

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОЛЕЙ НАТРИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРИСТОГО МАГНИЯ

*Ковтунов А.И.<sup>1</sup>, Хохлов Ю.Ю.<sup>1</sup>, Селянин П.Н.<sup>1</sup>, Ковтунова К.А.<sup>2</sup>,  
Салаутин Е.В.<sup>2</sup>, Рыбакова Н.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Тольяттинский государственный университет, Тольятти;*

<sup>2</sup>*Самарский государственный медицинский университет, Самара;*

**Ключевые слова:** магний, пористый магний, гранулы, хлорид натрия, карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, потеря массы, выщелачивание.

**Аннотация.** Пористый магний, благодаря хорошей биосовместимости и механическим свойствам, сходным со свойствами нативной кости находит применение в медицине. Предложен способ получения изделий из пористого магния инфильтрацией жидкого расплава через водорастворимые гранулы. Для изготовления гранул выбраны соли на основе хлорида натрия, карбоната натрия и гидрокарбоната натрия. Представлены результаты исследований влияния состава гранул на коррозионную стойкость пористого магния при выщелачивании. Предложен оптимальный состав гранул и технологии изготовления гранул и изделий из пористого магния.

## ON THE POSSIBILITY OF USING SODIUM SALTS FOR THE PRODUCTION OF POROUS MAGNESIUM PRODUCTS

*Kovtunov A.I.<sup>1</sup>, Khokhlov Yu.Yu.<sup>1</sup>, Selyanin P.N.<sup>1</sup>, Kovtunova K.A.<sup>2</sup>,  
Salautin E.V.<sup>2</sup>, Rybakova N.Yu.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Togliatti State University, Togliatti;*

<sup>2</sup>*Samara State Medical University, Samara*

**Keywords:** magnesium, porous magnesium, granules, sodium chloride, sodium carbonate, sodium bicarbonate, weight loss, leaching.

**Abstract.** Porous magnesium, due to its good biocompatibility and mechanical properties similar to those of native bone, is used in medicine. A method has been proposed for producing porous magnesium products by infiltration of a liquid melt through water-soluble granules. Salts based on sodium chloride, sodium carbonate and sodium bicarbonate were selected for the production of granules. The results of studies of the influence of the composition of granules on the corrosion resistance of porous magnesium during leaching are presented. The optimal composition of granules and technologies for manufacturing granules from porous magnesium are proposed.

### Введение

В последнее время магний привлек внимание исследователей благодаря хорошей биосовместимости и механическим свойствам, сходным со свойствами нативной кости. Биоразлагаемый магний и его сплавы являются многообещающими материалами для имплантируемых устройств. Ортопедические имплантаты на основе магния оказывают благотворное влияние на формирование новых кровеносных сосудов и костной ткани. Ионы магния усиливают минерализацию внеклеточного матрикса за счет увеличения выработки коллагена-Х и фактора роста эндотелия сосудов [1]. Биоразлагаемые магниевые стенты позволяют преодолеть ограничения традиционных металлических стентов, которые могут поддерживать просвет в течение

определенного периода времени, а затем постепенно разрушаться после положительного эффекта ремоделирование сосудов [2]. Пористые магниевые сплавы обладают еще большим комплексом положительных свойств, позволяющим считать их перспективным материалом в медицине для имплантологии, поскольку наличие сквозной пористости позволяет костной ткани прорасти сквозь импланты и надежно фиксировать конструкцию [3-5].

Для производства пористых металлов активно разрабатываются способы, основанные на инфильтрации жидкого металлического расплава через водорастворимые гранулы [6-9]. Основным преимуществом этих способов является возможность управления размером пор, однородность пористости по сечению отливки, а значит и однородность физико-механических свойств, и достаточно высокая производительность процесса.

Реализация и качество получаемых пористых магниевых изделий по технологии инфильтрации жидкого расплава во многом определяется свойствами водорастворимых солей применяемых для формирования пор в структуре отливок.

