



**Медицински университет
„Проф. д-р Параскев Стоянов“ – гр. Варна
Факултет „Фармация“
Катедра „Физика и биофизика“**

Наталина Константинова Панова

**Корозионна устойчивост в биологични
флуиди на аустенитна стомана AISI 321 след
повърхностно въздействие с лазер**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд
за присъждане на образователна и научна степен
„ДОКТОР“

НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ

Медицинска физика

НАУЧНИ РЪКОВОДИТЕЛИ:

1. проф. инж. Цанка Дикова, д.т.н.
2. проф. Кръстена Николова, д.ф.

Варна, 2024 г.

Дисертационният труд е одобрен и насочен за защита на заседание на Катедра по Физика и биофизика при Факултет по Фармация на Медицински университет „Проф. д-р Параскев Стоянов“ – Варна.

Дисертационният труд съдържа 127 стандартни страници и е онагледен с 9 таблици и 65 фигури. Библиографията се състои от 180 източника, от които 3 на кирилица и 177 на латиница.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на 31.05.2023 г. от 11:00 часа в зала Докторантско училище на МУ – Варна, и on-line чрез платформата Webex пред научно жури в състав:

Председател:

Проф. Любомир Македонски, д.х. – вътрешен член

Членове:

Проф. инж. Йордан Максимов, д.т.н. – външен член

Проф. Пламен Загорчев, д.м. – външен член

Проф. Мария Марудова-Живанович, д.ф. – външен член

Проф. Даниела Ковачева, дх, – външен член

Материалите по защитата са на разположение в Научен отдел на МУ – Варна и са публикувани на интернет страницата на МУ – Варна.

Забележка: В автореферата номерата на формулите, таблиците и фигурите съответстват на номерата в дисертационния труд.

СЪДЪРЖАНИЕ

ИЗПОЛЗВАНИ ОЗНАЧЕНИЯ.....	4
ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ.....	5
УВОД	6
ГЛАВА 1 КОРОЗИОННА УСТОЙЧИВОСТ В БИОЛОГИЧНИ ФЛУИДИ НА АУСТЕНИТНИ НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ СЛЕД ПОВЪРХНОСТНО ВЪЗДЕЙСТВИЕ С ЛАЗЕР	7
ЦЕЛ И ЗАДАЧИ.....	8
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ	8
ГЛАВА 3 МИКРОСТРУКТУРА НА СТОМАНА AISI 321 СЛЕД СТОПЯВАНЕ НА ПОВЪРХНОСТТА С ЛАЗЕР	18
ГЛАВА 4 КОРОЗИЯ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА СТОМАНА AISI 321 ВЪВ ФИЗИОЛОГИЧЕН РАЗТВОР РИНГЕР	22
ГЛАВА 5 КОРОЗИОННО РАЗРУШАВАНЕ НА ЛАЗЕРНО- СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА СТОМАНА AISI 321 ВЪВ ФИЗИОЛОГИЧЕН РАЗТВОР РИНГЕР	26
ГЛАВА 6 ЕЛЕКТРО-ХИМИЧНА КОРОЗИЯ НА ЛАЗЕРНО- СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА АУСТЕНИТНА СТОМАНА AISI 321 В ИЗКУСТВЕНА СЛЮНКА	33
ОБЩИ ИЗВОДИ	38
ПРИНОСИ	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	42
ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА	43
УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ	44
УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ПРОЕКТИ	44

ИЗПОЛЗВАНИ ОЗНАЧЕНИЯ

λ - дължина на лазерната вълна, nm

η - коефициент на полезно действие, отчитащ ефективността на използване на енергията на източника

τ - време за въздействие, s

E - енергия на лазерния лъч, J

S - площ на петното на въздействие, cm²

d - диаметър на петното на въздействие, cm

v - скорост на движение на източника по повърхността, cm/s

N - ефективна мощност на потока, W

N_л - изходна мощност на лазера, W

N_s - плътност на мощността на въздействие, W/cm²

E_s - плътност на енергията на въздействие, J/cm²

E_v - специфична обемна енергия, J/cm³

E_f - свободен потенциал, mV

E_{ss} - стационарна стойност на свободният потенциал, mV

E_{cor} - среден корозионен потенциал, mV

i_{cor} - големина на корозионния ток, mA

E_{pit} - питингов потенциал, mV

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

- SLA - стереолитография (stereolithography)
SLM - селективно лазерно стопяване (selective laser melting)
FDM - напластяване на материал (fused deposition modeling)
IJP - мастилено-струен печат (ink-jet printing)
CAD/CAM - Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing
EDX - енергийно-дисперсионната рентгенова спектрометрия
(Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
SCE - стандартен сравнителен електрод - наситен каломелов
електрод
PBS - фосфатно буфериран физиологичен разтвор
SBF - симулирани телесни течности
AISI 304 - аустенитната хром-никелова неръждаема стомана
AISI 304L - аустенитната нисковъглеродна хром-никелова
неръждаема стомана (L от Low)
AISI 321 (EN X6CrNiTi 18-10, X18H10T ГОСТ) - аустенитната
хром-никелова неръждаема стомана
AISI 316L - аустенитната нисковъглеродна хром-никелова
неръждаема стомана (L от Low)
HV – твърдост по Викерс
КТР - твърдотелен лазер, който използва кристал на калиев
титанил фосфат (potassium titanyl phosphate)
НВЕ - нормален водороден електрод
СЛС - селективното лазерно синтеждане (selective laser sintering –
SLS)
ПММА - полиметилметакрилат (polymethyl methacrylate - PMMA)
ОМ - оптичен микроскоп
СЕМ - сканиращ електронен микроскоп
ПДК - потенциодинамични криви
ИС - изкуствена слюнка (artificial saliva - AS)
СЗ - стопена зона
ЗТВ - зона на термично влияние

УВОД

Аустенитните неръждаеми стомани са едни от първите сплави, използвани за изработване на импланти, конструкции и устройства за общата и дентална медицина, поради своята висока корозионна устойчивост и добри механични свойства. Техният състав включва ниско количество въглерод ($<0,03\%$), високо съдържание на хром (15–20%) и никел (3–14%), манган (1–7,5%) и минимални количества други легиращи елементи (Si, Mo, Nb, Ti). Наличието на никел и манган стабилизират аустенитната структура до стайна температура. Корозионната устойчивост на тези стомани се дължи от една страна на еднофазната аустенитна структура, а от друга - на пасивиращия ефект на хрома. Поради наличието на голямо количество хром, по повърхността на стоманата се образува плътен тънък слой Cr_2O_3 , който предпазва конструкцията от по-нататъшното проникване на кислорода и другите елементи от корозионната среда към метала. От аустенитните неръждаеми стомани най-широко приложение в медицината намира AISI 316 L, която се използва за изработване на коронарни стентове, ортопедични импланти и устройства за фиксиране на фрактури. Други аустенитни неръждаеми стомани, които намират биомедицинско приложение са AISI 304, AISI 304L и AISI 321. Те се използват предимно за производство на ортодонтични телове и ленти за денталната медицина.

През последните години в производството на различни видове импланти и медицински устройства широко се внедряват лазерните технологии. Лазерното рязане се използва за изработване на стентове, селективното лазерно стопяване и лазерното заваряване – за производство на персонализирани импланти и конструкции със сложна форма, лазерната термична обработка – за повишаване свойствата на повърхността на детайлите. Прилагането на тези технологии, обаче, води до промени в микроструктурата на обработения повърхностен слой, което може да доведе до промяна на устойчивостта на корозия и механичните свойства.

Имплантите, денталните конструкции и медицинските устройства работят в условията на агресивни биологични флуиди при температурата на човешкото тяло. Телесните течности са силно корозионни, тъй като съдържат хлоридни, хидроксидни и други йони, бактерии, протеини и разтворен кислород. Човешкото тяло се характеризира с рН 7,4, но след операции или поради хематоми, възпаления и инфекции тази стойност може да варира от 4 до 9. Подобни промени повишават риска от корозия и освобождаване на метални йони, които могат да причинят определени цитотоксични ефекти. Затова е важно материалите и технологиите, които се използват за изработване на импланти и дентални конструкции, да гарантират високи свойства и корозионна устойчивост. От друга страна, бурното развитие на материалите и производствените технологии в последните години оставят проблема за изследване на свойствата и специално на корозионната устойчивост постоянно актуален.

ГЛАВА 1

КОРОЗИОННА УСТОЙЧИВОСТ В БИОЛОГИЧНИ ФЛУИДИ НА АУСТЕНИТНИ НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ СЛЕД ПОВЪРХНОСТНО ВЪЗДЕЙСТВИЕ С ЛАЗЕР

Направен е литературен обзор на приложението на лазерите и лазерните технологии в съвременната дентална медицина, неръждаеми стомани за биомедицински приложения и корозията на неръждаемите стомани. Установено е, че в условията на внедряване на лазерните технологии за производство на персонализирани импланти от био-поносими метали и сплави, е необходимо да се правят изследвания на микроструктурата в зоните на лазерно въздействие и нейното влияние върху експлоатационните свойства, в частност устойчивостта на корозия в биологични флуиди.

ЦЕЛ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД:

Да се изследва корозионната устойчивост в биологични флуиди на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 след повърхностно въздействие с лазер.

ЗАДАЧИ:

