

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи



ХУДОДОДОВА Ганджина Дастамбуевна

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ
БИОРАСТВОРИМЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ
СИСТЕМЫ Mg - Zn - Ca**

Специальность: 2.6.6. – Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация
на соискания ученой степени кандидата технической науки

Научный руководитель:
д-р физ.-мат. наук
Исламгалиев Ринат Кадыханович

Уфа – 2024

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

σ_B – условный предел прочности

$\sigma_{0.2}$ – условный предел текучести

δ – относительное удлинение после разрыва

ТО – термическая обработка

УМЗ – ультрамелкозернистый

ИПД – интенсивная пластическая деформация

ИПДК – интенсивная пластическая деформация кручением

РКУП – равноканальное угловое прессование

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка

ГЦК – гранцентрированная кубическая решетка

d_z – средний размер зерна

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ОМ – оптический микроскоп

$T_{пл}$ – температура плавления

C_r – скорость коррозии

M_1 – потеря массы

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Биоразлагаемые материалы для медицины.....	10
1.2 Методы формирования УМЗ структуры	24
1.3 Коррозионное поведение биоматериалов.....	28
1.4 Постановка задач исследования.....	36
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Материал исследования.....	37
2.2 Экспериментальные методики.....	37
2.2.1 Методики интенсивной пластической деформации.....	37
2.2.2 Методика проведения термической обработки.....	38
2.2.3 Методика анализа микроструктуры.....	38
2.2.4 Методики измерения механических характеристик материала...39	39
2.2.4.1 Методика измерения микротвердость.....	39
2.2.4.2 Методика проведения испытаний на растяжение.....	39
2.2.5 Методика усталостных испытаний.....	39
2.2.6 Методика анализа коррозионной стойкости	40
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	42
3.1 Микроструктура до и после ИПДК.....	42
3.2 Термическая стабильность структуры.....	47
3.3 Механические свойства сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca и Mg-1%Zn в гомогенизированном состоянии.....	52
3.4 Механические свойства магниевых сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca и Mg-1%Zn после ИПДК и термического отжига.....	54
3.5 Влияние УМЗ структуры на предел выносливости магниевого сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca.....	57
3.6 Фрактографические исследования.....	58

ГЛАВА 4. ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ РКУП.....	60
4.1 Микроструктурные исследования РКУП образцов.....	60
4.1.1 Структура сплава Mg-1%Zn-0,2% после РКУП.....	60
4.1.2 Структура сплава Mg-1%Zn после РКУП	60
4.2 Механические свойства магниевых сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca и Mg-1%Zn подвергнутых РКУП.....	62
ГЛАВА 5. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ Mg-1Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn	66
5.1 Исследование коррозионных свойств сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca	66
5.2 Исследование коррозионных свойств сплава Mg-1%Ca	68
5.3 Исследование коррозионных свойств сплава Mg-1%Zn	73
6. АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	80
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	82
<i>Приложение 1</i>	98
<i>Приложение 2</i>	99
<i>Приложение 3</i>	100

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что множество людей ежегодно страдают от переломов костей или сердечно-сосудистых заболеваний, вызванных несчастными случаями или заболеваниями [1]. Вследствие этого большим спросом пользуются имплантаты, искусственные суставы и стенты [2]. В качестве конструкционных материалов для их изготовления особое внимание привлекают магниевые сплавы, благодаря своим уникальным преимуществам: низкому модулю Юнга, хорошей биосовместимости и биорастворимости [3-4]. Известно, что легирование магния является необходимым шагом для улучшения его механических и коррозионных свойств [4]. В качестве легирующих элементов часто используются кальций и цинк, которые нетоксичны и улучшают твердость магниевых сплавов. Более того цинк и кальций содержатся в организме и обладают хорошей биосовместимостью [5-7]. Вместе с тем сплавы Mg-Zn-Ca обладают недостаточной прочностью, необходимой для их применения в качестве материала для изготовления имплантатов. Известно, что одним из путей повышения прочности магниевых сплавов может быть формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры с применением методов интенсивной пластической деформации (ИПД). Вместе с тем до постановки работы были известны только единичные публикации, посвященные измельчению зеренной структуры в сплавах Mg-Zn-Ca методами ИПД [8]. Кроме этого практически отсутствовали публикации, посвященные изучению коррозионных свойств УМЗ сплава.

В связи с этим **целью** настоящей работы является повышение прочностных характеристик с обеспечением коррозионной стойкости магниевых сплавов Mg-Zn-Ca, Mg-Ca и Mg-Zn путем измельчения зеренной структуры и формирования нанодисперсных частиц.

В работе решались следующие основные **задачи**:

1. Методом ИПДК сформировать наноструктурные состояния в магниевых сплавах Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn, установить их термическую

стабильность и провести анализ структурно-фазовых превращений в процессе дополнительных термических обработок.

2. Установить закономерности влияния полученных наноструктур на прочность и усталостное поведение магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn.
3. Установить роль нанодисперсных частиц в повышении механических свойств в объемных РКУП образцах магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Zn.
4. Исследовать влияние нанодисперсных частиц на коррозионные свойства магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn в различных структурных состояниях.

Научная новизна работы:

1. Установлены режимы ИПДК, позволяющие сформировать наноструктурное состояние в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca со средним размером зерна 90 нм, содержащее нанодисперсные частицы $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, образующееся в процессе интенсивной пластической деформации кручением, отличающееся термической стабильностью до 250°C с одновременным повышением предела прочности и предела усталостной выносливости в 1,8 и 1,2 раза соответственно.
2. Предложены режимы равноканального углового прессования магниевого сплава Mg-1Zn-0,2Ca, ведущие к формированию структуры со средним размером зерна 2 мкм, содержащей нанодисперсные частицы размером 20 нм и двойниковые границы, что обеспечило повышение прочности и более низкую скорость коррозии по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием сплава.
3. Установлены закономерности коррозии в наноструктурных ИПДК образцах Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn и показана возможность управления их коррозионными свойствами за счет формирования нанодисперсных частиц анодного или катодного типа, образующих гальваническую пару с матрицей.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Определены требования к структуре магниевых сплавов Mg-Zn-Ca, которые ведут к высоким прочностным свойствам с сохранением коррозионной стойкости.

Полученные результаты представляют непосредственный интерес для разработки опытно-промышленных технологий изготовления медицинских имплантатов из УМЗ магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca.

Результаты исследований показали, что в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca формирование УМЗ структуры, содержащей нанодисперсные частицы, обеспечивает предел прочности более 280 МПа, а скорость коррозии 0,65 мм/год, что является перспективным для изготовления медицинских имплантатов для челюстно-лицевой хирургии и травматологии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Режимы обработки магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca методом интенсивной пластической деформации кручением, которые обеспечивают формирование наноструктур с образованием нанодисперсных частиц вторых фаз.
2. Закономерности влияния нанодисперсных частиц в ИПДК образцах сплавов Mg-Zn-Ca на термическую стабильность, повышение предела прочности и предела усталостной выносливости.
3. Параметры равноканального углового прессования магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, обеспечивающие формирование структуры со средним размером зерна 2 мкм, содержащей нанодисперсные частицы размером 20 нм и двойниковые границы, отличающейся повышенной прочностью и более низкой скоростью коррозии по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием сплава.
4. Закономерности управления коррозией наноструктурных ИПДК образцов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn, связанные с формированием нанодисперсных частиц анодного или катодного типа, и возможностью повышения коррозионной стойкости сплавов за счет уменьшения количества гальванических пар частица–матрица путем укрупнения частиц.

Достоверность и надежность полученных результатов:

Достоверность и надежность обеспечивается непротиворечивостью результатов с основными закономерностями, выявленными при анализе литературных данных, применением современного оборудования, публикацией основных результатов в рецензируемых научных журналах, их обсуждением на ведущих российских и международных конференциях.

Личный вклад соискателя:

Автор проводил экспериментальные исследования, обсуждал совместно с научным руководителем полученные результаты, участвовал в написании статей. Автор признателен к.т.н. Кулясовой О.Б. и д.ф.-м.н., профессору Р.З. Валиеву за формирование научного мировоззрения и консультации по диссертационной работе.

Апробация работы:

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях: The Sixth International Symposium "BULK NANOMATERIALS: from fundamentals to innovations. BNM-2019" Ufa, Russia (September 25-27, 2019), XV Всероссийская молодёжная научная конференция «Мавлютовские чтения» Уфа, Россия (26-28 октября 2021 г.), LXIII Международная конференция, посвященная 70-летию Тольяттинского государственного университета «Актуальные проблемы прочности», (Тольятти, 13-17 сентября 2021 года), Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». МИСиС, Москва (22-26 ноября, 2021г.), Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2022 (УМЗНМ – 2022). Открытая школа-конференция стран СНГ, 3-7 октября 2022 г., г. Уфа, 6-я Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2022», 10 – 14 октября 2022 г., г. Пермь, XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», 22–27 мая 2023 г., Санкт-Петербург, VII международной конференции «Magnitogorsk Rolling Practice 2023», 30 мая – 3 июня 2023 г., Магнитогорск, Третья

международная конференция «Кайбышевские чтения» 16 -21 октября 2023, Уфа, Россия.

