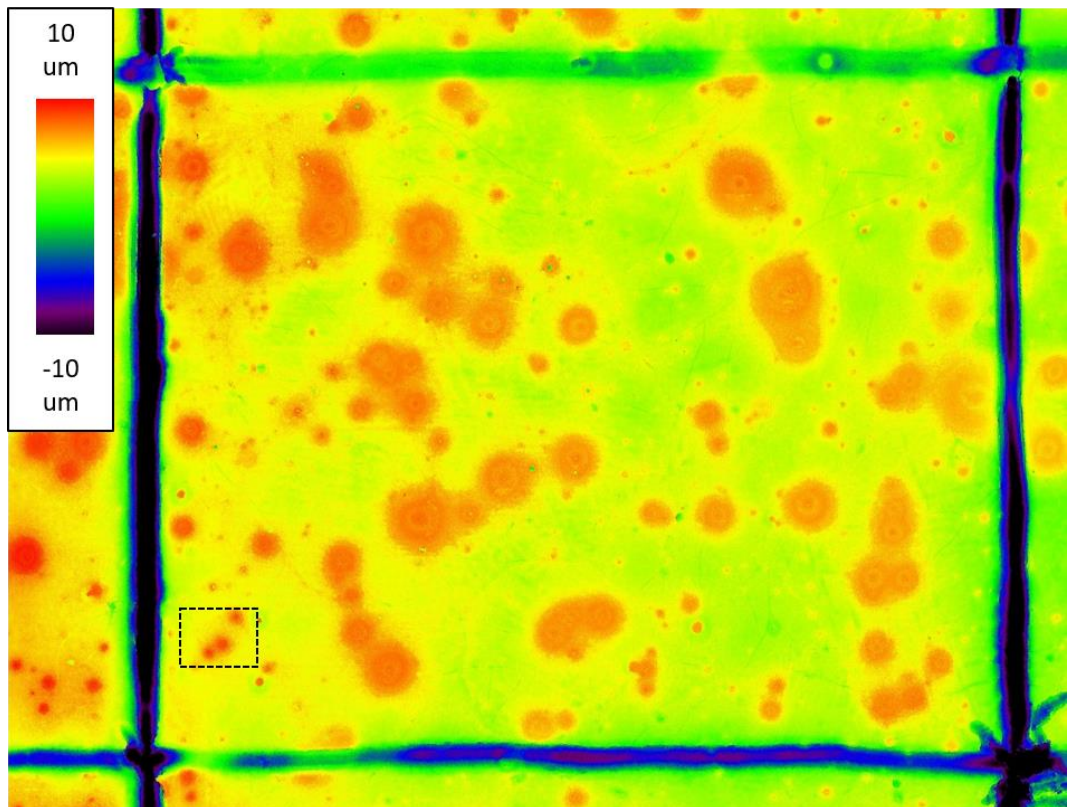


Рисунок 4.16 – Распределение кислорода и хлора в продуктах химических реакций на поверхности размеченного участка



а)



б)

Рисунок 4.17 – Поверхность размеченного участка после удаления продуктов химических реакций: а) – оптическое изображение, б) – карта высот (КЛСМ)

Таблица 4.3 – Химический состав продуктов химических реакций

Элемент	O	Cl	Ca	Zr	Zn	Mg
Вес. %	53,2	1,0	0,07	0,09	0,59	45,6
Ат. %	64,3	0,54	0,03	0,02	0,15	36,1

На рисунках 4.18 и 4.19 представлен участок, ранее рассмотренный на рисунке 4.13, после испытаний в агрессивной среде. Распределение кислорода и хлора в продуктах химических реакций на поверхности данного участка сохраняет ранее выявленные закономерности. Карта высот, отснятая после удаления продуктов химических реакций при помощи КЛСМ и АСМ демонстрирует, что поверхность вокруг частиц подверглась существенно меньшему растворению, чем основная площадь материала. Детализированная карта высот частицы №1 (рисунок 4.20) показывает характерную морфологию округлых зон вблизи частиц, хорошо видна четкая граница между зоной, богатой кислородом и обескислороженным участком, которые далее для упрощения были названы «ближний ореол» и «дальний ореол». Очевидно, что 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 (рисунок 4.15, а), содержащих большое количество кислорода, при этом не содержащих хлор. Исходя из карты высот, 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 при помощи КЛСМ и АСМ данные 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.

Дифрактограмма на рисунке 4.21 показывает, что основной компонент продуктов химических реакций на поверхности сплава ZX10 в обоих состояниях – гидроксид магния, который судя по наблюдающемуся вокруг пика гало находится в нанокристаллическом состоянии с размером кристаллита около 5 нм. Тем не менее, наличие хлора явно указывает о присутствии как минимум хлорида магния, для которого отсутствует различимый на дифрактограмме пик. Поэтому, можно с уверенностью утверждать, что помимо гидроксида магния образуются и другие вещества, малое количество которых не позволяет дать достаточно сильный рентгеновский рефлекс.

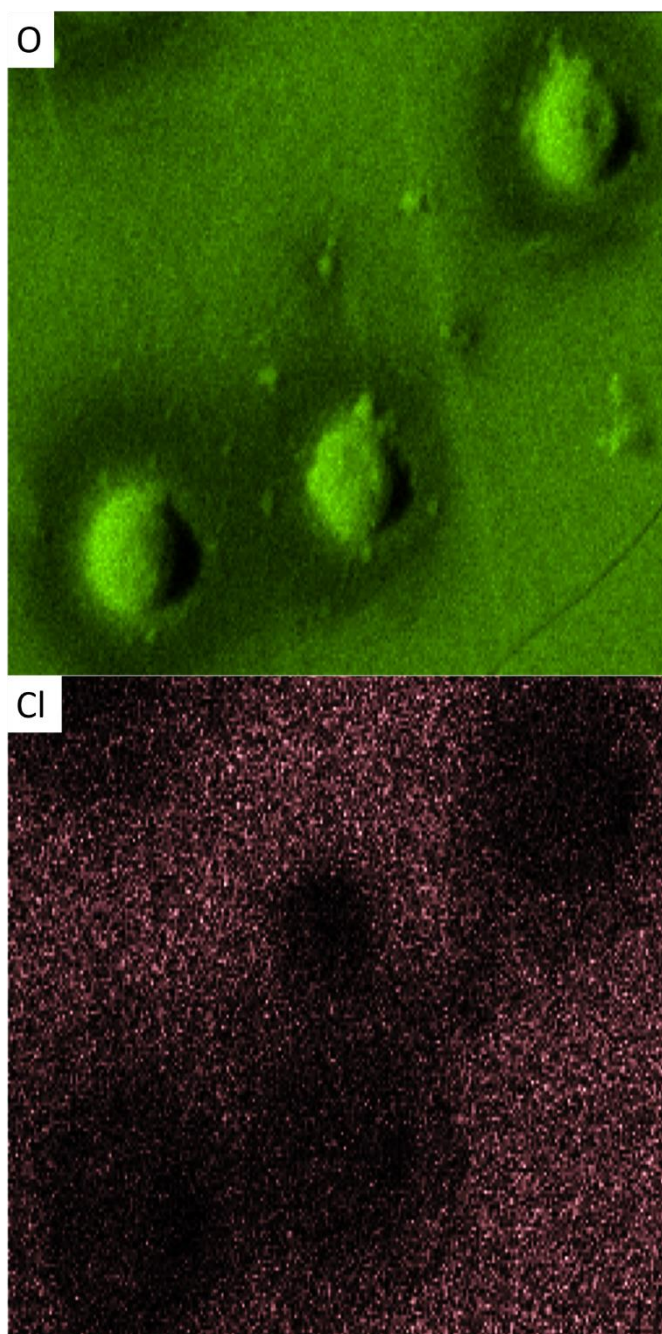
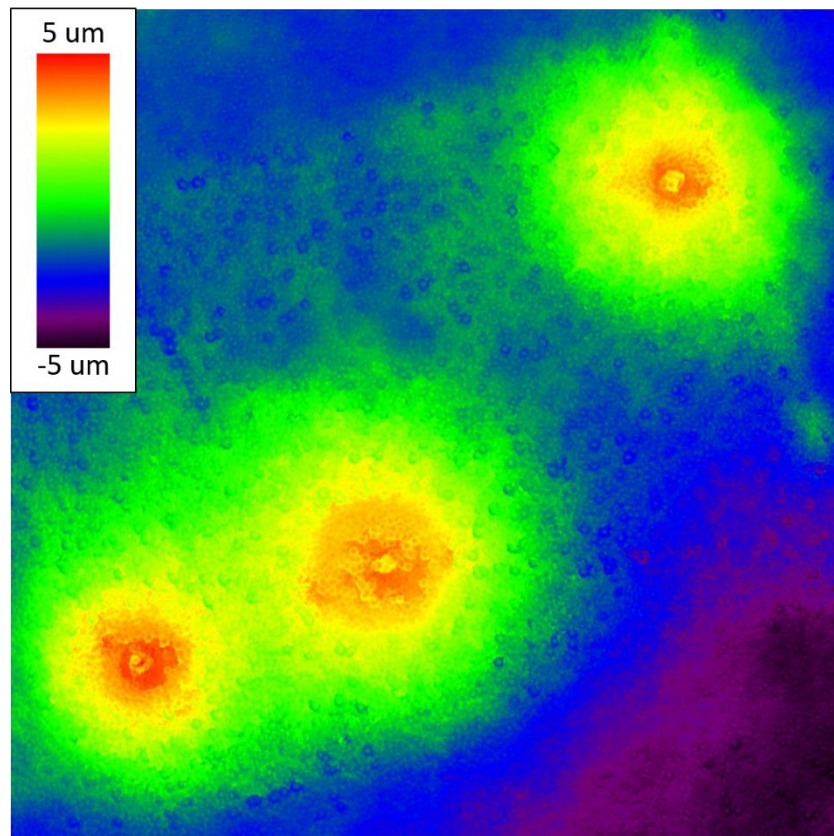
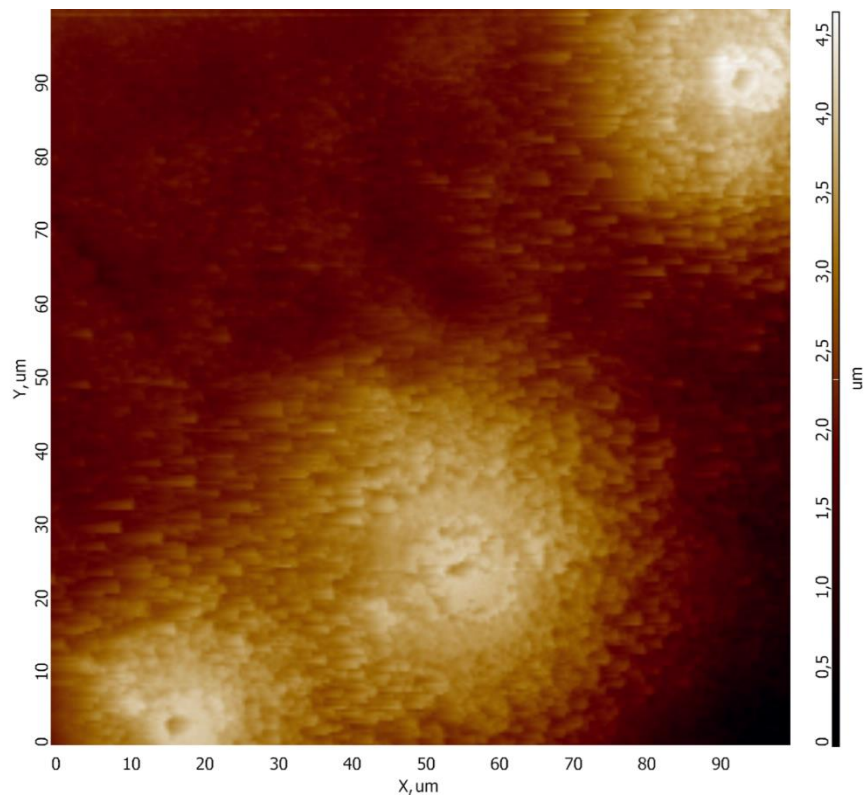


Рисунок 4.18 – Распределение кислорода и хлора в продуктах химических реакций на участке, рассмотренном на рисунке 4.13



a)



б)

Рисунок 4.19 – Карты высот на участке, рассмотренном на рисунке 4.13, полученные при помощи КJСМ (а) и АСМ (б) после испытания и удаления продуктов химических реакций

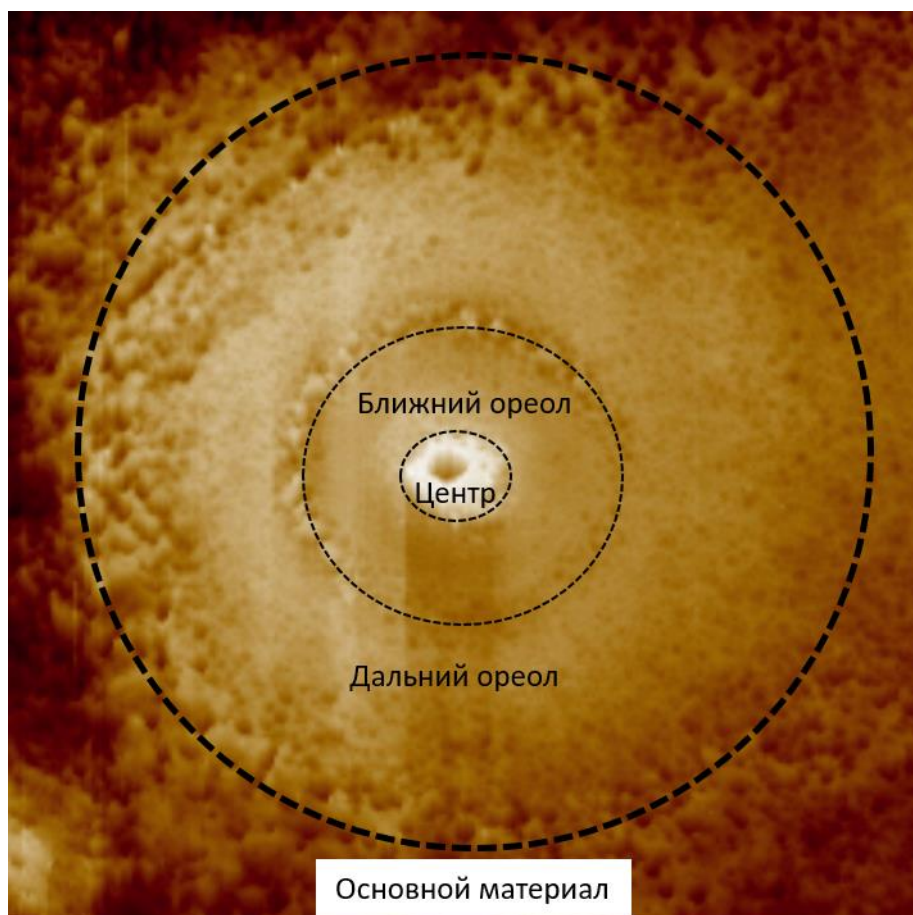


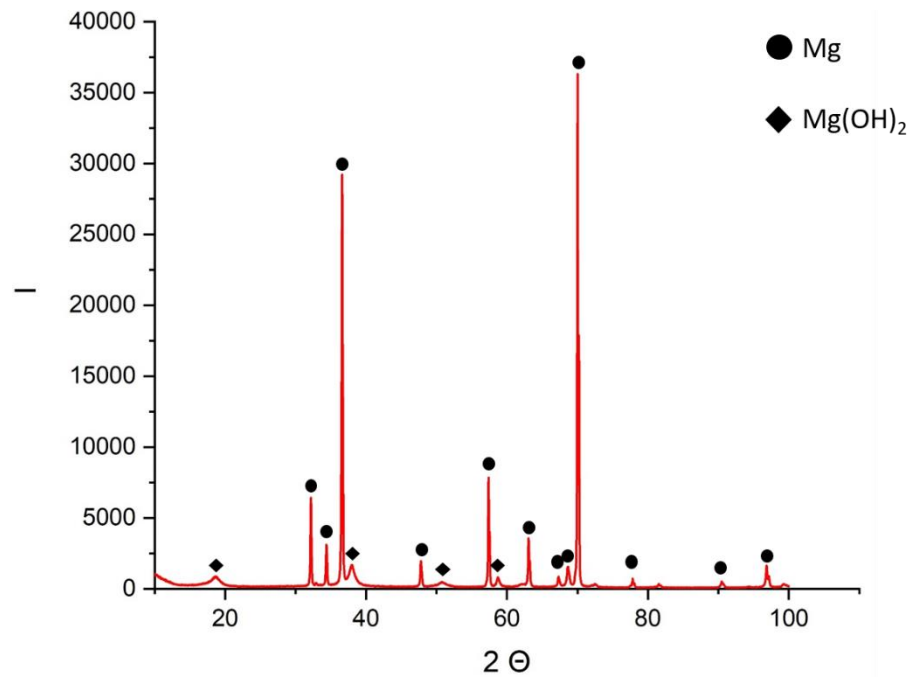
Рисунок 4.20 – Типичная морфология поверхности зон вокруг частицы (карта высот, АСМ)

Для понимания, какие именно процессы обуславливают такую морфологию и состав продуктов химических реакций, необходимо понять, какие именно реакции вообще способны происходить с магнием в данной агрессивной среде. В слабых водных растворах солей в первую очередь реализуется реакция образования гидроксида магния (формула 1.1). 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 по формуле 4.1:

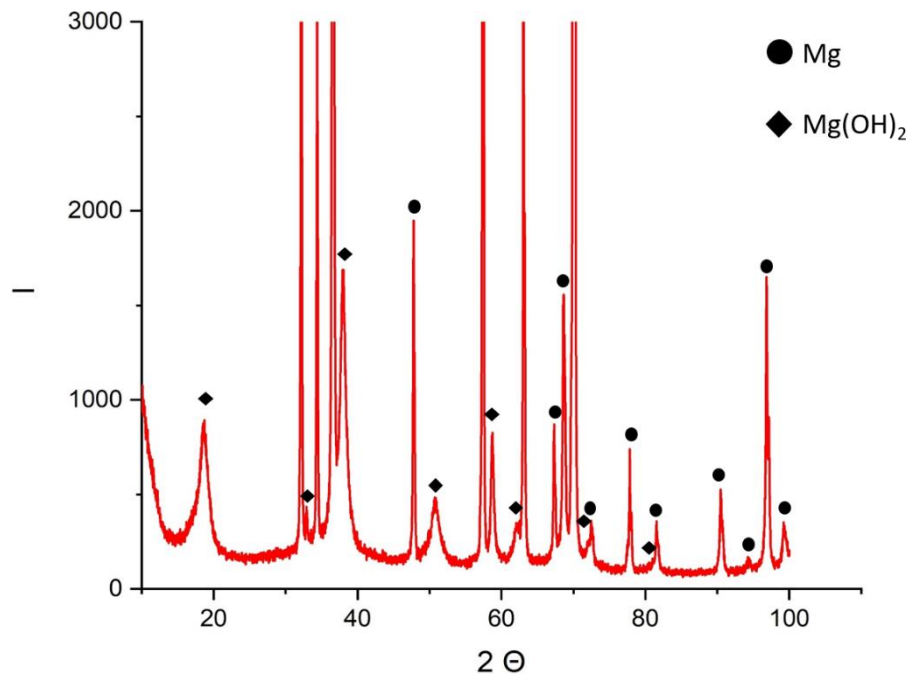


Хлорид же магния является хорошо растворимым соединением и быстро диссоциирует в воде, поэтому хлора в продуктах химических реакций на поверхности существенно меньше, чем кислорода, что показано в таблице 4.3. Таким образом, в общем случае процесс растворения

магния можно описать, как идущие непрерывно и одновременно образование и последующее растворение пассивирующей пленки.



a)



б)

Рисунок 4.21 – Дифрактограмма образца после испытаний: а) – общий вид, б) – увеличенный фрагмент

Согласно Сонгу [82] при определенных условиях конкретные химические реакции могут становиться термодинамически невыгодными и либо не осуществляться вовсе, либо заменяться на другие. К таким условиям относятся температура, уровень рН и электродный потенциал. Поскольку в нашем случае температура на всей поверхности образца одинакова, данный параметр не может влиять на протекание реакций. В последнем эксперименте было доказано на примере трех различных частиц, что электродный потенциал частицы относительно матрицы не влияет на факт формирования зон вокруг нее. В таком случае логично предположить, что основной движущей силой для формирования зон вокруг частиц является уровень рН в приповерхностных слоях жидкости. Данный параметр неодинаков для различных участков поверхности: вблизи частиц при погружении в жидкость за счет разности потенциалов между ними и матричным материалом мгновенно начинается интенсивное растворение либо матрицы (если частица более положительна), либо самой частицы (если она отрицательна по отношению к матрице). В обоих случаях резко повышается уровень рН в микрообъеме жидкости вблизи частицы. Судя по всему, локальное повышение уровня рН ингибирует реакцию (4.1) на некотором расстоянии от частицы, поэтому в отличие от поверхности основного материала, на поверхности округлых зон нет продуктов, содержащих хлор. Это же объясняет и тот факт, что материал в этих зонах подвергается существенно меньшему растворению. Кроме того, согласно Сонгу зависимость протекания тех или иных реакций от уровня рН достаточно строгая: отклонение рН на десятые доли способно предотвращать протекание одних реакций или активировать протекание других. Это служит хорошим объяснением четкости границ ближнего и дальнего ореолов.

Остается не понятным отсутствие в дальнем ореоле кислорода в продуктах химических реакций. На диаграмме Пурбе для системы вода-магний (рисунок 4.22) в упомянутой работе [82] показано, что в данной термодинамической системе могут идти реакции, продуктами которых могут являться ионы магния, оксид магния, гидроксид магния и гидрид магния, причем образование последнего как раз таки возможно при высоком значении рН и электродном потенциале, близком к потенциалу магния. Таким образом, можно выдвинуть предположение, что в ближнем ореоле под действием разности электродного потенциала между частицей и матрицей инициируется бурная реакция образования гидроксида, однако, ввиду высокого значения рН обычно следующая за ней реакция образования хлорида магния не идет, поэтому в этом месте образуется наблюдаемый после эксперимента купол, состоящий из богатых кислородом продуктов химических реакций, защищающий материал от быстрого растворения. На некотором удалении от частицы, влияние разницы потенциалов сходит на нет, но в приповерхностных микрообъемах жидкости уровень рН все еще высок из-за того, что часть образовавшегося в ближнем ореоле гидроксида диссоциирует на катионы магния и анионы

гидроксогруппы. При таких условиях становится термодинамически выгодной реакция образования гидроксида. Это могло бы объяснить отсутствие в этих местах пиков других, помимо магния, химических элементов на картах, полученных при помощи ЭДС – данный метод не подходит для регистрации элементов легче, чем бор. На значительном же удалении от частицы уровень pH снижается до значений, при которых осуществима реакция (4.1), поэтому эти области сильнее подвергнуты растворению, а продукты химических реакций в этих местах содержат хлор помимо кислорода. Схематически данный процесс представлен на рисунке 4.23.