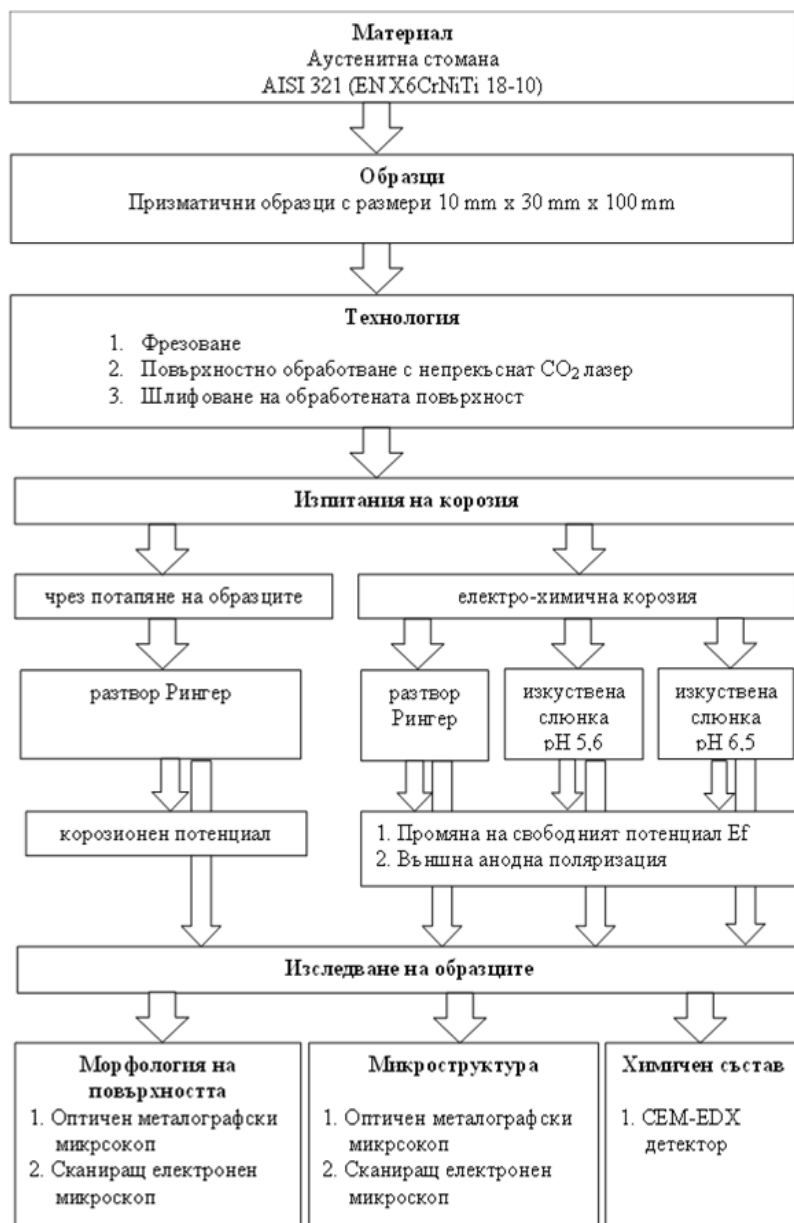
1. Да се изследва микроструктурата на повърхността на аустенитна стомана AISI 321 след стопяване с лазер и да се направи сравнителен анализ с микроструктурата на необработения материал.
2. Да се изследва устойчивостта на корозия на лазерно-стопени слоеве на стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер.
 - а) Да се проведат експерименти чрез потапяне на образците;
 - б) Да се изследва електро-химичната корозия в разтвор Рингер.
3. Да се изследва корозионното разрушаване на лазерно-стопени слоеве на стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер.
4. Да се изследва електро-химичната корозия на лазерно-стопени слоеве на стомана AISI 321 в изкуствена слюнка.
 - а) Да се изследва корозионното поведение на стоманата в изкуствена слюнка с повишена киселинност;
 - б) Да се направи сравнителен анализ на електро-химичната корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност.

ГЛАВА 2

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

1. Схема на експеримента.

На фиг. 2-1 е представена схема на експеримента и проведените изследвания.



Фиг. 2-1 Схема на експеримента

2. Материал и методи за изработване на образците.

2.1. Материал и размери на образците

През последните години в общата и дентална медицина основно се прилага аустенитната неръждаема стомана AISI 316L, която представлява нисковъглеродна (L от Low) хром-никелова стомана. Други аустенитни неръждаеми стомани, които намират биомедицинско приложение са AISI 304, AISI 321 и AISI 304L [Дикова Ц., 2014].

Тъй като изследвания се провеждат предимно със стомана AISI 316, в настоящата работа е използвана стомана AISI 321 (EN X6CrNiTi 18-10, X18H10T ГОСТ) с химичен състав, представен в таблица 2-1:

Таблица 2-1

Химичен състав на образци от стомана X18H10T (тегловни %).

Химичен елемент →	C, %	Cr, %	Ni, %	Si, %	Mn, %	P, %	S, %	Ti, %	Fe, %
Стомана ↓									
AISI 321	0,075	18,20	10,85	0,98	1,82	0,042	0,012	0,52	Ост.

Първоначалните образци са призматични с размери 10 mm x 30 mm x 100 mm и са изработени чрез фрезозане.

2.2. Повърхностна обработка на образците с лазер

Едната повърхност на всеки образец е обработена с непрекъснат CO₂ лазер с първоначална мощност $N_l = 1,2 \text{ kW}$ и дължина на вълната $\lambda = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$. Лазерната обработка е реализирана с режими, които гарантират различна дълбочина на стопяване на повърхностния слой (таблица 2-2). Технологичните параметри са определени по формули (6) и (7). Повърхностната обработка създава лазерно стопен слой с дълбочина 0,2 - 0,5 mm и ширина 4 mm. За да се понижи високата грапавост след лазерно стопяване на повърхността, образците са шлифовани внимателно, а единият от тях (номер 6) е полиран.

Таблица 2-2

Технологични параметри на повърхностната обработка с лазер.

Образец	d cm	v cm/s	N _s W/cm ²	E _v J/cm ³	Състояние на повърхността
0	-	-	-	-	Шлифована
1	0,4	0,3	9,5	31,7x10 ³	Шлифована
4	0,3	0,5	17	34,4x10 ³	Шлифована
6	0,3	0,6	17	28,3x10 ³	Шлифована и полирана

3. Изследване на корозия

Корозията на стомана AISI 321 е изследвана по два начина – чрез потапяне на образците в корозионната среда и електрохимична корозия. Използвани са две корозионни среди - разтвор Рингер и изкуствена слюнка с химичен състав, даден в таблица 2-3. Изкуствената слюнка (Fusayama – Meyer) е приготвена в химичната лаборатория на факултета по Фармация – Варна.

Таблица 2-3

Химичен състав на разтвор Рингер и изкуствена слюнка, използвани при изследването на корозия.

Състав	Разтвор Ringer g/L	Изкуствена слюнка (Fusayama – Meyer) g/L	Изкуствена слюнка с повишена киселинност g/L
NaCl	9.00	0.40	0.40
KCl	0.42	0.40	0.40
CaCl ₂	0.48	-	-
CaCl ₂ ·2H ₂ O	-	0.906	0.906
NaHCO ₃	0.20	-	-
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	-	0.690	0.690
Na ₂ S·9H ₂ O	-	0.005	0.005
Урея	-	1.000	1.000
Оцетна киселина	-	-	+
pH (~)	6.4	6.5	5.6

Тъй като киселинността на слюнката в устната кухина варира между 5,2-7,8 рН, електро-химичната корозия е изследвана в два варианта на рН – 6,5 и 5,6. За понижаване на рН е използвана оцетна киселина.

3.1. Изпитания на корозия чрез потапяне на образците

Проведен е експеримент чрез потапяне на пробите в разтвор Рингер (таблица 2-3) за 90 дни при температура $37\pm 1^{\circ}\text{C}$. Корозионният потенциал на лазерно разтопения слой и основния метал е измерван три пъти на всеки 30 дни. Тъй като повърхността бе частично обработена с лазер, не е невъзможно да се измери устойчивостта на корозия съгласно стандарт ASTM F 2129, специално предназначен за тестване на корозия на импланти [Corbett R.A., et al. 2007]. Тъй като ширината на лазерно разтопените слоеве е 3-4 mm, за целта е необходим тънък електрод. Затова измерванията бяха извършени с уред за измерване на корозионния потенциал и електродвижещото напрежение на метални предмети в устната кухина Dentotest-Six. Първият електрод бе свързан с лазерно разтопения слой, докато вторият бе потопен в разтвора на разстояние 2-4 mm от пробата.

Измерването на корозионния потенциал бе направено с помощта на доц. Миглена Балчева от ФДМ на МУ- Варна.

3.2. Изпитания на електро-химична корозия

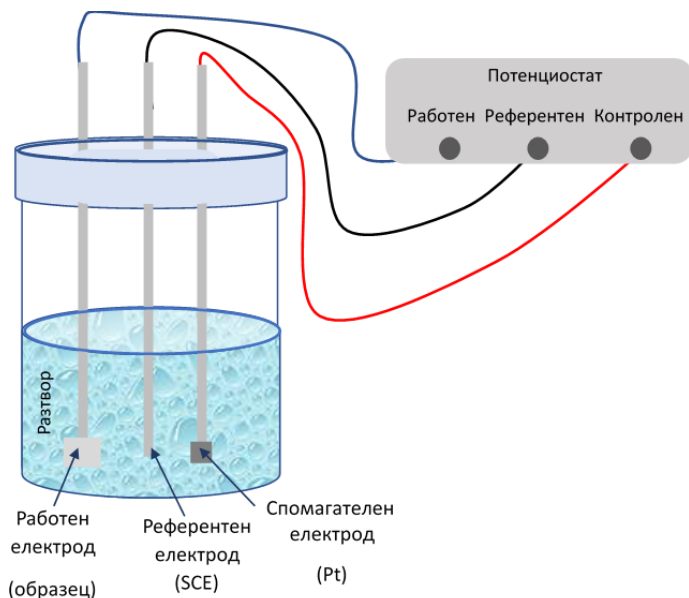
Електрохимичните тестове са проведени при температура 37°C в три вида корозионна среда: разтвор на Рингер, изкуствена слюнка (Fusayama – Meyer) и изкуствена слюнка с повишена киселинност (таблица 2-3).

За всяка корозионна среда са проведени по два теста:

- 1) Проследяване изменението на свободния потенциал E_f докато се достигне стационарна стойност E_{ss} ;
- 2) Изследване поведението на стоманата при външна анодна поляризация.

Преди теста за електрохимична корозия работната повърхност на всички проби бе полирана за 15 минути с паста ГОИ, измита и

обезмаслена. Обезмаслените образци се монтират в тefлонов държач, отворът на който осигурява постоянна повърхност на контакт с електролита ($0,4 \text{ cm}^2$ при разтвор Рингер и $0,28 \text{ cm}^2$ при изкуствена слюнка). На разстояние 2 mm от тази повърхност през тefлоновото тяло е пробита капиляра на Лугин, завършваща при отвора с чашка, в която се поставя сравнителният електрод.



Фиг. 2-2 Схема на изпитания на електро-гальванична корозия съгласно стандарт ASTM F3044-14.

Външната анодна поляризация е осъществена с помощта на потенциостат RADELKIS OH-405, към който е свързана стандартна триелектродна клетка (фиг. 2-2): изучаваният образец е работен електрод, за сравнителен електрод се използва наситен каломелов електрод (SCE), а като противоелектрод - платинов електрод. Потенциалът е променян от -550 mV до $+1250 \text{ mV}$ със скорост 1 mV/s при изпитания в разтвор Рингер и от -500 mV до $+1000 \text{ mV}$ със скорост 1 mV/s при изпитания в изкуствена слюнка.

Данните и от двата теста са събрани с помощта на аналогово-цифров преобразувател NI USB-6008, и след това са обработени с помощта на електронна таблица. Всички стойности на потенциалите са изчислени спрямо нормален водороден електрод (НВЕ).

Изследването на електро-химична корозия е извършено с помощта на доц. д-р инж. Диана Цанева и гл. ас. д-р инж. Мариана Илиева от РУ „А. Кънчев“, Русе.

4. Охарактеризиране на образците

4.1. Изследване морфология на повърхността

Морфологията на повърхността на всички проби преди и след корозия е изследвана с оптични микроскопи оптичен микроскоп Olympus SZ51 и XJL-17A, снабдени с дигитална камера №TP6080000B.