Исходя из стоимости распространенности и не дефицитности наиболее приемлемые для изготовления гранул соли натрия:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{NaHCO}_3$ . При этом следует отметить, что для производства пористого алюминия широко применяются гранулы из хлорида натрия [8,9].

При выщелачивании магниевой пористой отливки гранулы растворяются в воде, и магниевая пористая структура взаимодействует с раствором солей. Для оценки коррозионных потерь при выщелачивании магниевые образцы цилиндрической формы диаметром 8,5 мм и длиной 30 мм выдерживали в 2, 4, 8, 11, 19, 27% растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{NaCl}$ ; в течение 1; 10; 24; 48; 120 часов. Для солей  $\text{NaHCO}_3$  использовали 3; 6, 8% растворы. При этом оценивалась потеря массы или увеличение массы образцов на единицу площади поверхности в соответствии с ГОСТ 9.908-85.

Проведенные исследования коррозии пористого магния при выщелачивании солей показали, что наиболее активно изменяется вес при взаимодействии магния с раствором хлористого натрия (рис. 1). Из полученных зависимостей следует, что максимальная потеря массы образцов наблюдалась при концентрации соли от 3,8 до 7,4%. Потеря массы при 120-часовой выдержке и концентрации хлорида натрия 7,4% составила  $320 \text{ мг/см}^2$ . При концентрации хлорида натрия в растворе более 10,7% потеря массы значительно снижалась и не превышала  $15 \text{ мг/см}^2$  при выдержке в течение 120 часов, не более  $5 \text{ мг/см}^2$  при 24-часовой выдержке.

Потеря массы образцов в растворе гидрокарбоната натрия и карбоната натрия была значительно ниже. В растворе карбоната натрия скорость коррозии увеличивается с повышением концентрации соли в растворе и увеличении времени выдержке (рис. 2,а).

При концентрации 10,7% и выдержке 48 часов потеря массы составляет  $4,3 \text{ мг/см}^2$  и 1,6% при 24 часовой выдержке. При концентрации раствора 2% в течении всех 48 часов испытаний наблюдалось увеличение веса образцов. При этом продукты коррозии заметно не растворялись в воде и не выпадали в шламовый осадок.