Публикации:

По результатам исследований опубликовано 10 работ, включая 2 публикации в журналах, входящих в перечень ВАК, 4 входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus.

Структура и объем диссертации:

Диссертация содержит введение, пять глав, выводы, список литературы из 149 наименований, изложена на 100 страницах, содержит 41 рисунок и 6 таблиц.

Диссертационная работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 20-58-S52001 МНТ_а, РФФИ-ГФЕН_а № 16-53-53039, РФФИ 16-08-01013А, проекта РФФИ-междисциплинарный № 20-63-47027.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Ниже в первой главе рассмотрены современные материалы, используемые для изготовления медицинских имплантатов, известные данные о структуре и свойствах крупнозернистых сплавов Mg–Zn–Ca, методы интенсивной пластической деформации, ведущие к формированию УМЗ структуры.

1.1 Биоразлагаемые материалы для медицины

В последние годы использование медицинских имплантатов значительно расширилось благодаря увеличению продолжительности жизни, изменению образа жизни и совершенствованию методов имплантации. Проблемы, связанные с ортопедическими и челюстно-лицевыми нарушениями, ежегодно затрагивают миллионы пациентов, которым необходимо долгосрочное решение для восстановления здоровья. Болезни и проблемы, вызванные поврежденной или больной костной тканью, составляют ежегодную стоимость, которая в настоящее время превышает 40 миллиардов евро во всем мире [7]. Тем не менее, быстрый рост числа пожилых людей и соответствующий рост численности населения мира требуют, чтобы ткани и органы дольше оставались в силе, а также были способны работать в неблагоприятных для здоровья условиях [9]. Костно-мышечная система выполняет структурные, защитные и механические функции. Следовательно, для разработки функциональных заменителей для больных/неправильно функционирующих суставов или элементов, прикрепленных к кости (например, зубов), необходимы обширные и междисциплинарные знания в области заживления кости. Появление современной биологии дало новое понимание биологических механизмов, которые ответственны за заживление кости, что в настоящее время облегчает разработку искусственных имплантатов, которые оптимально взаимодействуют с костной тканью [10]. Ниже приводится обзор требований к костным имплантатам и

подходов, которые в настоящее время исследуются, чтобы повысить их эффективность путем модификации поверхности.

В настоящее время использование биоматериалов для медицинских целей очень важно, особенно для замены твердых тканей на искусственный имплантат [11]. С увеличением числа пожилых людей в возрасте старше 65 лет каждый год возрастает потребность в замене поврежденных тканей имплантатами, изготовленными из биоматериалов [12]. Металлический имплантат из ванадиевой стали впервые появился в начале 1900-х годов. На этом этапе хирурги выявили проблемы, которые привели к преждевременной потере функций имплантата вследствие его коррозии в человеческом организме и недостаточной биосовместимости.

В дальнейшем были использованы имплантаты из нержавеющей стали [13-16], титановых сплавов [17] и кобальт-хром-молибденовых сплавов [12,18,19]. Требования к биоматериалам включают в себя инертность, биосовместимость, механическую и химическую стабильность [20].

Модуль упругости и механическая прочность являются факторами, влияющими на распределение нагрузки между несущим нагрузку костным имплантатом и натуральной тканью. Большие различия могут изменить структуру кости, расположенной рядом с металлическим имплантатом, что всегда происходит в ситуациях, когда имплантаты прикреплены к кости и ориентированы с помощью имплантата, расположенного близко к кости [21]. Несоответствие жесткости между имплантатами и костной тканью может привести к экранированию напряжения в костной ткани, что со временем может привести к значительной потере костной массы. Материал должен быть прочно закреплен между костной тканью и поверхностью имплантата. В таком случае нагрузка и напряжение от имплантата переносится к костной ткани, обеспечивая тем самым достаточную плотность и прочность кости [22]. Следовательно, идеальный материал для имплантатов должен иметь аналогичную жесткость, но с более высокой прочностью по сравнению с кортикальной костью [23].

Помимо прочности и веса, выбор ортопедического имплантата должен также учитывать коррозионное поведение. Имплантат обычно находится в контакте с биологическими жидкостями, содержащими около 1 вес. % NaCl и относительно небольшую концентрацию других солей и органических соединений. Хлорсодержащая среда имеет тенденцию увеличивать скорость коррозии металлического имплантата. Поэтому, чтобы уменьшить влияние коррозии, материал имплантата должен обладать коррозионной стойкостью к жидкостям организма и быть биосовместимым с тканями тела. Большинство металлических биоматериалов защищены от коррозии защитными оксидными слоями толщиной от 5 до 10 нм. Эти пассивные оксидные слои должны быть относительно стабильными *in vivo*. Для протезов тазобедренного сустава трение, постоянное движение и воздействие физического раствора на имплантат, может ускорить возникновение коррозии на его поверхности. Трение, точечная коррозия и усталость являются одними из распространенных типов дефектов, которые часто встречаются при имплантации [18].

Нержавеющая сталь. Первые ортопедические имплантаты были изготовлены из нержавеющей стали в 1920-х годах, которая для превосходной коррозионной стойкости, содержит более 12% хрома. В соответствии с кристаллической структурой, нержавеющие стали делятся на мартенситные нержавеющие стали, аустенитные нержавеющие стали и ферритные нержавеющие стали. Ферритные нержавеющие стали не содержат никеля, который может вызвать потенциальную токсичность и аллергию [13], по сравнению с мартенситными и аустенитными нержавеющими сталями. Аустенитные стали типа ASTM F138 и F139 (AISI 316L) очень популярны для имплантатов, особенно в имплантатах для ортопедических конструкций, благодаря превосходной усталостной прочности, большой пластичности, низкой стоимости и отличной обрабатываемости [23]. Недостатком нержавеющих сталей является то, что они подходят только для временных имплантатов и подвергаются коррозионному растрескиванию под напряжением с точечным видом коррозии, которая вызывает глубокие ямы на поверхности металла [24].

Титановые сплавы. В начале 1970-х годов титан и его сплавы начали заменять нержавеющей стали в качестве материала для имплантатов для медицинских применений [25] из-за его высокой прочности, легкого веса и биосовместимости. Среди титановых сплавов наиболее биосовместимым является Ti-6Al-4V [25]. В дополнение к их превосходным механическим свойствам, титан и его сплавы стали предпочтительными материалами благодаря их способности образовывать тонкий и очень стабильный оксидный слой на поверхности, что способствует его инертности [22]. Тем не менее, у титана есть некоторые недостатки, которые включают высокую стоимость, диффузию кислорода в титан во время изготовления и термообработки, недостаточную износостойкость и охрупчивание титана из-за растворения кислорода. Также большая разность модулей Юнга естественной кости (10-30 ГПа) и титана и его сплавов (110 ГПа) приводит к резорбции кости и ослаблению имплантата [26]. Исходя из характеристик модуля упругости, β -титановые сплавы имеют более низкий модуль упругости по сравнению с α -титановыми сплавами. Титановые сплавы, такие как Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd и Ti-13Nb-13Zr [27-30] относятся ко второму поколению титановых сплавов для ортопедических имплантатов благодаря их низкому модулю упругости и биосовместимости. Другим типом титанового биоматериала является Ti-6Al-4V ELI, который подходит для медицинских имплантатов из-за его превосходной прочности и хорошей коррозионной стойкости. Однако у этих сплавов есть потенциальные проблемы с токсичностью ванадия и алюминия [30, 31] и неблагоприятной реакцией с тканями организма [32]. Чтобы преодолеть эти проблемы, были разработаны два новых титановых сплава без содержания ванадия, а именно Ti-6Al-7Nb [33] и Ti-5Al-2.5Fe [34]. А недавно был разработан новый $\alpha + \beta$ титановый сплав Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe для улучшения деформируемости сплава Ti-6Al-4V [35]. Обладая сверхпластичностью этот сплав пригоден для изготовления зубных протезов с использованием сверхпластического формообразования [36,37].