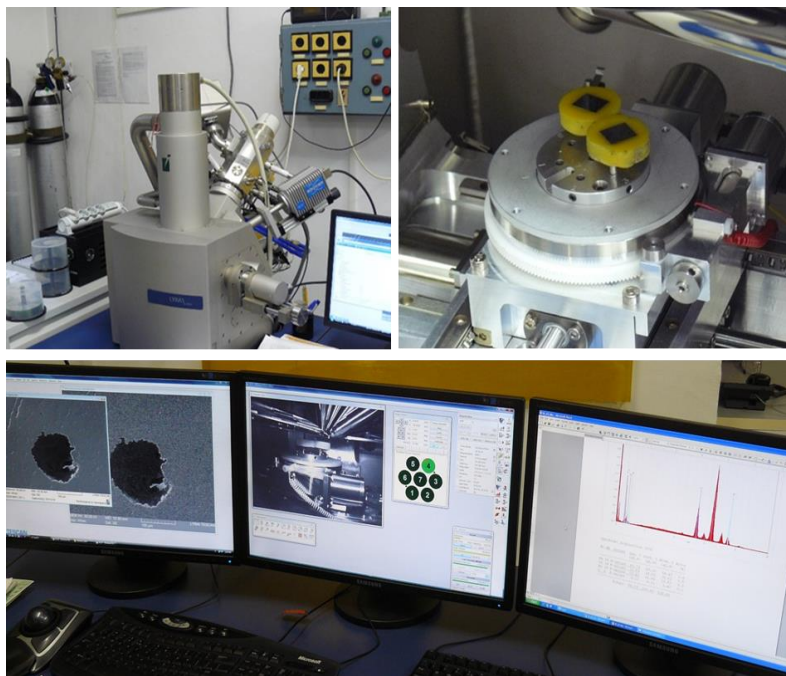
Повърхността на пробите и химичния състав в дадени зони са изследвани със сканиращ електронен микроскоп (СЕМ) (SEM / FIB LYRA I XMU, TESCAN), оборудван с EDX детектор (Quantax 200, Bruker) във Физическия факултет на Софийски Университет (фиг. 2-3).

4.2. Изследване на микроструктурата

За изследване микроструктурата и развитието на пукнатините в дълбочина на лазерно стопените слоеве е необходимо да се направят проби в напречно сечение. За целта, образците са срязани по диагонала на площта, подложена на изпитания на корозия, или в максимална близост до корозионни дефекти (фиг. 2-4). Срязването е извършено на машина за рязане BUEHLER IsoMet 15HC/IsoMet 1000 PRECISION SAW с диамантен диск BUEHLER ISOCUT WAFERING BLADE HIGH CONCENTRATION (таблица 2-4). Получените проби са залети с епоксидна смола в специални матрици и са подготвени за по-нататъшна обработка.

Всяка една от тях е шлифувана и полирана с машина BUEHLER EcoMet 30. Шлифването е извършено

последователно с шкурки с различна едрина на абразива: Р 400; Р 800; Р 1200; Р 1500. След шлифование с дадената шкурка, пробата се измива обилно с течаща вода и се изсушава с горещ въздух. Полирането е изпълнено на 3 етапа съгласно указанията на производителя (таблица 2-4).



Фиг. 2-3 Изследване морфология на повърхността чрез СЕМ.

Най-напред пробите са полирани с диск UltraPad и диамантена суспензия MetaDi Supreme ($9\text{ }\mu\text{m}$), след това с диск TriDent и диамантена суспензия MetaDi Supreme ($3\text{ }\mu\text{m}$) и най-накрая с диск ChemoMet и суспензия за финално полиране MasterPrep Алуминий. След всеки етап на полиране пробите се измиват последователно с вода и етанол и се изсушават с въздух.

Полираните проби се разяждат (ецват) с царска вода ($3\text{ HCl}+1\text{ HNO}_3$), чиито състав представлява смес от 3 обемни части концентрирана солна киселина (HCl) и 1 обемна част концентрирана азотна киселина (HNO_3) [ASTM E407-99

Standard]. Проявяването на микроструктурата е контролирано на оптичен микроскоп (ОМ) Leica M 80 при различни увеличения (7,5; 10; 20; 40; и 60 пъти) и през различен интервал от време (30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min и 5 min).

Таблица 2-4

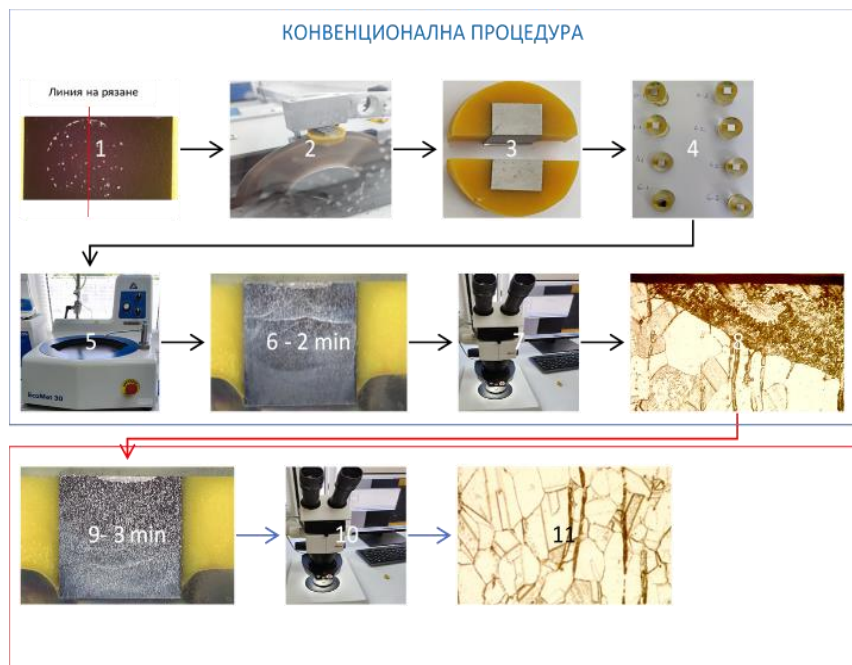
Процеси и консумативи при изработване на металографски шлифове

№	Процес	Консуматив	Забележка/Абразив	Ъглова честота, rpm	Време, min
1.	Рязане	Диамантен диск	Противотежест 250 g	375	~25
2.	Шлифване	Шкурка (P400)	До равнинност	300	
		Шкурка (P800)			
		Шкурка (P1200)			
		Шкурка (P1500)			
3.	Полиране	Стъпка 1 UltraPad	Диамантена суспензия MetaDi Supreme, 9 μm	150	5
		Стъпка 2 TriDent	Диамантена суспензия MetaDi Supreme, 3 μm	150	3
		Стъпка 3 ChemoMet	Суспензия за финално полиране MasterPrep Алуминий	150	2

Ецването за различно време е направено с цел да се разработи методика за подготовка на металографски проби за да може да се изследва микроструктурата на лазерно стопен слой и на основен метал на един и същи образец. Беше установено, че микроструктурата на лазерно стопените слоеве се проявява при по-кратко действие на реактива – 2 min. По-дългото време води до прекомерно разяждане и неясни структурни елементи. За проявяването на микроструктурата на основния метал е

необходимо по-дълго време от 5 min. Последващо полиране на пробата води до по-неясни структурни елементи.

На тази основа е предложена оптимизирана процедура, при която обработката чрез ецване се провежда на два последователни етапи (фиг. 2-4).



ДОПЪЛНИТЕЛНО ЕЦВАНЕ

Фиг. 2-4 Методика за изработване на металографски образци.

Конвенционална процедура: 1) оглед на образца; 2) отрязване на образец; 3) срязан образец; 4) образци, зароботени в епоксидна смола; 5) шлифоване и полиране на образците; 6) проявяване на микроструктурата (ецване); 7) наблюдение с оптичен микроскоп; 8) снимка на микроструктурата.

Допълнително ецване: 9) допълнително ецване за проявяване микроструктурата на основният метал, 10) наблюдение с ОМ и 11) микроструктура на основен метал.

На тази основа е предложена оптимизирана процедура, при която обработката чрез ецване се провежда на два последователни етапи (фиг. 2-4).

При първия етап се проявява микроструктурата на лазерно стопения слой за 2 min. След като се направят необходимите металографски изследвания се продължава с втория етап – допълнително ецване от 3 min за проявяване и изследване микроструктурата на основния метал.

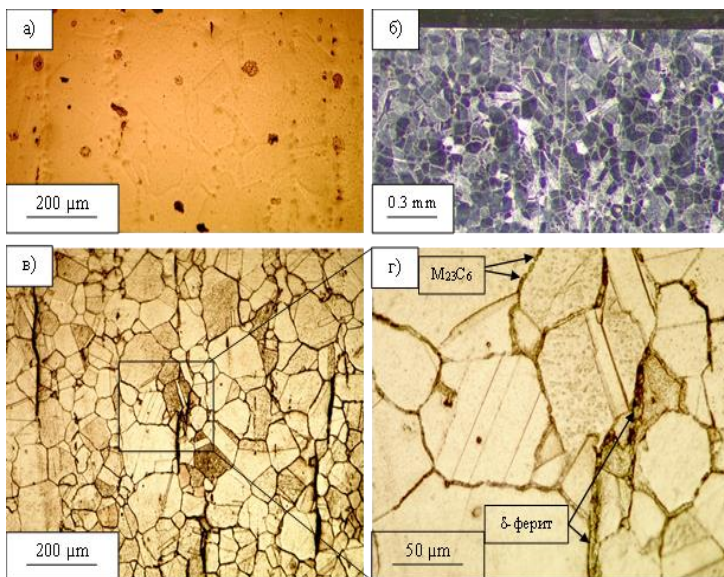
Изследването на микроструктурата и развитието на корозионните пукнатини в дълбочина е направено с OM Leica M 80 с цифрова камера Leica IC 90 E, OM Olympus SZ51 и OM XJL-17A с дигитална камера №TP6080000B. Проведено е изследване на микроструктурата и химичния състав със CEM Zeiss Evo 10 (Jena, Germany), снабден със Zeiss Smart EDX детектор.

ГЛАВА 3

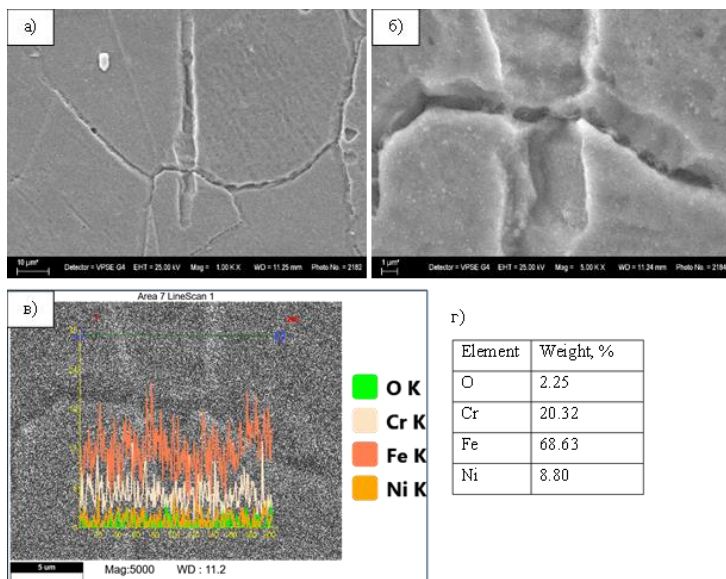
МИКРОСТРУКТУРА НА СТОМАНА AISI 321 СЛЕД СТОПЯВАНЕ НА ПОВЪРХНОСТТА С ЛАЗЕР

В настоящата глава е изследвана микроструктурата на повърхността на аустенитна стомана AISI 321 след стопяване с лазер и е направено сравнение с микроструктурата на необработения материал.