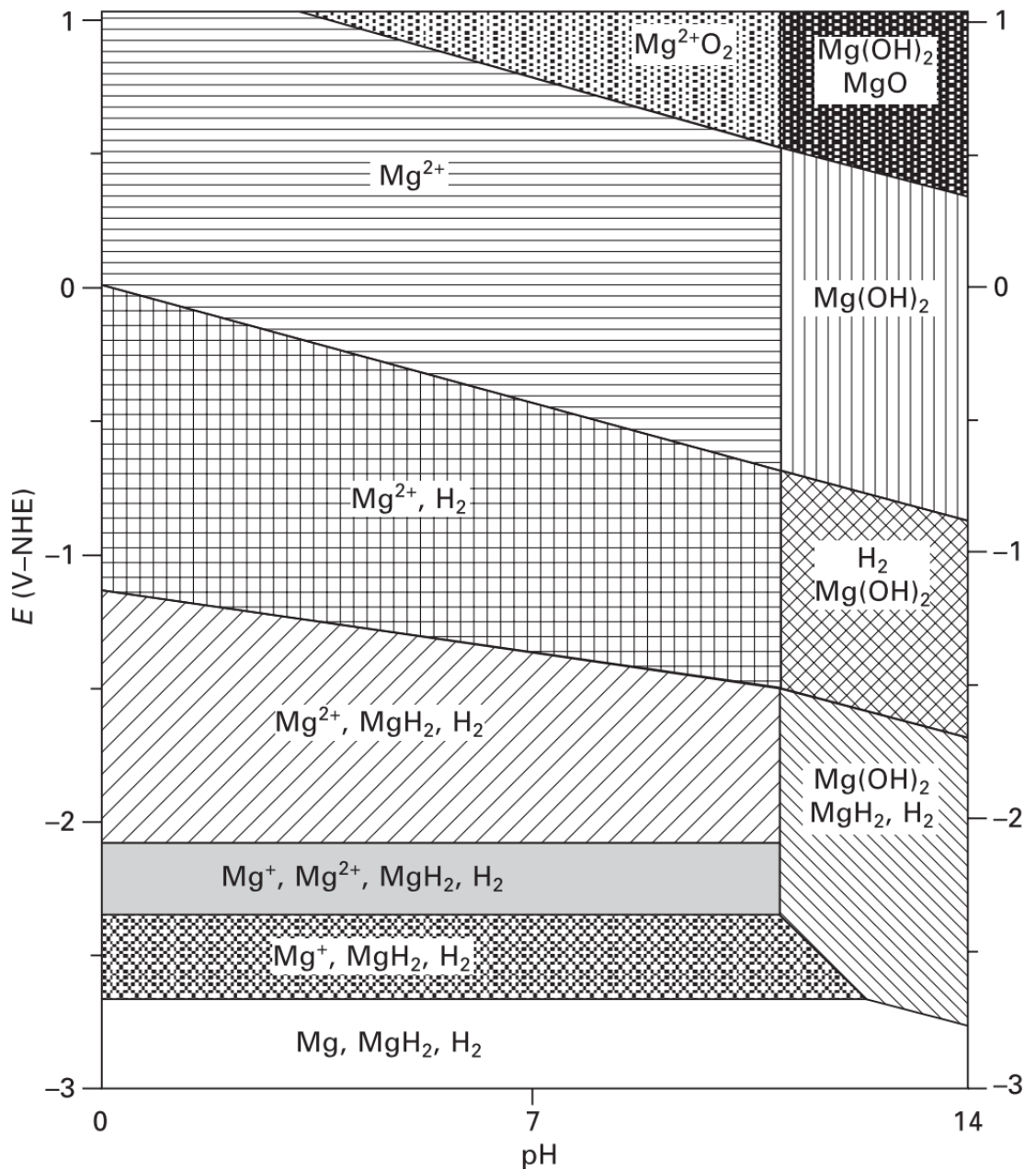


Рисунок 4.22 – Диаграмма Пурбе с возможными стабильными веществами в электрохимической системе Mg–H₂O [82]

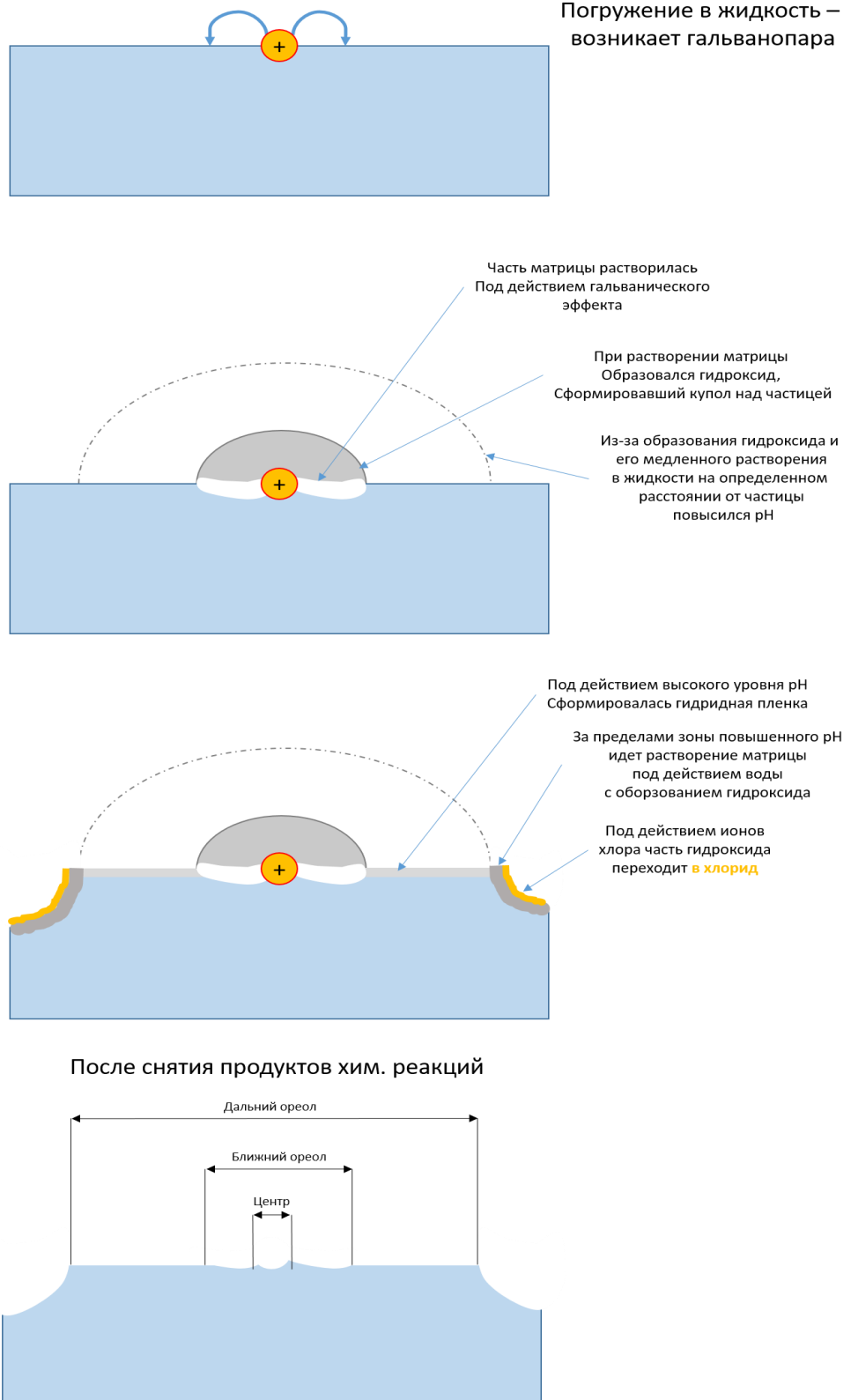


Рисунок 4.23 – Схематичное изображение процесса формирования зон вокруг участков

4.3 Влияние уровня pH на процесс пассивации

К сожалению, не существует технических средств для того, чтобы прецизионно измерить уровень pH в приповерхностных микрообъемах жидкости. Однако, проверить выше приведенную гипотезу можно сделав так, чтобы уровень pH на всей поверхности был одинаков. Добиться такого можно путем направления потока жидкости по касательной к поверхности образца. При помощи перистальтического насоса раствор откачивается из ячейки вдали от образца и направляется посредством полиэтиленовой трубки Ø5 мм на поверхность образца, за счет чего защелоченная жидкость в приповерхностных микрообъемах будет постоянно смываться потоком раствора. Ожидается, что в таком случае будет продолжаться образовываться гидроксидный купол в ближнем ореоле, поскольку этот процесс обусловлен разницей потенциалов между матрицей и включениями, однако, пассивация поверхности в дальнем ореоле за счет образования, предположительно, пленки гидроксида магния, не должна будет наблюдаться, ибо согласно выдвинутой гипотезе данный процесс обеспечивается именно высоким уровнем pH раствора. Для проверки предположения о природе формирования зон вокруг участков решено было провести подобные испытания. Эксперимент проводился по полной аналогии с предыдущим, исключая тот факт, что на поверхность образца по касательной подавался поток жидкости, откачиваемой из ячейки на некотором удалении от образца.

На рисунке 4.24 приведены результаты видеомониторинга испытаний в виде раскадровки. Видно, что в первые часы испытаний вокруг частиц образуется купол в пределах ближнего ореола. Образование блестящего участка в дальнем ореоле не наблюдается до конца эксперимента. Также, на последнем часу испытаний по царапине, которыми размечен исследуемый участок, в область наблюдения заходят нитевидные повреждения, наблюдавшиеся при всех предыдущих экспериментах. Во всех трех случаях (рисунки 4.1, 4.10 и 4.14) царапина является путем распространения нитевидных повреждений, причем данная тенденция проявляется независимо от размера зерна материала. На картах распределения химических элементов в царапинах не обнаружено частиц железа или других элементов, которые могли бы попасть туда со штихеля и провоцировать электрохимические процессы, поэтому можно с уверенностью утверждать, что деформированный материал, очевидно, более восприимчив к данному типу повреждений.

В таблице 4.4 представлен химический состав продуктов коррозии образца после испытаний. Можно заметить, что он не сильно отличается от предыдущего эксперимента по концентрации хлора и кислорода. В то же время, характер распределения этих элементов (рисунок 4.25) совершенно иной.

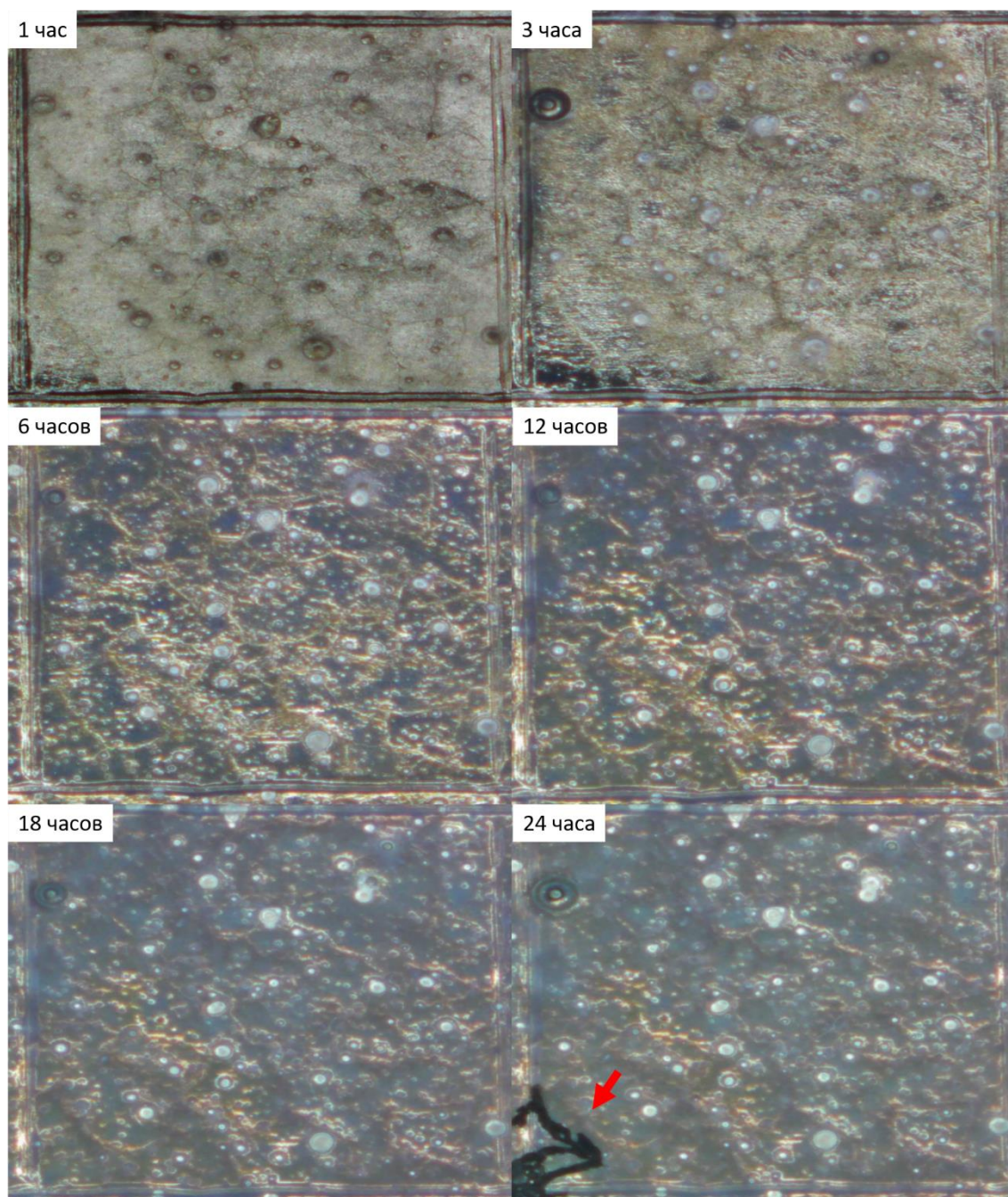


Рисунок 4.24 – Результаты видеомониторинга во время испытаний

Таблица 4.4 – Химический состав продуктов химических реакций

Элемент	O	Cl	Ca	Zr	Zn	Mg
Вес. %	53,2	1,08	0,06	0,3	2,0	42,7
Ат. %	64,3	0,59	0,03	0,06	0,59	36,1

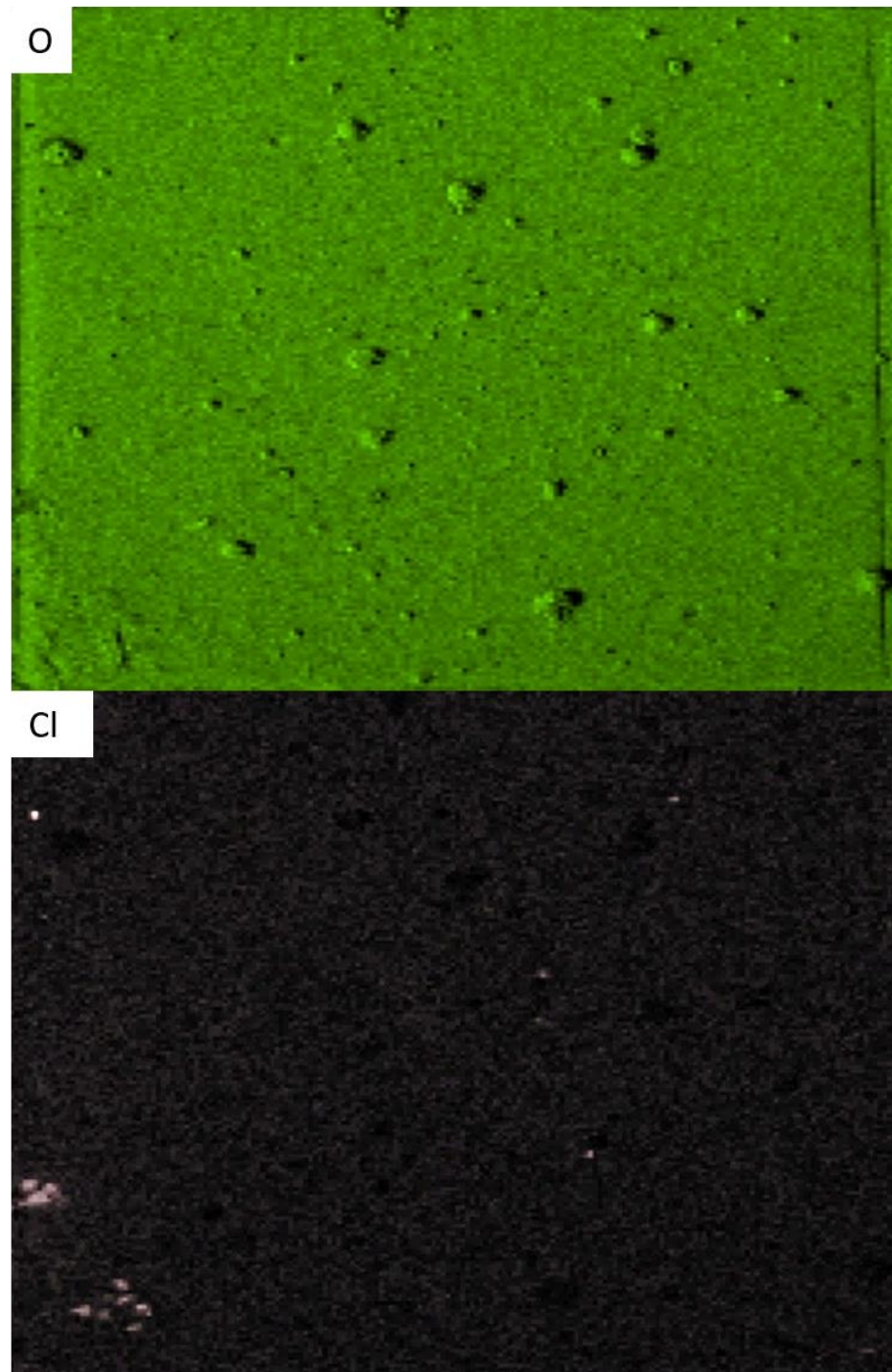
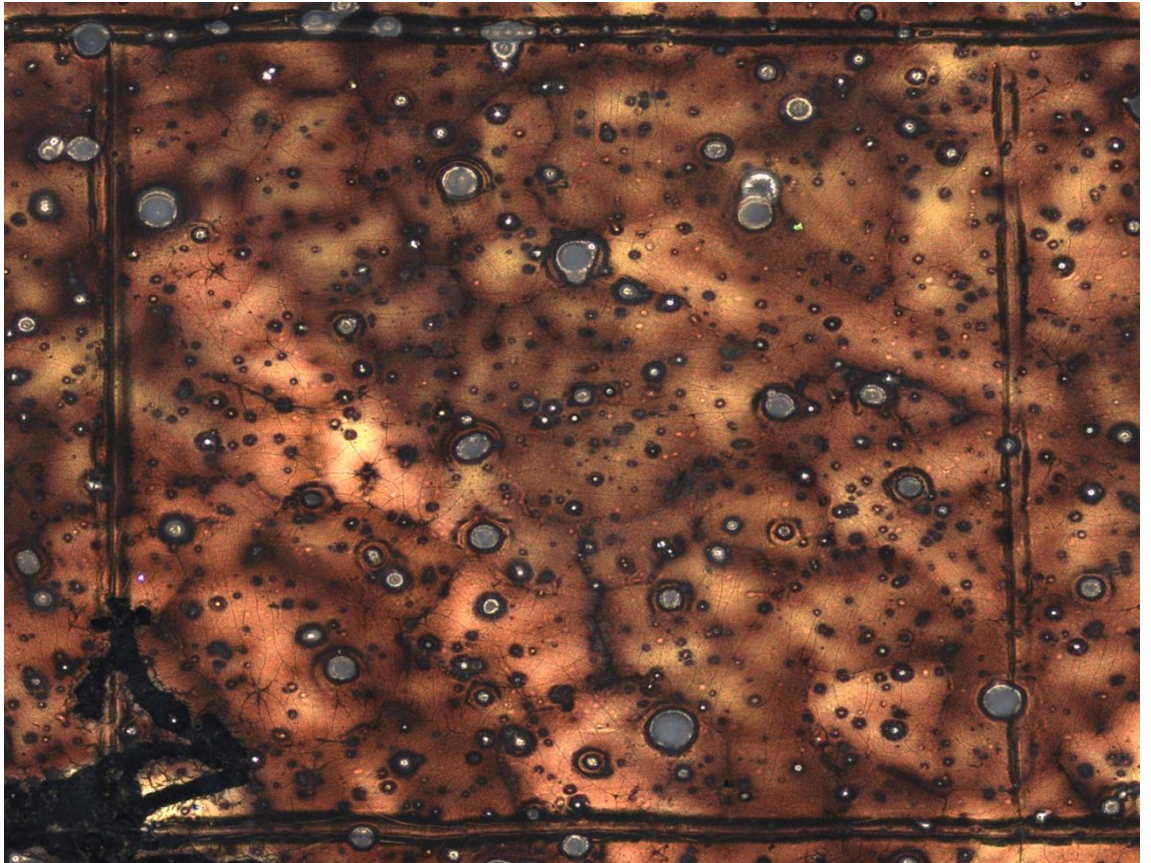
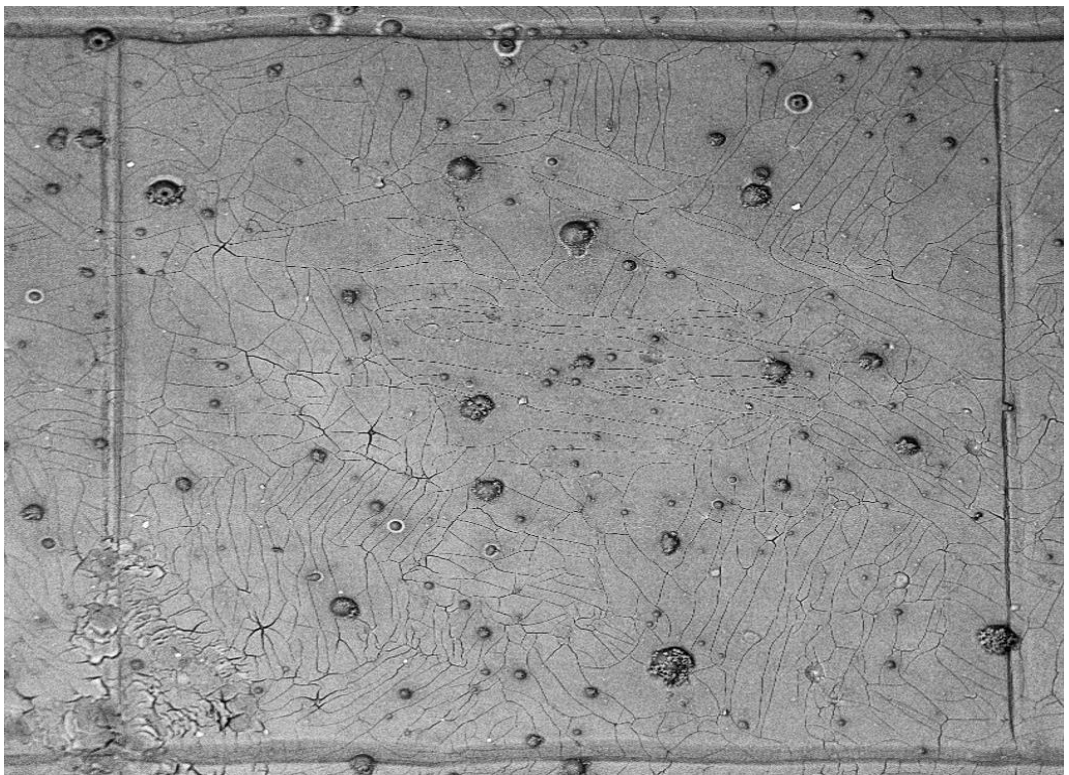


Рисунок 4.24 – Распределение кислорода и хлора в продуктах химических реакций после испытания

Как и ожидалось, зона без кислорода в дальнем ореоле не наблюдается. Хлор, как и в предыдущем случае, отсутствует в ближнем ореоле, концентрация его на поверхности основного материала распределена относительно равномерно, исключая следы нитевидных повреждений: в местах, где фронт распространения нитевидных повреждений останавливается видны значительно обогащенные хлором участки. На рисунке 4.25 приведены снимки поверхности размеченного участка после испытаний.



а)



б)

Рисунок 4.25 – Внешний вид размеченного участка, покрытого продуктами химических реакций: а) – оптическая микроскопия, б) – СЭМ (детектор обратно-отраженных электронов)

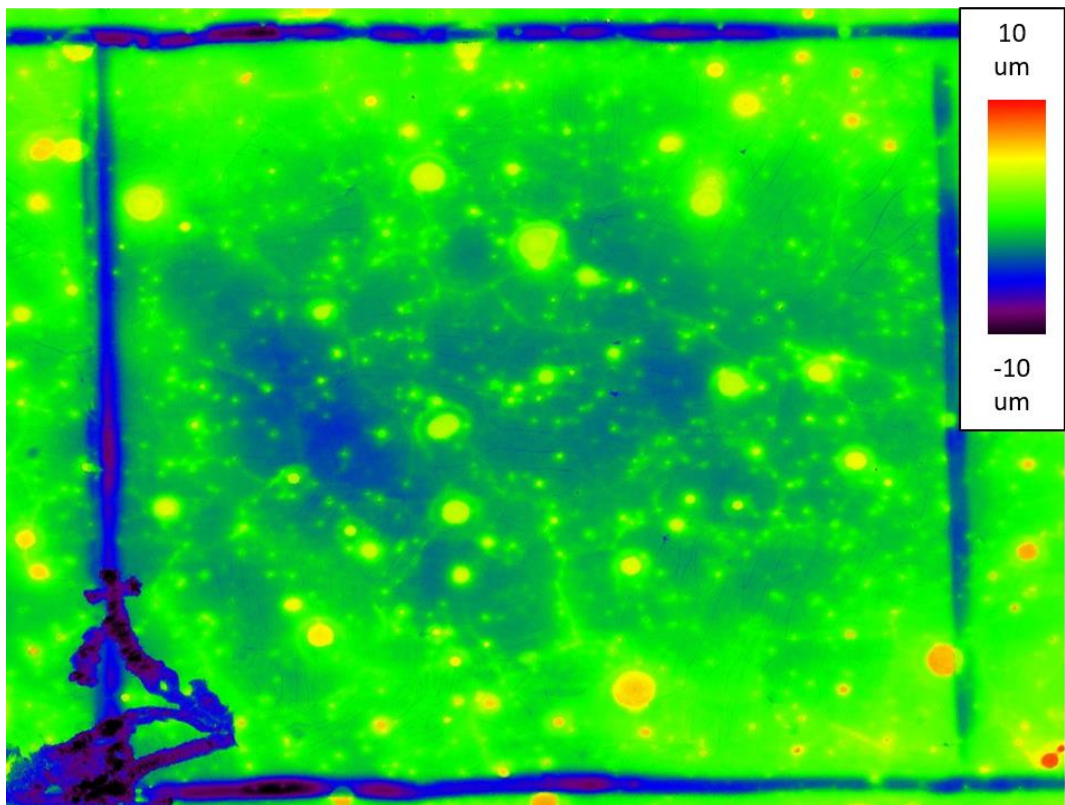
На оптическом изображении и СЭМ-снимке четко видно практически полное отсутствие опоясывающих купол вокруг частиц светлых зон, соответствующих дальнему ореолу. В остальном картина сходна, с представленной ранее на рисунке 4.15: частицу закрывает купол из серого вещества – гидроксида магния, основная же площадь поверхности имеет темный цвет.