Кобальт-хром-молибденовые сплавы. Литые сплавы на основе кобальта были первоначально предложены для хирургических имплантатов более шестидесяти лет назад, и новые усовершенствования в технологии производства оправдывают рассмотрение этих сплавов для различных биомедицинских применений [38]. Различные элементы добавляются в сплавы Co-Cr для улучшения их механических свойств. Среди этого семейства сплавов сплавы кобальт-хром-молибден (Co-Cr-Mo) широко используются для имплантатов из-за их высокой прочности на растяжение и текучести, коррозии и износостойкости. В хирургических имплантатах сплав кобальта с хромом можно разделить на четыре типа, такие как литой сплав Co-Cr-Mo (F75), деформируемый сплав Co-Cr-W-Ni (F90), деформируемый сплав Co-Ni-Cr-Mo (F562) и деформируемый сплав Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe (F563) [37]. Функция молибдена состоит в том, чтобы создавать мелкозернистую структуру, что приводит к более высокой прочности после литья. Хром используют для улучшения коррозионной стойкости и дополнительного твердорастворного упрочнения сплава. Сплавы на основе кобальта имеют две аллотропные кристаллические фазы. При комнатной температуре стабильная структура представляет собой гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ). Выше 1243 К, в зависимости от состава сплава, стабильной является гранцентрированная кубическая (ГЦК) решетка [39]. Некоторые имплантаты должны выдерживать сильный износ, вызванный многократным использованием и нагрузкой на суставы. Сообщалось, что хорошие показатели износостойкости сплава Co-Cr-Mo связаны с перераспределением напряжений при перестроении ГЦК в ГПУ решетки и рекристаллизацией *in situ* при высоких напряжениях сдвига [40]. Также было высказано предположение, что наибольшее влияние на износ искусственного сустава оказывают масса тела и тип материалов [41]. Биосовместимость сплава Co-Cr-Mo связана с его хорошей коррозионной стойкостью благодаря образованию очень тонкой оксидной пленки на поверхности сплава [14]. Эта защитная пленка Cr_2O_3 содержит небольшое количество оксидов Co и Mo. Карбиды могут придавать материалу желательную прочность, но в случае истощения Cr на их границах они также могут стать

начальными площадками для точечной коррозии и растворения. Это происходит, когда концентрация Cr превышает 25 вес. % [42]. Микроструктурные изменения, вызванные легированием Cr, также влияют на коррозионные свойства сплавов Co-Cr-Mo. Основная проблема использования Co-Cr-Mo связана с содержанием никеля, что может быть проблематичным для пациентов с аллергией на никель [36]. На прочность и пластичность сплавов на основе Co сильно влияет количество углерода, азота, размер зерна и метод обработки [39]. Lee et al. [43] обнаружили, что прочность на растяжение и относительное удлинение увеличивались с увеличением содержания Fe до 10 вес.%. Они также обнаружили, что коррозионная стойкость и биосовместимость увеличиваются с увеличением содержания железа. Деградация имплантатов в течение срока службы может привести к выделению токсичных ионов в организм [21].

Применение Mg позволило бы изготовить легкие имплантаты с модулем упругости, более близким к кости, по сравнению с другими металлическими материалами (кость: 3–20 ГПа, Mg: 41–45 ГПа, сплав Ti: 110–117 ГПа, нержавеющая сталь: 189–205 ГПа) [44]. Наряду с растворимостью имплантата из магния, это уменьшило бы некоторые патологические проблемы, связанные с имплантацией постоянных металлических материалов, такие как образование воспалительного процесса вокруг частиц [45].

Магниевого (Mg) сплавы были впервые разработаны в качестве разлагаемых металлических биоматериалов для сосудистых и ортопедических применений в конце 1980-х годов. Тем не менее, склонность к быстрой коррозии привела к чрезмерному образованию водорода и преждевременной потере механической прочности, что способствовало почти полному отказу от Mg для биомедицинских применений до конца 20-го века. В это время достижения в области легирования, обработки поверхности и технологий нанесения покрытий позволили контролировать коррозионные свойства и улучшить механические свойства магния, возродив область применения биоматериалов на основе магния. Однако, несмотря на успешное клиническое применение магниевых сплавов в качестве разлагаемых сосудистых стентов, разработка биоматериалов из магния в качестве

ортопедических имплантатов по-прежнему затруднена низкими механическими свойствами, неконтролируемым коррозионным поведением и ограниченным пониманием биосовместимости имплантатов из магниевых сплавов. Mg присутствует во всей биосфере только в виде двухвалентного катиона (Mg^{2+}) или в форме соли или минерала. Из-за его широкого распространения в природе, Mg выполняет ряд биологических функций, как у растений, так и у животных. Особо следует отметить существенную роль, которую Mg играет как в молекуле хлорофилла, так и в любой реакции, требующей аденозинтрифосфата (АТФ), что указывает на его особую важность в использовании энергии [46]. Являясь четвертым наиболее распространенным элементом, обнаруженным в организме человека, и самым распространенным внутриклеточным двухвалентным катионом, неудивительно, что Mg участвует в более чем 300 известных ферментативных реакциях. Из-за важности элемента, эффекты воздействия на организм, а также потенциального избытка магния и, соответственно, нарушения его баланса в организме должны быть поняты до его использования в качестве ортопедического биоматериала [47]. Коррозия Mg имеет первостепенное значение, поскольку функция биоматериала зависит от поддержания соответствующей механической стабильности в течение определенного периода времени. Поэтому важно понимать механизмы, связанные с коррозией Mg, и потенциальные побочные продукты этой коррозии, особенно в физиологической среде.

Быстрая коррозия Mg и магниевых сплавов была основным ограничением в использовании этих материалов для ряда применений, в которых существует воздействие коррозионной среды [48,49]. Коррозия Mg в водной среде ведет к образованию гидроксида магния и водорода. Гидроксидный слой в некоторой степени защищает магний от дальнейшей коррозии [48,50]. Однако, при воздействии высоких концентраций хлоридов, которые содержатся в физиологической среде, $Mg(OH)_2$ взаимодействует с ионами хлора и образует растворимый $MgCl_2$ [44], что способствует дальнейшему растворению Mg [44]. Для однофазных материалов коррозия обычно локализована, что приводит к

образованию углублений на поверхности материала [48]. Присутствие вторичной фазы или легирующих компонентов приводит к гальванической коррозии из-за того, что вторичная фаза действует как местный катод, что также приводит к локальной коррозии [48]. Отсутствие однородной коррозии является важным фактором при использовании Mg в качестве биоматериала, поскольку обширные области точечной коррозии могут привести к механическому повреждению имплантата в определенных точках. Это необходимо учитывать при исследовании Mg сплавов для хирургического применения. Кроме того, использование магниевых сплавов, который подвергается слишком быстрой коррозии, может привести к образованию газообразного водорода в среде имплантата и повышению местного pH, что может иметь неблагоприятное воздействие на окружающие ткани. Именно эти проблемы могут сделать коррозионное поведение материалов на основе Mg одним из основных факторов, влияющих на их успех в качестве ортопедических биоматериалов.

Эдварду С. Хьюзу приписывают первоначальное использование Mg в качестве лигатуры для остановки кровотечения во время операции у трех пациентов-людей в 1878 году [51]. В течение последующих 50 лет многочисленные врачи применяли устройства из сплавов магния для применения в сосудистых и ортопедических операциях. Из ранних исследователей Эрвин Пэйр был главным в продвижении Mg как биоматериала с серией исследований на рубеже 20-го века [52]. С разным уровнем успеха он применял Mg для целого ряда хирургических применений, включая тонкие трубки, пластины и штифты [52]. Относительно успешные применения Mg в сосудистой и общей хирургии несколькими врачами включали в себя использование трубок и кольцевых пластинок, зажимов для анастомоза сосудов [52], зажимов для желудочно-кишечного анастомоза [51], и трубок для уретероректостомии [53]. Тем не менее, все эти приложения были пригодны для быстро разлагающихся устройств, для которых механическая целостность требовалась в течение минимальных периодов времени, и где производство газообразного водорода вызывало бы минимальное разрушение тканей. Применение Mg в ортопедических целях имело более

неоднозначные результаты. Самая ранняя попытка в 1907 году использовать пластину Mg со стальными винтами для фиксации переломов большеберцовой кости и малоберцовой кости у 17-летнего мальчика, потерпела неудачу из-за гальванической коррозии в результате использования двух разных металлов [54]. Далее Ламботт провел серию исследований на животных, которые показали, что имплантаты Mg полностью корродировали через 7-10 месяцев [54]. С этими экспериментами, указывающими на соответствующие скорости коррозии, Ламботт вернулся к идее использования Mg для фиксации перелома у людей. Он использовал магниевые гвозди и шпильки для фиксации надмыщелковых переломов плечевой кости у нескольких детей и успешно продемонстрировал полную резорбцию имплантатов и заживление кости через 1 год после операции [52,54]. В конце 1930-х годов Эрл МакБрайд использовал сплав Mg, содержащий Al и марганец (Mn), для винтов и гвоздей для успешной фиксации перелома у людей [55,56]. В ходе своих исследований он сделал несколько соответствующих наблюдений, в том числе о том, что чистый Mg не обеспечивает необходимой прочности, и что сплавы предпочтительнее в этом отношении, и что в общих имплантатах на основе магния не следует использовать в областях с высокой механической нагрузкой. Он также определил, что пластины из магниевого сплава и интрамедуллярные колышки корродировали быстрее, чем внутрикостные имплантаты [52]. Дальнейшее успешное использование Mg для ортопедических имплантатов в 1940-х годах включало использование листов для фиксации перелома плечевого сустава и пластин и винтов Mg-кадмия (Cd) для лечения псевдоартроза [52].