Установено е, че микроструктурата преди лазерната обработка е двуфазна и сравнително нехомогенна по морфология и химичен състав. Състои се от аустенит с големина на зърната между 20-150 μm , δ -ферит във вид на ивици и сферични карбиди по границите на зърната (фиг. 3-1 и фиг. 3-2).

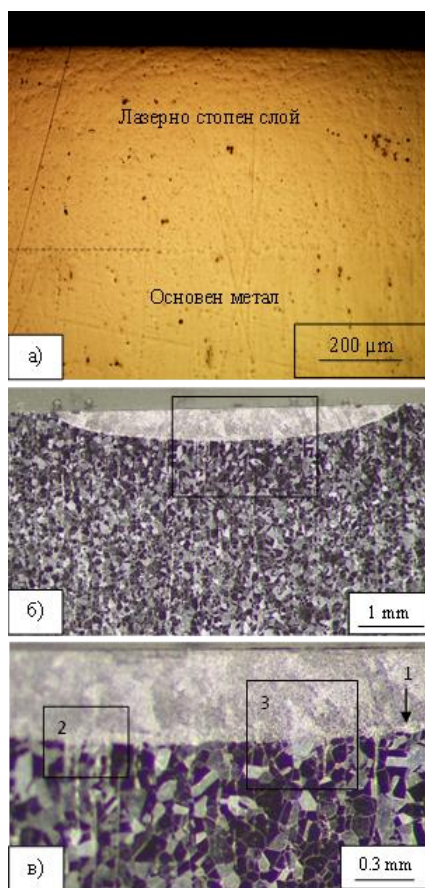


Фиг. 3-1 Микроструктура на аустенитна стомана AISI 321 след полиране – а) и разязждане на повърхността – б), в) и г).

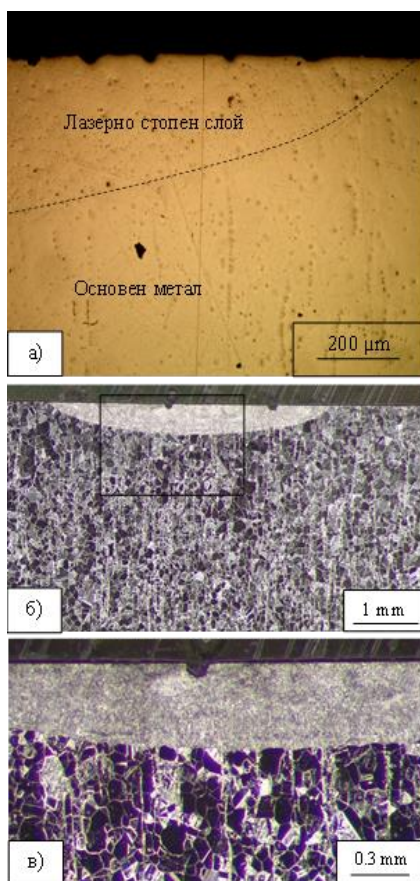


Фиг. 3-2 Делта-ферит в микроструктура на аустенитна стомана AISI 321 – а), б) и химичен състав в зоната на δ -ферита – в) и г).

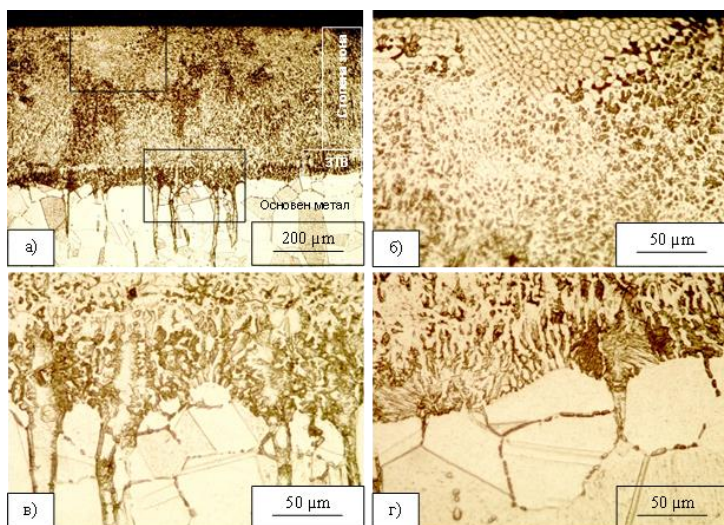
След стопяване с лазер микроструктурата се запазва двуфазна (δ -ферит и аустенит), но става по-хомогенна по морфология и състав (фиг. 3-3, фиг. 3-4, фиг. 3-5 и фиг. 3-6).



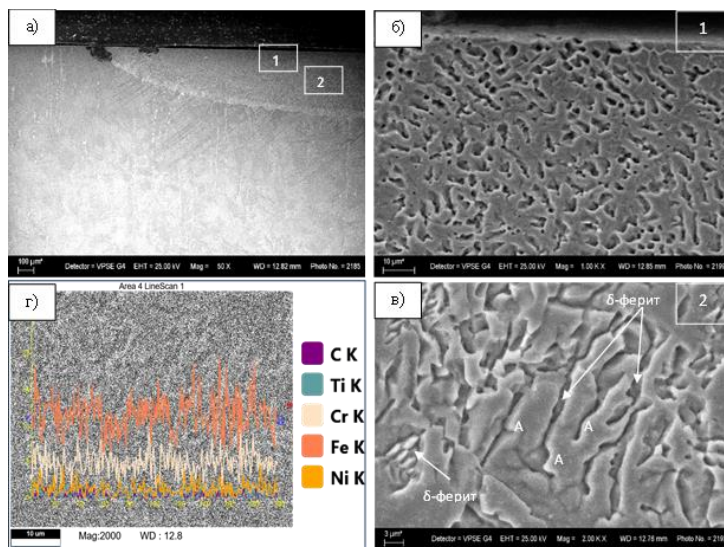
Фиг. 3-3 Микроструктура на повърхностен слой на аустенитна стомана AISI 321, стопен с лазер: след полиране – а) и разяждане на повърхността – б) и в) (образец 4).



Фиг. 3-4 Микроструктура на повърхностен слой на аустенитна стомана AISI 321, стопен с лазер: след полиране – а) и проявяване на микроструктурата – б) и в) (образец 6).



Фиг. 3-5 Микроструктура на повърхностен стопен слой на аустенитна стомана AISI 321 – а), на повърхността – б) и в граничния слой с основния метал – в) и г).



Фиг. 3-6 Микроструктура на стопения слой на аустенитна стомана AISI 321 – а), б), в) и химичен състав в стопената зона - г) (А – аустенит).

Потвърдена е различната морфология на дендритите в отделните зони на стопения слой – фини равноосни дендрити на повърхността и стълбчати в дъното на стопената вана (фиг. 3-5 и фиг. 3-6). Делта-феритът е разположен в междудендритните пространства и е в по-големи количества в преходната зона между стопения слой и основния метал (фиг. 3-6).

ГЛАВА 4

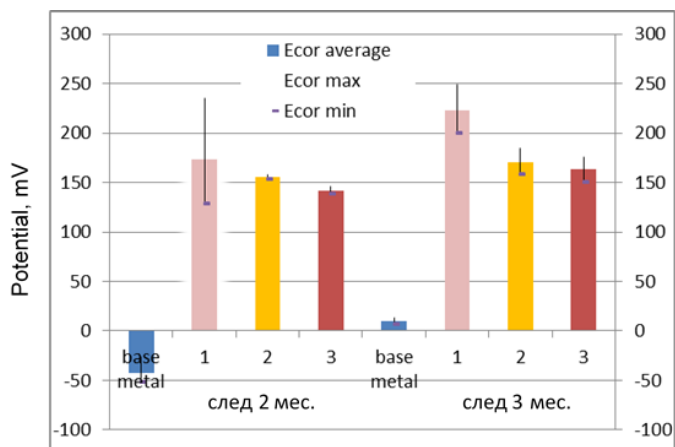
КОРОЗИЯ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА СТОМАНА AISI 321 ВЪВ ФИЗИОЛОГИЧЕН РАЗТВОР РИНГЕР

В настоящата глава е изследвано корозионното поведение на основния метал и на лазерно стопени слоеве от аустенитна стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер. Проведени са два вида експерименти – чрез потапяне на образците в корозионната среда за период от 3 месеца и електро-химична корозия.

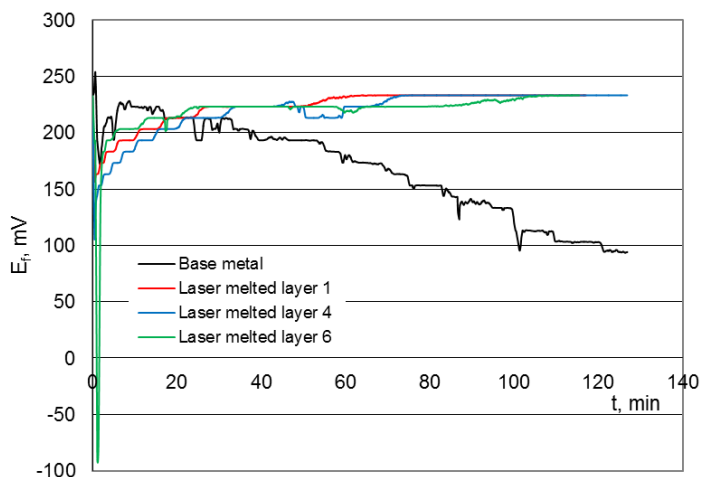
След 3-месечни изпитания чрез потапяне на образците е установено, че лазерната повърхностна обработка чрез стопяване не води до значителни промени в корозионното поведение на аустенитна стомана AISI 321.

Средният корозионен потенциал на стопените слоеве (+163 mV до +223 mV) е по-висок от този на основния метал, но е в референтни стойности (фиг. 4-3). Не бяха забелязани корозионни промени в микроструктурата на повърхността и в дълбочина нито на основния метал, нито на стопените слоеве.