На рисунке 4.26 представлены снимки поверхности образца после удаления продуктов химических реакций. Поверхность ближнего ореола, защищенная куполом из гидроксида на карте высот выше поверхности основного материала – это указывает на то, что она существенно меньше была подвержена разрушению. Также на обоих изображениях можно заметить тонкую сетку нитевидных повреждений, размером примерно 1 мкм в поперечнике, покрывающую всю поверхность, кроме зоны вокруг частиц. В предыдущем случае (рисунок 4.17) сетка также была видна, однако ввиду наличия широких зон дальнего ореола эти повреждения казались хаотичными, теперь же очевидно, что их направление четко систематизировано. При сопоставлении с картой кристаллографических ориентаций (рисунок 4.27) удалось выяснить, что в пределах одного зерна направление данных повреждений перпендикулярно нормали к базальной плоскости, исключая зерна, повернутые к наблюдателю плоскостью, близкой 0001, в которых основное направление повреждений определить не удастся. Для простоты обозначения нитевидные повреждения, распространяющиеся по нормали к базальной плоскости и продемонстрированные ранее на рисунках 4.4, 4.10 и других условно названы **нитевидными повреждениями 1-го типа**, а тонкая сетка, имеющая направление распространения перпендикулярно нормали к базальной плоскости – **нитевидными повреждениями 2-го типа**.

Поскольку морфологию поверхности внутри нитевидных повреждений 1-го типа в предыдущих экспериментах детально исследовать не удалось, решено было прецизионно изучить их на данном образце. На рисунке 4.28 приведена раскадровка видеозаписи, показывающая процесс роста нитевидных повреждений 1-го типа. Как уже говорилось выше, в исследуемой области данный тип повреждений добрался, распространяясь по царапине, которым был размечен изучаемый участок. Также можно утверждать, что скорость распространения повреждений довольно велика и достигает 50 мкм в минуту. Также дополнительно подтверждено, что направление распространения определяется по ранее выявленным закономерностям в зависимости от положения базальной плоскости кристаллита.



a)



б)

Рисунок 4.26 – Поверхность размеченного участка после удаления продуктов химических реакций: а) – оптическое изображение, б) – карта высот (КЛСМ)

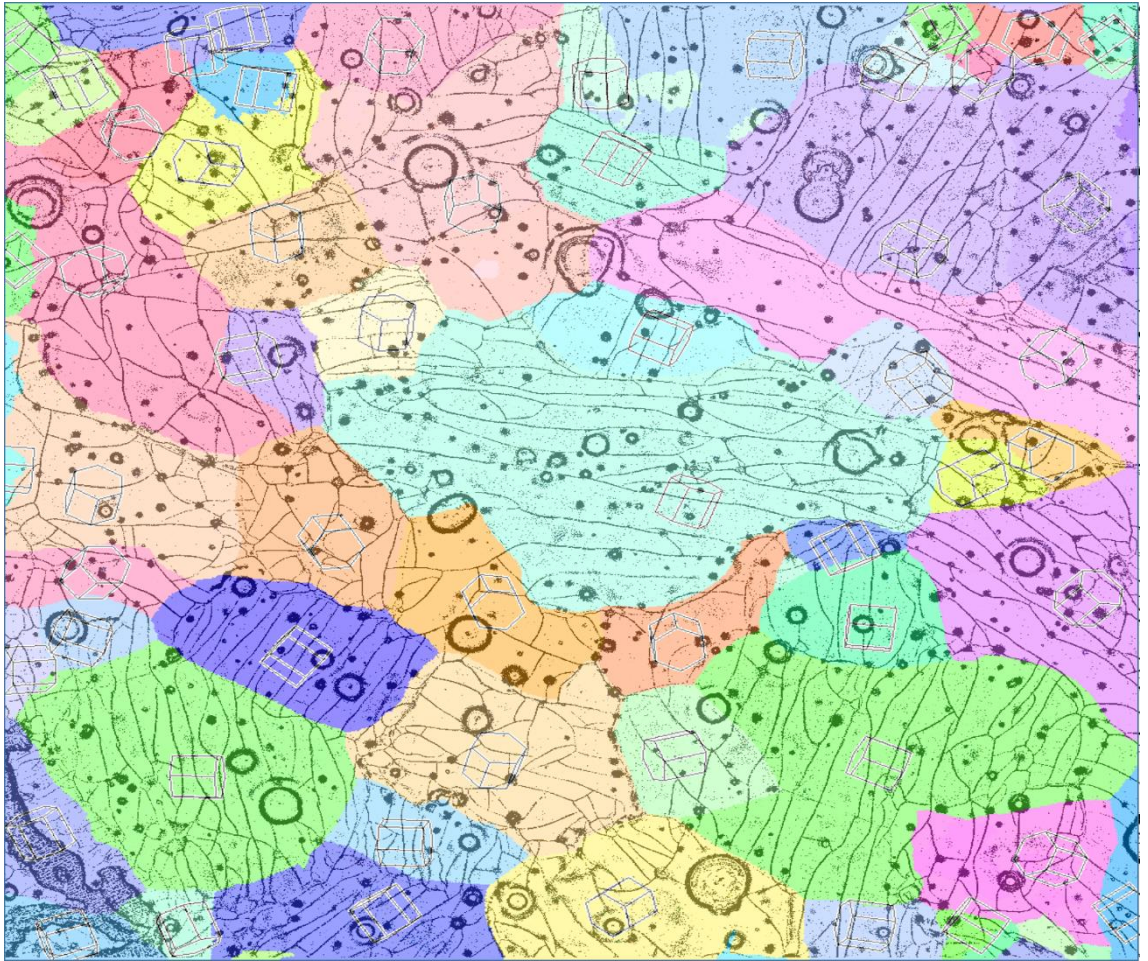


Рисунок 4.27 – Поверхность размеченного участка после удаления продуктов химических реакций с наложенной на него картой кристаллографических ориентаций. Призма обозначает положение элементарной ячейки кристаллической решетки в пространстве

На рисунке 4.29 приведено изображение нитевидных повреждений 1-го типа после испытания (но до удаления продуктов химических реакций) и карта распределения хлора в данной области. Стрелками указано направление распространения повреждений. Распространение повреждений сопровождается растрескиванием лежащей на поверхности пассивирующей пленки, причем все трещины образуются перпендикулярно направлению распространения и имеют дугообразную форму. Наибольшая концентрация хлора наблюдается в местах остановки распространения нитевидных повреждений или резком изменении его направления ввиду влияния кристаллографии.

На рисунке 4.30 показан участок с нитевидными повреждениями 1-го типа после удаления продуктов коррозии. Поверхность поврежденного материала представлена в виде канала шириной около 30 мкм, покрытого прямоугольными сотами. В случае распространения в теле зерна соты расположены перпендикулярно его направлению. Однако, при распространении по царапине формируются соты неправильной формы и хаотичного расположения

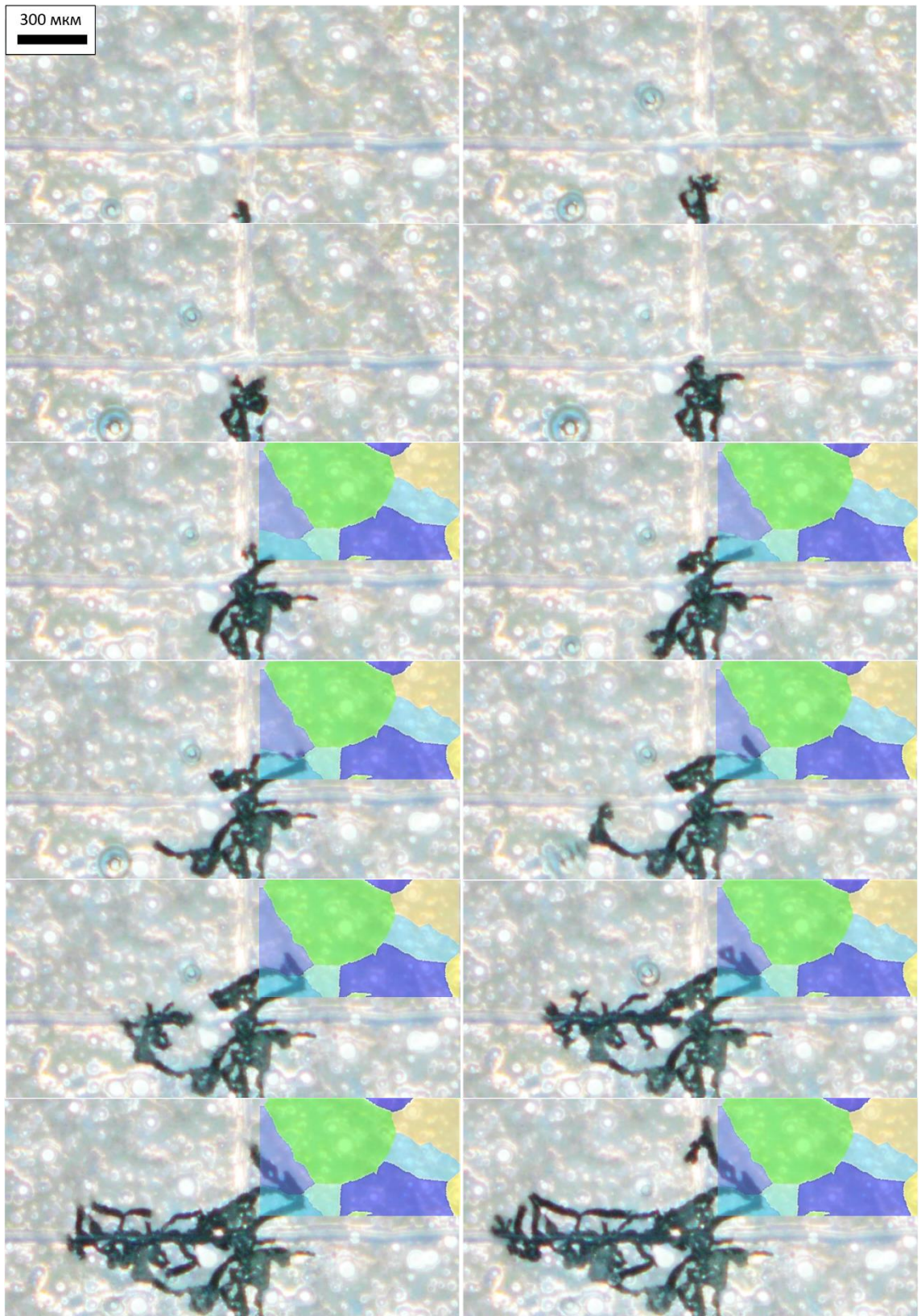
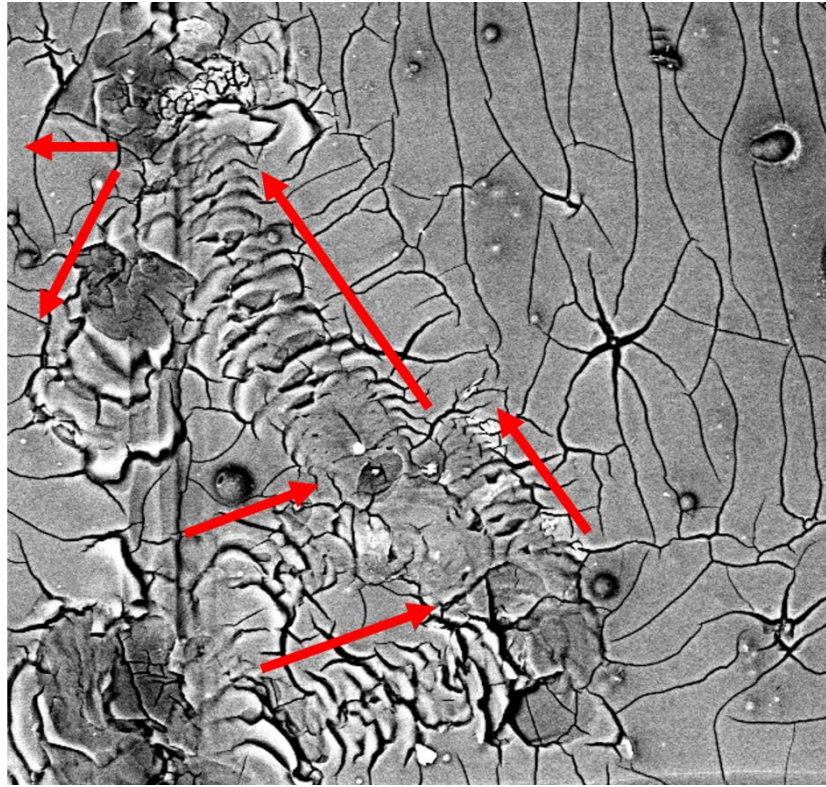
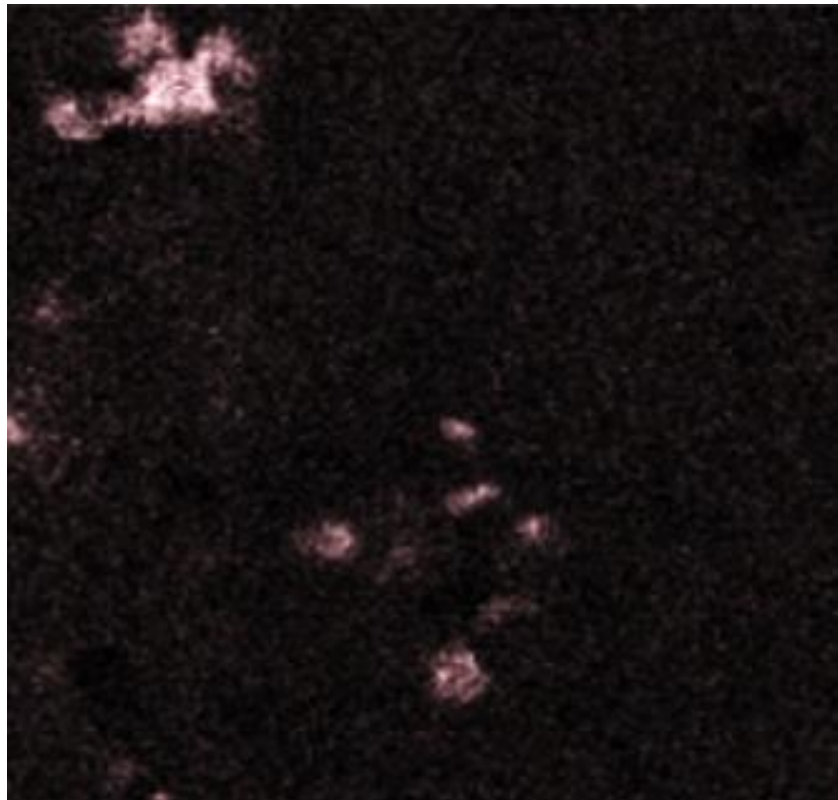


Рисунок 4.28 – Раскадровка видеозаписи, показывающая процесс роста нитевидных повреждений 1-го типа. Время между фреймами 3 минуты. На фрагмент размеченного участка, попавший в кадр, наложена карта кристаллографических ориентаций

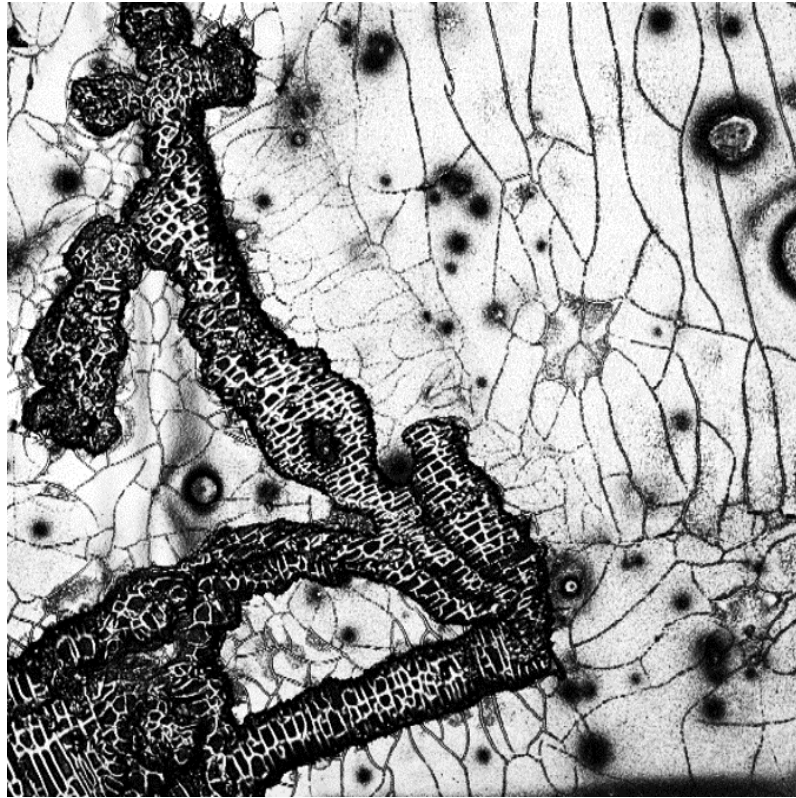


a)

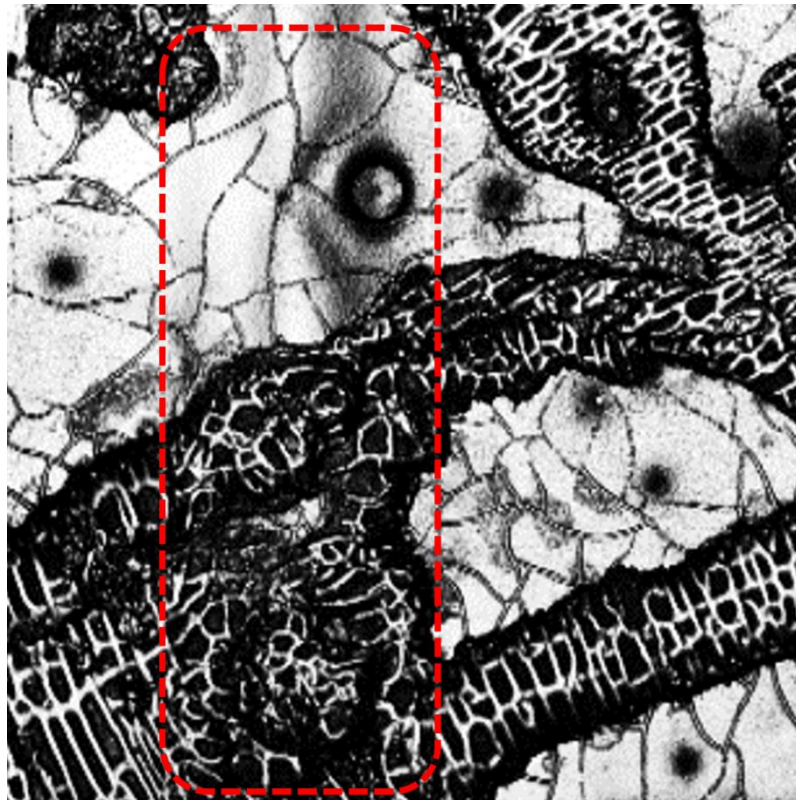


б)

Рисунок 4.29 – СЭМ-снимок (а) и карта распределения хлора (б) в месте нитевидных повреждений 1-го типа



а)



б)

Рисунок 4.30 – Оптическое изображение морфологии поверхности нитевидного повреждения 1-го типа: а) – общий вид, б) – увеличенный фрагмент (пунктиром показана морфология внутри царапины)

На рисунке 4.31 приведена карта высот для участка с нитевидным повреждением. Соты представляют собой выпирающие, преимущественно прямоугольные участки поверхности, обрамлённые сеткой глубиной 3-4 мкм. Также на рисунке видно, что нитевидное повреждение обходит частицы и зоны вокруг них.

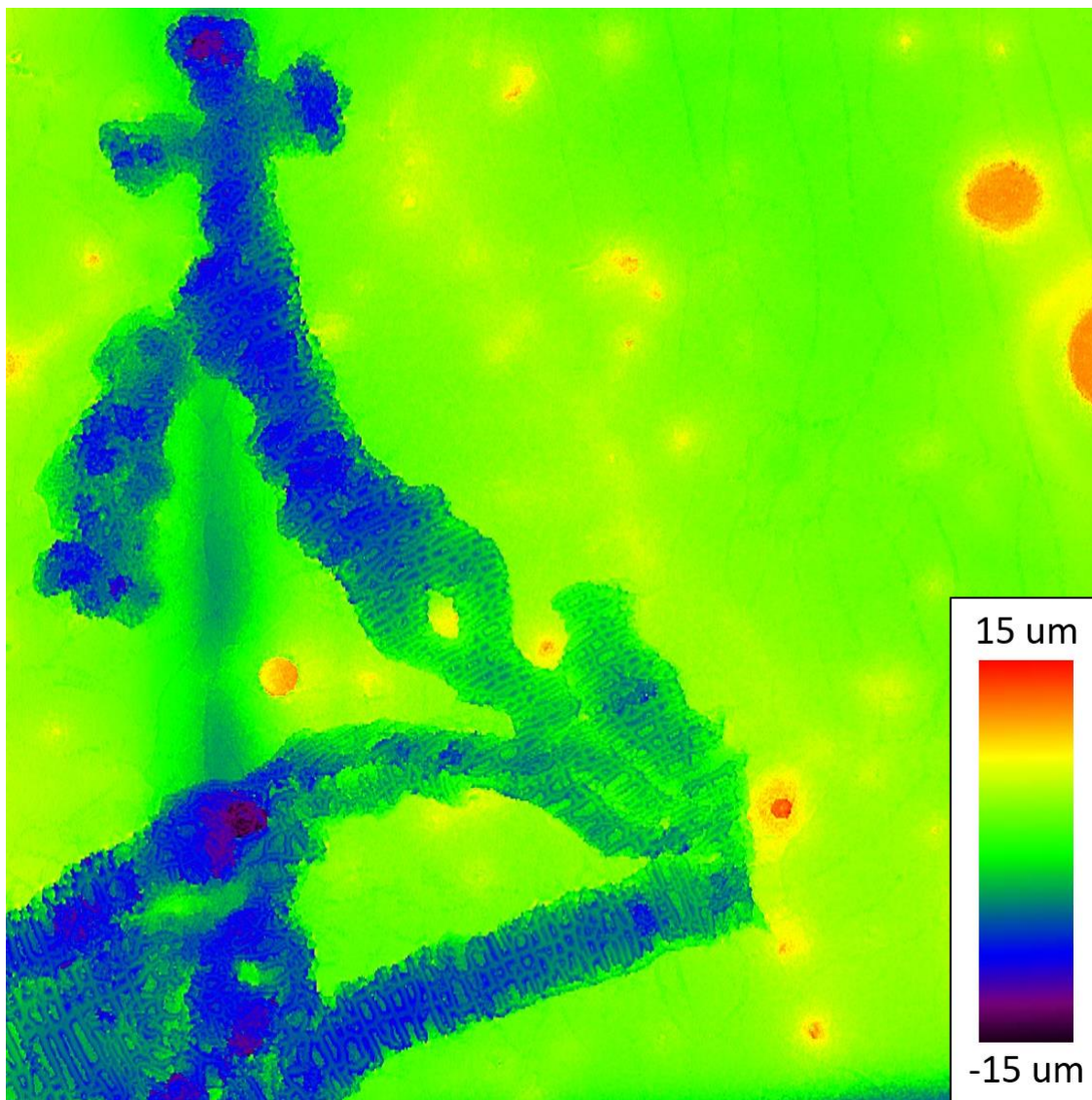


Рисунок 4.31 – Карта высот участка с нитевидным повреждением 1-го типа

На рисунке 4.32 приведены результаты изучения нитевидного повреждения в СЭМ (детектор in-Lens). На увеличенном фрагменте видно, как на стыке границы зерна (месте изменения направления распространения нитевидного повреждения) расположение фасеток двух практически взаимоперпендикулярных ориентаций смешалось.

