

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

А.Ю. Виноградов, Д.Л. Мерсон, Е.Д. Мерсон

Тольяттинский государственный университет, Россия

d.merson@tltsu.ru

Магний – самый легкий металлический материал и, что наиболее важно, он – натуральный элемент человеческого организма. Поэтому он особенно хорошо им переносится, т.е. является биосовместимым, чем привлекает пристальное внимание как практикующих врачей, так и материаловедов и технологов во всем мире, как наиболее перспективный материал для применения в качестве имплантатов.

Сегодня в хирургической практике используются имплантаты из титановых сплавов или нержавеющей стали. Ни тот, ни другой материал не обладают ни идеальной биосовместимостью, ни резорбируемостью. Имея достаточную механическую прочность, конструкции из указанных сплавов отрицательно влияют как на костную ткань, так и на организм человека в целом, из-за наличия в составе сплавов токсичных для организма элементов (например, никеля в стали 316L или алюминия в сплаве Ti-6Al-4V). Основным же недостатком является то, что после консолидации перелома необходимо повторное оперативное вмешательство по удалению металлоконструкции.

Кость, как живая ткань, постоянно приспосабливается под внешние нагрузки. Этот процесс коррекции может привести к стрессовой защите, если присутствует имплантат со слишком высоким значением модуля упругости. Модуль упругости кортикального слоя кости порядка 3×10^{11} ГПа. Для сравнения: модуль Юнга аустенитных сталей обычно около 160-200 ГПа, а для титановых сплавов типа Ti-6Al-4V – около 115 ГПа. Магниевые же сплавы имеют модуль Юнга около 45 ГПа, что наиболее близко соответствует свойствам кости, и, таким образом, уменьшается вероятность несовместимости по деформации и устраняется вредный эффект "экранирования" нагрузки на костную ткань металлическим имплантатом. Поэтому, благодаря своей отличной биосовместимости, именно магний и его сплавы являются перспективными кандидатами на роль материалов для медицинских имплантатов с биорезорбируемыми свойствами, при условии, что заданный уровень механических характеристик будет достигнут и сохранен в течение всего периода остеосинтеза.

Для различных частей на костных конструкций, например, для пластин и фиксирующих винтов, требования к механическим свойствам: прочности, пластичности, вязкости разрушения и усталости - весьма разнятся, и поэтому крайне необходимо научиться управлять этими свойствами, оставаясь в пределах заданной скорости биорезорбируемости и высоких требований по биосовместимости. Необходимо конструировать сплавы с прочностью от 200 до 400 МПа, пластичностью от 10 до 40% и пределом выносливости от 90 до 150 МПа, что является весьма широким интервалом задаваемых свойств. С учетом требуемой скорости коррозии от 0,2 до 2 мм в год, это представляет довольно серьезную научно-технологическую проблему. Причем именно проблема коррозионной усталости является ключевой для биомедицинских применений, т.к. скорость коррозии под напряжением, особенно циклическим, возрастает многократно, и это необходимо учитывать при дизайне сплава и самого имплантата. Увеличение прочности и усталостных свойств, как правило, достигают за счет легирования и измельчения микроструктуры. При этом, выбор легирующих элементов крайне ограничен требованиями биосовместимости и технологической реализуемости.

В настоящей работе подробно излагаются основные принципы управления необходимыми свойствами магниевых сплавов в качестве материала биорезорбируемых имплантатов и приводятся конкретные результаты на примере одной из наиболее перспективных систем легирования: Mg-Zn-Ca.

При помощи сканирующей электронной микроскопии и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии исследованы механизмы коррозии и коррозионной

усталости биорезорбируемых магниевых сплавов, а также микроструктурные факторы, влияющие на эти деструктивные процессы. Установлено, что основными факторами, определяющими электрохимическое поведение сплавов и характер их коррозии, являются однородность микроструктуры и распределение избыточных фаз. В качестве основного вывода, утверждается, что для достижения превосходной биоразлагаемости в сочетании с хорошей цитотоксичностью и биосовместимостью необходимо формирование именно однородной мелкозернистой рекристаллизованной микроструктуры. Интенсивная пластическая деформация, способствующая активной динамической рекристаллизации, представляется одним из инструментов для достижения этой цели. Например, горячая всесторонняя изотермическая ковка оказывает значительное благоприятное влияние на коррозионное поведение сплава ZK60. Формирование однородной, устойчивой и коррозионностойкой пассивной пленки на поверхности сплавов на основе магния все еще остается проблемой. Модификация микроструктуры, приводящая к увеличению доли границ зерен, способствует формированию достаточно однородного защитного слоя, уменьшает размер и неоднородность распределения вторых фаз и увеличивает общую коррозионную стойкость исследуемого сплава ZK60.

Проведены измерения коррозионно-усталостных свойств сплавов системы ZX (Mg-Zn-Ca) а также других биосовместимых сплавов и чистого магния в физиологическом растворе NaCl и растворе Рингера, имитирующем плазму крови. При помещении в физиологический раствор Рингера медицинской чистоты, усталостные свойства предсказуемо ухудшаются до значений предела выносливости 40-55 МПа на базе 2×10^6 циклов, но при этом демонстрируют приемлемый уровень свойств по сравнению с литературными данными для известных аналогов. Проведенные испытания в физиологическом растворе, позволили ранжировать сплавы по коррозионной стойкости и провести качественный анализ трендов зависимости свойств от состава, термомеханической обработки и полученной микроструктуры в следующей последовательности (от наихудшего к наилучшему) Mg->ZK60->ZX40->WZ21-> ZX10XP. С этой точки зрения, наиболее перспективными можно выделить сплавы сверхвысокой чистоты, которые, при условии минимального легирования, обеспечивают наилучшие показатели коррозионной стойкости. Однако также перспективным и вполне конкурентным методом является формирование однородной ультрамелкозернистой и ультрамелкодисперсной структуры, которую можно целенаправленно сформировать методами больших пластических деформаций.

По совокупности полученных механических и коррозионных характеристик наилучшими сплавами являются высокочистые экструдированные сплавы ZX10 и ZX40-0,1Ca после комплексной обработки по схемам равноканального углового прессования и ротационнойковки. Первый сплав является выдающимся представителем класса высокочистых низколегированных сплавов с высокой коррозионной стойкостью и хорошими механическими характеристиками. В то же время, ZX40-0,1Ca после холоднойковки имеет уникально высокую для данной группы сплавов статическую и усталостную прочность при удовлетворительной коррозионной стойкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проекты RFMEFI58317X0070 и 3.3881.2017/4.6.