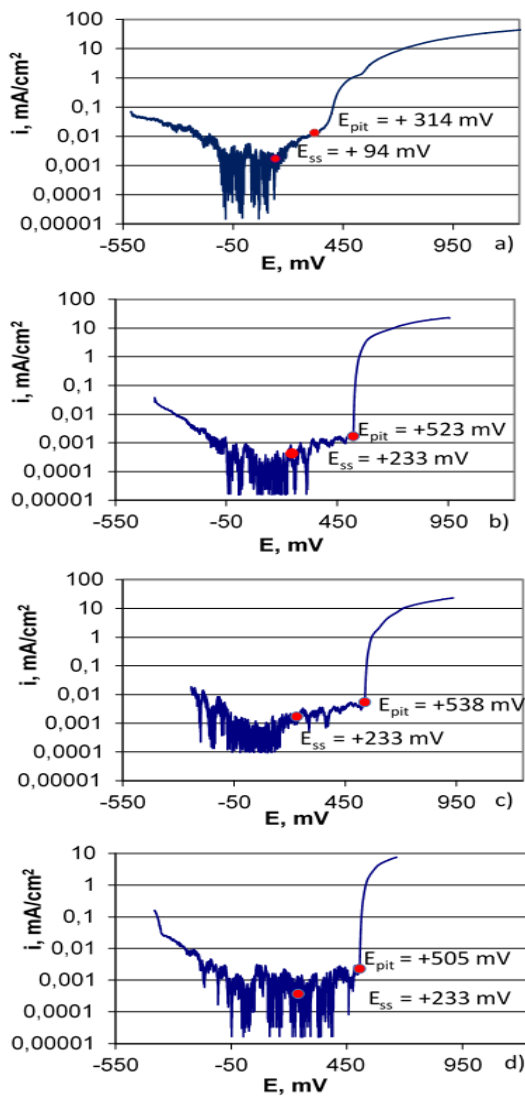
По време на експеримента на електро-химична корозия свободният потенциал E_f на основния метал (+94 mV) намалява, докато E_f на лазерно стопените слоеве се изместват към по-положителни стойности (+233 mV) (фиг. 4-4). Питинговите потенциали E_{pit} на всички лазерно стопени слоеве са практически равни (+505 mV / +536 mV) и са по-високи от E_{pit} на основния метал (+348 mV) (фиг. 4-5).



Фиг. 4-3 Корозионен потенциал на стомана AISI 321 и на лазерно стопени слоеве след 2 и 3 месеца престой в разтвор Рингер: 1)-проба 1 $E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ (проба 1); 2)-проба 4 $E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ (проба 4) и 3)-проба 6 $E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ (проба 6).



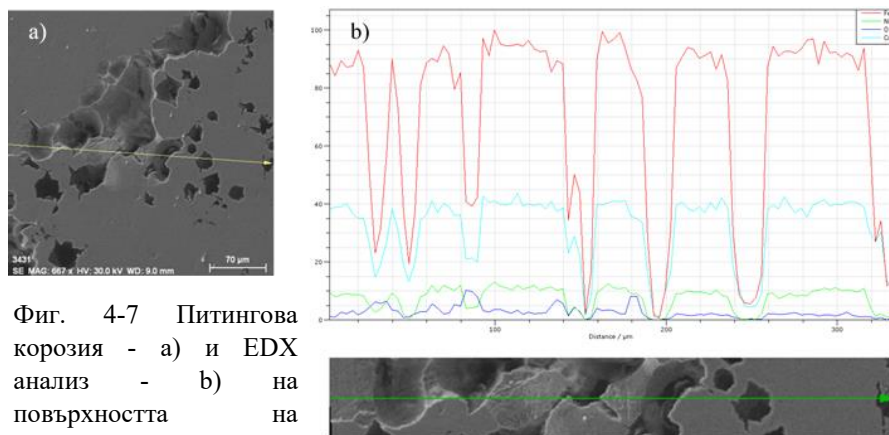
Фиг. 4-4 Свободни потенциали E_f на основен метал и лазерно стопени слоеве на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$), образец 4 ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) и образец 6 ($E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$).



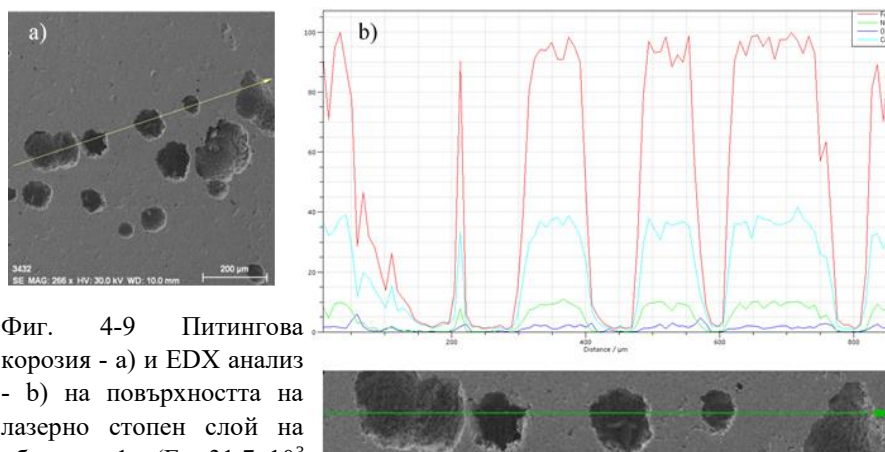
Фиг. 4-5 Потенциодинамични криви на основен метал – а) и лазерно стопен слой на проба 1 ($E_v = 31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - б), проба 4 ($E_v = 34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - в) и проба 6 ($E_v = 28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) – д).

След тестове на електрохимична корозия по повърхността на всички проби – необработени и лазерно стопени се наблюдава питингова корозия и корозия в пукнатина (фиг. 4-7 и фиг. 4-9).

Корозионните питинги по повърхността на основния метал се характеризират с неправилна форма и размери между 20-100 μm (фиг. 4-7). Докато питингите по лазерно стопените повърхности



Фиг. 4-7 Питингова корозия - а) и EDX анализ - б) на повърхността на основния метал.



Фиг. 4-9 Питингова корозия - а) и EDX анализ - б) на повърхността на лазерно стопен слой на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$).

са с произволно разпределение, правилна равноосна форма и големи размери между 50-250 μm (фиг. 4-9).

Лазерно стопените слоеве се характеризират с подобрена структура на пасивния слой след електрохимичните тестове в разтвор Рингер поради рафинираната и без включвания микроструктура на повърхността.

Електрохимичното изследване показва повишена устойчивост на питингова корозия на лазерно стопените слоеве от аустенитна неръждаема стомана AISI 321, което се дължи както на по-хомогенната и финозърнеста микроструктура, така и на подобрения пасивен слой на повърхността.

ГЛАВА 5

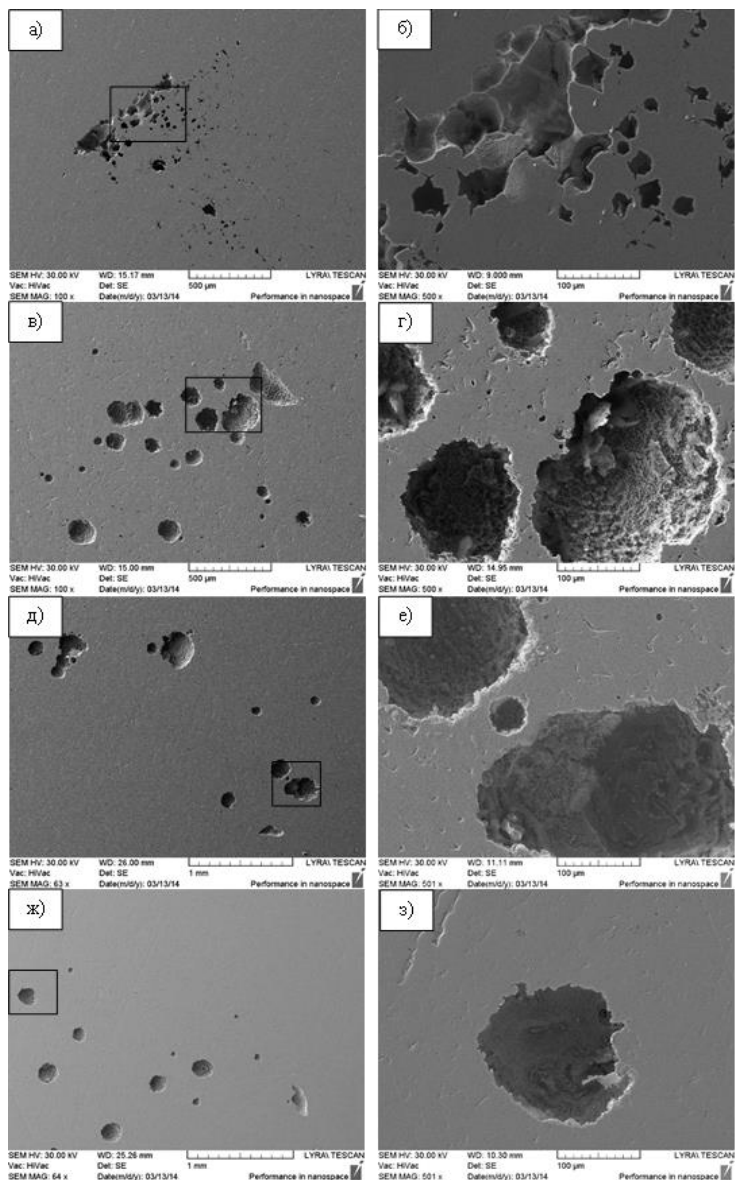
КОРОЗИОННО РАЗРУШАВАНЕ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА СТОМАНА AISI 321 ВЪВ ФИЗИОЛОГИЧЕН РАЗТВОР РИНГЕР

В настоящата глава е изследвано разрушаването на основния метал и на лазерно стопени слоеве от аустенитна стомана AISI 321 след изпитания на електро-химична корозия във физиологичен разтвор Рингер. Направен е анализ на морфологията на повърхността и на развитието на корозионните питинги в дълбочина на метала.

Установено е, че по повърхността на всички проби има наличие на корозионни питинги с различна форма и големина (фиг. 5-2).

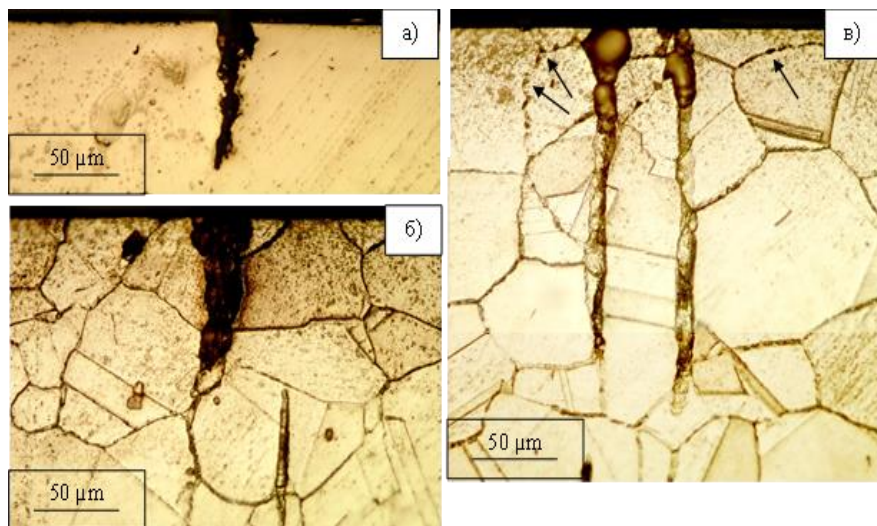
Питингите по повърхността на необработената стомана са с неправилна форма, гладки стени и размери между 10-300 μm .