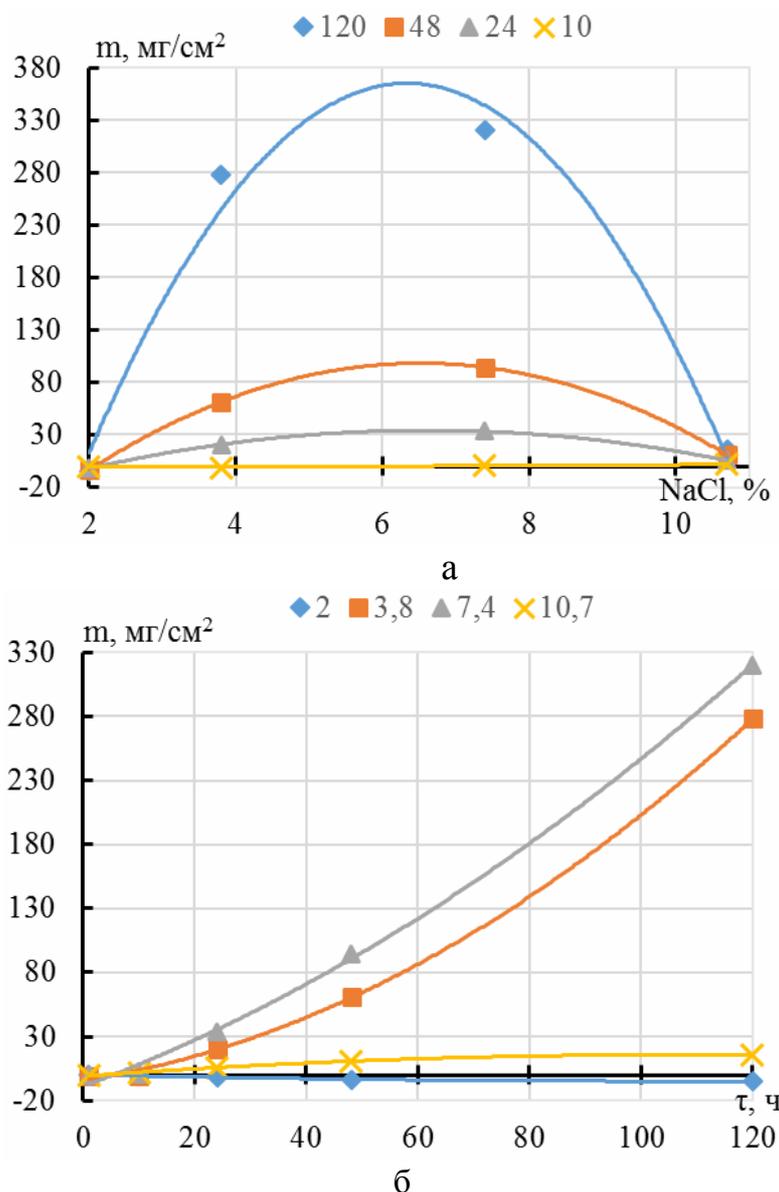


Рис. 1. Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности в растворе хлорида натрия от: а) концентрации раствора; б) времени выдержки

В растворе гидрокарбоната натрия потеря массы образцов была выше, чем в растворе карбоната натрия (рис. 2,б). Потеря массы на единицу площади поверхности увеличивалась при увеличении концентрации и длительности выдержки образцов в водном растворе гидрокарбоната натрия. Так при концентрации 2,9% и времени выдержки 48 часов потеря массы составляет 11,3  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , а при 120 часовой выдержке 18  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . При увеличении концентрации раствора до 8,2% потеря массы составила при указанном времени 23,1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  и 34,9  $\text{mg}/\text{cm}^2$ .

Таким образом, максимальная коррозионная стойкость пористого магния при выщелачивании будет наблюдаться при изготовлении гранул из карбоната натрия, а минимальная из хлорида натрия.