Причина ослабления интереса к Mg в течение следующих десятилетий не совсем ясна. Тем не менее, это, вероятно, связано с переменными результатами, наблюдаемыми в вышеупомянутых экспериментах, которые, несомненно, были связаны с быстрой коррозией используемых материалов имплантата. Возможно, коррозию Mg сплавов нельзя было бы контролировать в достаточной степени, чтобы способствовать ее использованию в качестве биоматериала. За исключением нескольких исследований, область Mg биоматериалов не

восстановила популярность до конца 1990-х годов. С тех пор оно росло в геометрической прогрессии. Предлагаемые современные приложения для биоматериалов на основе Mg не слишком отличаются от тех, которые были предприняты исторически. Две основные области исследований связаны с разработкой магниевых сплавов для сосудистых и ортопедических применений. Из них использование сплавов Mg в качестве материалов для сосудистых имплантатов было самым успешным. После обширных испытаний и успешного использования в исследованиях на крупных животных [57] стент из магниевого сплава был эффективно использован для коррекции перевязки левой легочной артерии у недоношенного ребенка, что позволило реперфузировать легкое [58]. Последующие клинические исследования показали дальнейшее успешное использование стентов из магниевого сплава, как у детей, так и у взрослых, с полной коррозией имплантатов в течение 4 месяцев [59]. Разработка материалов на основе магния для ортопедического использования несколько отстает. Текущие исследования находятся на относительно ранней стадии, при этом большое количество работ *in vitro* выполняется на различных материалах, а *in vivo* – ведутся только предварительные исследования. Из немногих, кто исследовал Mg для ортопедического применения, большинство имплантировали винты в длинные кости кроликов [60], и только в одном исследовании имплантировали винты в таз овец [61]. В исследованиях установлено, что коррозия нарушает целостность имплантата, что требует глубоких исследований о поведении материала, прежде чем имплантат можно будет применять для фиксации переломов. Тем не менее, как только эти знания будут получены, будет открыта возможность применения Mg сплавов не только к шурупам, но также к пластинам и проволоке для фиксации трещин [62], соответственно.

Несмотря на значительные улучшения в производстве Mg с момента его исторического применения в качестве биоматериала, коммерчески доступный чистый металл не может обеспечить ни соответствующих механических свойств, ни коррозионной стойкости для применения в несущей ортопедической среде [63]. В настоящее время исследуются различные методы для улучшения обеих

этих характеристик, а также биосовместимости и остеointegrativного потенциала Mg в качестве биоматериала. В первую очередь это легирование Mg, деформационная обработка и различные методы нанесения покрытия [64]. Ниже приводится обзор этих методов и механизмов, с помощью которых улучшаются эти функции.

От состава сплава зависят пластичность, прочность и коррозионные свойства материала [65]. Для сплавов Mg улучшение последних двух из этих характеристик связано, прежде всего, с изменениями микроструктуры, в частности, с уменьшением размера зерна по сравнению с чистым Mg [66]. Однако большинство исследований, посвященных изучению магниевых сплавов, было направлено на улучшение всех этих характеристик для промышленных целей [67]. Впоследствии значительная часть исследований по разработке сплавов Mg для биоматериалов была проведена на сплавах, которые первоначально были разработаны для использования в автомобильной промышленности [68]. Как правило, эти сплавы содержат алюминий (Al) или редкоземельные элементы (РЗМ) [67]. Хотя эти сплавы все еще широко исследуются для применения в биомедицинской области, еще одно направление исследований Mg сосредоточено на производстве и оценке сплавов Mg, содержащих возможно нетоксичные элементы, такие как кальций (Ca), марганец (Mn), цинк (Zn) и цирконий (Zr). Другие легирующие компоненты, которые не соответствуют ни одной из этих категорий, включают литий (Li), кадмий (Cd), олово (Sn), стронций (Sr), кремний (Si), серебро (Ag) и висмут (Bi). Эти сплавы могут быть двойными, тройными или более, причем как компоненты, так и состав сплавов вносят существенный вклад в различные механические свойства и коррозионное поведение. Ниже приведено описание наиболее часто используемых легирующих компонентов и их свойств как части системы магниевых сплавов.

Алюминий (Al) является обычным легирующим элементом в магниевых сплавах, поскольку общепринятым является повышение, как прочности, так и коррозионной стойкости металла [63]. Повышение прочностных характеристик в значительной степени связано с твердорастворным упрочнением, а также за счет

упрочнения второй фазой [68]. Механизм, связанный с улучшенной коррозионной стойкостью, не полностью понят [69,70]. Установлено, что увеличение концентрации Al до определенной точки улучшает коррозионную стойкость, но слишком высокая концентрация увеличивает скорость коррозии из-за повышенного присутствия фазы $Mg_{17}Al_{12}$, которая затем способствует образованию гальванических пар с матрицей [70,71]. Одним из постулируемых механизмов повышенной коррозионной стойкости Al-содержащих магниевых сплавов Mg является получение слоя Al_2O_3 на поверхности материала, который, в отличие от $Mg(OH)_2$, нерастворим в растворах, содержащих хлорид [71]. Однако, несмотря на улучшение механических свойств и коррозионной стойкости, установлено, что Al оказывает отрицательное воздействие на организм [72]. К ним относятся деменция и болезнь Альцгеймера [73].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) включают 15 элементов в периодической таблице между лантаном (La) и лютецием (Lu), а также скандий (Sc) и иттрий (Y) [74]. Обычно РЗЭ добавляются в магний с помощью лигатур, и повышают прочность, пластичность, коррозионную стойкость и сопротивление ползучести металла [68]. Как и Al, они могут повысить прочность, как за счет образования твердого раствора, так и за счет формирования частиц вторых фаз, а также улучшить коррозионную стойкость в средах с высоким содержанием хлорида благодаря образованию пассивирующего слоя с высоким содержанием оксида [75]. Однако проблема, возникающая при легировании РЗЭ магния для биомедицинских применений, заключается в их относительно неизвестном влиянии на физиологическую систему. Исторически они были идентифицированы как обладающие как антиканцерогенными, так и антикоагулянтными свойствами [76]. На клеточном уровне низкая концентрация элементов, не вызывает цитотоксичность, за исключением La и церия (Ce), при этом некоторые элементы даже оказывают положительное влияние на жизнеспособность клеток [74]. Однако более высокие концентрации, по-видимому, активируют воспалительные гены [74]. Проведенные исследования на крысах, показывают, что, по крайней мере, некоторые из РЗЭ являются высокотоксичными [77]. Эти смешанные

результаты показывают, что необходимо проводить дополнительные исследования для установления биосовместимости этих легирующих элементов. Было отмечено Kirkland (2012), большая часть исследований в области магниевых сплавов, содержащих РЗЭ и Al, проводимых в настоящее время, может иметь ограниченную ценность, если в будущем будет установлено, что эти элементы слишком токсичны для использования в качестве биоматериалов [63].

Хотя кальций (Ca) не обладает упрочняющими свойствами алюминия (Al) или РЗЭ, его включение в состав сплава Mg дает ряд преимуществ. Он является модификатором, т.е. обладает способностью уменьшать размер зерна сплава, следовательно, при легировании кальцием (Ca) улучшаются механические свойства по сравнению с чистым Mg. Также было показано, что Ca улучшает коррозионную стойкость при включении в небольших количествах (оптимальным является 0,6–0,8%) [71,78]. Кроме того, Ca является важным элементом в организме человека, участвует в бесчисленных реакциях, в том числе играет важную роль в передаче сигналов клетками, и является основным компонентом кости [79]. Поэтому неудивительно, что интенсивно ведутся исследования как бинарных сплавов Mg-Ca, так и в сочетании с другими элементами для применения в качестве ортопедических биоматериалов.

Марганец (Mn) является незаменимым макроэлементом, который токсичен только в тех случаях, когда существует высокий уровень воздействия этого элемента [80]. Легирование магниевых сплавов Mn проводят, главным образом для улучшения коррозионной стойкости [48]. Mn также может повысить пластичность магниевого сплава и улучшить предел текучести [68, 81]. Часто Mn вводится как часть других систем сплавов, особенно содержащих Al и Zn [48].

Из обычно используемых легирующих компонентов цинк (Zn) уступает только алюминию Al по своей способности повышать прочность сплавов на основе Mg. Как и Mn, он также обладает способностью уменьшать коррозионное воздействие всех распространенных примесей, включая железо (Fe), никель (Ni) и медь (Cu) [48]. Zn также является важным макроэлементом для человека и участвует в широком спектре физиологических функций, включая синтез белка,

регуляцию иммунной системы и многие другие ферментативные реакции [65, 72]. Тем не менее, цитотоксичность высоких концентраций Zn была выявлена в процессе *in vitro* исследований [82]. Также была зарегистрирована гибель человека вследствие токсичности Zn после того, как пациент проглотил большое количество монет [83]. То есть потенциальная токсичность больших концентраций Zn не должна быть полностью исключена.

Добавление циркония (Zr) способно измельчать зерно в магниевых сплавах [66]. В результате повышается прочность сплава, а коррозионная стойкость повышается за счет образования частиц Zr-Fe в процессе литья [48,84]. Сплавы Zr уже используются в широком спектре медицинских имплантатов, включая зубные и относительно инертные ортопедические имплантаты, и он признан как биосовместимый [85].