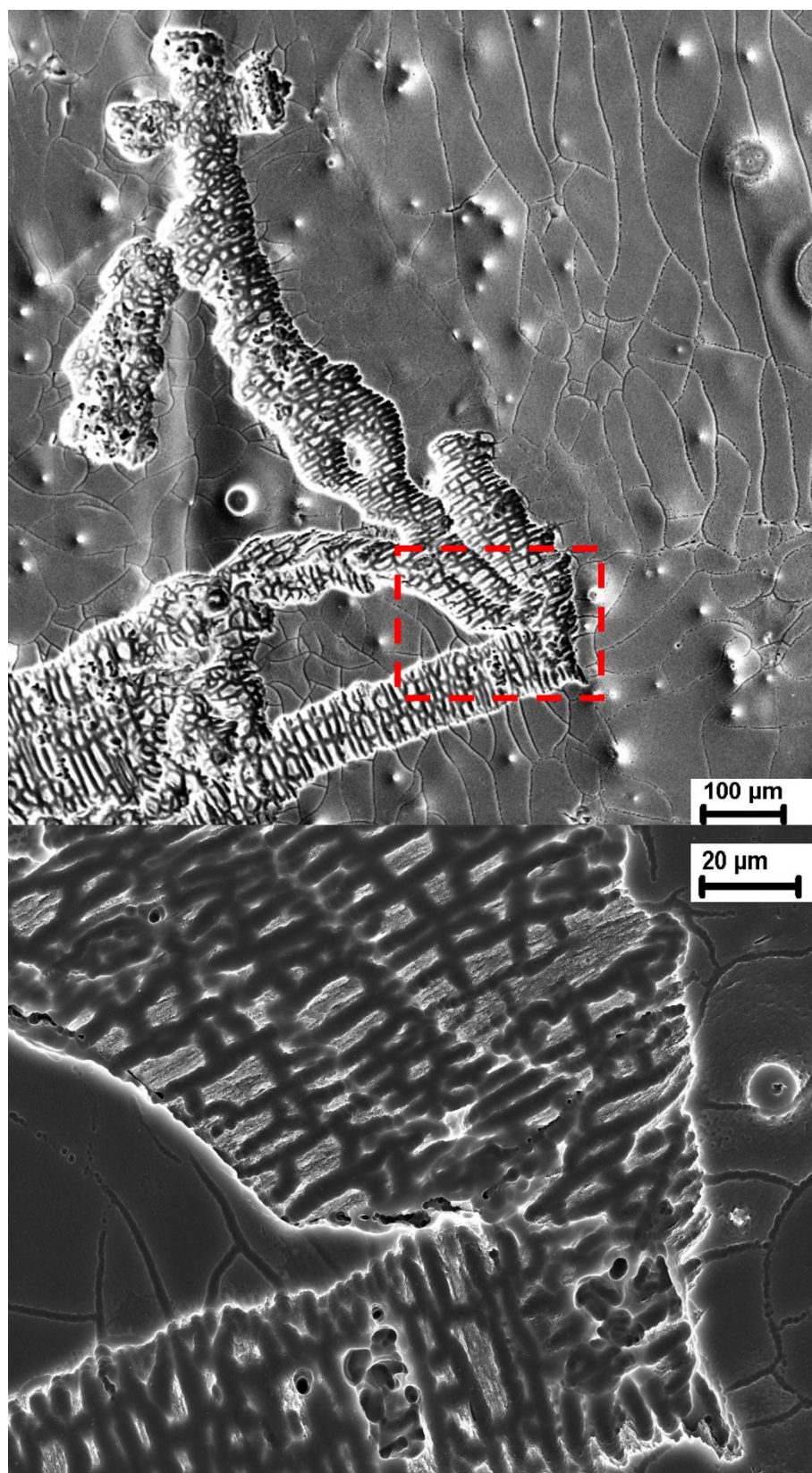


Рисунок 4.32 – Результаты исследования морфологии нитевидного повреждения в СЭМ. Пунктиром на общем изображении отмечено месторасположение увеличенного фрагмента

Таким образом, было не только подтверждена гипотеза, высказанная по поводу механизмов формирования зон вокруг частиц, в первую очередь – о роли уровня рН в

формировании зоны дальнего ореола, но и были обнаружены нитевидные повреждения 2-го типа, а также установлена их связь с кристаллографической ориентацией зерна. Нитевидные повреждения 1-го типа, были детально изучены, их связь с кристаллографией была дополнительно подтверждена, также были описан процесс и особенности их формирования, включая наличие больших концентраций хлора, локализованных в местах, где нитевидное повреждение останавливало свое распространение или меняло его направление, и характерную морфологию поверхности в виде прямоугольных сот.

4.4 Влияние размера зерна на нитевидные повреждения

Поскольку при недельных испытаниях не удалось провести детальное исследование материала после ВИК+О, решено было провести испытания длительностью сутки, основной целью которых было убедиться, что закономерности, проявившиеся на литом материале, в полной мере справедливы и для сплава после ВИК+О. Испытания проводили по методике, описанной в п. 4.2, с той разницей, что исследование посредством АСМ для определения роли электродного потенциала не проводилось.

На рисунках 4.33 и 4.34 приведены результаты видеомониторинга. После появления нитевидных повреждений (отмечено красной стрелкой) решено было выставить наибольшее увеличение на камере и в течение оставшегося часа проводить прецизионную съемку процесса роста нитевидных повреждений. Как и в предыдущих случаях, нитевидное повреждение попало в область съемки используя царапину в качестве пути распространения. Также заметно, что формирование зон вокруг частиц происходит так же, как и на литом материале с разделением ближнего и дальнего ореолов. Подтверждает это и карта распределения кислорода, приведенная на рисунке 4.35 – четко видны участки, где отсутствует кислород. Хлор же, как и в случае, показанном на рисунке 4.29, сконцентрирован в местах, где нитевидные повреждения остановили свое продвижение или резко сменили его направление. Если говорить про направление распространения, то нельзя не отметить, что путь распространения нитевидных повреждений 1-го типа в отличие от литого сплава, на материале после ВИК+О имеет более извилистую форму и существенно меньше прямых участков. Очевидно, это связано с более мелким размером зерна – прямые участки соответствуют распространению в теле одного кристаллита, поэтому, когда зерно мелкое длина прямых участков уменьшается настолько, что они становятся неразличимы.

На рисунке 4.36 показана поверхность размеченного участка после испытаний. Визуально не заметно никаких значимых отличий от картины, продемонстрированной на рисунке 4.15.

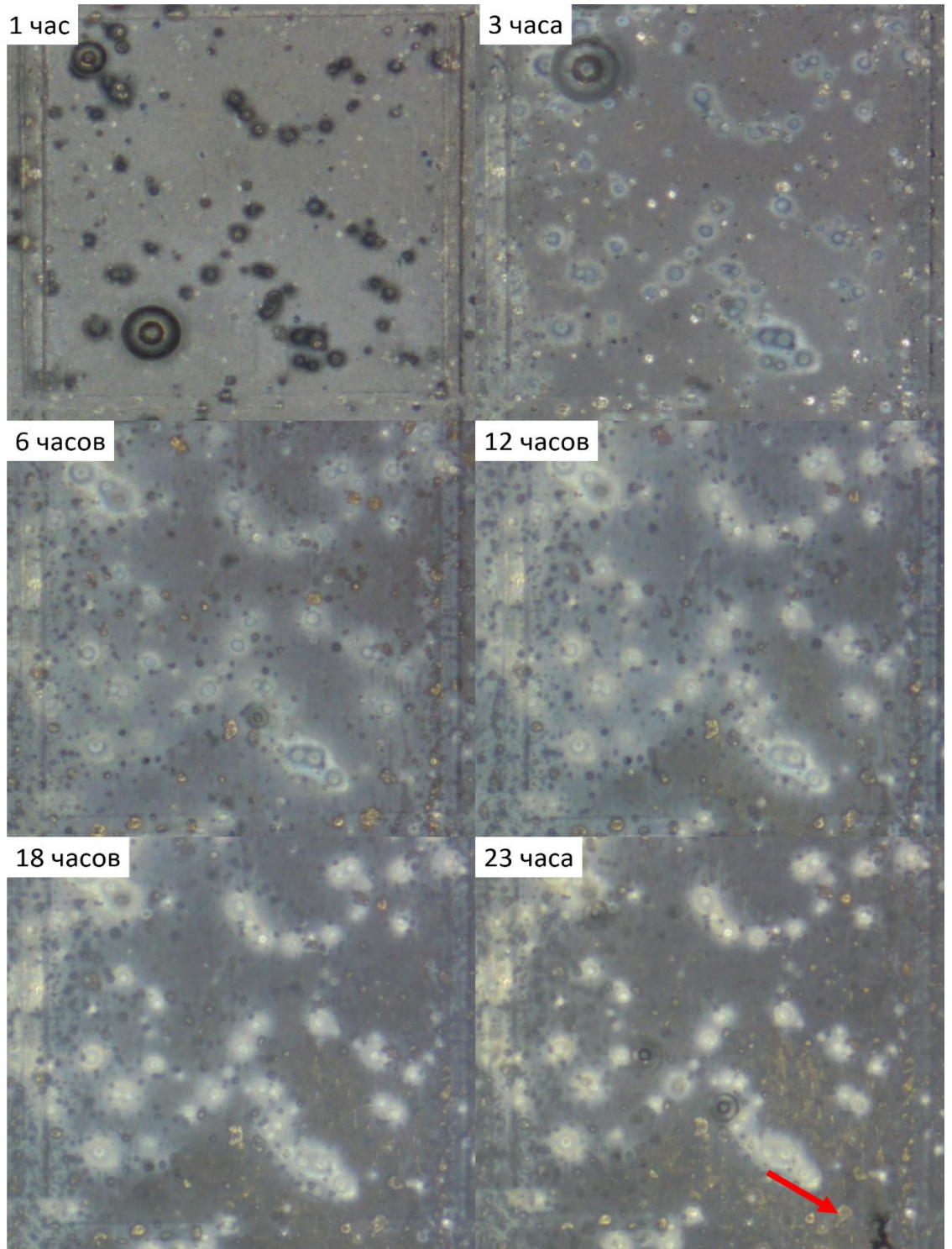


Рисунок 4.33 – Результаты видеомониторинга поверхности размеченного участка в течение 23 часов эксперимента

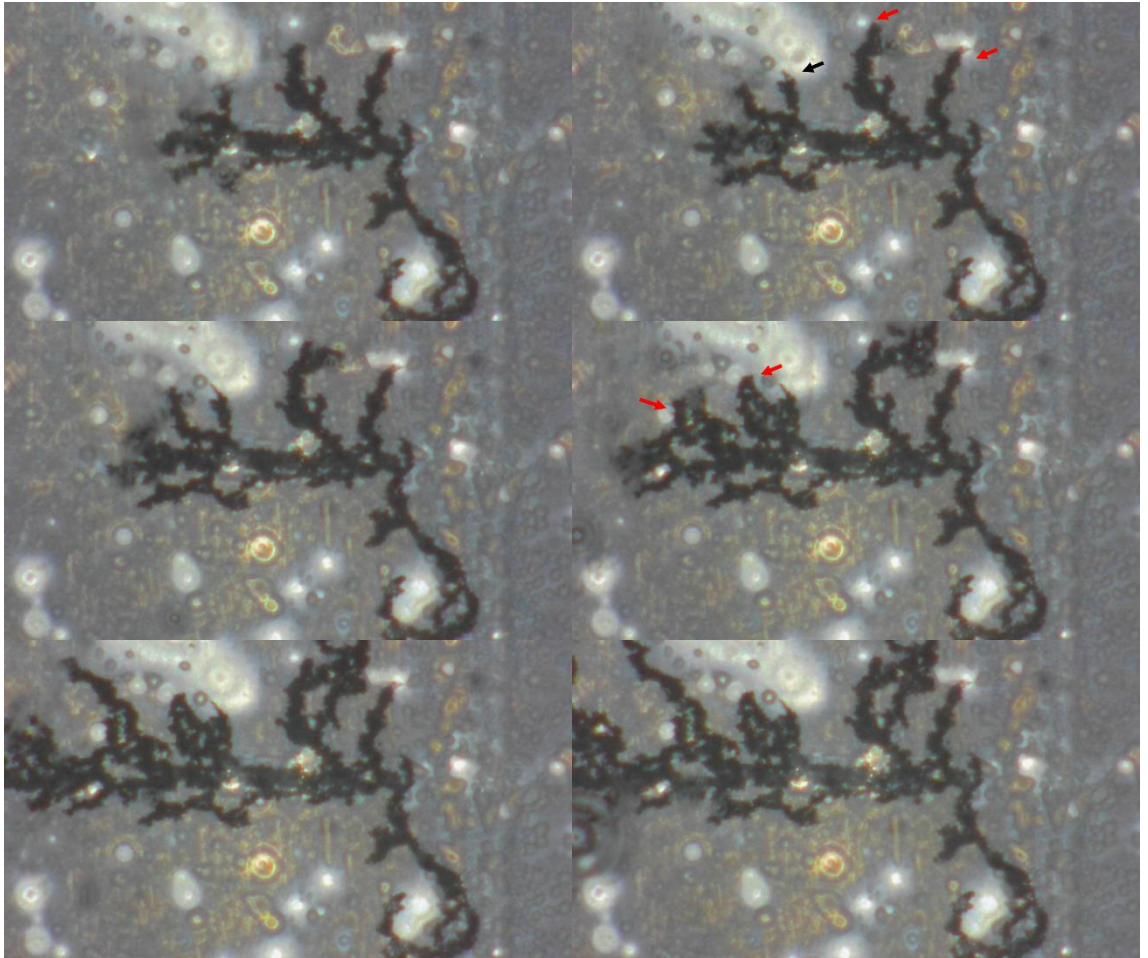


Рисунок 4.34 – Распространение нитевидных повреждений в течение последнего часа эксперимента. Время между фреймами – 5 минут. Стрелками показаны места взаимодействия нитевидных повреждений с зонами вокруг частиц

Можно также заметить, что зоны вокруг частиц в значительной мере тормозят распространение нитевидных повреждений: в местах, отмеченных на рисунке 4.34 красными стрелками, рост нитевидных повреждений останавливается. Интересно, что в ряде случаев нитевидное повреждение при заходе в дальний ореол не сразу останавливает свой рост, а сначала сильно утончается (показано черной стрелкой).

На рисунке 4.37 показан вид поверхности размеченного участка после удаления продуктов химических реакций. Довольно примечательным является то, что на поверхности заметны следы нитевидных повреждений 2-го типа, однако, вполне очевидно, что обнаруженное ранее влияние зерен и кристаллографической ориентации на расположение и направление данных повреждений в случае материала после ВИК+О не может проявиться в таком виде из-за малого размера зерна.

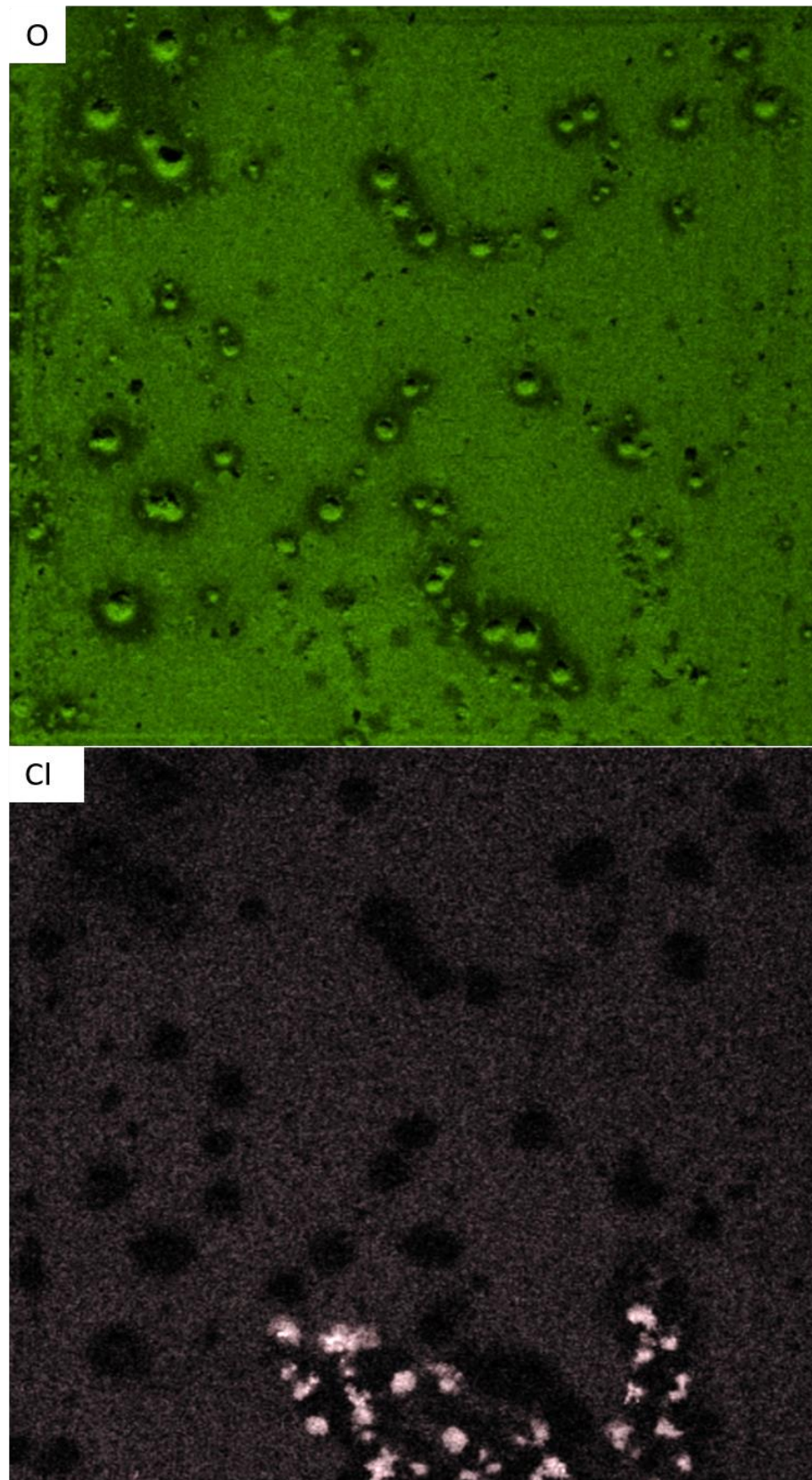
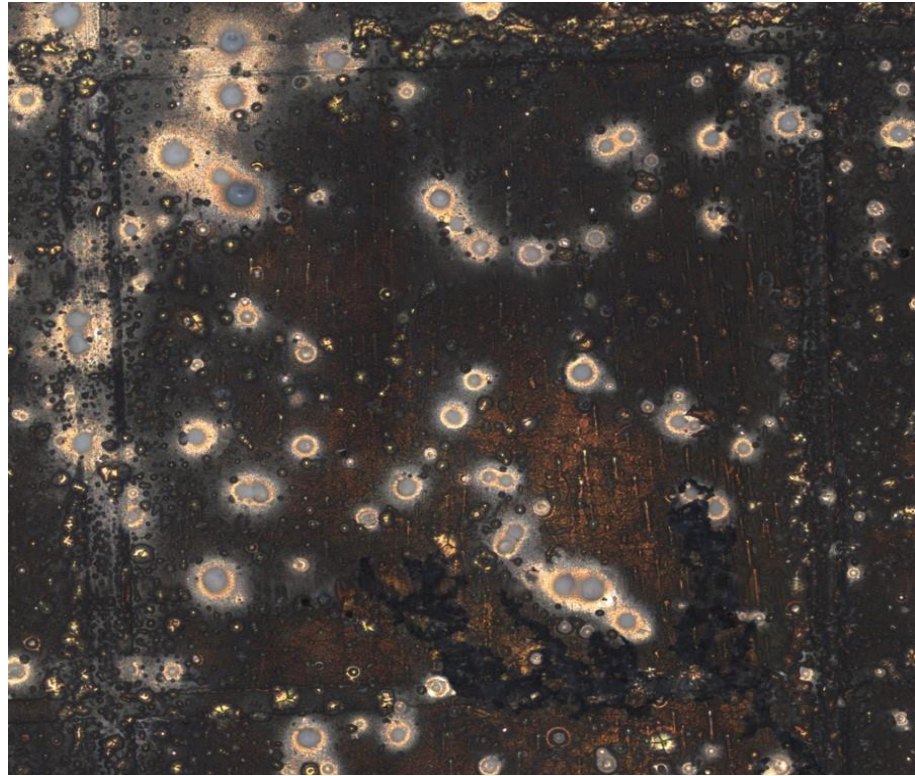
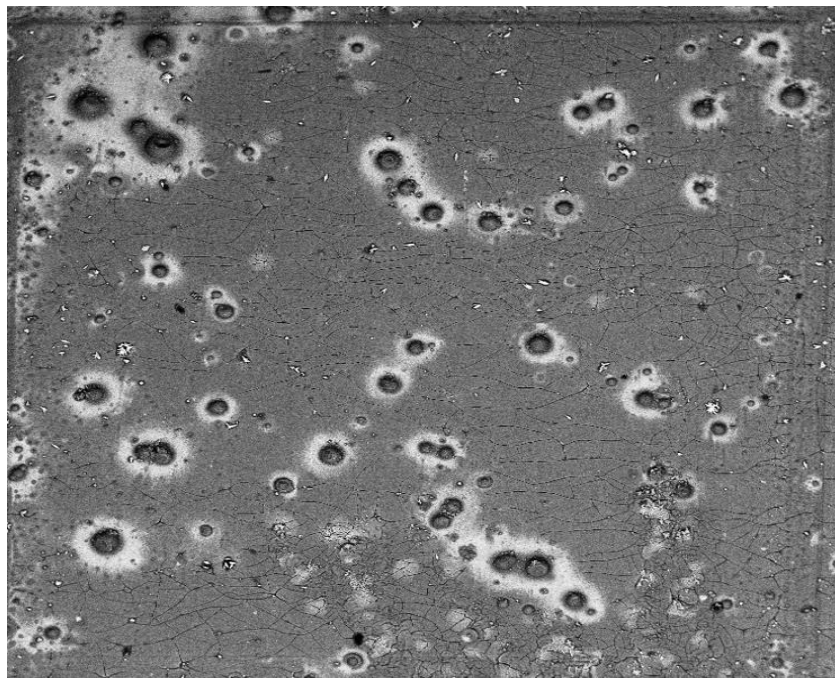


Рисунок 4.35 – Распределение кислорода и хлора в продуктах химических реакций на размеченном участке образца после ВИК+О



а)



б)

Рисунок 4.36 – Внешний вид размеченного участка образца после ВИК+О, покрытого продуктами химических реакций: а) – оптическая микроскопия, б) – СЭМ (детектор обратно-отраженных электронов)

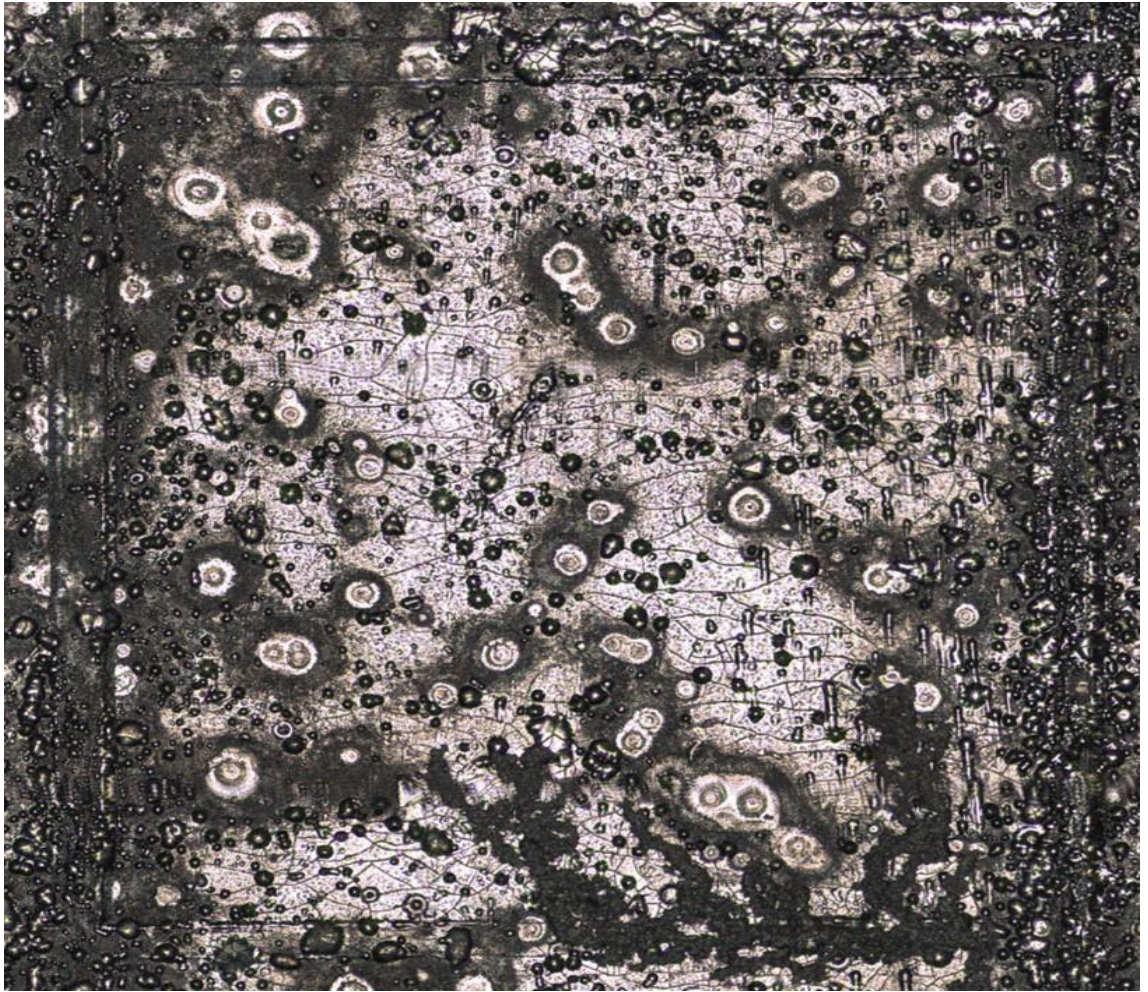
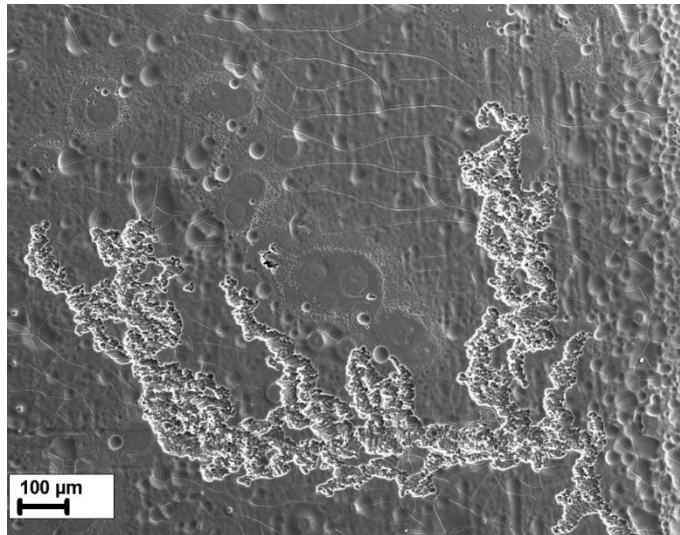


Рисунок 4.37 – Внешний вид размеченного участка образца после ВИК+О после удаления продуктов химических реакций (оптическая микроскопия)

На рисунке 4.38 представлены снимки нитевидных повреждений 1-го типа. По карте высот можно определить, что глубина повреждений 5-10 мкм. На оптическом изображении и снимке СЭМ дополнительно подтверждается тот факт, что зоны вокруг частиц служат для остановки распространения нитевидных повреждений.