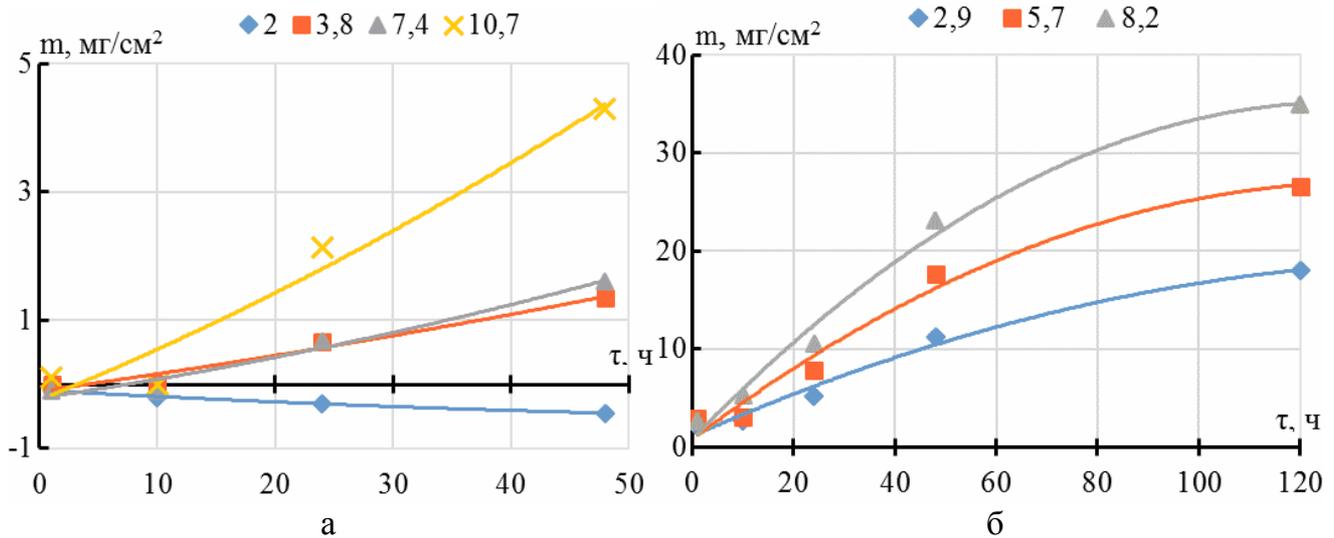


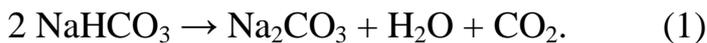
Рис. 2. Зависимость потери массы образцов на единицу площади поверхности от времени выдержки в растворе: а) карбоната натрия; б) гидрокарбоната натрия

Изготовление пробных пористых магниевых отливок с применением гранул из указанных солей, полученных прессованием с последующим обкатыванием в грануляторе показало, что соли карбоната натрия менее технологичны, прессования при этом очень затруднено. Получаемые гранулы имеют сложную, неоднородную форму (рис. 3). Изготовление гранул с использованием хлорида натрия и карбоната натрия не вызывает технологических затруднений. Гранулы имели близкую к сферической форму поверхности (рис. 3).



Рис. 3. Гранулы из: а) карбоната натрия; б) хлорида натрия; в) гидрокарбоната натрия

Гранулы из гидрокарбоната натрия перед заливкой предварительно прокаливались выше температуры разложения. Гидрокарбонат натрия разлагается при температуре 200-300°C по реакции:



При заливке магниевым расплавом гранулы, соответственно будут разлагаться, а газообразные продукты реакции вызывать пироэффект, что и подтвердилось при опытной заливке (рис. 4). Предварительная прокалка при температурах выше 300°C обеспечивает разложение гидрокарбоната натрия и позволяет его использовать для изготовления гранул.



Рис. 4. Заливка формы с гранулами из гидрокарбоната натрия

При выщелачивании отливок с гранулами из хлорида натрия заметно корродирует поверхность магниевой пористой отливки. При выдержке в воде для удаления остатков соли в течение суток отливка, полученная с применением гранул из хлорида натрия, была значительно поражена коррозией (рис. 5). На образцах, полученных из гранул на основе карбоната и гидрокарбоната натрия поверхность пористой отливки заметно не повреждена коррозией (рис. 5).