Из выше изложенного следует, что свойства магниевых сплавов зависят от их химического состава [86], в основном от содержания и комбинации легирующих элементов. Дополнительная термомеханическая обработка представляют собой еще один способ улучшения свойств материала [86]. Дополнительная термомеханическая обработка может гомогенизировать структуру, влияя на размер зерна и растворение интерметаллидных частиц. Наличие мелких частиц в матрице сплавов Mg-Ca-Zn (главным образом $Mg_6Ca_2Zn_3$ и Mg_2Ca) может привести к повышению прочности [87-89]. Наличие растворенных атомов Zn и Ca влияет на прочность и коррозионное поведение сплава [90]. Так, добавление 2 вес.% Zn к сплаву Mg-3Ca повышает предел прочности на 23% и пластичность на 120%. При этом, улучшается коррозионная стойкость благодаря наличию эвтектической фазы ($Mg + Mg_2Ca + Mg_6Ca_2Zn_3$).

В работе [91] рассмотрено влияние содержания Zn от 0 до 6 вес.% на механические свойства сплава Mg-xZn-1Ca. С увеличением содержания Zn предел прочности на растяжение менялся от 105 до 182 МПа, а значения относительного удлинения до разрушения от 4.1% до 9.1%.

В работе [92] изучено влияние Ca в сплавах системы Mg-Ca на механические и коррозионные свойства. Прочность на изгиб и сжатие

увеличились с увеличением содержания Са от 0,6 до 2,0 вес.%. Однако они также наблюдали отрицательное влияние возрастающей объемной доли фазы Mg_2Ca на коррозионную стойкость.

Сплав $Mg-4.0Zn-0,2Ca$ [93] в экструдированном состоянии (средний размер зерен 3-7 мкм) продемонстрировал предел прочности при растяжении 297 МПа и удлинение до разрушения 21,3%. Исследование влияния легирующих элементов на структуру и свойства сплава $Mg-Zn-Ca$ проводилось также в работе [94].

1.2 Методы формирования УМЗ структуры

Известно, что для формирования ультрамелкозернистых структур в металлических материалах перспективными являются методы ИПДК и РКУП [95,96].

В методе ИПДК (Рисунок 1 а) образец в форме диска подвергается деформации сдвигом под высоким давлением. Несмотря на большие степени деформации в этом методе деформируемый образец не разрушается.

Для определения величины сдвиговой деформации (γ) в зависимости от расстояния R от оси образца в методе ИПДК обычно используют формулу (1):

$$\gamma = 2\pi \times R \times N / h, \quad (1)$$

где N – количество оборотов бойка; h – толщина образца.

Другим перспективным методом ИПД для получения объемных металлических материалов с ультрамелкозернистой структурой является равноканальное угловое прессование (РКУП). В процессе РКУП заготовка продавливается через каналы с равным поперечным сечением, пересекающимися под углом ϕ (Рисунок 1 б).

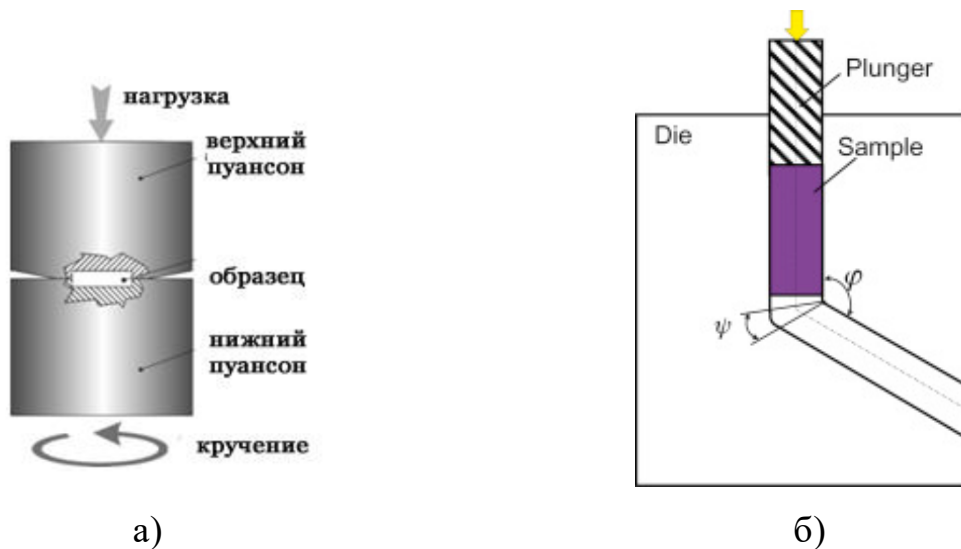


Рисунок 1 – Схемы интенсивной пластической деформации: а – схема установки для интенсивной пластической деформации кручением; б – процесс РКУП

В последние годы ведутся работы в области повышения прочности различными методами литья, а также их пластической деформации. Одним из методов производства магниевых сплавов является литье под действием силы тяжести [97,98]. Используется также метод литья под давлением, в котором расплавленный металл во время процесса литья под давлением затвердевает под приложенным давлением, что приводит к мелкозернистой микроструктуре [97].

В работе [98] рассматривался сплав Mg-3Zn-2Ca, разработанный для биомедицинских применений, обработанных различными способами. Структура сплава состояла из дендритов с сеткой интерметаллических фаз, а именно $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ и Mg_2Ca . Применение РКУП (350°C , 1 проход) позволило сформировать структуру, состоящую из вытянутых зерен размерами $84,3 \text{ мкм} \times 30,5 \text{ мкм}$ (Рисунок 2). Обработка РКУП привела к повышению механических свойств до $\sigma_{\text{в}}=206,4 \text{ МПа}$, $\epsilon=1,1 \%$ по сравнению с исходным состоянием, $\sigma_{\text{в}}=101,0 \text{ МПа}$, $\epsilon=0,4 \%$.

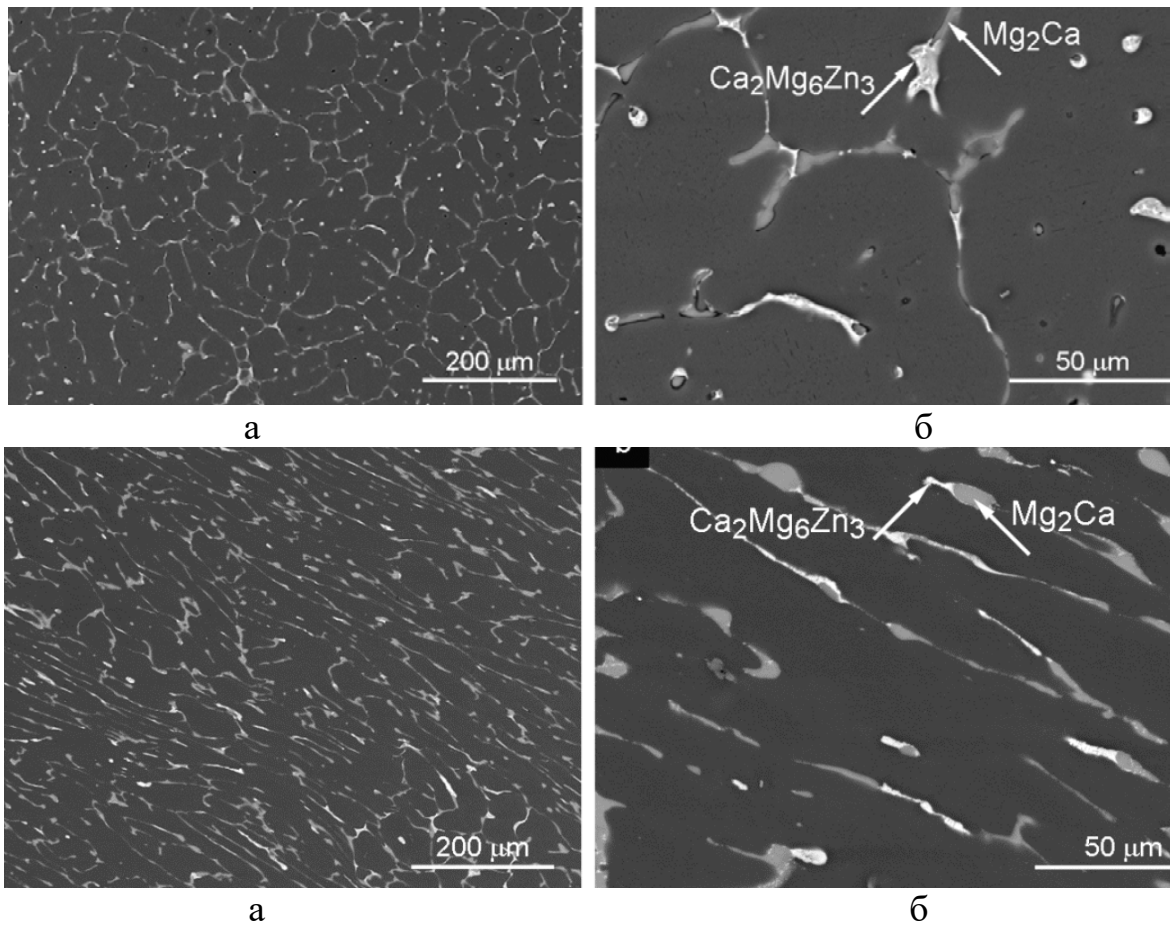


Рисунок 2 – Микроструктура магниевого сплава Mg-3Zn-2Ca: а – исходный; б – после РКУП