Питингите по повърхността на лазерно-стопените слоеве са със закръглена форма, размери от 10-400 μm , по-малка дълбочина и грапави стени.



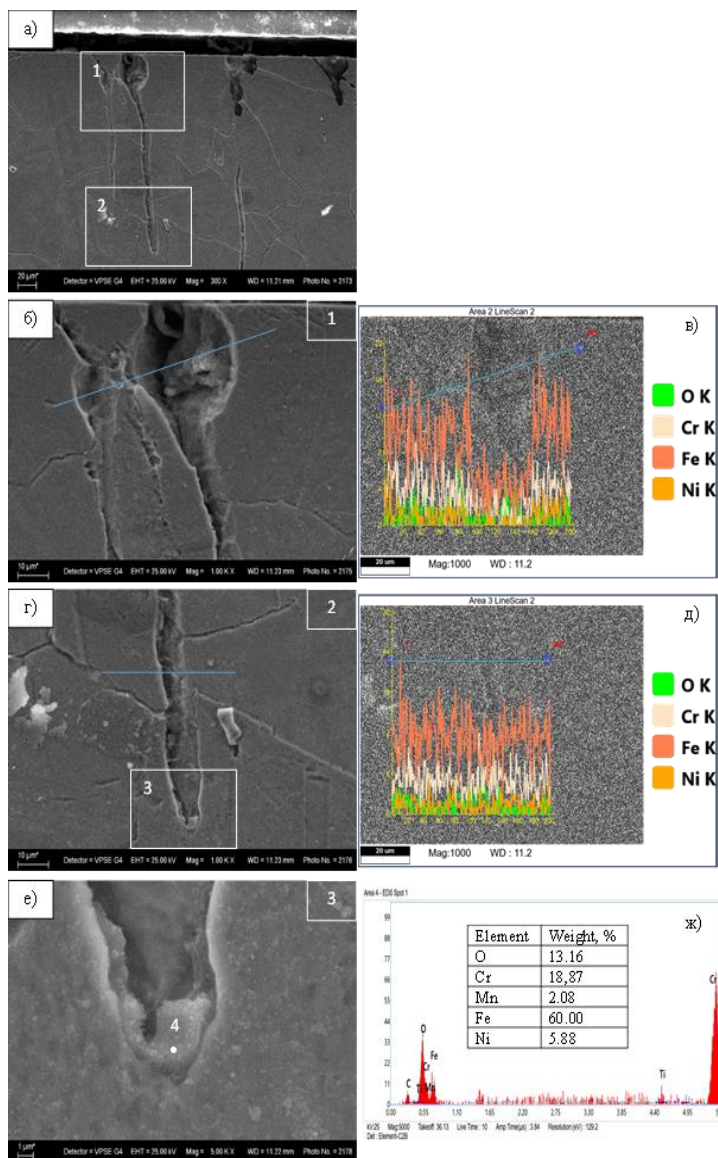
Фиг. 5-2 Корозионно повреждане на повърхността на аустенитна стомана AISI 321 образец 0 – а), б) и след стопяване на повърхностния слой с лазер: образец 1 – в) и г), образец 4 - д), е) и образец 6 – ж) и з). (Изследване със SEM).

Корозионното разрушаване на повърхностния слой на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 е селективно, основно на δ -ферита, под формата на питинги с неравномерна форма и голяма дълбочина (50-300 μm (фиг. 5-4 и фиг. 5-5)). По границите на аустенитните зърна в близост до повърхността има наличие на междукристална корозия (фиг. 5-4).

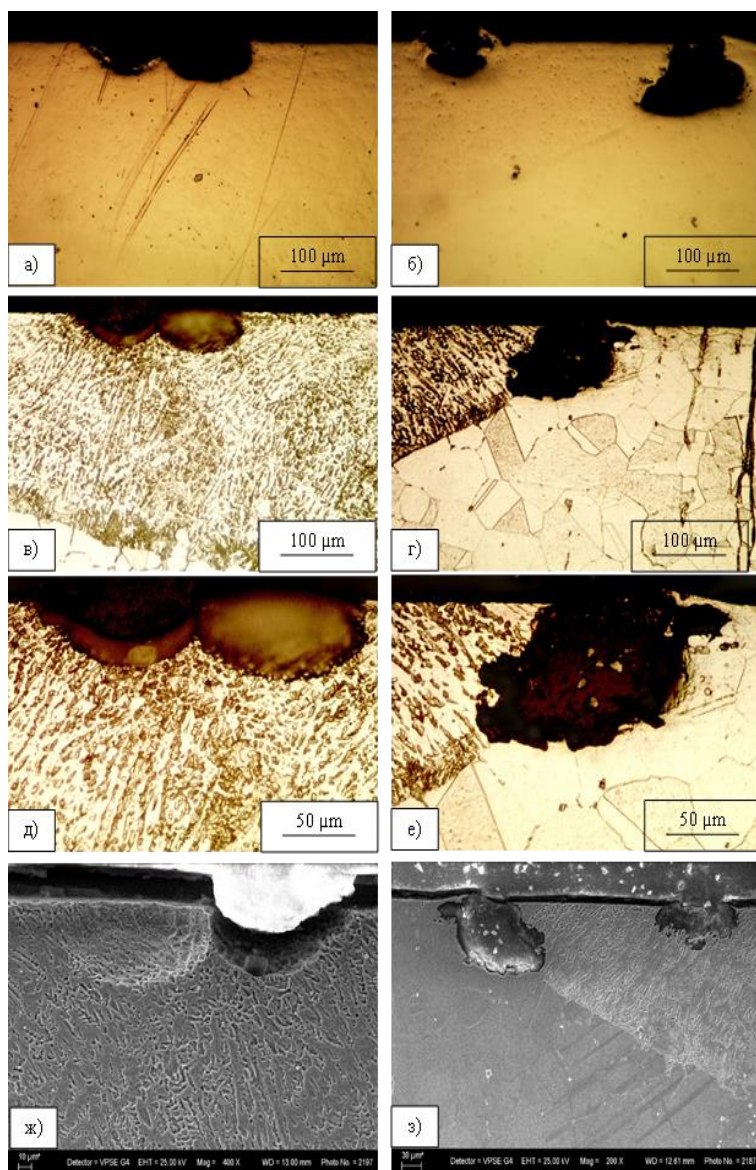


Фиг. 5-4 Развитие на корозионни пукнатини в дълбочина на аустенитна стомана AISI 321 (образец 0). Междукристалната корозия е означена със стрелки.

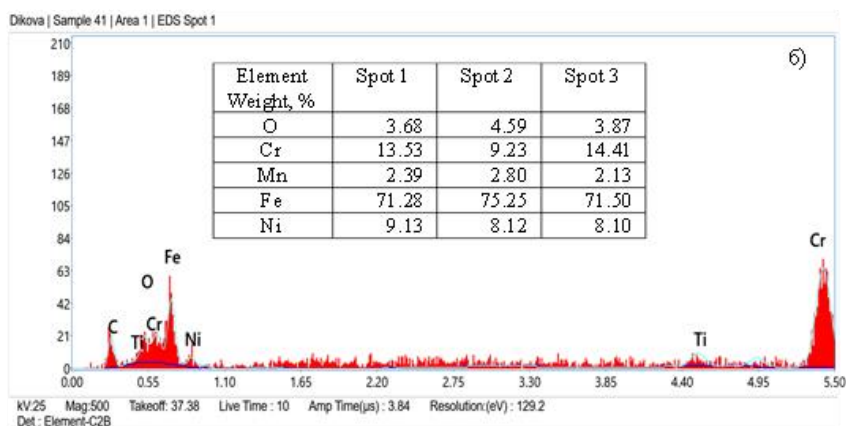
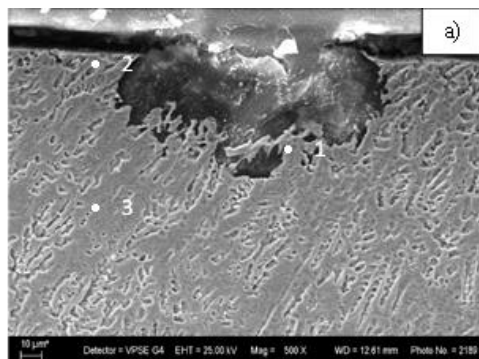
Корозионното разрушаване на лазерно стопените слоеве на стомана AISI 321 е селективно чрез разрушаване на δ -ферита под формата на равноосни питинги с малка дълбочина (40-100 μm) (фиг. 5-8 и фиг. 5-10).



Фиг. 5-5 Химичен състав в корозионна пукнатина на аустенитна стомана AISI 321 (образец 0).

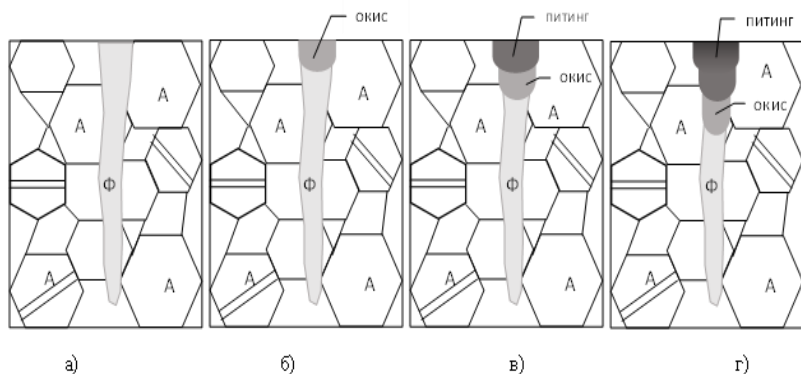


Фиг. 5-8 Развитие на корозионно разрушаване в дълбочина на лазерно стопен слой на аустенитна стомана AISI 321 (образец 4). След полиране – а), б) и след проявяване на микротруктурата от в) до з). (ОМ изображения от а) до е) и СЕМ изображения – ж) и з)).

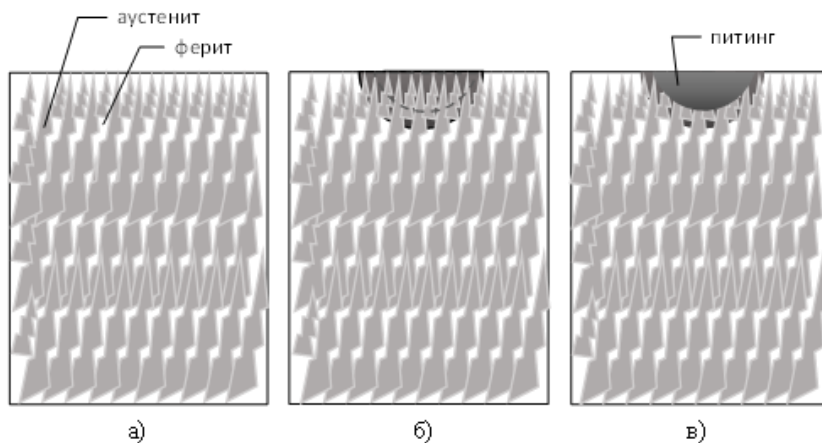


Фиг. 5-10 Корозионно разрушаване в дълбочина на лазерно стопен слой на аустенитна стомана AISI 321 – а) и химичен състав в различни точки – б) (образец 4).

