

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Fe-Mn**

Маликова П.Е., Пустов Ю.А., Жукова Ю.С.

НИТУ МИСус, г. Москва, Россия, E-mail: malikova93@mail.ru

Одной из важных задач медицинского материаловедения является разработка материалов и технологий, способных замещать поврежденные или утраченные органы человека на искусственные устройства, такие как: костные имплантаты, стенты для кровеносных сосудов и т.д. Традиционными требованиями, к металлическим имплантатам являются: биологическая совместимость, высокие механические характеристики и коррозионная стойкость в среде организма человека. Однако, в последнее десятилетие резко вырос интерес к биорезорбируемым материалам, которые стимулировали бы регенерацию ткани, а затем, выполнив свою функцию в организме, растворялись в биологических жидкостях [1, 2].

Именно к таким сплавам и относятся сплавы системы Fe-Mn, которые обладают необходимым уровнем механических свойств и биомеханической совместимости с костной тканью [3]. Однако ключевым фактором, определяющим возможность использования этих сплавов, должна быть контролируемая скорость их растворения для обеспечения сохранения функциональных характеристик до момента их полной деградации. Введение марганца должно способствовать увеличению скорости растворения сплава в связи с его высокой электрохимической активностью.

Возможности расширения функциональных характеристик могут быть увеличены за счет введения в состав сплава кремния [3], который способствует проявлению в этих сплавах эффектов памяти формы и обратимого мартенситного превращения $\gamma \leftrightarrow \epsilon$.

В настоящей работе рассмотрены сплавы состава Fe-30Mn и Fe-xMn-5Si (x=23, 26, 30 % масс.) в сравнении с чистым железом. Исследуемые сплавы выплавлены методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Было выяснено, что для получения качественных слитков необходимо проводить 4 переплава исходных шихтовых материалов, а также проводить гомогенизационный отжиг при 900°C (60 мин).

Рентгенографические исследования показали, что в сплавах системы Fe-Mn-Si формирование структуры проходит под действием мартенситного превращения $\gamma \leftrightarrow \epsilon$, что подтверждается исследованиями фазовых превращений данной системы в разных источниках [4-6].

Влияние состава сплавов на характеристические температуры мартенситных превращений исследовано методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В случае сплава состава Fe23Mn5Si превращение $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ наблюдается в интервале температур $M_s = 143^\circ\text{C}$ и $M_f = 65^\circ\text{C}$. В сплаве Fe26Mn5Si температура превращения так же много выше температуры человеческого тела $M_s = 128^\circ\text{C}$ и $M_f = 71^\circ\text{C}$. Важно отметить, что для сплава Fe30Mn5Si температура превращения значительно снижена $M_s = 50^\circ\text{C}$, и трансформация продолжается на этапе охлаждения за пределами измерений -60°C (рис.1). Эта модификация может быть связана с кристаллической деформацией решетки, из-за высокого содержания марганца в сплаве. Следовательно, именно эта композиция может использоваться в качестве имплантируемого материала в человеческом организме, как сплав, проявляющий эффект памяти формы [7].

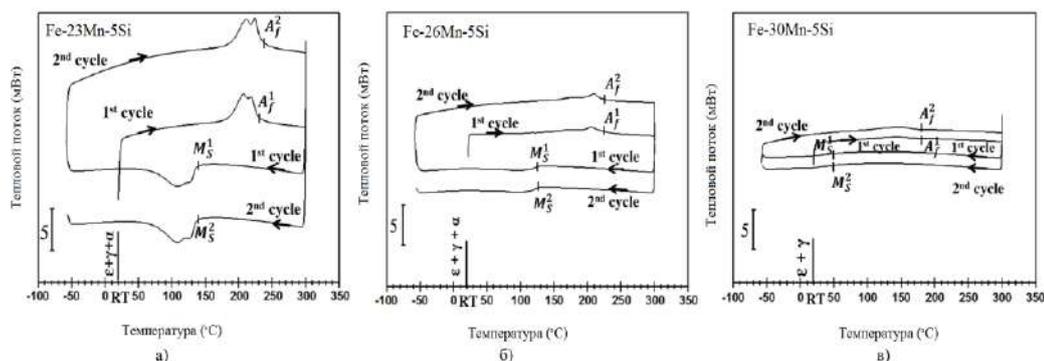


Рисунок 1 – ДСК кривые сплавов Fe-Mn-Si полученные путём нагрева и охлаждения

Значения модуля Юнга, полученные для Fe23Mn5Si, Fe26Mn5Si и Fe30Mn5Si сплавов составили 141 GPa, 123 GPa и 116 GPa соответственно. Эти значения, очевидно, гораздо ниже, чем у технически чистого железа (226 GPa). Кроме того, заметно, что увеличение количества марганца в сплаве уменьшает его модуль упругости. Это свойство очень важно для применения имплантата в костной ткани, для которой значения модуля Юнга должно быть низким, чтобы избежать механического несоответствия между костными тканями и металлическими имплантатами. Учитывая значения, измеренные для трех синтезированных материалов, Fe30Mn5Si сплав представляется наиболее подходящим для применения в качестве имплантата с механической точки зрения [7].

Измерены скорости растворения железа и сплавов Fe-Mn-Si с различным содержанием марганца. Методом хронопотенциометрии установлено, что в процессе экспозиции все сплавы испытывают самопроизвольную катодную поляризацию (рис.2), что косвенно указывает на развитие коррозионного процесса по механизму активного растворения. При этом исключительно принципиальным представляется факт, что с увеличением концентрации марганца, стационарный потенциал сплавов становится на 150-200 мВ отрицательнее потенциала чистого железа. Это указывает на повышение электрохимической активности сплавов и, как следствие, увеличение скорости коррозии. Однако эти сведения могут быть подтверждены только из анализа поляризационных диаграмм и гравиметрическим методом.