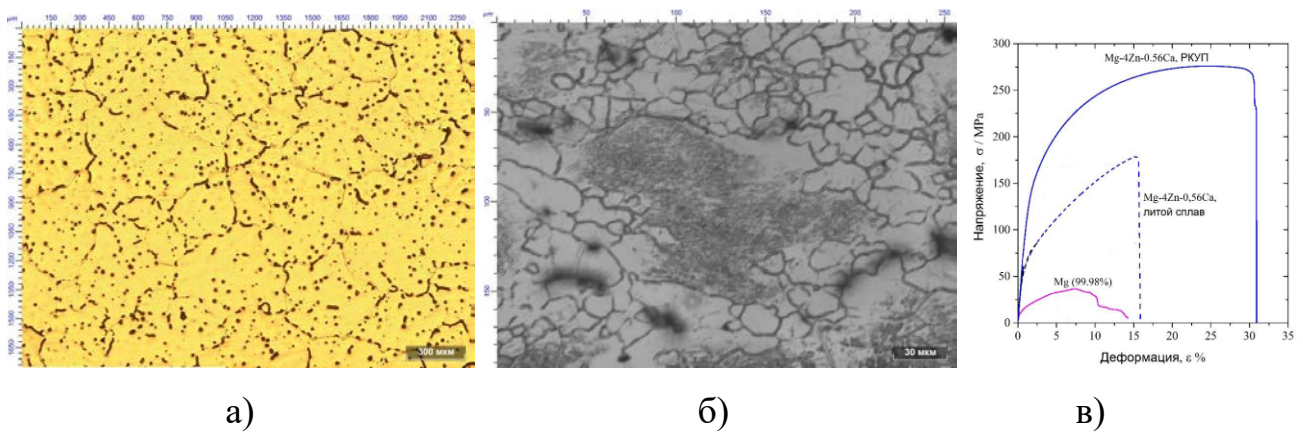


Рисунок 3. Структура и механические свойства сплава Mg-4Zn-0,56Ca:

а – структура исходного состояния; б – структура после РКУП;

в – кривые растяжения [99]

Виноградовым [99] было установлено, что в результате применения РКУП и формирования бимодальной структуры (Рисунок 3) предел прочности сплава Mg-4Zn-0,56Ca повысился до 276 МПа при пластичности 30% (Рисунок 3).

Формирование однородной УМЗ структуры со средним размером 0,7 мкм в сплаве Mg-5,12Zn-0,32Ca (Рисунок 4 а–в) позволило повысить предел прочности до 290 МПа при удлинении до разрушения 17% (Рисунок 4 г) [81].

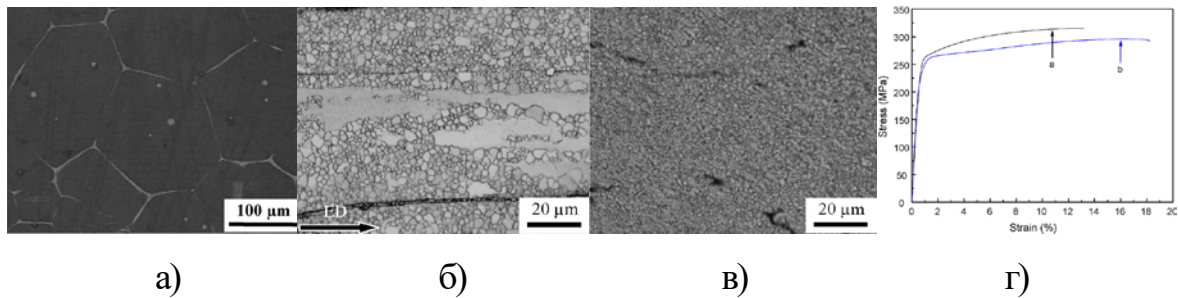


Рисунок 4 – Структура и прочность сплава Mg-5,12Zn-0,32Ca:

а – структура исходного состояния; б – структура после экструзии; в – структура после РКУП; г – кривые растяжения [81]

Как известно, применение методов ИПД [100-101] к металлам и сплавам приводит к образованию УМЗ и наноструктур в материалах с высокой концентрацией дефектов решетки и значительно повышенной прочностью. В Mg имеющем ГПУ решетку, основным механизмом деформации является базальное скольжение. Различие в напряжении сдвига между первичным и вторичным скольжением ведет к ограниченной пластичности Mg при низких температурах [102]. Вследствие этого деформация Mg проводится при повышенных температурах [103-104].

Также сообщается, что механизмы измельчения зерна металлов с ГПУ решеткой отличаются от механизмов в металлах с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой [104-105]. Большинство исследований ИПД-обработки сплавов Mg (а иногда и чистого Mg) до настоящего времени проводились с помощью РКУП [105-106]. Обработка РКУП сплавов Mg обычно проводится при температуре выше 200°C для получения бездефектных образцов [106]. В этих условиях начинаются процессы динамического возврата и рекристаллизации [107,108], и размеры зерна менее нескольких мкм не достигаются. Для более сильного измельчения зерна можно использовать РКУП с понижением температуры после каждого прохода [104].

В отличие от РКУП, ИПДК-обработка сплавов Mg и чистого Mg может проводиться при комнатной температуре без образования трещин [109,110]. Результатом является значительное измельчение зерна, и размеры зерен после ИПДК магниевых сплавов могут достигать 100 нм [111]. В работе [112] в двух биорезорбируемых сплавах Mg-Zn-Ca, содержащих легирующие элементы менее 1 вес. %, прочность была повышена путем применения ИПДК. Значения твердости были получены более 110 HV и предел прочности получен более 300 МПа в Mg-0,2Zn-0,5Ca, что практически в 2 раза выше исходных значений. Последующая термообработка при температуре около 0,45 $T_{пл}$ привела к дополнительному увеличению как твердости, так и прочности при растяжении.

Изготовление металлических материалов для несущих конструктивных элементов часто включает в себя процесс пластической деформации, такие как прокатка, ковка и прессование. Вследствие этого, влияние пластической деформации на коррозионные свойства, а также механические свойства металлических материалов остается предметом многих научных исследований [113,114]. Пластическая деформация порождает различные дефекты кристаллов, такие как дислокации, границы зерен, вакансии и двойники, повышая внутреннюю энергию. При этом повышение внутренней энергии увеличивает движущую силу электрохимической реакции, понижая электродный потенциал анодной реакции. Однако влияние этой накопленной энергии на коррозию не так сильно действует, как изменение химической неоднородности, возникающей в результате перераспределения примесей и легирующих элементов в процессе пластической деформации [114].

1.3 Коррозионное поведение биоматериалов

Растворение Mg происходит при значениях pH менее 11,5, а образование Mg(OH)₂ при значениях pH более 11,5. Значения pH крови равно 7, поэтому растворение Mg в физиологических средах, происходит быстро.

При коррозии магния в водной среде происходит растворение Mg и образование водорода и гидроксида магния. Далее ионы хлора Cl⁻ вступают в

реакцию с $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образуя растворимый хлорид магния MgCl_2 . Дальнейшее растворение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и хлорида магния ускоряет коррозию поверхности магния [115].

Точечная коррозия (питтинг) приводит к появлению мелких углублений на поверхности магния [115].

При гальванической коррозии возникает разность потенциалов между двумя различными металлами с разными электрохимическими потенциалами, что характерно для магниевых сплавов, содержащих дисперсные частицы вторых фаз.

Гравиметрический анализ, или измерение потери веса, является широко используемой техникой для оценки коррозии в области биоматериалов из магния и используется отдельно или в сочетании с другими методами [64]. Его популярность обусловлена как относительной простотой, так и надежностью [116]. Образец с известным весом погружается в указанный объем раствора, и в заранее определенные моменты времени образцы удаляются, продукты коррозии растворяются, а образцы высушиваются и взвешиваются. Потеря массы затем берется в качестве меры самой коррозии или используется для расчета скорости коррозии. Преимущества метода потери веса для анализа коррозии Mg заключаются как в минимальных требованиях к специализированному оборудованию, так и в способности получать точные результаты при условии применения хороших экспериментальных методов. Это требует наличия определенного количества повторов, использования точного микробаланса и эффективного удаления продуктов коррозии. Последнее обстоятельство имеет особое значение, так как неэффективное удаление продуктов коррозии приведет к уменьшению степени коррозии. Напротив, чрезмерное усердие при удалении продуктов коррозии может привести к деградации оставшейся подложки, что приведет к неточно высоким результатам коррозии [116]. Для эффективного удаления этих продуктов коррозии образцы обычно погружают в раствор хромовой кислоты [64,67,80], хотя иногда используется фтористоводородная кислота [117]. Известно, что обе эти кислоты оказывают минимальное воздействие на биоматериалы на основе магния и поэтому не разъедают продукты

коррозии [118]. Иногда этот этап полностью пропускается, что обычно приводит к чистому приросту массы или к расчету отрицательной скорости коррозии [119]. Есть еще одно ограничение метода потери веса, которое заключается в его неспособности предоставить информацию о механизмах коррозии или о том, как коррозионные свойства изменяются со временем [120]. Результаты могут предоставить только обзор количества коррозии в отдельные моменты времени [116]. Однако вряд ли механизм коррозии, возникающий в исследованиях методом *in vitro*, точно возникает при испытаниях в среде *in vivo*. Следовательно, можно утверждать, что скорость коррозии является важным фактором, если цель использования метода *in vitro* состоит в том, чтобы обеспечить выбор подходящих корродирующих материалов для дальнейшего анализа *in vivo*.