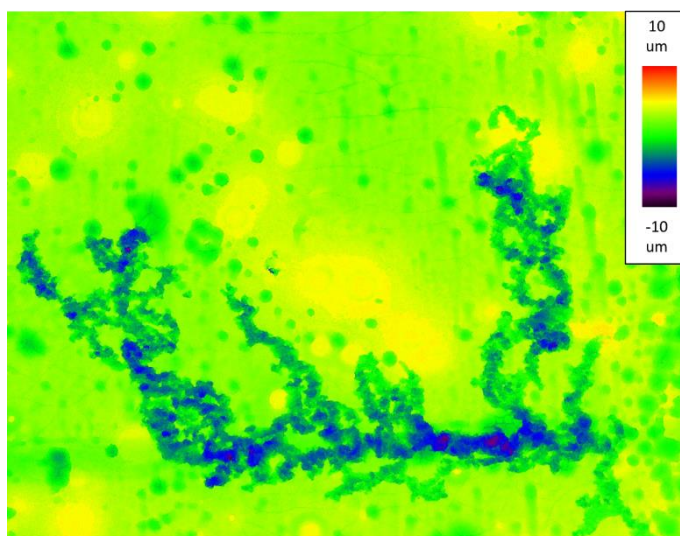
На рисунках 4.39 и 4.40 приведено несколько примеров морфологии поверхности нитевидного повреждения, отснятые при большом увеличении. На рисунке 39 можно заметить, что морфология включает в себя единичные широкие области с ранее продемонстрированной морфологией в виде прямоугольных сот и множество небольших областей, в пределах которых наблюдается некая полосчатая морфология. На рисунке 2.3 было показано, что структура материала после ВИК+О включает в себя единичные артефактные зерна размером 50-100 мкм и мелкие зерна около 5-10 мкм. Это объясняет, особенности формируемых нитевидных повреждений: области с морфологией в виде сот находятся на месте артефактных зерен, в то время, как области с полосчатой морфологией образуются на месте мелких зерен, размер которых сопоставим с размером сот.



а)



б)



в)

Рисунок 4.38 – Нитевидные повреждения 1-го типа: а) – СЭМ (детектор вторичных электронов), б) – оптическая микроскопия, в) – карта высот (КЛСМ)

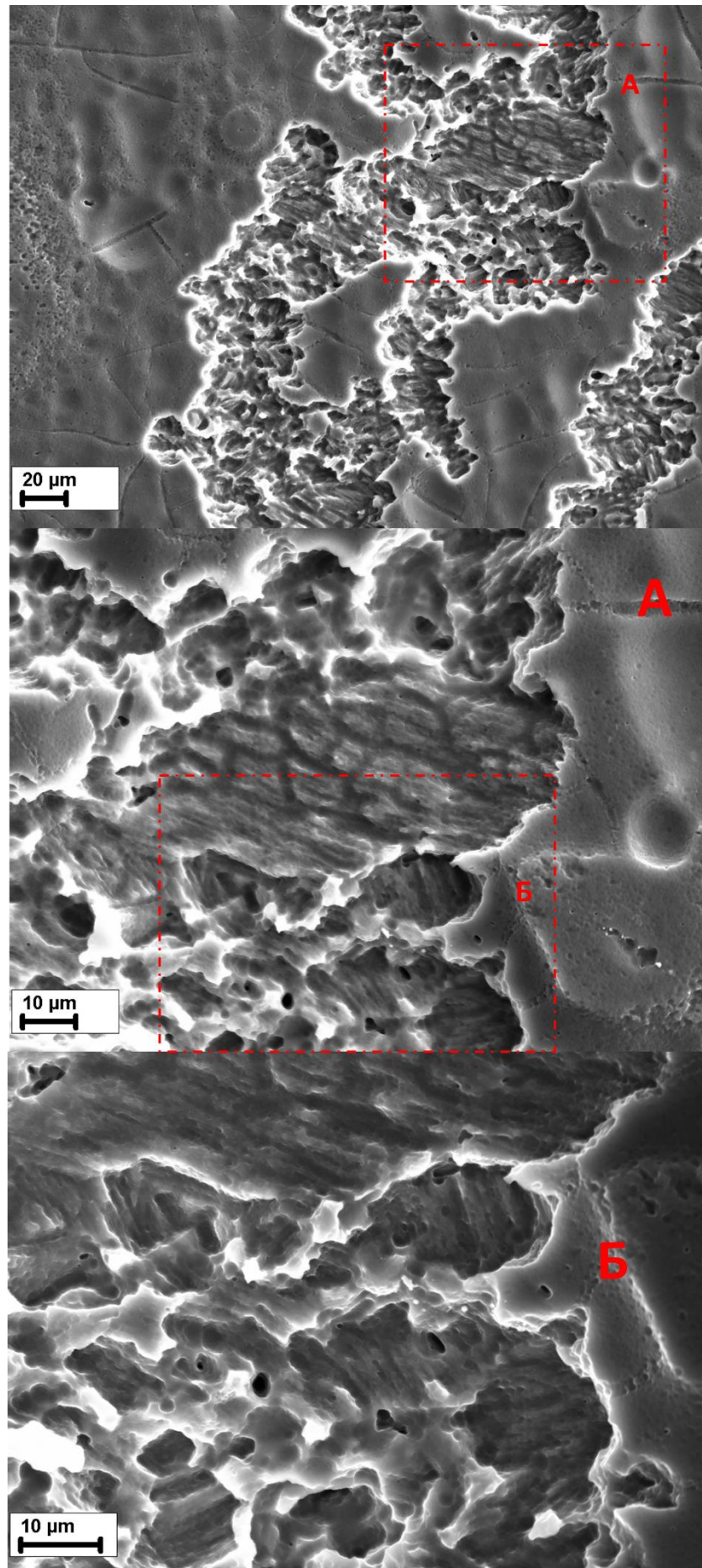


Рисунок 4.39 – Морфология нитевидных повреждений 1-го типа

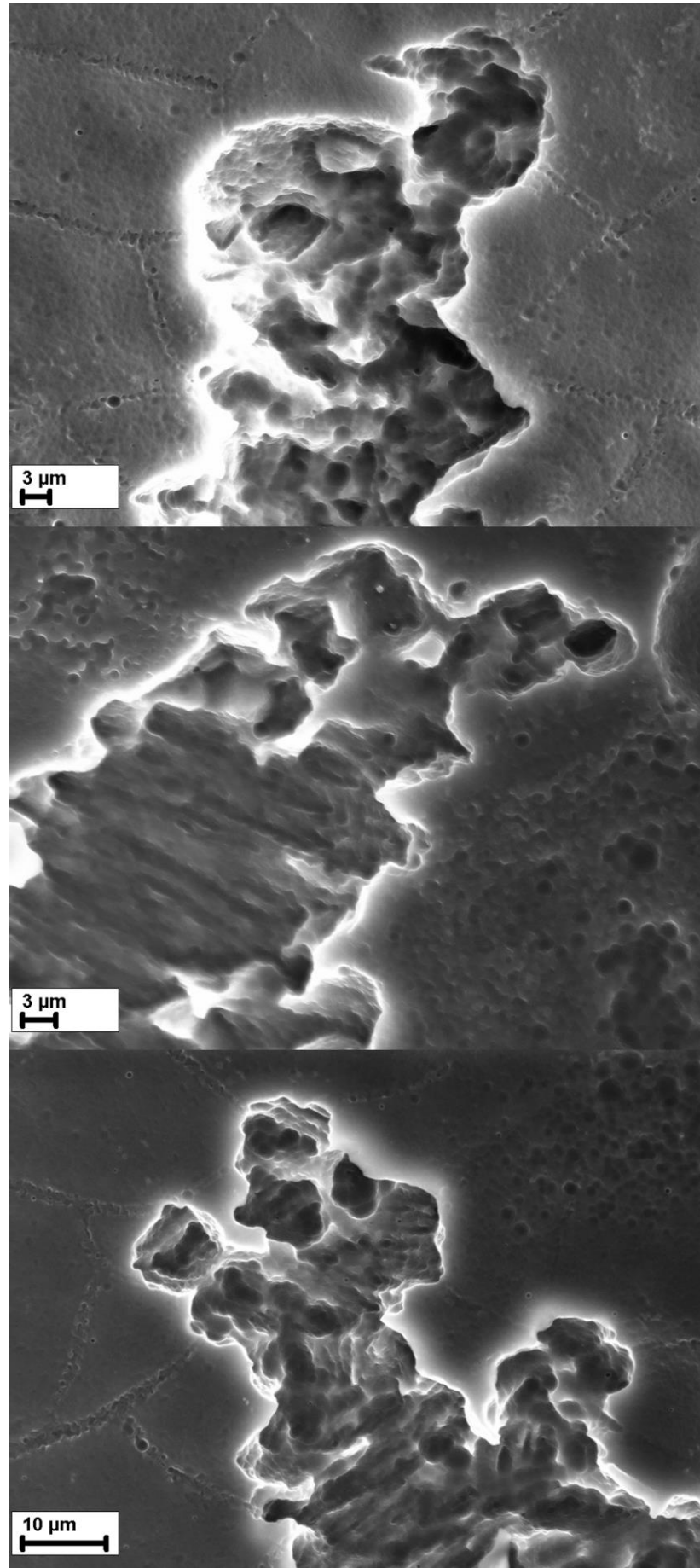


Рисунок 4.40 – Места завершения распространения нитевидных повреждений 1-го типа

Показанные на рисунке 4.40 снимки мест завершения распространения нитевидных повреждений 1-го типа демонстрируют, на концах нитевидных повреждений присутствуют полости в виде кубов и параллелепипедов, а граница самого повреждения имеет довольно много прямых углов свидетельствующие о том, что растворение материала происходит упорядоченно, распространяясь по неким кристаллографическим направлениям.

Таким образом, можно заключить, что почти все основные закономерности, выявленные для литого материала, проявляются и при растворении материала после ВИК+О. Исключением служат нитевидные повреждения 2-го типа, которые очевидно не отражают кристаллографическую ориентацию зерен, над которыми находятся.

4.5 Роль внутренних напряжений в формировании нитевидных повреждений

Причину локализованности и направленности процесса растворения современные исследователи связывают с анизотропией стойкости к данному явлению, проявляющуюся между зернами различной ориентации. Однако, что служит причиной этой анизотропии до сих пор является предметом дискуссий. Некоторые исследователи утверждают, что причина в незначительных различиях электродного потенциала зерен разной ориентации, обусловленных не одинаковой плотностью атомов на поверхности. Такая точка зрения подвергается критике, поскольку факт того, что столь незначительное различие электродного потенциала обеспечивает столь огромную разницу в стойкости к агрессивным средам вызывает сомнения. В рамках данного исследования было выявлено 2 типа повреждений, формируемых локализованным процессом растворения – нитевидные повреждения 1-го и 2-го типа. Для теоретического обоснования механизма их распространения обобщим все сведения, полученные об этих явлениях в ходе экспериментов.

Нитевидные повреждения **первого типа** представляют собой канал, в несколько десятков микрон и глубиной до 10-20 мкм. Повреждения этого типа распространяются **постепенно и направленно**, впереди формирующегося повреждения движется фронт, в котором интенсивно происходят химические реакции с участием **большого количества хлора**. Данные повреждения **в качестве пути распространения используют в первую очередь деформированный материал** в царапинах, которыми была размечена исследуемая область. Вне царапин нитевидные повреждения 1-го типа **распространяются в теле кристаллита по направлению нормали к его базальной плоскости 0001**. Именно повреждения 1-го типа ответственны за распространение язвы, но не за ее формирование.

Распространение по царапинам явно указывает, что деформированный, насыщенный дефектами и/или внутренними напряжениями материал существенно более склонен к развитию нитевидных повреждений 1-го типа. В работе [83] был с применением нескольких независимых

методик подтвержден факт, что при образовании продуктов химических реакций на поверхности магниевого сплава, материал в приповерхностных слоях претерпевает деформацию, более того в слое толщиной около 30 нанометров формируются напряжения сжатия значением до 290 МПа, что сопоставимо с пределом прочности материала. В случае нитевидных повреждений первого типа, распространяющихся локализованным фронтом, это будет означать, что при бурных химических взаимодействиях в месте расположения фронта, нанообъем материала, находящийся сразу за ним будет также претерпевать значительную деформацию сжатия, становясь таким образом менее стойким к развитию нитевидных повреждений 1-го типа. Факт, что материал перед фронтом распространения нитевидных повреждений 1-го типа испытывает деформацию сжатия косвенно подтверждается характером растрескивания пассивирующей пленки на его поверхности (рисунок 4.29, а) – трещины имеют дуговую форму и всегда расположены перпендикулярно направлению движению фронта. Такая морфология трещин не может быть объяснена растрескиванием при интенсивном выходе водорода, поскольку водород всегда устремляется вверх, а трещины всегда расположены перпендикулярно нитевидным повреждениям, независимо от направления их распространения. Более того, если рассмотреть случай, когда повреждения распространяются по более сложной траектории, что происходит в случае мелкозернистого материала, то можно увидеть, что дугообразные трещины также выстраиваются в линию сложной изогнутой формы (рисунок 4.41)

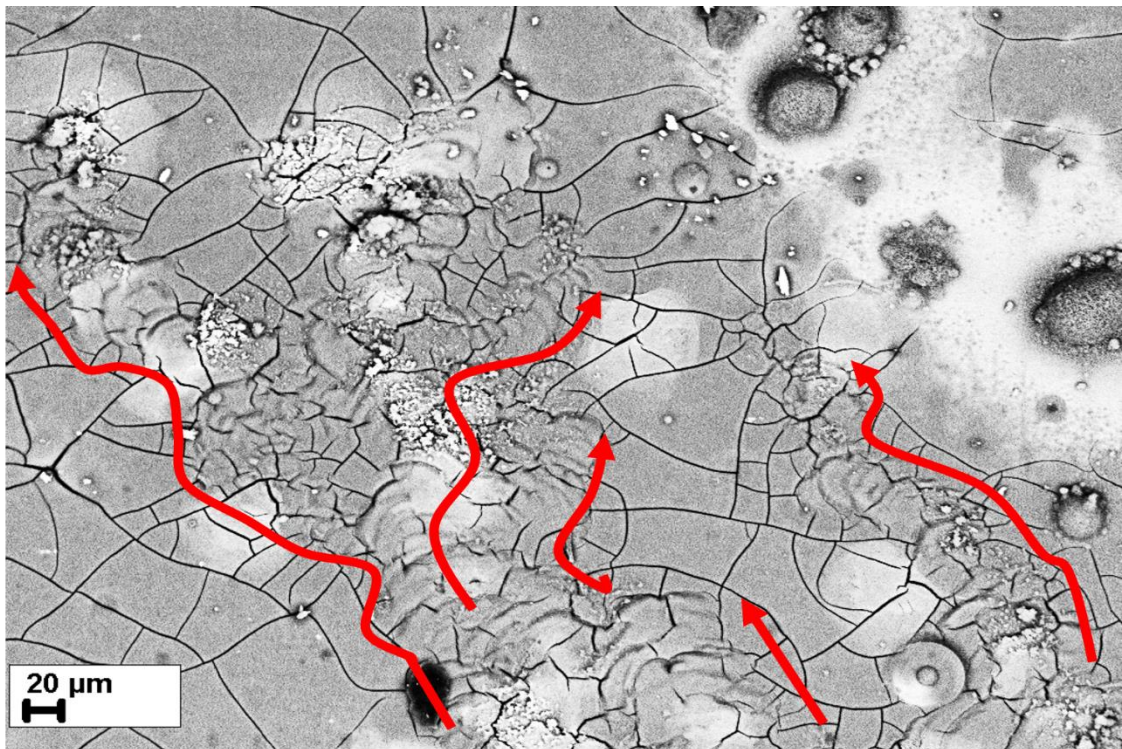


Рисунок 4.41 – Дугообразные трещины на поверхности образца ВИК+О после испытаний. Стрелками показано направление распространения нитевидных повреждений

Учитывая, что нитевидные повреждения 1-го типа в теле зерна распространяются по нормали к базальной плоскости, и принимая во внимание гипотезу о связи направления распространения с внутренними напряжениями материала, можно предположить, что зависимость направления распространения от кристаллографии на самом деле может быть следствием феномена анизотропии механических свойств от ориентации зерна: рост нитевидных повреждений первого типа происходит в направлении возникновения наиболее сильных внутренних напряжений или более деформированной структуры. Схематически этот механизм изображен на рисунке 4.42. Косвенным подтверждением этой теории является продемонстрированная на рисунках 3.4 и 3.7 склонность нитевидных повреждений распространяться на шлифованных образцах вдоль направления шлифовки.

Нитевидные повреждения **второго типа** представляют собой тонкую сеть каналов толщиной и глубиной около 1 мкм. Эти повреждения **проявляются как на литом материале, так и на сплаве после ВИК+О при испытаниях 24 часа**, во время семидневных испытаний значительная поврежденность поверхности не позволяет что-либо говорить о их наличии. На литом сплаве они демонстрируют строгую корреляцию с кристаллографической ориентацией зерна, однако, в отличие от повреждений 1-го типа **распространяются не по нормали к базальной плоскости, а перпендикулярно ей**. В то же время, **на материале после ВИК+О, расположение этих повреждений никак не связано с кристаллографией**, поскольку столь мелкозернистая структура не может дать столь крупную сетку. Во время испытаний не было зафиксировано, что эти повреждения распространяются локализованным фронтом, как повреждения 1-го типа, поэтому стоит исходить из того, что механизм их развития отличается. Наконец, если обратиться к рисункам 4.25, 4.29 и 4.41 можно заметить, повреждения первого типа полностью укрыты пассивирующей пленкой, хоть их распространение и привело к ее растрескиванию. Повреждения 2-го типа же выходят на поверхность.

Исходя из выше изложенного можно предположить, что повреждения второго типа формируются следующим образом (рисунок 4.43). В начале эксперимента на поверхности материала, удаленной от частиц и, соответственно, от формирующихся вокруг них зон, образуется пассивирующая пленка. Однако, как было указано ранее, образование продуктов химических реакций на поверхности неизбежно приводит к образованию напряженного приповерхностного слоя металла. Имея толщину до 1 мкм и низкую прочность, пассивирующая пленка растрескивается под действием внутренних напряжений и сопутствующей им деформации в основном металле, что приводит к попаданию агрессивной среды на незащищенный материал через микротрещины и образованию на его поверхности сетки повреждений. В отличие от явления язвообразования, рассмотренного на рисунке 4.6, в данном случае несплошности пленки слишком малы, чтобы привести к развитию глубокой язвы – они

быстро пассивируются, однако след от них как на поверхности пленки, так и на металле, остается. Поскольку величина деформации и внутренних напряжений, расположение полос сдвига и многие другие факторы зависят от кристаллографической ориентации и по-разному проявляются для различных плоскостей, на литом материале проявляется четкая корреляция между кристаллографией и направлением повреждений 2-го типа. В случае мелкозернистого материала такой корреляции не наблюдается, поскольку размер отдельных кристаллитов всего в несколько раз больше толщины пленки, а значит деформация отдельных зерен может компенсироваться в некоторой мере деформацией самой пленки.