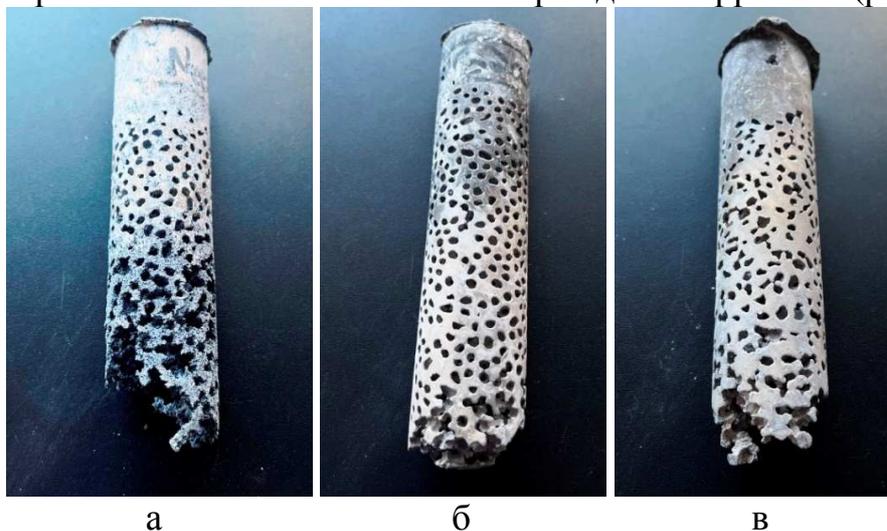


Рис. 5. Образцы пористого магния, полученные с гранулами: а)  $\text{NaCl}$ ; б)  $\text{NaHCO}_3$ ; в)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Учитывая полученные результаты по исследованию коррозионной стойкости магния в растворах солей натрия и результаты опытного изготовления гранул и пористых отливок с применением этих гранул, оптимальным технологическим решением будет изготовление гранул из гидрокарбоната натрия, прокалка этих гранул при температурах выше температуры разложения соли. После прокалки в результате разложения гидрокарбоната натрия основой гранул будет карбонат натрия, что обеспечивает минимальную коррозию пористого магния в растворе при выщелачивании.

### Выводы

1. При выщелачивании в воде гранул из солей хлорида, карбоната и гидрокарбоната натрия после заливки и затвердения пористых отливок наблюдается коррозия магния. Исследования показали, что наибольшая потеря массы образцов на единицу площади поверхности наблюдается при использовании гранул хлорида натрия, а наименьшая – карбоната натрия.

2. Учитывая сложности изготовления гранул из карбоната натрия, предложено использовать гидрокарбонат натрия с последующей прокалкой выше температуры разложения. В процессе прокалки гранул гидрокарбонат раслагается с образованием карбоната натрия, который при выщелачивании обеспечивает минимальную коррозию пористого магния в водных растворах из рассмотренных натриевых солей.

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания №075-03-2023-260 (FEMR-2023-0003).

### Список литературы

1. Ананьева А.Ш., Бараева Л.М., Быков И.М., Курзанов А.Н. Возможности и перспективы использования содержащих магний биоматериалов в ортопедии и инженерии костной ткани // Современные проблемы науки и образования. – 2022. – № 6-2. – С. 14.
2. Jialin Niu, Hua Huang, Jia Pei, Zhaohui Jin, Shaokang Guan, Guangyin Yuan. Research and development strategy for biodegradable magnesium-based vascular stents: a review // Biomaterials Translational. 2021, vol. 2, no. 3, pp. 236-247.
3. Vinogradov A., Vasilev E., Kopylov V., Linderov M., Brilevesky A., Merson D. High Performance Fine-Grained Biodegradable Mg-Zn-Ca Alloys Processed by Severe Plastic Deformation // Metals. 2019, no. 9, p. 186.
4. Мерсон Д.Л. Магниево-цинковые сплавы медицинского назначения // Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2020/2021. Сборник трудов X Евразийской научно-практической конференции. – М.: Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", 2021. – С. 12.
5. Виноградов А.Ю., Мерсон Д.Л., Мерсон Е.Д. Перспективные биорезорбируемые магниевые сплавы // 60 Международная научная конференция "Актуальные проблемы прочности". – Витебск: Витебский государственный технологический университет, 2018. – С. 290-291.
6. Прохорчук Е.А., Леонов А.А., Власова К.А. Перспектива применения пеноалюминия для изделий авиакосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ. – 2021. – № 12(106). – С. 21-30.
7. Финкельштейн А.Б. Получение пропиткой пористых отливок из алюминиевых сплавов // Литейное производство. – 2010. – № 5. – С. 13-15.
8. Kovtunov A.I., Khokhlov Y.Y., Myamin S.V., Semistenova T.V. Investigation of Thermal Conditions of Porous Aluminum Formation // Steel in Translation. 2023, vol. 53(7), pp. 599-604.
9. Kovtunov A.I., Khokhlov Y.Y., Myamin S.V. Production and properties of aluminum foam/titanium composite materials // Tsvetnye Metally. 2020, no. 2, pp. 62-66.

### Сведения об авторах:

*Ковтунов Александр Иванович* – д.т.н., доцент, профессор кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»;

*Хохлов Юрий Юрьевич* – заведующий лабораторией инженер, кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»;

*Селянин Павел Николаевич* – старший преподаватель кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»;

*Ковтунова Ксения Александровна* – студент;

*Салаутин Евгений Владимирович* – студент;

*Рыбакова Надежда Юрьевна* – студент.