Человеческое тело – подвергается сложной циклической нагрузке во время ходьбы или бега, что может ускорить коррозию магния [121]. Материал очень часто разрушается при циклическом нагружении значительно ниже порога при простом статическом/ квазистатическом нагружении, таком как одноосное растяжение или сжатие, вследствие усталостного разрушения [122]. Ситуация может быть довольно серьезной, если принять во внимание синергетические эффекты коррозии и усталости (так называемая коррозионная усталость), которая намного более серьезна, чем каждая из них, возникающая сама по себе. Определение коррозионной усталости можно выразить как совместное действие агрессивной среды и циклического напряжения, приводящего к преждевременному разрушению металлов. Окончательный разрыв из-за перегрузки при усталостных переломах часто клинически представляет собой внезапный сбой, который может иметь серьезные последствия, такие как болезненное раздражение или воспаление окружающих тканей, и удаление поврежденных частей действительно проблематично [123]. В определенных ситуациях, таких как усталостное разрушение сосудистого имплантата может привести к преждевременной смерти [124]. Хотя производимые имплантаты обладают хорошей усталостной прочностью, все еще имеются сообщения о неудачах, связанных с усталостным разрушением имплантата [125]. Учитывая

более низкую усталостную стойкость магния и его сплавов по сравнению с традиционными биоматериалами [126], исследования механических свойств, особенно коррозионной усталости в моделируемой физиологической среде, очень важны для биоматериалов на основе магния перед их использованием в клинических применениях. До настоящего времени исследования биомедицинского магния и его сплавов проводились только в весьма ограниченных исследованиях на усталость, и почти все они были посвящены Al-содержащим сплавам или редкоземельным сплавам [68,127]. Алюминий в биомедицинских применениях не рекомендуется, потому что Al может быть связан с болезнью Альцгеймера и может также привести к повреждению мышечных волокон. Биосовместимость редкоземельных элементов все еще неоднозначна. Вследствие этого ни те, ни другие магниевые сплавы могут не подходить для биомедицинских целей [127].

В последнее время особое внимание привлекли сплавы системы Mg-Ca из-за хорошей биосовместимости кальция [128]. Также повышенное внимание уделяется сплавам Mg-Zn-Ca. Так в работе [129] сплав Mg-1,0%Zn-0,3%Ca был подвергнут РКУП с целью измельчения структуры. Было обнаружено, что РКУП ведет к снижению среднего размера зерен со 106 мкм в исходном состоянии до 4 мкм и 8 мкм в поперечном и продольном сечениях соответственно. Измельчение зеренной структуры привело к небольшому увеличению предела прочности с 194 МПа в исходном состоянии до 215 МПа после обработки методом РКУП, соответственно (Рисунок 5 а). Основным преимуществом РКУП перед другими видами пластической деформации было одновременное увеличение удлинения до разрушения с 12,8% до 23,9%. Также было показано, что измельченная структура обеспечивает увеличение предела выносливости сплава со 100 МПа до 110 МПа (Рисунок 5 б). При этом полученные положительные эффекты сплава, подвергнутого деформационной обработке РКУП, были достигнуты без ухудшения коррозионной стойкости (Рисунок 5 в).

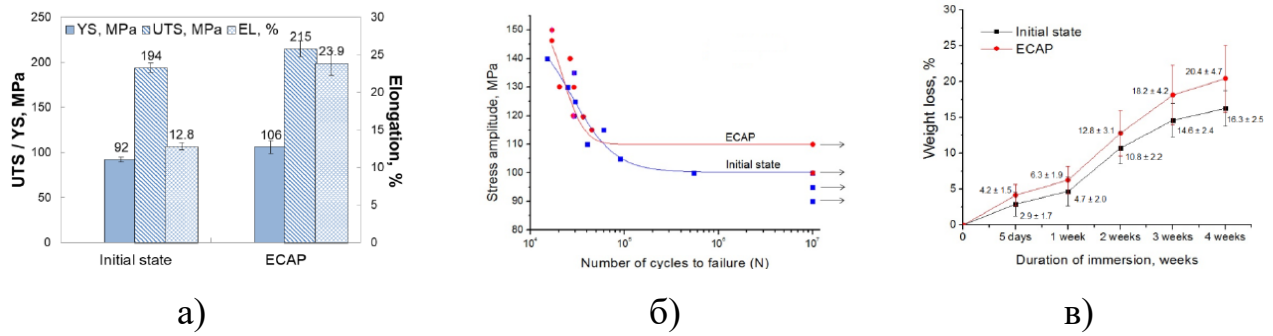


Рисунок 5 – Характеристики сплава Mg-1,0%Zn-0,3%Ca: а – механические характеристики; б – кривые Веллера; в – скорость коррозии [129]

Структура, прочность и усталость в воздухе и в SBF трех типичных биоразлагаемых сплавов на основе магния были сравнительно оценены в работе [130]. Была установлена прочность на усталость около 90 МПа на воздухе всех материалов: Mg, Mg-1Ca и Mg-2Zn-0,2Ca, однако, значения снизились до 52 МПа, 70 МПа и 68 МПа в физиологическом растворе SBF после 4×10^6 циклов, соответственно. При испытаниях на воздухе зарождение усталостных трещин происходило на микроструктурных дефектах (таких как поверхностные дефекты, поры литья, микротрещины и вторые фазы) или на механически слабых местах (границы раздела различных фаз). При испытаниях в SBF усталостные трещины возникали на ямках поверхностной коррозии. В результате было обнаружено ускорение коррозии и механического разрушения при циклических испытаниях под нагрузкой в SBF.

Таким образом, подводя итоги обзора литературы можно выделить следующие преимущества магниевых сплавов:

- Низкая плотность/высокая удельная прочность. Mg является самым легким из всех конструкционных металлов ($1,738 \text{ г/см}^3$) со значениями, близкими к значениям, типичным для кортикальной кости.
- Высокая демпфирующая способность. Mg уникален благодаря своей чрезвычайно высокой демпфирующей способности (способности поглощать энергию), самой высокой из всех металлов. В области биомедицины это может быть очень важно в применениях с большой нагрузкой, где свойства Mg,

поглощать удары и вибрацию, могут обеспечить значительное преимущество по сравнению с другими материалами.

- Снижение вероятности защиты от стресса. Защита от стресса - это процесс, при котором масса и плотность кости будут уменьшаться в непосредственной близости от имплантата с несоответствующим (обычно более высоким) значением жесткости, поскольку он переносит нагрузку от соседней кости. Это проблема современных ортопедических устройств на основе нержавеющей стали или титана, которые имеют плотность, модуль упругости и предел текучести на порядок выше, чем у кости. Чистый Mg имеет модуль упругости 45 ГПа, что намного ближе к кортикальной кости человека (20 ГПа), чем у большинства обычных Ti сплавов (110–120 ГПа). В сочетании с плотностью, очень близкой к плотности кости, проблемы, связанные с защитой от стресса, могут быть значительно снижены для многих ортопедических имплантатов, что особенно важно в зонах с высокой нагрузкой.

- Биосовместимость и остеогенез. Mg считается биосовместимым и нетоксичным, было также показано, что увеличивает скорость формирования кости.

- Безопасная деградация. Хотя имплантаты из титана и нержавеющей стали не растворяются в организме, они подвергаются электрохимической деградации из-за сложной щелочной среды организма. При износе, который возникает при нагрузке, частицы имплантата попадают в окружающие ткани, вызывая потенциальный риск для здоровья. Сплавы на основе Mg минимизируют эти проблемы. Коррозия Mg в организме приводит к полной деградации имплантата. Это означает, что имплантат не будет оставаться в теле дольше, чем это необходимо для выполнения его задачи.

У магниевых сплавов есть также недостатки, которые ограничивают их применение в ортопедии, а именно:

- Низкий модуль упругости. Более низкий модуль упругости Mg по сравнению с титановыми и стальными сплавами полезен в отношении

экранирования напряжений, однако в связи с этим возникает большая вероятность разрушения под приложенной высокой нагрузкой, в таких местах, как позвоночник, где сжимающие нагрузки во время определенных действий могут превышать 3500 Н.