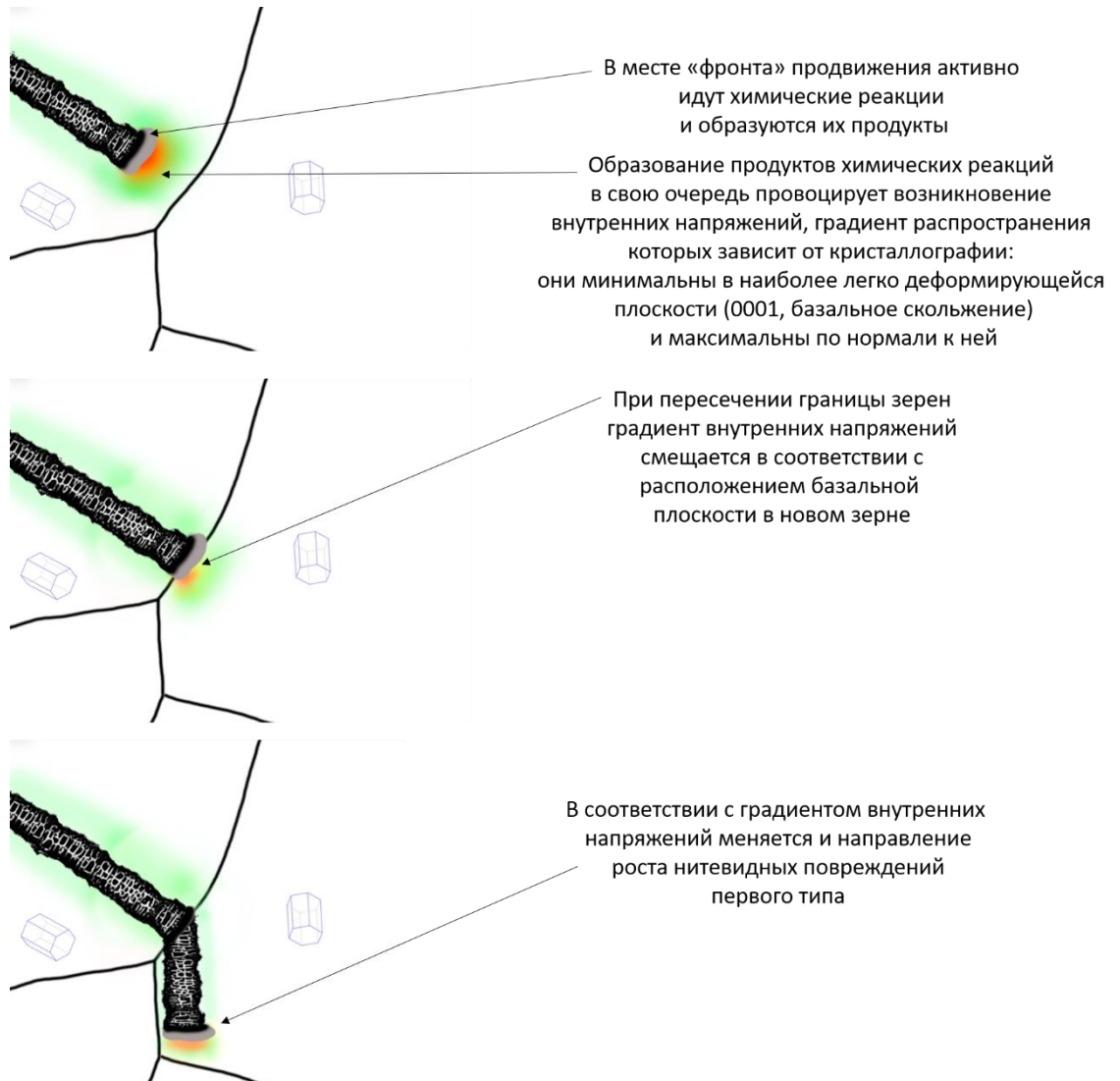


Рисунок 4.42 – Механизм формирования нитевидных повреждений первого типа на примере двух соседних зерен

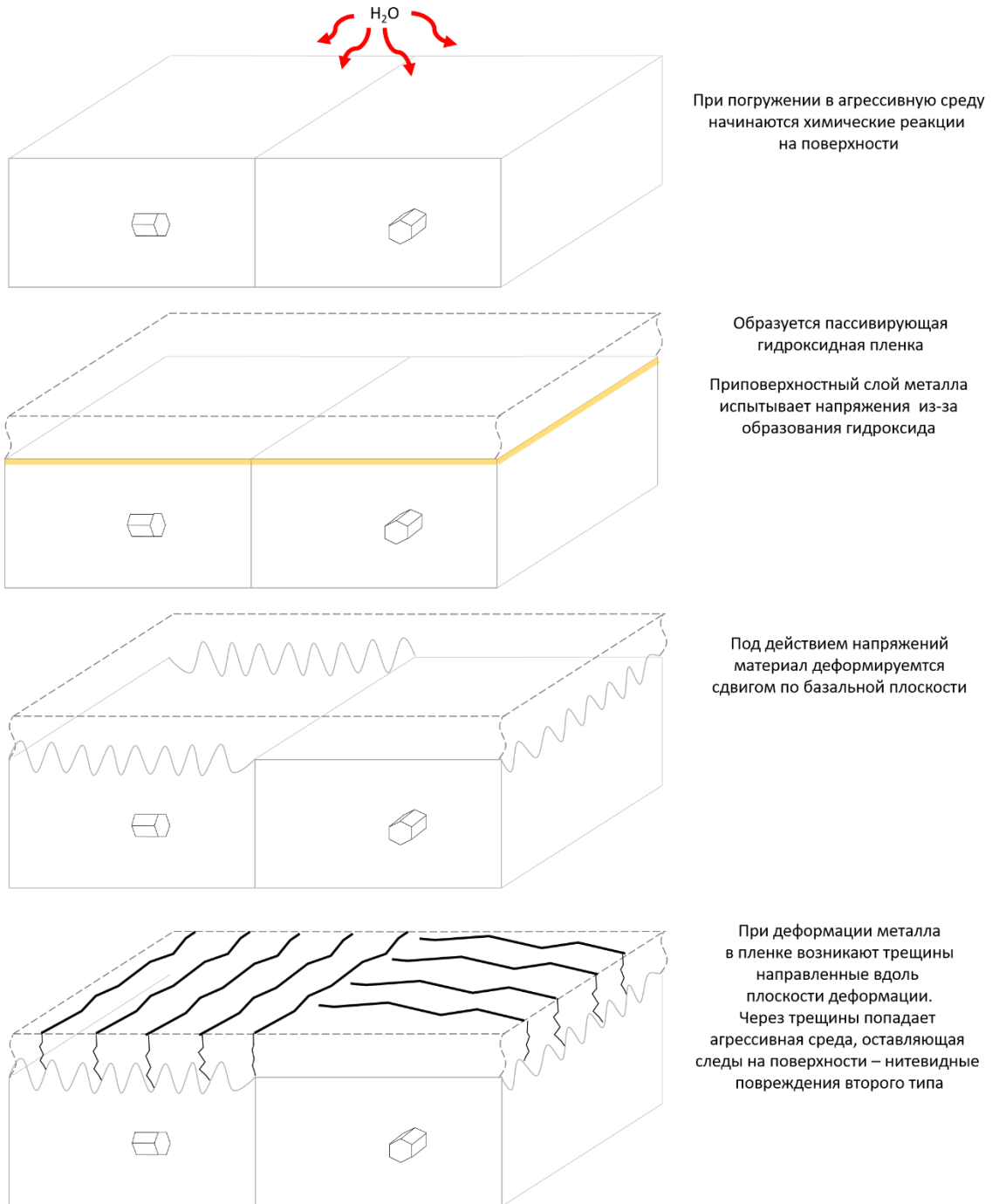


Рисунок 4.43 – Механизм формирования нитевидных повреждений второго типа на примере двух соседних зерен

4.6 Выводы по роли кристаллографической ориентации и частиц включений

1. Вокруг частиц включений независимо от их состава или электродного потенциала образуются округлые зоны, состоящие из нескольких имеющих четкую границу областей. В данных зонах протекают специфические химические реакции, обуславливающие улучшенную защиту материала от процессов коррозии.

2. Четкая граница между областями округлых зон, а конкретно между ближним и дальним ореолом, а также различия по составу продуктов химических реакций обусловлены спецификой их формирования: ближний ореол формируется за счет гальванических эффектов под влиянием разности потенциалов матрицы и частицы, дальний ореол образуется под действием высокого уровня рН в этом месте.

3. Процесс язвобразования инициируется локальным нарушением целостности пассивирующей пленки, приводящим к контакту агрессивной среды с незащищенным металлом, в частности, это может происходить при растворении некоторых частиц, неспособных оставить после себя плотные и стойкие продукты химических реакций.

4. Было обнаружено, что материал в обоих состояниях склонен к формированию нитевидных повреждений двух различных видов. Повреждения первого типа представляются собой канал, шириной и глубиной до нескольких десятков микрон. Распространение данных повреждений происходит направленно в виде постоянно продвигающегося вперед локализованного фронта, в котором бурно протекают химические реакции с присутствием большого количества хлора. Сам процесс распространения происходит по деформированному материалу царапин, либо же в теле зерна – по направлению нормали к базальной плоскости. На поверхности повреждений образуется морфология в виде сот: прямоугольной формы, расположенных перпендикулярно направлению роста повреждений, в случае распространения в теле зерна, либо же неправильной формы и хаотичного расположения, при распространении по царапине. Предположительно, данный вид повреждений распространяется в направлении наибольших внутренних напряжений, возникающих в металле при образовании на его поверхности продуктов химических реакций, протекающих в области фронта.

5. Нитевидные повреждения второго типа представляют собой тонкую сетку, глубиной и толщиной около 1 мкм. В случае литого материала расположение этих повреждений коррелирует с кристаллографией по принципу направления повреждений перпендикулярно нормали к базальной плоскости кристаллита. Исключением являются зерна ориентации, близкой 0001, где расположение повреждений имеет случайный характер. В случае мелкозернистого материала корреляции с кристаллографией не наблюдается, вероятнее всего ввиду существенно меньшей разницы между размером кристаллитов и толщиной пленки.

6. Процесс распространения нитевидных повреждений обоих типов в некоторой мере ингибируется в зонах вокруг частиц.

Основные результаты серии экспериментов были опубликованы в [84] и [85].

5 СОЗДАНИЕ ИСКУСТВЕННЫХ ЗОН УЛУЧШЕННОЙ ПАССИВАЦИИ

5.1 Теоретическое обоснование способа контроля процесса растворения

Поскольку было выявлено, что частицы способны создавать вокруг себя зоны, в которых процесс растворения существенно ингибируется, а распространение нитевидных повреждений приостанавливается, было выдвинуто предположение, что данный эффект может быть использован для защиты наиболее важных частей имплантатов (например, мест крепления к кости) от различных видов локализованного растворения, ранее продемонстрированных в диссертации.

Суть предложенного способа такова: мелкодисперсный порошок материала, обладающего более положительным электродным потенциалом, чем магний, точно вдавливаются в поверхность магниевых сплавов, 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 избытке 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.

5.2 Подготовка эксперимента

Образцы для данной серии экспериментов представляли собой диски $\varnothing 10$ мм и толщиной 2-2,5 мм. Такая форма обусловлена тем фактом, что цилиндрическая форма имеет минимальные риски проявления краевых эффектов на углах и боковой поверхности. С этой же целью боковая поверхность цилиндрического образца была закрыта плотно натянутым кольцом из химически инертного силикона. Кроме того, силиконовое кольцо утяжеляло легкий образец, что не давало ему уплыть из поля обзора видеокамеры при активном выделении пузырей водорода. В качестве материала был выбран сплав в литом состоянии, т.к. именно на нем все обнаруженные негативные эффекты проявляются наиболее ярко. Эксперименты проводили при комнатной температуре в растворе Рингера в течение 7 дней. Образец располагался исследуемой поверхностью вверх, над ним устанавливалась камера.

Пробоподготовка включала в себя шлифовку всех поверхностей на наждачной бумаге #2500, полировку одной из плоских поверхностей на безводных алмазных суспензиях и ее ионное травление.

Для осуществления индентирования использовалась установка на базе отечественного микротвердомера ПМТ-3, модернизированная путем добавления в конструкцию цифрового динамометра SHANE AMF 100N. Модернизация позволила не только увеличить максимальную нагрузку индентирования с 250 г до 100 Н, но и автоматически определять усилие посредством электронного датчика силы.

Индентирование проводилось следующим образом: сначала на конце установленного в ПМТ-3 динамометра крепился алмазный индентор Виккерса. Затем алмазная пирамида давила на поверхность образца с усилием в 200 Н (выдержка при данной нагрузке 10 секунд). Таким образом образовывалось углубление пирамидальной формы определенного размера. Затем в

углубление засыпался порошок индентируемого в сплав химического элемента, его излишки удалялись с поверхности. После этого индентор менялся на стальной конусообразный с радиусом вершины примерно 500 мкм, который давил на то же самое место с усилием в 100 Н, таким образом за счет давления компактируя порошок в единое целое, вдавливая его в магниевую матрицу. Факт индентирования порошка в поверхность сплава подтверждался как визуально, так и с применением ЭДС.

5.3 Результаты экспериментов

На рисунке 5.1 показаны результаты видеомониторинга образца контрольной группы. Видно, что с 24 до 48 часов возникают поверхностные нитевидные повреждения 1-го типа. После 72 часов возникает крупная язва, продолжающая углубляться вплоть до конца эксперимента. В целом, такое поведение в агрессивной среде полностью соответствует ранее полученным сведениям. Глубина язвы составила около 1 мм по результатам КЛСМ (рисунок 5.2).

На рисунке 5.3 показаны видеомониторинга образца, в поверхность которого индентировали серебро. Видно, что после 1 суток испытаний большая часть образца темнеет с образованием зон улучшенной пассивации, кроме того так же, как и у образца контрольной группы пробегает небольшая полоса нитевидных повреждений, но затем она пассивируется. Никаких язв в ходе эксперимента не возникает, поверхность остается практически нетронутой (рисунок 5.4)

На рисунке 5.5 продемонстрирован аналогичный эксперимент с внедрением меди в сплав. В целом картина практически идентична, увиденной в эксперименте с серебром. Карта высот (рисунок 5.6) также демонстрирует схожую с предыдущим образцом картину.

На рисунке 5.7 показаны результаты с индентированием в сплав порошка висмута, а на рисунке 5.8 – карта высот, снята после этого эксперимента. Все обнаруженные в экспериментах с медью и серебром особенности проявились и при эксперименте висмутом.

При эксперименте с индентированием порошка железа было обнаружено отклонение от проявленных в случае серебра, меди и висмута тенденций: в места индентирования образовалась глубокая язва (рисунки 5.9 и 5.10). Остальная поверхность материала пострадала слабо. Таким образом, можно сказать, что внедрение железа позволило сконцентрировать процесс растворения в месте индентирования.

Результаты эксперимента с внедрением порошка цинка (рисунки 5.11 и 5.12) показывают, что этот элемент не оказал существенного влияния на процессы растворения и пассивации материала – продемонстрированные образцом особенности полностью аналогичны закономерностям, показанным образцом контрольной группы.

Таким образом, желаемого эффекта удалось добиться в случае индентирования порошков висмута, меди и серебра.

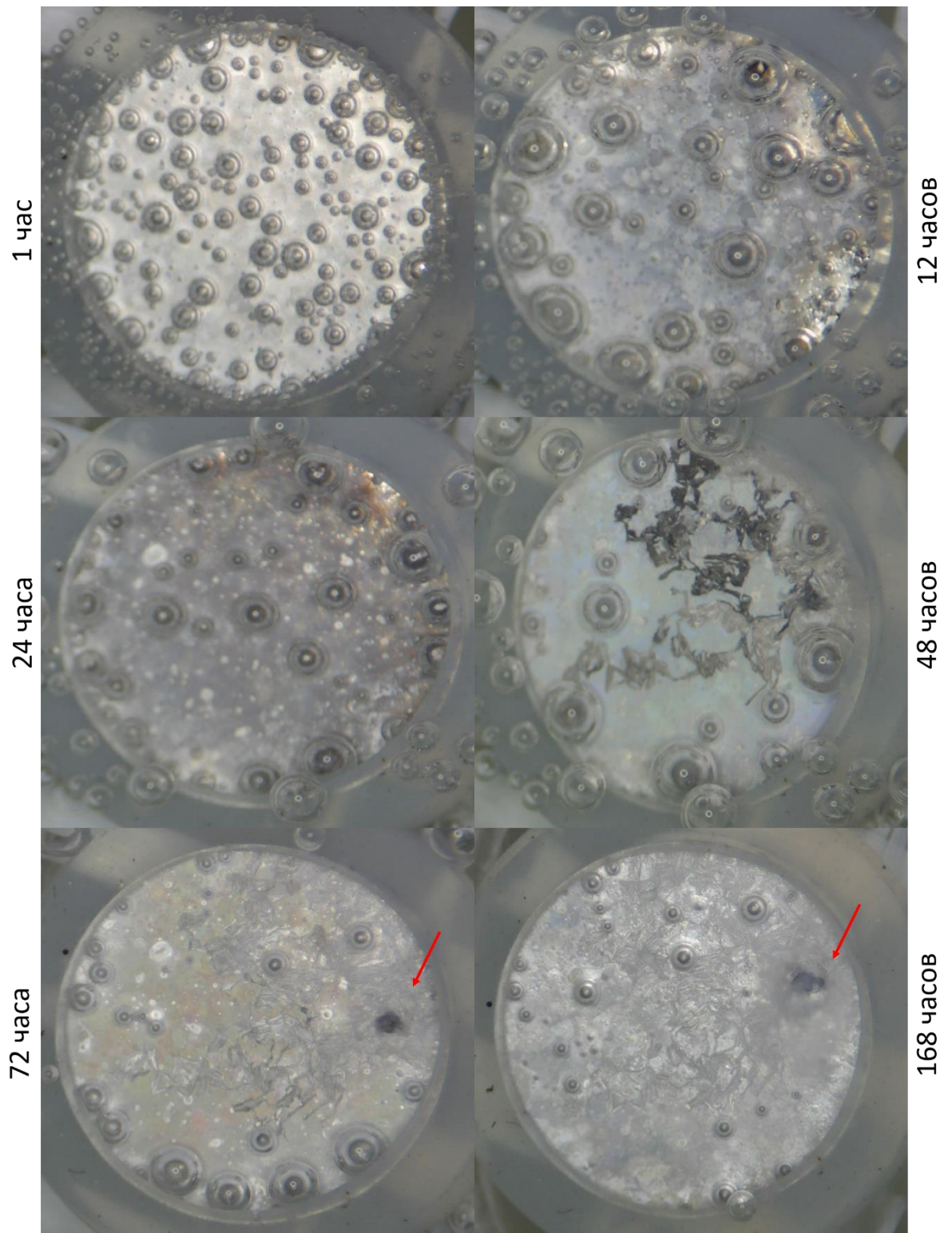


Рисунок 5.1 – Результаты видеомониторинга образца контрольной группы (стрелкой помечена язва)

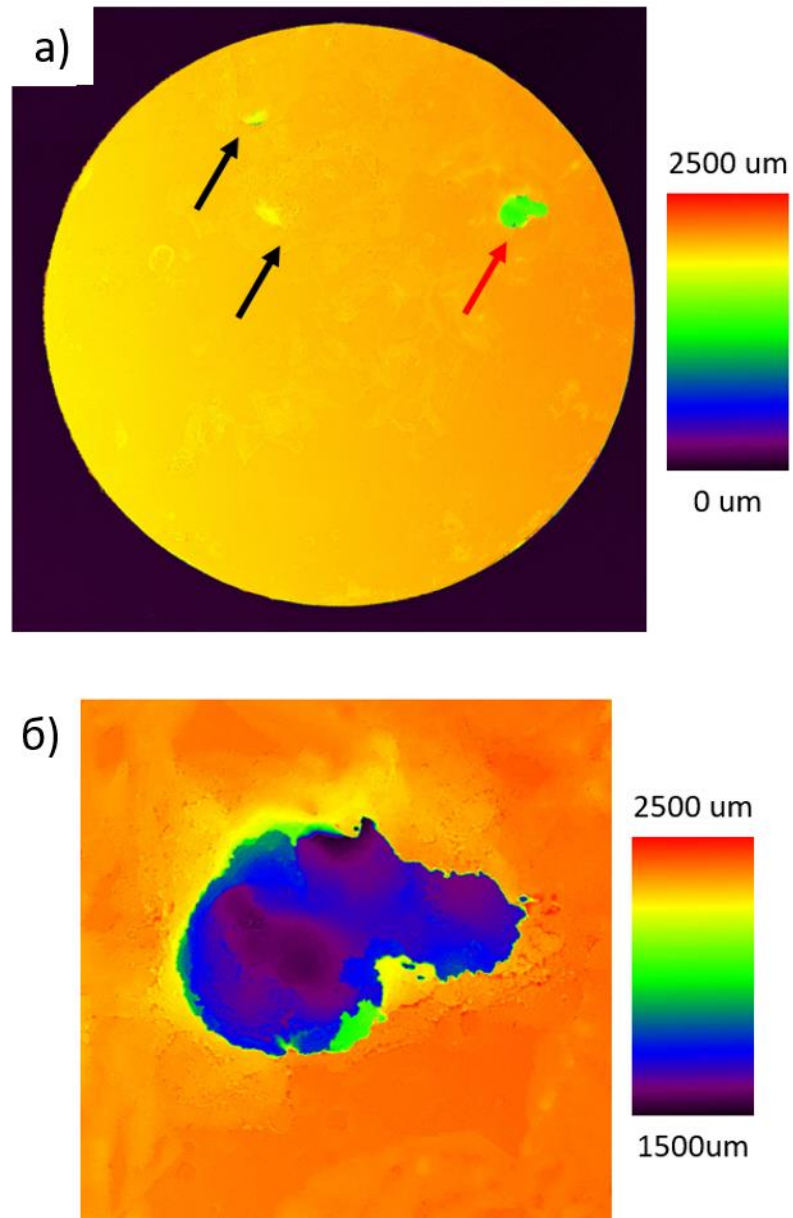


Рисунок 5.2 – Карта высот поверхности образца контрольной группы (стрелками показаны язвы): а) – общий вид, б) – место наиболее глубоких повреждений (на общем изображении помечено красной стрелкой)

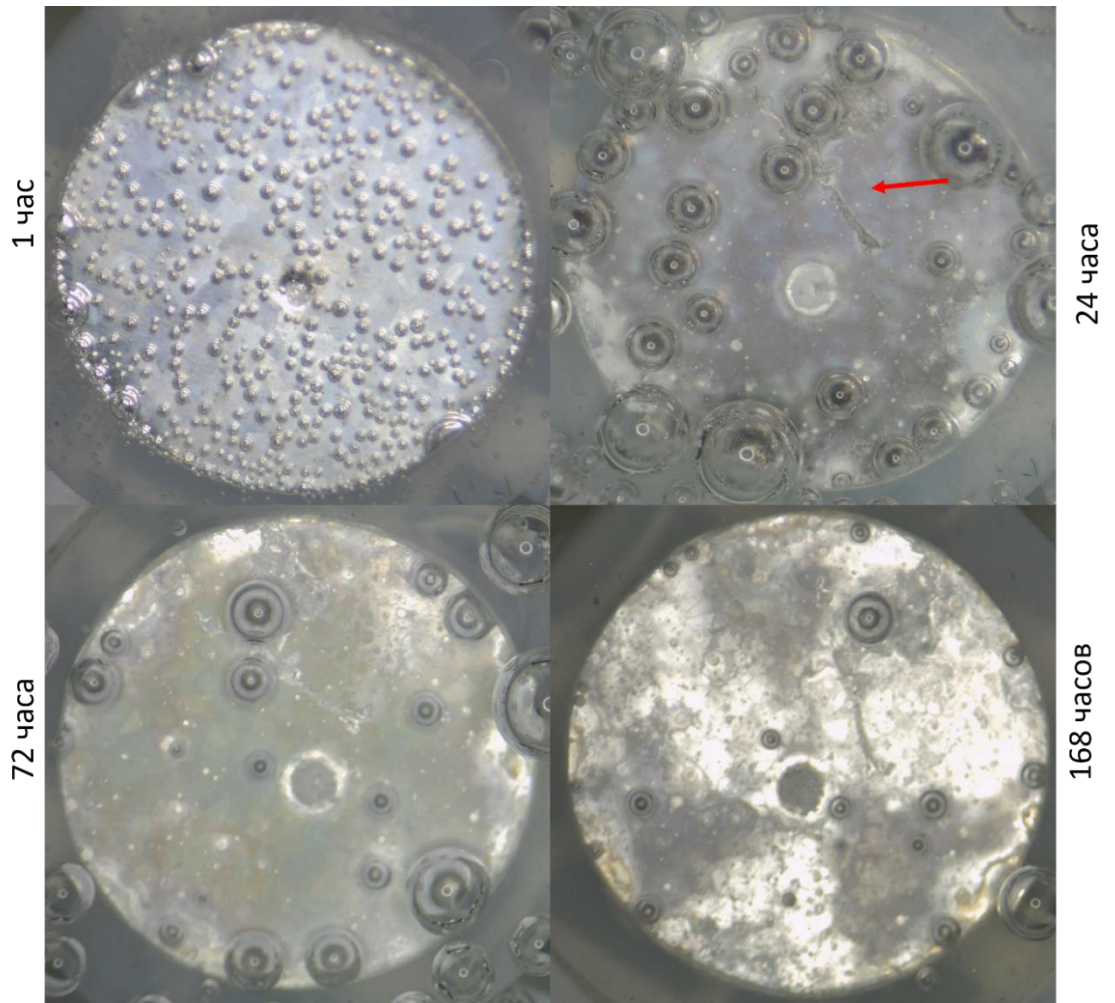


Рисунок 5.3 – Результаты видеомониторинга образца, в который индентирован порошок серебра

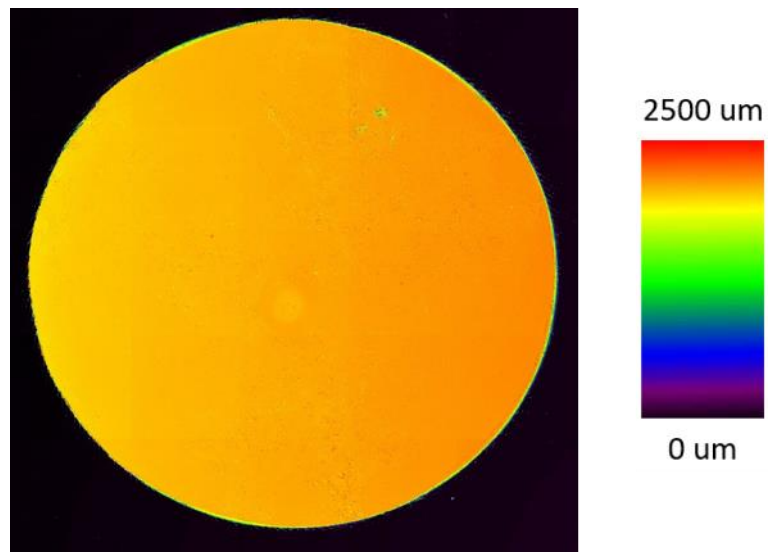


Рисунок 5.4 – Карта высот образца, в который был индентирован порошок серебра, после испытаний и удаления продуктов химических реакций