Установено е, че основният механизъм на корозионно разрушаване при аустенитна неръждаема стомана AISI 321 без повърхностна обработка и след лазерно стопяване е идентичен – селективно разрушаване на корозионно неустойчивата фаза δ -ферит под формата на питинги. Но морфологията и размерите на корозионните питинги е различна, което се определя от морфологията на δ -ферита в микроструктурата.



Фиг. 5-12 Механизъм на селективно корозионно разрушаване на аустенитна стомана AISI 321 чрез окисляване на δ -ферита по фиг. 5-4в (А – аустенит, Ф – ферит).



Фиг. 5-13 Механизъм на селективна корозия на лазерно стопен слой на стомана AISI 321 по фиг. 5-10а: схематично представена микроструктура – а); разрушаване на δ -ферита и мрежа от аустенитни дендрити – б); питинг, образувал се след разрушаване на аустенитните дендрити – в).

Следователно, от гледна точка устойчивост на корозионно разрушаване, стопяването на повърхността на стомана AISI 321 с лазер създава по-благоприятни условия за дълготрайността на конструкцията на импланта.

ГЛАВА 6

ЕЛЕКТРО-ХИМИЧНА КОРОЗИЯ НА ЛАЗЕРНО-СТОПЕНИ СЛОЕВЕ НА АУСТЕНИТНА СТОМАНА AISI 321 В ИЗКУСТВЕНА СЛЮНКА

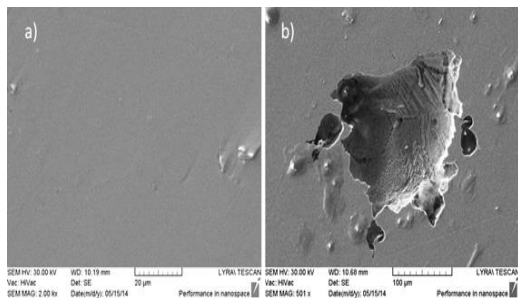
Денталните материали в устната кухина взаимодействат непрекъснато с физиологичните течности. Те са подложени както на химични и физични въздействия, така и на метаболизма на около 30 вида бактерии [Chaturvedi T.P., 2008]. Слюнката е хипотоничен разтвор, съдържащ биоактонат, хлорид, калий, натрий, азотни съединения и протеини [Martinez J.R. and Barker S., 1987]. Киселинността на слюнката (pH) варира от 5,2 до 7,8. Корозията, т.е. постепенното разграждане на материалите при електрохимично въздействие, е от голямо значение, особено когато ортодонтските апарати и други метални конструкции са поставени в електролитната среда на човешката уста [Maijer R. and Smith D.C., 1982; Maijer R. and Smith D.C., 1986]. Температурата, количеството и качеството на слюнката, плаката, pH, протеините, свойствата на храната и оралните условия са основните фактори, които влияят на корозионните процеси.

В настоящата глава е изследвана електро-химичната корозия на лазерно стопени слоеве на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 след изпитания в изкуствена слюнка (ИС) с различна киселинност: pH 5,6 и pH 6,5.

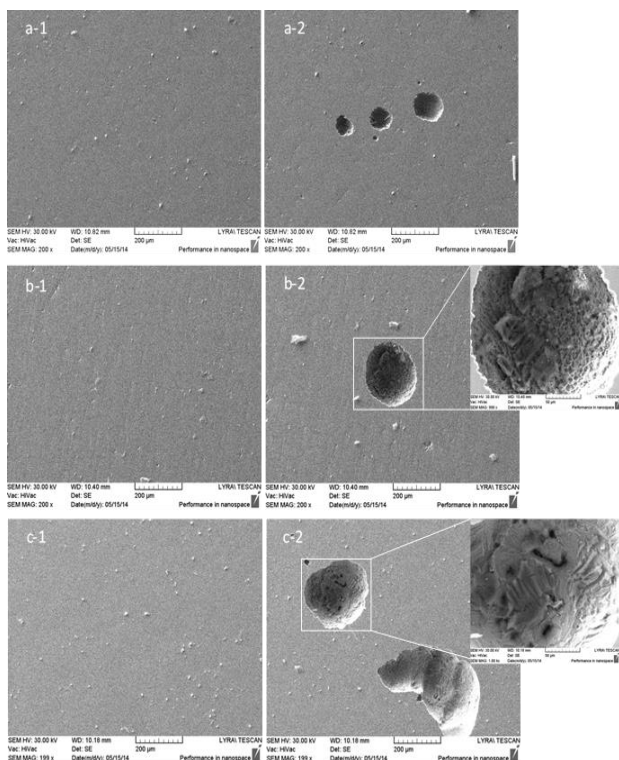
При теста на електрохимична корозия в изкуствена слюнка с по-висока киселинност (pH 5,6) всички изследвани проби показаха наличие на точкова корозия (фиг. 6-1 и фиг. 6-2).

Независимо от киселинността на средата, по повърхността на всички образци се наблюдават два вида корозия - питингова и процепна. Формираните питинги са със сравнително неголеми размери 150-300 μm , като техният брой е по-голям при лазерно обработените образци в сравнение с тези на основния метал.

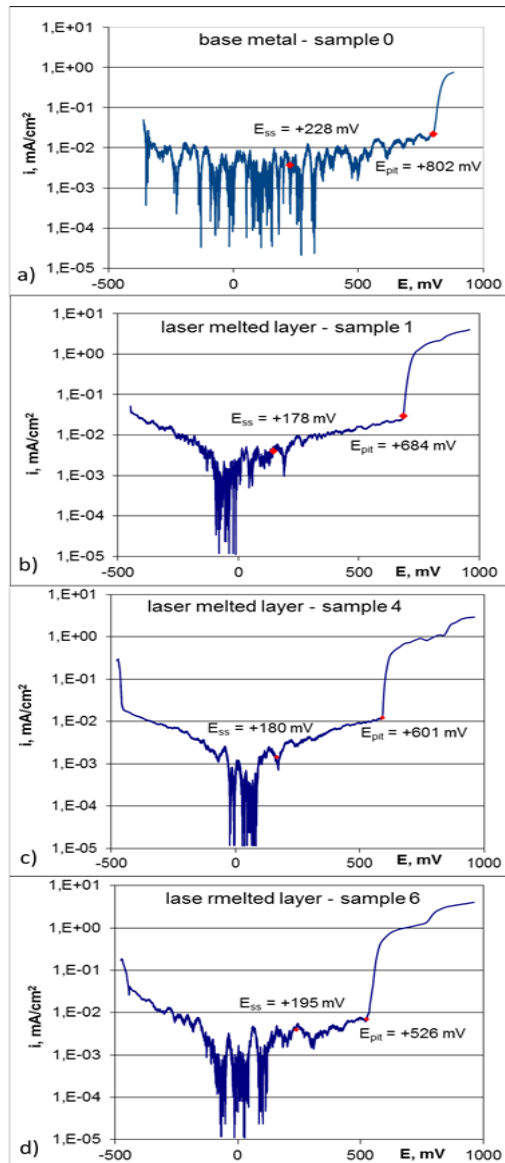
Влошеното корозионно поведение на лазерно разтопените повърхности се изразява в намаляване на стационарните и питинговите потенциали на всички обработени проби в сравнение с основния метал (фиг. 6-5, фиг. 6-8 и таблица 6-2).



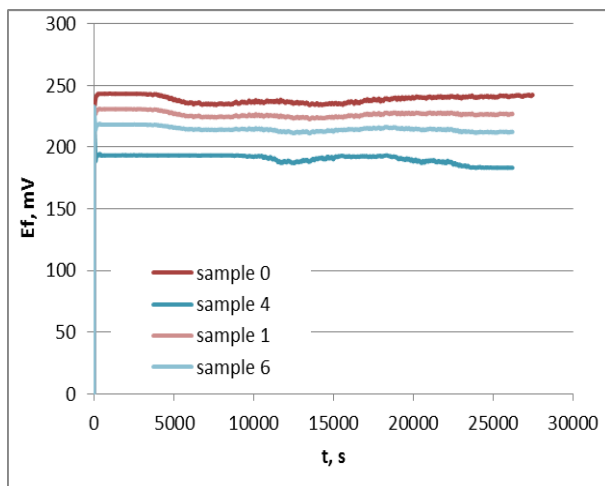
Фиг. 6-1 Морфология на повърхността на основния метал преди – а) и след тест на електро-химична корозия (питингова корозия) – б).



Фиг. 6-2 Морфология на повърхността на лазерно стопен слой на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - а), образец 4 ($E_v=34 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) - б) и образец 6 ($E_v=28,3 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$) – с) преди (a-1, b-1 и c-1) и след електро-химична корозия (a-2, b-2 и c-2).



Фиг. 6-5 Потенциодинамични криви на основен метал - а) и лазерно стопени слоеве на образец 1 ($E_v=31,7 \times 10^3$ J/cm³) - б), образец 4 ($E_v=34 \times 10^3$ J/cm³) - в) и образец 6 ($E_v=28,3 \times 10^3$ J/cm³) – г).

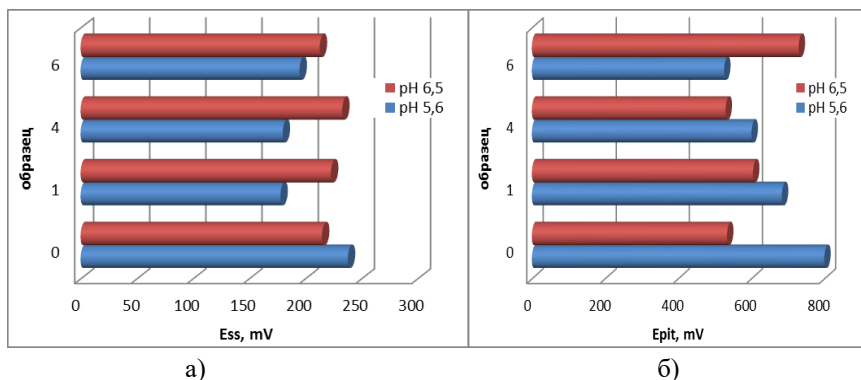


Фиг.6-8 Промяната на свободните потенциали E_f с времето при електрохимична корозия в изкуствена слюнка с pH 5,6.

Таблица 6-2

Стойности на стационарен E_{ss} и питингов E_{pit} потенциали на основен метал (образец 0) и на лазерно-стопени слоеве (образци 1, 4 и 6) при изпитания на електро-химична корозия.

Образец	pH 6,5		pH 5,6	
	E_{ss}, mV	E_{pit}, mV	E_{ss}, mV	E_{pit}, mV
0	+215	+534	+238	+802
1	+223	+605	+178	+684
4	+233	+530	+180	+601
6	+213	+730	+195	+526



Фиг. 6-9 Стационарен – Ess – а) и питингов Epit потенциали – б) на основен метал (образец 0) и на лазерно-стопени слоеве (образци 1, 4 и 6) при изпитания на електро-химична корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност.