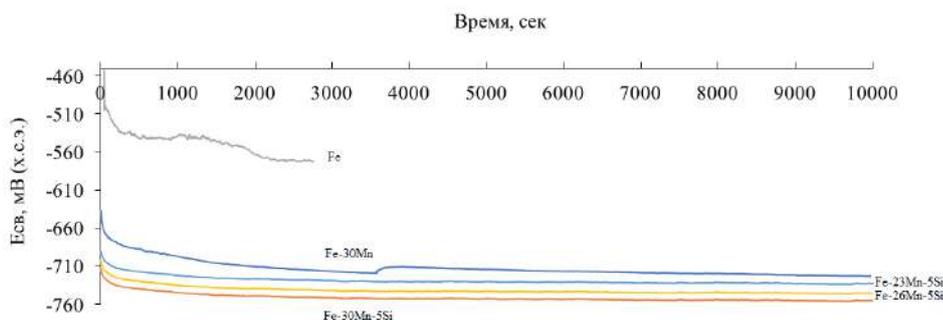


Рисунок 2 – Изменения свободного потенциала коррозии сплавов Fe-Mn-Si в физиологическом растворе (Хэнка) при температуре 37°C (в сравнении с чистым железом и сплавом Fe-30Mn)

Методом потенциодинамической вольтамперометрии установлено (рис.3), что на образцах чистого железа наблюдается ярко выраженное затруднение протекания катодного процесса, но с добавлением марганца, а также кремния, наклон катодной кривой значительно уменьшается, что указывает на увеличение скорости катодного процесса.

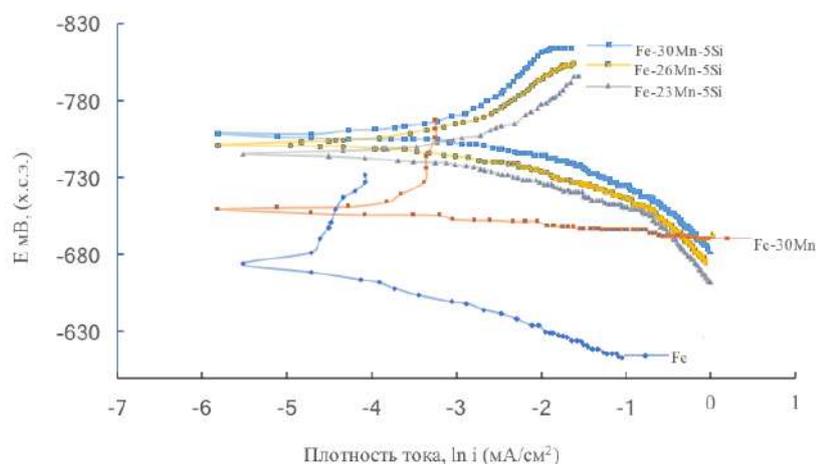


Рисунок 3 – Поляризационные диаграммы системы Fe-Mn-Si в физиологическом растворе (Хэнка) при температуре 37°C (в сравнении с чистым железом и сплавом Fe-30Mn)

В целом увеличение концентрации марганца в сплавах Fe-Mn-5Si не оказывает заметного влияния внешний вид поляризационных диаграмм, однако приводит к увеличению коррозионного тока (табл. 1).

Полученные результаты количественно подтверждаются оценками скоростей коррозии сплавов методом экстраполяции поляризационных кривых и прямыми измерениями потерь массы после коррозионных испытаний. Как видно, несмотря на небольшие расхождения результатов, скорость коррозии сплавов Fe-Mn-Si в 5-7 раз превышает скорость растворения чистого железа, что позволяет рекомендовать указанные композиции в качестве биорезорбируемых материалов.

Таблица 1 – Результаты электрохимических и гравиметрических исследований

№	Состав сплава	$i \cdot 10^5, A/cm^2$	$\Pi^{(1)}, мм/год$	$\Pi^{(2)}, мм/год$
1	Fe	1,0	0,12	0,10±0,02
2	Fe-30Mn	2,27	0,26	0,24±0,03
3	Fe-30Mn-5Si	6,72	0,80	0,72±0,09
4	Fe-26Mn-5Si	4,98	0,59	0,55±0,07
5	Fe-23Mn-5Si	4,08	0,48	0,44±0,05

¹⁾ по методу экстраполяции поляризационных кривых;

²⁾ гравиметрические данные

Список литературы:

1. Y. F. Zheng, X. N. Gu, F. Witte. Biodegradable metals //Materials Science and Engineering: R: Reports, 2014, V.77, P. 1-34.
2. R.W. Revie, H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, 4th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008, p. 490.
3. Liu B., Zheng Y. F., Ruan L. In vitro investigation of Fe30Mn6Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material //Materials Letters, 2011. V.65, №. 3, P. 540-543.
4. Богачев И.Н., Еголаев В.Ф. Структура и свойства железомарганцевых сплавов. – М.: Металлургия, 1973, 295 с.
5. Волинова Т.Ф. Высокомарганцовистые стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1988, 343 с.
6. Соколов О.Г., Кацов К.Б. Железомарганцевые сплавы. – Киев: Наукова Думка, 1982, 216 с.
7. H. Li, Y. Zheng, L. Qin, Progress of biodegradable metals, Progress in Natural Science: Materials International 24 (2014) 414-422.