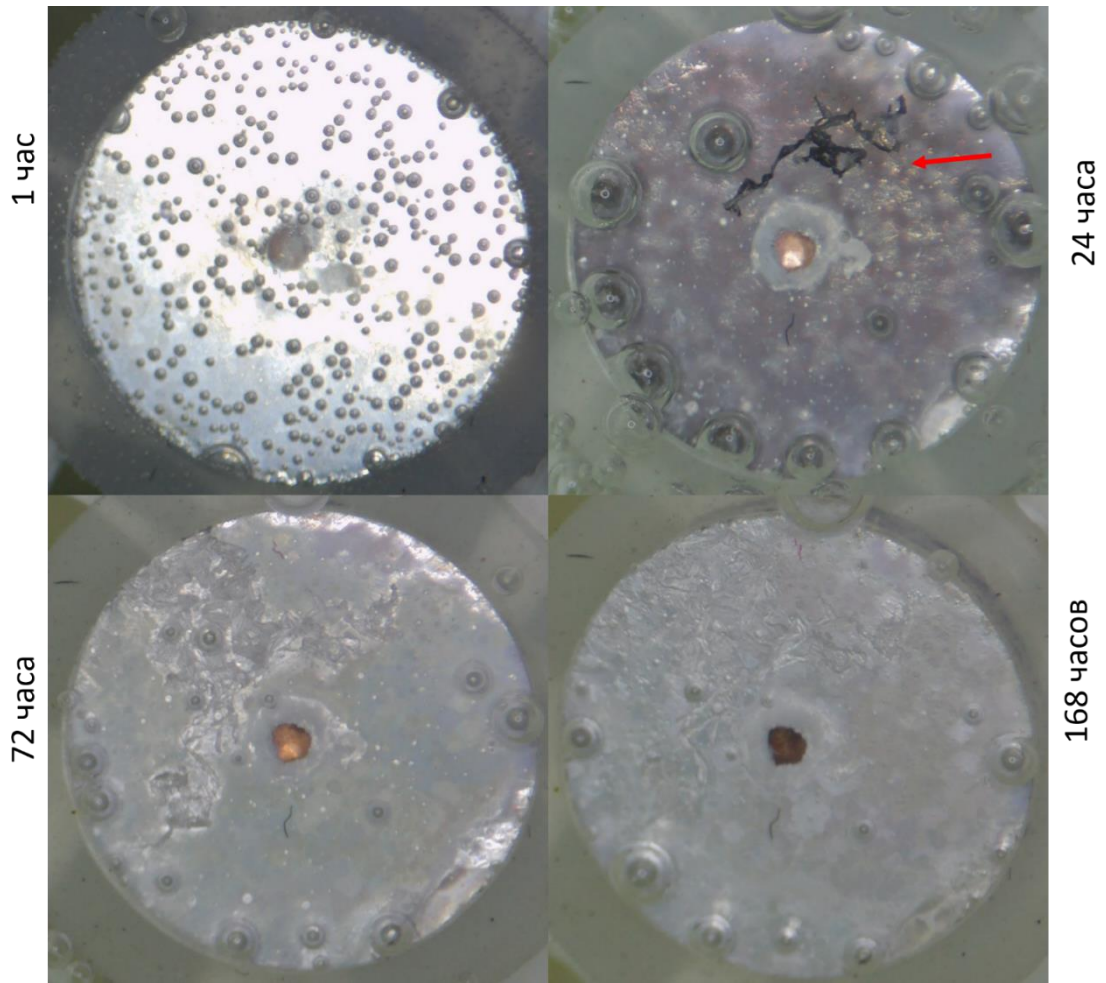


Рисунок 5.5 – Результаты видеомониторинга образца, в который индентирован порошок меди

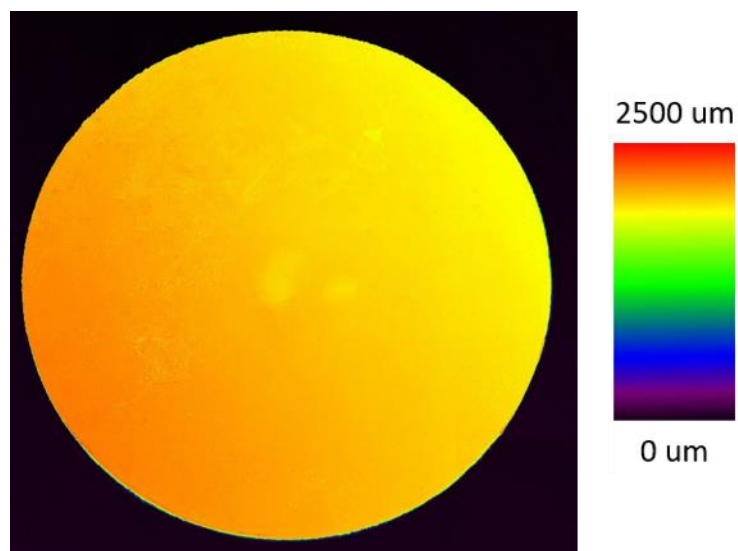


Рисунок 5.6 – Карта высот образца, в который был индентирован порошок меди, после испытаний и удаления продуктов химических реакций

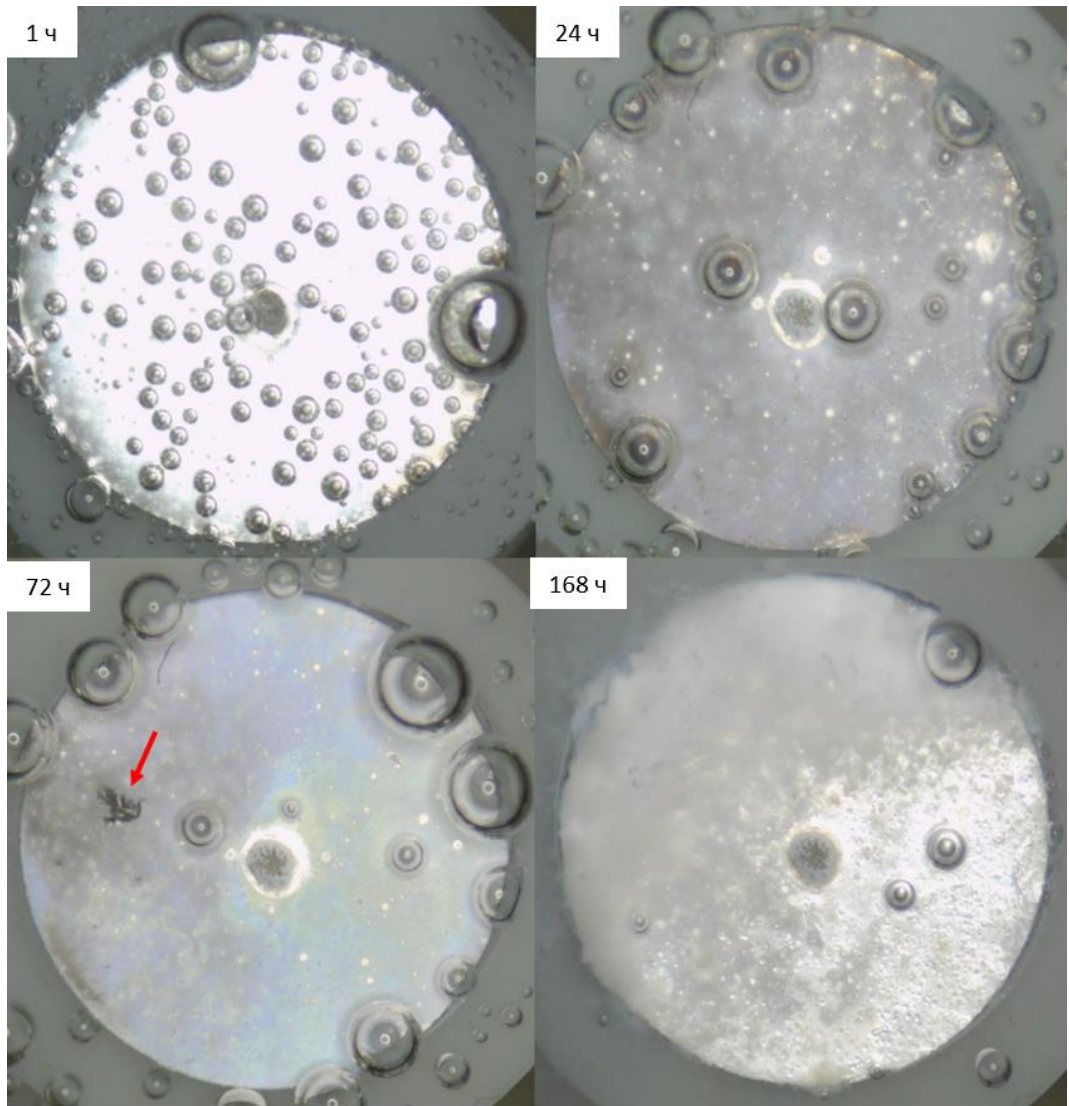


Рисунок 5.7 – Результаты видеомониторинга образца, в который индентирован порошок висмута

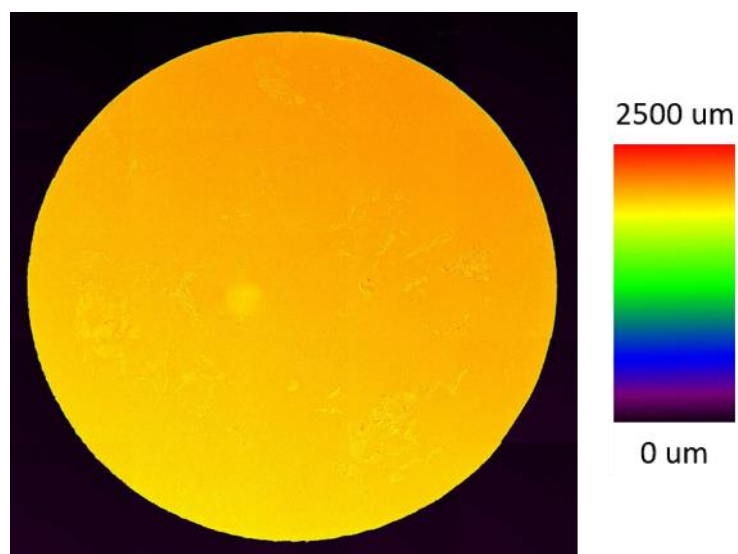


Рисунок 5.8 – Карта высот образца, в который был индентирован порошок висмута, после испытаний и удаления продуктов химических реакций

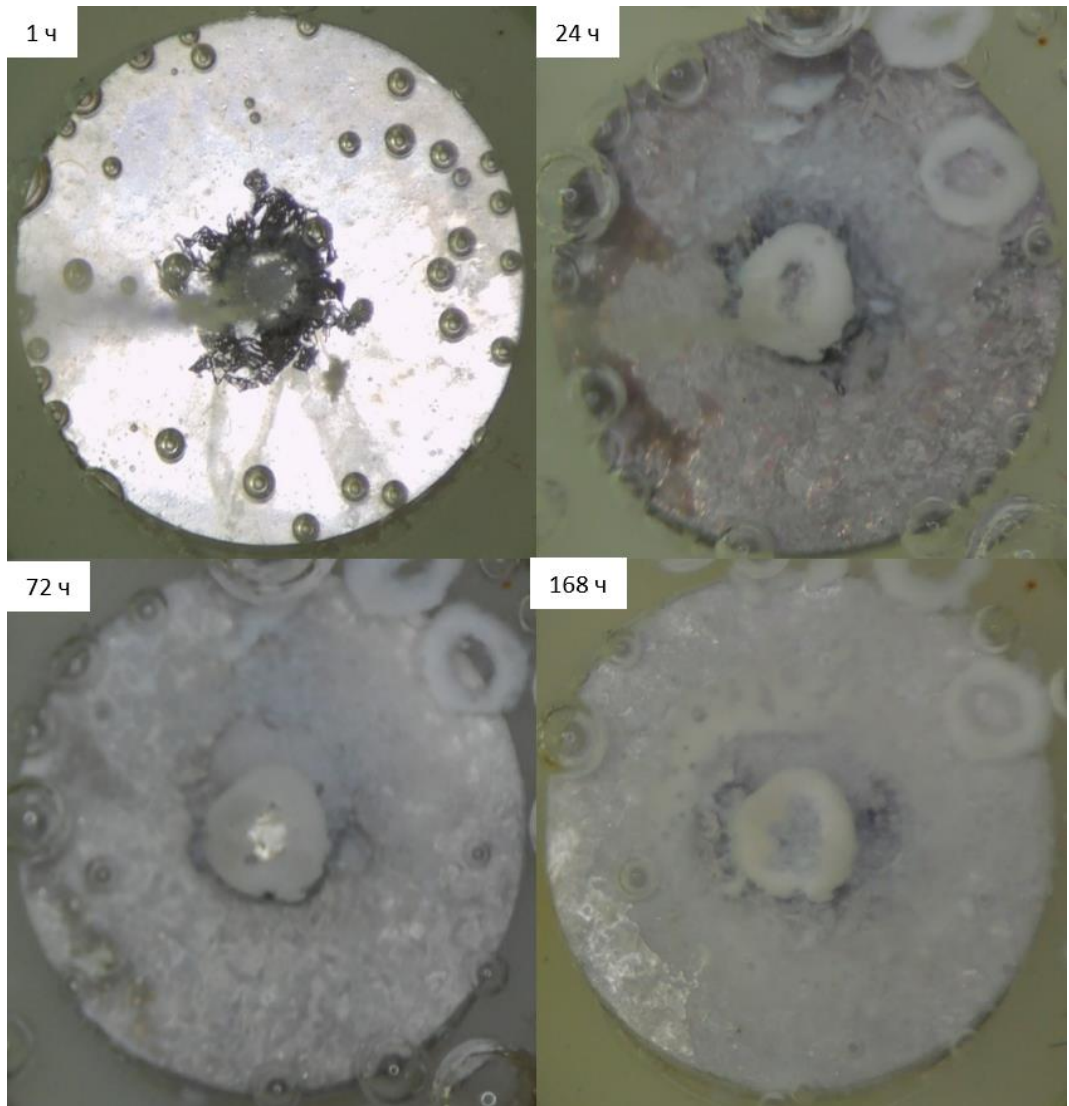


Рисунок 5.9 – Результаты видеомониторинга образца, в который индентирован порошок железа

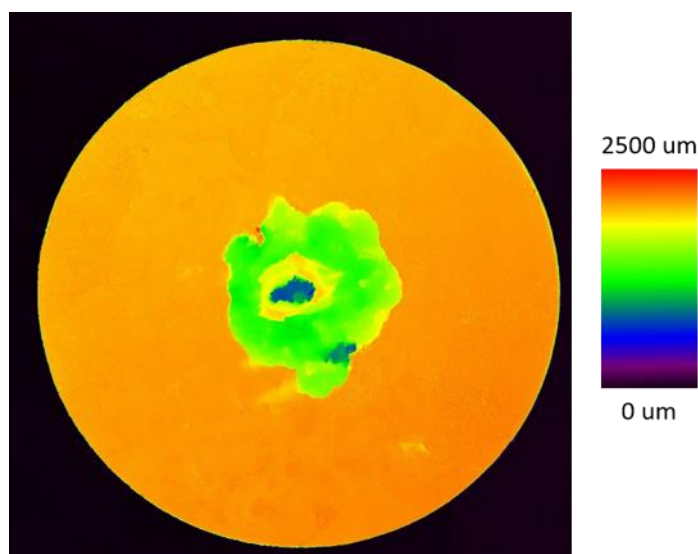


Рисунок 5.10 – Карта высот образца, в который был индентирован порошок железа, после испытаний и удаления продуктов химических реакций

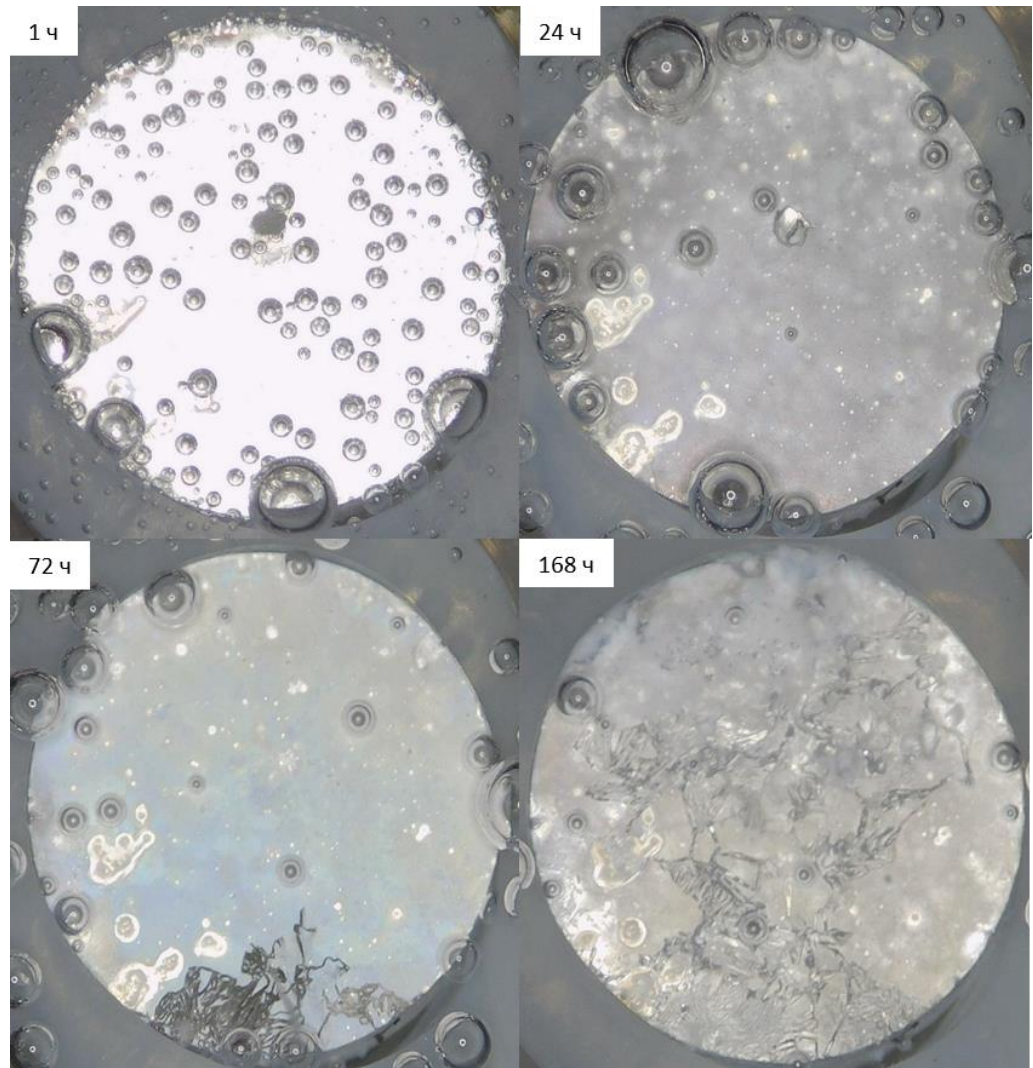


Рисунок 5.11 – Результаты видеомониторинга образца, в который индентирован порошок цинка

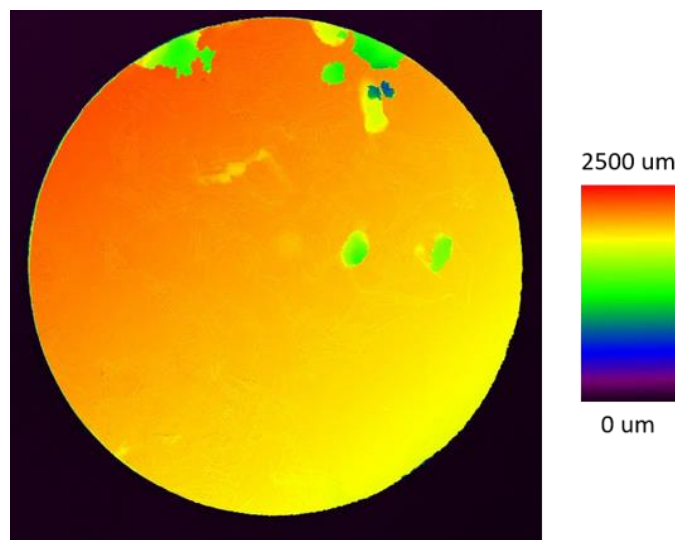


Рисунок 5.12 – Карта высот образца, в который был индентирован порошок цинка, после испытаний и удаления продуктов химических реакций

5.4 Выводы о применимости способа

Предложенный способ был реализован с применением порошков пяти различных элементов. Положительного результата удалось добиться в случае висмута, меди и серебра. Очевидно, это связано с тем, что их электродные потенциалы значительно отличаются от потенциала магния, поскольку находятся в области положительных значений, а значит ранее выявленные эффекты проявляются максимально ярко.

Инденитрование железа с одной стороны привело к образованию глубокой язвы, с другой – к концентрации процессов растворения в месте инденитрования. Потенциально это может быть использовано с целью создания в изделии каналов, в которые со временем будет вращать костная ткань.

Наконец, цинк, как наиболее близкий из представленных элементов к магнию по электродному потенциалу, не оказал никакого заметного влияния на процесс растворения.

Заключение

На основе совокупности результатов были не только установлены зависимости, выявление которых являлось главными задачами диссертации, но и приведены теоретические обоснования механизмов протекания фундаментальных процессов, обуславливающих эти зависимости.

В частности, было установлено, что в условиях человеческого тела на обозначенном временном промежутке процесс растворения магниевого сплава медицинского назначения ZX10 протекает в 3 стадии: в первые 10-12 часов материал интенсивно растворяется, поскольку на его поверхности образуются нитевидные повреждения и формируется пассивирующая пленка, затем процесс растворения сильно замедляется ввиду того, что материал защищен образовавшейся пленкой, и на третьи сутки процесс растворения резко ускоряется – это обусловлено образованием и активным ростом язв. Качественно стадийность процесса растворения не различается для материала в литом состоянии и с ультрамелкозернистой структурой, полученной всесторонней изотермической ковкой и осадкой, однако количественные показатели, такие как скорость растворения, а также глубина и количество повреждений, разнятся для этих двух состояний материала.

При прецизионном изучении было выявлено, что нитевидные повреждения, наблюдаемые в первые часы после контакта материала с агрессивной средой, распространяются либо по царапинам, где материал сильно деформирован, либо по нормали к базальной плоскости 0001. Отклонения от этой тенденции проявляются в зернах, где есть двойники. Также, именно по такому механизму осуществляется рост язвы, однако, ее формирование инициируется нарушением целостности пассивирующей пленки при растворении крупной частицы, не формирующей в последствии стойких продуктов химических реакций, в приведенном в исследовании случае – частицы оксида магния. Частицы же вторичных фаз и примесных включений по большей части демонстрируют неожиданную особенность: не зависимо от их электродного потенциала и состава, вокруг них формируются округлые зоны, где пассивация происходит лучше, а также идут иные химические реакции и, соответственно, образуются другие продукты реакций. Было получено экспериментальное подтверждение, что данное явление обусловлено уровнем pH в приповерхностном слое электролита вблизи частиц. Также были обнаружены нитевидные повреждения, отличные от ранее рассмотренных, для упрощения они получили название «нитевидные повреждения второго типа». Данные повреждения формируются не по направлению нормали к базальной плоскости, а перпендикулярно ему, кроме случаев, когда зерно повернуто базальной плоскостью к поверхности. По поводу механизма формирования нитевидных повреждений обоих типов была сформирована теория, косвенно подтвержденная многочисленными свидетельствами того, что движущей силой в обоих случаях

служат внутренние напряжения приповерхностного слоя металла, возникающие при химическом взаимодействии с агрессивной средой и образовании продуктов химических реакций. Также для обоих типов нитевидных повреждений наблюдалось явление препятствия их росту в округлых зонах вблизи частиц.

На основе этих результатов была сформирована гипотеза о возможности искусственного формирования таких зон путем внедрения в поверхность сплава порошков элементов с более положительным электродным потенциалом, что может на практике использоваться для предотвращения образования язв в местах имплантата, имеющих важное значение для сохранения его эксплуатационных свойств. Гипотеза была проверена путем лабораторных испытаний с применением порошков пяти элементов: серебра, висмута, меди, железа и цинка. Установлено, что в случае серебра, висмута и меди действительно формируются зоны улучшенной пассивации, в то время, как внедрение железа провоцирует развитие глубокой язвы. Внедрение цинка не оказало на процесс растворения ощутимого влияния. На основе результатов лабораторного тестирования была подана заявка на патент No 2023105584/05(012115) «Способ управления пространственно-ориентированной коррозией в магниевых сплавах».