Сравнителните електро-химични тестове на основния метал и на лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 показват различна устойчивост към корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност – pH 6,5 и pH 5,6 (фиг. 6-9 и таблица 6-2).

При изпитания в изкуствена слюнка с pH 6,5 рязка граница за стойностите на Ess и Epit на основния метал и на лазерно-стопените слоеве не се забелязва. Питинговите потенциали Epit на лазерно стопените слоеве са леко по-високи от тези на основния метал със 70-200 mV (фиг. 6-9 и таблица 6-2).

Но при електро-химична корозия в изкуствена слюнка с pH 5,6 лазерно разтопените повърхностни слоеве показват по-ниска устойчивост на питингова корозия в сравнение с основния метал. Питинги се появяват при по-малки питингови потенциали Epit (+526 / +684 mV), докато за основния метал Epit е +802 mV (фиг. 6-9 и таблица 6-2).

Понижената корозионна устойчивост на лазерно-стопените слоеве на аустенитната неръждаема стомана в изкуствена слюнка с pH 5,6 се дължи основно на киселинността на средата.

ОБЩИ ИЗВОДИ

1. Потвърдено е, че микроструктурата на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 е двуфазна, сравнително нехомогенна по морфология и химичен състав. Състои се от аустенит с големина на зърната между 20-150 μm , δ -ферит във вид на ивици и сферични карбиди по границите на зърната.

2. Потвърдено е, че микроструктурата на стопен с лазер слой също е двуфазна (δ -ферит и аустенит), но по-хомогенна по морфология и състав. Потвърдена е различната морфология на дендритите в отделните зони на стопения слой – фини равноосни на повърхността и стълбчати в дъното на стопената вана. Делта-феритът е разположен в междудендритните пространства и е в по-големи количества в преходната зона между стопения слой и основния метал.

3. Установено е, че лазерната повърхностна обработка чрез стопяване не води до значителни промени в корозионното поведение на аустенитна стомана AISI 321 след 3-месечни изпитания на корозия чрез потапяне на образците във физиологичен разтвор Рингер.

4. При тестове на електрохимична корозия в разтвор Рингер е установено, че лазерно-стопените слоеве от аустенитна неръждаема стомана AISI 321 (питингови потенциали $E_{\text{pit}} +505 \text{ mV}/+ 536 \text{ mV}$) показват повишена устойчивост на питингова корозия в сравнение с необработената стомана ($E_{\text{pit}} +348 \text{ mV}$), което се дължи както на по-хомогенната и финозърнеста микроструктура, така и на подобрения пасивен слой на повърхността.

5. Установено е, че основният механизъм на корозионно разрушаване в разтвор Рингер при аустенитна неръждаема стомана AISI 321 без повърхностна обработка и след лазерно стопяване е идентичен – селективно разрушаване на корозионно неустойчивата фаза δ -ферит под формата на питинги. Но морфологията и размерите на корозионните питинги е различна,

което се определя от морфологията на δ -ферита в микроструктурата.

6. Установено е, че питингите по повърхността на необработената стомана са с неправилна форма, гладки стени, размери между 10-300 μm и голяма дълбочина 50-300 μm . По границите на аустенитните зърна в близост до повърхността има наличие на междукристална корозия.

7. Установено е, че питингите по повърхността на лазерно-стопените слоеве са със закръглена форма, размери от 10-400 μm , по-малка дълбочина (40-100 μm) и грапави стени.

8. При електрохимични изпитания е установено, че основният метал и лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 показват различна устойчивост към корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност - pH 6,5 и pH 5,6.

9. Установено е, че в изкуствена слюнка с pH 6,5 няма голяма разлика в питинговите потенциали на основния метал и на лазерно-стопените слоеве (E_{pit} на стопените слоеве са със 70-200 mV по-високи от тези на основния метал), което е признак на близка корозионна устойчивост.

10. Установено е, че в изкуствена слюнка с pH 5,6 лазерно разтопените повърхностни слоеве (E_{pit} +526/+684 mV) показват по-ниска устойчивост на питингова корозия в сравнение с основния метал (E_{pit} +802 mV), което се дължи основно на киселинността на средата.

11. Потвърдено е, че по повърхността на всички образци се наблюдават два вида корозия - питингова и в процеп независимо от киселинността на средата (изкуствена слюнка). Формираните питинги са с размери 150-300 μm , като техният брой е по-голям при лазерно обработените образци в сравнение с тези на основния метал.

12. От гледна точка устойчивост на корозионно разрушаване, стопяването на повърхността на стомана AISI 321 с лазер създава по-благоприятни условия за дълготрайността на конструкцията на импланта във физиологичен разтвор Рингер и изкуствена слюнка с pH 6,5.

ПРИНОСИ

1. Научно-приложни приноси

1.1. *С оригинален характер*

1.1.1. Установено е, че лазерната повърхностна обработка чрез стопяване не води до значителни промени в корозионното поведение на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 след изпитания на корозия чрез потапяне на образците във физиологичен разтвор Рингер.

1.1.2. Установено е, че лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 (питингови потенциали $E_{pit} +505 \text{ mV} / + 536 \text{ mV}$) показат повишена устойчивост на питингова корозия в разтвор Рингер в сравнение с необработената стомана ($E_{pit} +348 \text{ mV}$).

1.1.3. Установено е, че основният механизъм на корозионно разрушаване в разтвор Рингер при аустенитна неръждаема стомана AISI 321 без повърхностна обработка и след лазерно стопяване е идентичен – селективно разрушаване на корозионно неустойчивата фаза δ -ферит под формата на питинги.

1.1.4. Установено е, че морфологията и размерите на корозионните питинги е различна, което се определя от морфологията на δ -ферита в микроструктурата. Питингите по повърхността на лазерно-стопените слоеве са със закръглена форма и по-малка дълбочина (40-100 μm) в сравнение с тези по необработената повърхност.

1.1.5. Установено е, че основният метал и лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 показват различна устойчивост към корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност. Корозионната устойчивост на основния метал и на лазерно-стопените слоеве в изкуствена слюнка с pH 6,5 е близка, но при повишена киселинност (pH 5,6) лазерно разтопените слоеве показват по-ниска устойчивост на питингова корозия.

1.2. С потвърдителен характер

1.2.1. Потвърдено е, че микроструктурата на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 е двуфазна и се състои от аустенит, δ -ферит във вид на ивици и сферични карбиди по границите на зърната.

1.2.2. Потвърдено е, че микроструктурата на стопен с лазер слой е двуфазна (δ -ферит и аустенит) с дендритна морфология и сравнително хомогенен състав.

1.2.3. Потвърдено е, че по повърхността на необработена и лазерно-стопена аустенитна неръждаема стомана AISI 321 се наблюдават два вида корозия - питингова и в процеп независимо от вида и киселинността на средата.

1.2.4. Потвърдено е, че при необработената стомана AISI 321 по границите на аустенитните зърна в близост до повърхността има наличие на междукристална корозия.

2. Приложни приноси

2.1. С оригинален характер

2.1.1. Предложена е оптимизирана методика за подготовка на микрошлифове от аустенитна неръждаема стомана за изследване микроструктурата на основен метал и на лазерно-стопен слой на един и същи образец.

2.1.2. Лазерни технологии, водещи до стопяване на повърхностни слоеве, може да се използват за изработване на импланти и други конструкции от аустенитна неръждаема стомана, работещи в биологични флуиди със състав и киселинност близки до тези на физиологичен разтвор Рингер и изкуствена слюнка с рН 6,5.

2.1.3. Не се препоръчва да се използват лазерни технологии със стопяване на аустенитната стомана за изработване на импланти и други конструкции, работещи в среди с повишена киселинност.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящата дисертация е изследвана корозионната устойчивост в биологични флуиди на аустенитна неръждаема стомана AISI 321 след повърхностно въздействие с лазер. Първоначално е изследвана микроструктурата на повърхността на стоманата след стопяване с лазер и е направено сравнение с микроструктурата на необработения материал. След това са изследвани корозионната устойчивост и механизма на корозионно разрушаване на лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 във физиологичен разтвор Рингер. Направен е и сравнителен анализ на електро-химичната корозия в изкуствена слюнка с различна киселинност.

Установено е, че:

- 1) В разтвор Рингер лазерно-стопените слоеве на стомана AISI 321 показват повишена устойчивост на корозия в сравнение с необработената стомана;
- 2) В изкуствена слюнка с рН 6,5 корозионната устойчивост на лазерно-стопените слоеве и на основния метал е близка;
- 3) В изкуствена слюнка с повишена киселинност рН 5,6 лазерно разтопените слоеве имат по-ниска устойчивост на корозия.

На базата на получените резултати са направени препоръки за приложението на лазерните технологии при производство на импланти, дентални конструкции и медицински устройства от аустенитна неръждаема стомана AISI 321.

ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Ivaylo Parushev, Natalina Panova, Krastena Nikolova, Tsanka Dikova; Corrosion in biological fluids of chrome-nickel stainless steel after laser; VII International Scientific Conference Summer Session “INDUSTRY 4.0”; 22-25.06.2022, Varna, Bulgaria; session: Dominant Technologies in “INDUSTRY 4.0”, volume 1/14; p.38-44;
2. Natalina K. Panova, Krastena T. Nikolova, Tsanka D. Dikova; Application of lasers and laser processing technologies in modern dentistry: A review; Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 58, 6, 2023, p. 1116-1127, Q3; SCOPUS-SJR for 2021: 0.253; Impact Score: 0.81;
3. Tsanka Dikova, Natalina Panova, Ivaylo Parushev; Optimization of metallographic methodology for the study of laser-melted layers of austenitic stainless steel; Scripta Scientifica Medicine Dentalis, 2023; 9(2):35-41; DOI: 10.14748/ssmd.v9i2.9285;
4. Tsanka D. Dikova, Natalina K. Panova, Ivaylo D. Parushev; Investigation microstructure of AISI 321 stainless steel after laser surface melting; Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 59, 1, 2024, p. 207-214, DOI: 10.59957/jctm.v59.i1.2024.24; Q3; SCOPUS-SJR for 2021: 0.253; Impact Score: 0.81.

УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

1. Ivaylo Parushev, Natalina Panova, Krastena Nikolova, Tsanka Dikova; Corrosion in biological fluids of chrome-nickel stainless steel after laser; VII International Scientific Conference Summer Session “INDUSTRY 4.0”; 22-25.06.2022, Varna, Bulgaria; session: Dominant Technologies in “INDUSTRY 4.0”.

УЧАСТИЕ В НАУЧНИ ПРОЕКТИ

1. Проект по фонд „Наука“ № 21003
„Корозия в биологични флуиди на хром-никелова неръждаема стомана след лазерно въздействие“; Ръководител: проф. Цанка Димитрова Дикова, д.т.н., административен и финансов отговорник: Наталина Константинова Панова.