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Основные результаты и выводы по проведенной работе можно сформулировать следующим образом:

- 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.

Благодарности

Выражаю благодарность всему коллективу НИО-2 НИИ ПТ ТГУ, в частности персоналу лаборатории «Водородной хрупкости и коррозионных испытаний» Евгению Мерсону и Виталию Полуянову за неоценимую помощь как в экспериментальной, так и в теоретической части исследования, а также научному руководителю Дмитрию Львовичу Мерсону за силы и время, потраченные на помощь в подготовке данной диссертационной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Persaud-Sharma D., Mcgoron A. Biodegradable magnesium alloys: A review of material development and applications // *J. Biomim. Biomater. Tissue Eng.* 2012. Vol. 12, № 1. P. 25–39. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JBBTE.12.25.
2. Kiselevsky M. V., Anisimova N.Y., Polotsky B., Martynenko N.S., Lukyanova, Sitdikova S., Dobatkin S. V., Estrin Y.Z. Biodegradable magnesium alloys as promising materials for medical applications (Review) // *Sovrem. Tehnol. v Med.* 2019. Vol. 11, № 3. P. 146–157. DOI: 10.17691/stm2019.11.3.18.
3. Prakasam M., Locs J., Salma-Ancane K., Loca D., Largeteau A., Berzina-Cimdina L. Biodegradable materials and metallic implants-A review // *J. Funct. Biomater.* 2017. Vol. 8, № 4. P. 1–15. DOI: 10.3390/jfb8040044.
4. Knaack D., Goad M.E.P., Aiolova M., Rey C., Tofighi A., Chakravarthy P., Lee D.D. Resorbable calcium phosphate bone substitute // *J. Biomed. Mater. Res.* 1998. Vol. 43, № 4. P. 399–409. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4636(199824)43:4<399::AID-JBM7>3.0.CO;2-J.
5. Teramoto H., Kawai A., Sugihara S., Yoshida A., Inoue H. Resorption of Apatite-wollastonite containing glass-ceramic and β -tricalcium phosphate in vivo // *Acta Medica Okayama.* 2005. Vol. 59, № 5. P. 201–207. DOI: 10.18926/AMO/31974.
6. Antoniac I., Popescu D., Zapciu A., Antoniac A., Miculescu F., Moldovan H. Magnesium filled polylactic acid (PLA) material for filament based 3D printing // *Materials (Basel).* 2019. Vol. 12, № 5. P. 1–13. DOI: 10.3390/ma12050719.
7. Schinhammer M., Hänzi A.C., Löffler J.F., Uggowitzer P.J. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.*, 2010. Vol. 6, № 5. P. 1705–1713. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.07.039.
8. Asgari M., Hang R., Wang C., Yu Z., Li Z., Xiao Y. Biodegradable metallicwires in dental and orthopedic applications: A review // *Metals.* 2018. Vol. 8, № 4. 1–32 p. DOI: 10.3390/met8040212.
9. Li H.F. et al. Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 1–14. DOI: 10.1038/srep10719.
10. Wang C., Yang H.T., Li X., Zheng Y.F. In Vitro Evaluation of the Feasibility of Commercial Zn

- Alloys as Biodegradable Metals // *J. Mater. Sci. Technol.* 2016. Vol. 32, № 9. P. 909–918. DOI: 10.1016/j.jmst.2016.06.003.
11. Levy G.K., Goldman J., Aghion E. The prospects of zinc as a structural material for biodegradable implants—a review paper // *Metals (Basel)*. 2017. Vol. 7, № 10. P. 1–18. DOI: 10.3390/met7100402.
 12. Thormann U., Alt V., Heimann L., Gasquere C., Heiss C., Szalay G., Franke J., Schnettler R., Lips K.S. The biocompatibility of degradable magnesium interference screws: An experimental study with sheep // *Biomed Res. Int.* 2015. Vol. 2015. DOI: 10.1155/2015/943603.
 13. Byun S.H., Lim H.K., Cheon K.H., Lee S.M., Kim H.E., Lee J.H. Biodegradable magnesium alloy (WE43) in bone-fixation plate and screw // *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 2020. Vol. 108, № 6. P. 2505–2512. DOI: 10.1002/jbm.b.34582.
 14. Damayanti I., Latief B.S., Latif A., Priosoeryanto B.P., Supriadi S., Latief F.D.E. Examination of biodegradable magnesium screw processed by equal channel angular pressing : A novel in vivo study in rabbits // *J. Biomimetics, Biomater. Biomed. Eng.* 2018. Vol. 38. P. 31–37. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JBBBE.38.31.
 15. Makkar P., Sarkar S.K., Padalhin A.R., Moon B.G., Lee Y.S., Lee B.T. In vitro and in vivo assessment of biomedical Mg–Ca alloys for bone implant applications // *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 2018. Vol. 16, № 3. P. 126–136. DOI: 10.1177/2280800017750359.
 16. Noviana D., Paramitha D., Ulum M.F., Hermawan H. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats // *J. Orthop. Transl. Elsevier Ltd*, 2016. Vol. 5. P. 9–15. DOI: 10.1016/j.jot.2015.08.003.
 17. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corros. Sci.* 2007. Vol. 49, № 4. P. 1696–1701. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.01.001.
 18. Petrini L., Wu W., Gastaldi D., Altomare L., Farè S., Migliavacca F., Demir A.G., Previtali B., Vedani M. Development of biodegradable magnesium alloy stents with coating // *Frat. ed Integrita Strutt.* 2014. Vol. 8, № 29. P. 364–375. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.29.32.
 19. Carangelo A., Acquesta A., Monetta T. Durability of AZ31 magnesium biodegradable alloys polydopamine aided. Part 2: Ageing in Hank’s solution // *J. Magnes. Alloy. Elsevier B.V.*, 2019. Vol. 7, № 2. P. 218–226. DOI: 10.1016/j.jma.2019.04.003.

20. Ostrowski N.J., Lee B., Roy A., Ramanathan M., Kumta P.N. Biodegradable poly(lactide-co-glycolide) coatings on magnesium alloys for orthopedic applications // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2013. Vol. 24, № 1. P. 85–96. DOI: 10.1007/s10856-012-4773-5.
21. Agarwal S., Curtin J., Duffy B., Jaiswal S. Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications // *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. Vol. 68. P. 948–963. DOI: 10.1016/j.msec.2016.06.020.
22. Gaur S., Singh Raman R.K., Khanna A.S. In vitro investigation of biodegradable polymeric coating for corrosion resistance of Mg-6Zn-Ca alloy in simulated body fluid // *Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 42. P. 91–101. DOI: 10.1016/j.msec.2014.05.035.
23. Khramov A.N., Balbyshev V.N., Kasten L.S., Mantz R.A. Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys // *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 514, № 1–2. P. 174–181. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.02.023.
24. Wang H.X., Guan S.K., Wang X., Ren C.X., Wang L.G. In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.*, 2010. Vol. 6, № 5. P. 1743–1748. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.009.
25. Li K.K., Wang B., Yan B., Lu W. Preparing Ca-P coating on biodegradable magnesium alloy by hydrothermal method: In vitro degradation behavior // *Chinese Sci. Bull.* 2012. Vol. 57, № 18. P. 2319–2322. DOI: 10.1007/s11434-012-5067-5.
26. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: A review // *J. Mater. Chem. B.* 2014. Vol. 2, № 14. P. 1912–1933. DOI: 10.1039/c3tb21746a.
27. 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)*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 13, № 3. P. 544. DOI: 10.3390/ma13030544.
28. Millán-Ramos B. et al. Degradation Behavior and Mechanical Integrity of a Mg-0.7Zn-0.6Ca (wt.%) Alloy: Effect of Grain Sizes and Crystallographic Texture // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15, № 9. P. 3142. DOI: 10.3390/ma15093142.
29. Li H. xiang, Qin S. kai, Yang C. lin, Ma Y. zhong, Wang J., Liu Y. jin, Zhang J. shan. Influence

- of Ca addition on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-2Zn alloy // *China Foundry*. 2018. Vol. 15, № 5. P. 363–371. DOI: 10.1007/s41230-018-7203-6.
30. Zhang B., Hou Y., Wang X., Wang Y., Geng L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions // *Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V.*, 2011. Vol. 31, № 8. P. 1667–1673. DOI: 10.1016/j.msec.2011.07.015.
 31. Bakhsheshi-Rad H.R., Hamzah E., Fereidouni-Lotfabadi A., Daroonparvar M., Yajid M.A.M., Mezbahul-Islam M., Kasiri-Asgarani M., Medraj M. Microstructure and bio-corrosion behavior of Mg-Zn and Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications // *Mater. Corros.* 2014. Vol. 65, № 12. P. 1178–1187. DOI: 10.1002/maco.201307588.
 32. Bazhenov V. et al. Gallium-containing magnesium alloy for potential use as temporary implants in osteosynthesis // *J. Magnes. Alloy. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 8, № 2. P. 352–363. DOI: 10.1016/j.jma.2020.02.009.
 33. ДЫМОВ А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия. Москва: Наука, 1968. 256 p.
 34. Liu D., Yang D., Li X., Hu S. Mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibilities of degradable Mg-RE alloys: A review // *J. Mater. Res. Technol. Brazilian Metallurgical, Materials and Mining Association*, 2019. Vol. 8, № 1. P. 1538–1549. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.08.003.
 35. 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.
 36. Zainal Abidin N.I., Rolfe B., Owen H., Malisano J., Martin D., Hofstetter J., Uggowitzer P.J., Atrens A. The in vivo and in vitro corrosion of high-purity magnesium and magnesium alloys WZ21 and AZ91 // *Corros. Sci. Elsevier Ltd*, 2013. Vol. 75. P. 354–366. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.06.019.
 37. Mena-Morcillo E., Veleza L. Degradation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys in different physiological media: Effect of surface layer stability on electrochemical behaviour // *J. Magnes. Alloy. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 8, № 3. P. 667–675. DOI: 10.1016/j.jma.2020.02.014.
 38. Liu J. et al. Comparative in vitro study on binary Mg-RE (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) alloy systems // *Acta Biomater. Elsevier Ltd*, 2020. Vol. 102. P. 508–528. DOI: 10.1016/j.actbio.2019.11.013.

39. Bazhenov V.E., Li A. V., Komissarov A.A., Kolygin A. V., Tavalzhanskii S.A., Bautin V.A., Voropaeva O.O., Mukhametshina A.M., Tokar A.A. Microstructure and mechanical and corrosion properties of hot-extruded Mg–Zn–Ca–(Mn) biodegradable alloys // *J. Magnes. Alloy.* 2021. Vol. 9, № 4. P. 1428–1442. DOI: 10.1016/j.jma.2020.11.008.
40. Roh H.J. et al. Optimization of the clinically approved mg-Zn alloy system through the addition of ca // *Biomater. Res. BioMed Central*, 2022. Vol. 26, № 1. P. 1–13. DOI: 10.1186/s40824-022-00283-5.
41. Pulido-González N., Torres B., Rodrigo P., Hort N., Rams J. Microstructural, mechanical and corrosion characterization of an as-cast Mg–3Zn–0.4Ca alloy for biomedical applications // *J. Magnes. Alloy.* 2020. Vol. 8, № 2. P. 510–522. DOI: 10.1016/j.jma.2020.02.007.
42. Cho D.H., Avey T., Nam K.H., Dean D., Luo A.A. In vitro and in vivo assessment of squeeze-cast Mg-Zn-Ca-Mn alloys for biomedical applications // *Acta Biomater.* 2022. Vol. 150. P. 442–455. DOI: 10.1016/j.actbio.2022.07.040.
43. Ramesh S., Aditya Kudva S., Anne G., Manne B., Arya S. Optimization of ball-burnishing process parameters on surface roughness, micro hardness of Mg-Zn-Ca alloy and investigation of corrosion behavior // *Mater. Res. Express.* IOP Publishing, 2019. Vol. 6, № 10. DOI: 10.1088/2053-1591/ab40f2.
44. Brar H.S., Wong J., Manuel M. V. Investigation of the mechanical and degradation properties of Mg-Sr and Mg-Zn-Sr alloys for use as potential biodegradable implant materials // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 7. P. 87–95. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2011.07.018.
45. Khalifeh S., Burleigh T.D. Influence of Heat Treatment on the Corrosion Behavior of Purified Magnesium and AZ31 Alloy. 2017. Vol. 2, № 2. P. 1–23.
46. Jin Y. et al. Microstructure-corrosion behaviour relationship of micro-alloyed Mg-0.5Zn alloy with the addition of Ca, Sr, Ag, In and Cu // *Mater. Des.* 2020. Vol. 195. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108980.
47. Rosalbino F., De Negri S., Saccone A., Angelini E., Delfino S. Bio-corrosion characterization of Mg-Zn-X (X = Ca, Mn, Si) alloys for biomedical applications // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2010. Vol. 21, № 4. P. 1091–1098. DOI: 10.1007/s10856-009-3956-1.
48. Marwa Hattab, Ben Hassen S., Cecilia-Buenestado J.A., Rodríguez-Castellón E., Ben Amor Y. Comparative Electrochemical Study of Pure Magnesium Behavior in Ringer’s and Hank’s

- Solutions // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2021. Vol. 57, № 1. P. 168–180. DOI: 10.1134/S207020512006012X.
49. Merson E.D., Poluyanov V.A., Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A.Y. The effect of testing conditions on stress corrosion cracking of biodegradable magnesium alloy ZK60 // Lett. Mater. 2022. Vol. 12, № 3. P. 177–183. DOI: 10.22226/2410-3535-2022-3-177-183.
 50. Zhang X., Dai J., Yang H., Liu S., He X., Wang Z. Influence of Gd and Ca on microstructure, mechanical and corrosion properties of Mg–Gd–Zn(–Ca) alloys // Mater. Technol. 2017. Vol. 32, № 7. P. 399–408. DOI: 10.1080/10667857.2016.1262310.
 51. Bornapour M., Mahjoubi H., Vali H., Shum-Tim D., Cerruti M., Pekguleryuz M. Surface characterization, in vitro and in vivo biocompatibility of Mg-0.3Sr-0.3Ca for temporary cardiovascular implant // Mater. Sci. Eng. C. Elsevier B.V., 2016. Vol. 67. P. 72–84. DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.108.
 52. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // Mater. Sci. Eng. R Reports. 2014. Vol. 77. P. 1–34. DOI: 10.1016/j.mser.2014.01.001.
 53. Xin Y., Hu T., Chu P.K. Degradation behaviour of pure magnesium in simulated body fluids with different concentrations of HCO₃⁻ // Corros. Sci. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 53, № 4. P. 1522–1528. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.01.015.
 54. 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 // Lett. Mater. 2020. Vol. 10, № 2. P. 217–222. DOI: 10.22226/2410-3535-2020-2-217-222.
 55. Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L., Begun M.E. On the compatibility of surgical implants of bioresorbable magnesium alloys with medical devices of titanium alloys // Front. Mater. Technol. 2022. № 3. P. 106–114. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-1-106-114.
 56. Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. In-situ study of the corrosion process of biodegradable magnesium alloys // Vektor Nauk. Tol'yattinskogo Gos. Univ. 2021. № 2. P. 18–25. DOI: 10.18323/2073-5073-2021-2-18-25.
 57. ASTM G31-72 Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
 58. GOST 9.907-85 Unified system of corrosion and ageing protection. Metals and alloys. Methods

for determination of corrosion and corrosion resistance indices.

59. ASTM G1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
60. GOST R 9.907-2007 Unified system of corrosion and ageing protection. Metals, alloys, metallic coatings. Methods for removal of corrosion products after corrosion tests.
61. Sun Y., Zhang B., Wang Y., Geng L., Jiao X. Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy // *Mater. Des.* Elsevier Ltd, 2012. Vol. 34. P. 58–64. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.07.058.
62. Ma Y. zhong, Yang C. lin, Liu Y. jin, Yuan F. song, Liang S. shan, Li H. xiang, Zhang J. shan. Microstructure, mechanical, and corrosion properties of extruded low-alloyed Mg-xZn-0.2Ca alloys // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2019. Vol. 26, № 10. P. 1274–1284. DOI: 10.1007/s12613-019-1860-3.
63. Merson E., Poluyanov V., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. Inhibiting stress corrosion cracking by removing corrosion products from the Mg-Zn-Zr alloy pre-exposed to corrosion solutions // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 205. P. 116570. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.116570.
64. Winzer N., Atrens A., Song G., Ghali E., Dietzel W., Kainer K.U., Hort N., Blawert C. A critical review of the Stress Corrosion Cracking (SCC) of magnesium alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2005. Vol. 7, № 8. P. 659–693. DOI: 10.1002/adem.200500071.
65. 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 // *Front. Mater. Technol.* 2022. № 2. P. 63–73. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-2-63-73.
66. Zong X., Zhang J., Liu W., Zhang Y., You Z., Xu C. Corrosion Behaviors of Long-Period Stacking Ordered Structure in Mg Alloys Used in Biomaterials: A Review // *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20, № 7. P. 1–26. DOI: 10.1002/adem.201800017.
67. ASTM G102-89 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. P. 55.
68. Atrens A., Shi Z., Mehreen S.U., Johnston S., Song G.L., Chen X., Pan F. Review of Mg alloy corrosion rates // *J. Magnes. Alloy.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 8, № 4. P. 989–998. DOI:

- 10.1016/j.jma.2020.08.002.
69. Zhang S. et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.*, 2010. Vol. 6, № 2. P. 626–640. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.06.028.
 70. Danilov V.A., Merson D.L. Quantitative estimation of the corrosion rate of metallic materials using confocal laser scanning microscopy // *Lett. Mater. Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences*, 2021. Vol. 11, № 3. P. 291–297. DOI: 10.22226/2410-3535-2021-3-291-297.
 71. McCall C.R., Hill M.A., Lillard R.S. Crystallographic pitting in magnesium single crystals // *Corros. Eng. Sci. Technol.* 2005. Vol. 40, № 4. P. 337–343. DOI: 10.1179/174327805X66326.
 72. Shin K.S., Bian M.Z., Nam N.D. Effects of crystallographic orientation on corrosion behavior of magnesium single crys // *Jom.* 2012. Vol. 64, № 6. P. 664–670. DOI: 10.1007/s11837-012-0334-0.
 73. Liu M., Qiu D., Zhao M.C., Song G., Atrens A. The effect of crystallographic orientation on the active corrosion of pure magnesium // *Scr. Mater.* 2008. Vol. 58, № 5. P. 421–424. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.10.027.
 74. Bahl S., Suwas S., Chatterjee K. The control of crystallographic texture in the use of magnesium as a resorbable biomaterial // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 4, № 99. P. 55677–55684. DOI: 10.1039/c4ra08484e.
 75. Gerashi E., Alizadeh R., Langdon T.G. Effect of crystallographic texture and twinning on the corrosion behavior of Mg alloys: A review // *J. Magnes. Alloy. Elsevier B.V.*, 2022. Vol. 10, № 2. P. 313–325. DOI: 10.1016/j.jma.2021.09.009.
 76. Rahman M., Chowdhury M.A., Mia M.S., Ali M.R., Rahman A., Ali M.O., Mahmud S. Fabrication and characterization of hybrid coating on Mg–Zn–Ca Mg alloy for enhanced corrosion and degradation resistance as medical implant // *Ceram. Int. Elsevier Ltd*, 2022. Vol. 48, № 16. P. 23314–23324. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.04.319.
 77. Parfenov E. V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Y. V., Yerokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 163, № May 2019. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108303.

78. Cihova M., Martinelli E., Schmutz P., Myrissa A., Schäublin R., Weinberg A.M., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. The role of zinc in the biocorrosion behavior of resorbable Mg–Zn–Ca alloys // *Acta Biomater.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 100. P. 398–414. DOI: 10.1016/j.actbio.2019.09.021.
79. Lu Y., Bradshaw A.R., Chiu Y.L., Jones I.P. Effects of secondary phase and grain size on the corrosion of biodegradable Mg-Zn-Ca alloys // *Mater. Sci. Eng. C.* 2015. Vol. 48. P. 480–486. DOI: 10.1016/j.msec.2014.12.049.
80. 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.
81. Shi Z., Liu M., Atrens A. Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation // *Corros. Sci.* Elsevier Ltd, 2010. Vol. 52, № 2. P. 579–588. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.10.016.
82. Song G.L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys // *Corrosion of Magnesium Alloys*. Woodhead Publishing Limited, 2011. 3–65 p. DOI: 10.1533/9780857091413.1.3.
83. Merson E., Poluyanov V., Polunin A., Myagkikh P., Merson D., Vinogradov A. Assessing residual stresses in the surface layer of the ZK60 alloy after an exposure to corrosion solution // *Lett. Mater.* 2023. Vol. 13, № 1. P. 14–19. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-1-14-19.
84. Myagkikh P.N., Merson E.D., Poluyanov V.A., Merson D.L. The dependence of the biodegradable ZX10 alloy corrosion process on the structural factors and local pH level // *Front. Mater. Technol.* 2023. № 2. P. 59–76. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-3.
85. Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л. Зависимость распространения нитевидной коррозии сплава ZX10 от кристаллографической ориентации зерна // Сборник тезисов международного симпозиума "Перспективные материалы и технологии". 2023. С. 272-273.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**MEDICAL TRADING COMPANY**

МЕДИЦИНСКАЯ ТОРГОВАЯ КОМПАНИЯ

195271, г. Санкт-Петербург, Кондратьевский пр., д. 68,
кор. 1, лит. И, пом. 6-Н, офис 2-1, тел. +7 (812) 777-05-92

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Настоящий акт подтверждает, что «Способ управления пространственно-ориентированной коррозией в магниевых сплавах», разработанный Мягих Павлом Николаевичем в ходе выполнения диссертационной работы на тему «Влияние структурообразующих факторов на кинетику процессов деградации магниевого сплава медицинского назначения ZX10», в 2023 году внедрен ООО «МТК». Указанный способ, основанный на создании зон улучшенной пассивации путем внедрения в поверхность материала порошков металлов с более положительным электродным потенциалом, чем у магния, дает возможность защищать наиболее ответственные элементы конструкции медицинских имплантатов из магниевых сплавов и используется в ООО «МТК» для проектирования имплантатов повышенной надёжности.

Генеральный директор



И.В. Жук





МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
(ТГУ)

ОКПО 55914968 Белорусская ул., 14, г. Тольятти,
ОГРН 1036300997567 Самарская обл., 445020
ИНН 6320013673 Телефоны: (8482) 44-94-44, 44-94-24
КПП 632401001 Факс (8482) 37-85-89
E-mail: office@tltu.ru
<http://www.tltu.ru>

№ _____
на № _____ от _____

АКТ



о внедрении результатов диссертационной работы

Настоящий акт подтверждает, что «методика лабораторных испытаний магниевых сплавов медицинского назначения», разработанная Мягких Павлом Николаевичем и соавторами в ходе выполнения диссертационной работы на тему «Влияние структурообразующих факторов на кинетику процессов деградации магниевых сплавов медицинского назначения ZX10», в 2023 году внедрена в Научно-исследовательском институте прогрессивных технологий (НИИПТ) ВГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет». Указанная методика, основанная на воссоздании условий, аналогичным условиям внутри человеческого организма, включая температуру, циркуляцию среды и постоянный уровень pH, а также применении современных In-situ методов отслеживания процесса деградации образца, таких как видеосъемка его поверхности и измерение скорости растворения по выходу водорода, дает возможность дать комплексную оценку кинетики и стадийности процесса деградации магниевых медицинских сплавов в условиях, близким к условиям их эксплуатации, и используется в НИИПТ для испытания магниевых материалов, предназначенных для изготовления временных хирургических имплантатов.

Проректор по НИД



С.Х. Петерайтис


 тольяттинский
государственный
университет
 

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
 федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Тольяттинский государственный университет»
 (ТГУ)

ОКПО 55914968 Белорусская ул., 14, г. Тольятти,
 ОГРН 1036300997567 Самарская обл., 445020
 ИНН 6320013673 Телефон: (8482) 44-94-44, 44-94-24
 КПП 632401001 Факс (8482) 37-85-89
 E-mail: office@ttsu.ru
 <http://www.ttsu.ru>

№ _____
 на № _____ от _____

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования в учебный процесс

Результаты диссертационного исследования соискателя ученой степени Мягих Павла Николаевича «Влияние структурообразующих факторов на кинетику процессов деградации магниевого сплава медицинского назначения ZX10», выполненного на базе научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» включены в курс лекций по дисциплине «Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов» направления подготовки магистров 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Директор института машиностроения



А.С. Селиванов