- Быстрая деградация. Многие сплавы Mg-Zn-Ca деградируют быстрее, чем нужно для восстановления костной ткани, что все еще остается проблемой.

- Проблемы с резорбцией. Быстрая деградация магниевых сплавов может вызвать неблагоприятную биологическую реакцию, поскольку все легирующие элементы в конечном итоге попадают в организм пациента. Большая скорость выделения легирующих элементов может быть токсичной, например, в виде избытка Mg через почки, газообразного водорода через мягкие ткани.

- Выделение водорода. Высвобождение H_2 после имплантации Mg может вызвать различные проблемы. Рядом с имплантатом могут образовываться газовые карманы, которые вызывают отделение ткани. Пузырьки H_2 могут задерживать заживление в месте операции, что приводит к некрозу окружающих тканей. Если деградация происходит слишком быстро, количество образующегося H_2 будет накапливаться там, где он не сможет диффундировать через окружающие мягкие ткани с достаточной скоростью.

Итак, магний и его сплавы считаются перспективными биоразлагаемыми металлическими материалами. В 2013 году винт на основе магния (MAGNEZIX®, Syntellix AG), предназначенный для фиксации кости (например, перелом ладьевидной кости и вальгусной деформации валика), был признан знаком CE как медицинское устройство класса III [131]. Недавно было показано, что биоразлагаемый металлический каркас на основе магния с лекарственным покрытием (DREAMS-2G, Biotronik AG) пригоден для лечения обструктивной ишемической болезни [132]. 21 апреля 2015 года Министерство продовольственной безопасности и лекарственных средств Кореи одобрило

магниевый винт (K-MET, на основе Mg-Ca, U & I Corporation, Корея) для остеосинтеза или фиксации сломанной кости [133].

1.4 Постановка задач исследований

Несмотря на имеющиеся исследования сплавов Mg-Zn-Ca, до сих пор существуют проблемы в отношении оптимальной структуры и термомеханической обработки для достижения наилучшего сочетания механических и коррозионных свойств. Лишь очень немногие из доступных источников дают информацию о прочности и коррозионных свойствах УМЗ сплавов. К началу настоящей работы были известны только единичные публикации, посвященные измельчению зеренной структуры в сплавах Mg-Zn-Ca методами ИПД [10]. Кроме этого практически отсутствовали публикации, посвященные исследованию коррозионных свойств УМЗ сплавов.

Целью настоящей работы явилось повышение прочностных характеристик с обеспечением коррозионной стойкости сплавов Mg-Zn-Ca, Mg-Ca и Mg-Zn путем измельчения зеренной структуры и формирования нанодисперсных частиц.

В работе решались следующие основные задачи:

1. Методом ИПДК сформировать наноструктурные состояния в магниевых сплавах Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn, установить их термическую стабильность и провести анализ структурно-фазовых превращений в процессе дополнительных термических обработок.
2. Установить закономерности влияния полученных наноструктур на прочность и усталостное поведение магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn.
3. Установить роль нанодисперсных частиц в повышении механических свойств в объемных РКУП образцах магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Zn.
4. Исследовать влияние нанодисперсных частиц на коррозионные свойства магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn в различных структурных состояниях.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материал исследования

В качестве исходного материала были выбраны сплавы Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Zn и Mg-1%Ca (для всех сплавов указаны весовые проценты) в литом состоянии. Сплав Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Zn был отлит на Соликамском опытно-металлургическом заводе (Россия), сплав Mg-1Ca был получен в литом состоянии от кафедры материаловедения и технологии материалов Пекинского университета. Гомогенизация литых заготовок была проведена при 450°C, 24 часа с охлаждением в воду.

2.2 Экспериментальные методики

2.2.1 Методики интенсивной пластической деформации

Обработку ИПДК осуществляли на оригинальной установке СКРУДЖ – 200 при температуре 20°C под давлением 6 ГПа со скоростью 1 об/мин, с количеством оборотов 10, используя диски диаметром 20 мм и толщиной 1 мм [134].

Обработку РКУП проводили на оснастке с углом пересечения каналов 120°, со скоростью прессования 6 мм/мин используя образцы диаметром 20 мм и длиной 100 мм.

Деформирование РКУП образцов проводили с понижением температуры с 400 до 250°C через каждые 50°C по два прохода при каждой температуре (Рисунок б).

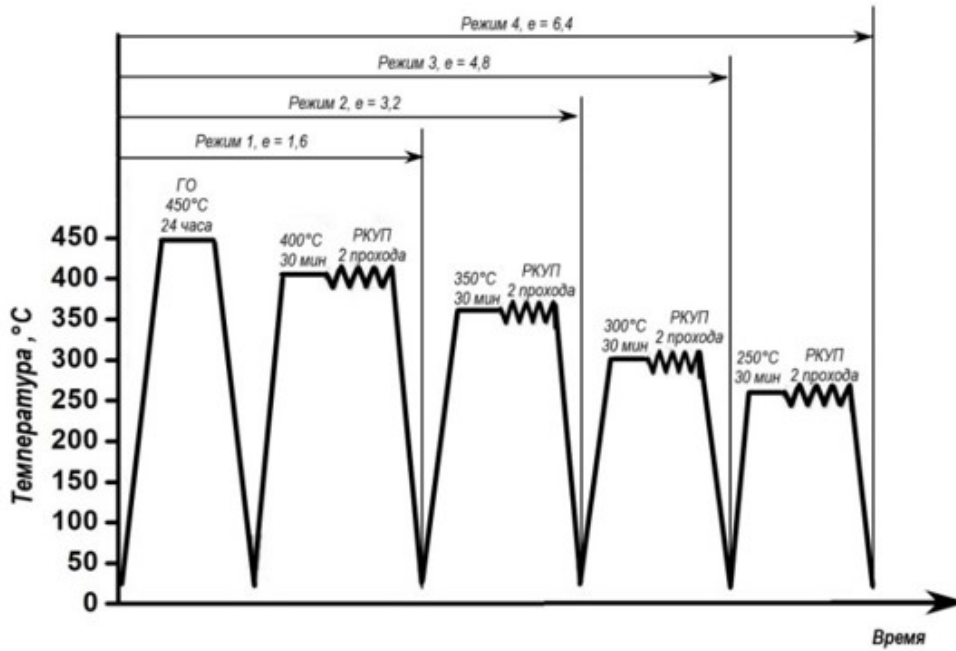


Рисунок 6 – Схема деформационной обработки магниевых сплавов методом РКУП

2.2.2 Методика проведения термической обработки

Термическая обработка (ТО) образцов магниевых сплавов проводили в электропечи Naberterm. Образцы подвергали отжигам при различных температурах 150, 200, 250 и 300°C в течение 1 часа с последующей закалкой в воду.

2.2.3 Методики анализа микроструктуры

Структуру образцов исследовали в оптическом микроскопе Olympus GX51. Для травления поверхности использовали раствор, содержащий 2,5 г. пикриновой кислоты, 2,5 мл. азотной кислоты, 5 мл. воды, 50 мл. этанола.

Микроструктуру исследовали в электронных микроскопах JEM-6390 и JEM-2100 при ускоряющем напряжении 10 кВ и 200 кВ, соответственно. Тонкие фольги готовили на установке Tenipole-5 с применением электролита: азотная кислота – 30% и метанол – 70% при температуре -30°C и напряжении 8-14 В.

2.2.4 Методики измерения механических характеристик материала

2.2.4.1 Методика измерения микротвердости

Для определения микротвердости (HV) использовали микротвердомер Micromet 5101 используя нагрузку 50 г, время выдержки 10 сек, по 10 измерений на каждое состояние.

2.2.4.2 Методика проведения испытаний на растяжение

Испытания на растяжение проводили на машине INSTRON при $T=20^{\circ}\text{C}$ со скоростью 10^{-3} с^{-1} с использованием плоских образцов с размерами рабочей части $4 \times 1 \times 0,5 \text{ мм}^3$ (Рисунок 7). Для статистики испытывали по 3 образца каждого состояния.

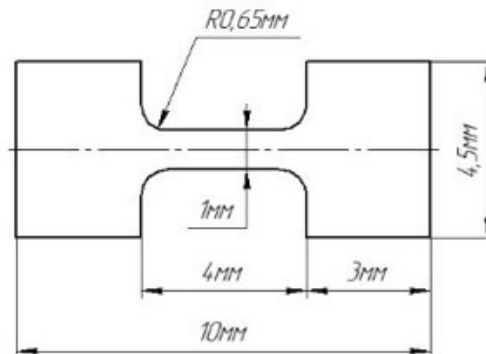


Рисунок 7 – Схема вырезки для испытаний на растяжение образцов, подвергнутых обработке методами ИПД

2.2.5 Методика усталостных испытаний

Для усталостных испытаний применяли машину Instron ElectroPulse 3000. Испытания проводили на частоте 10 Гц и коэффициенте асимметрии $R = 0$ используя образцы, вырезанные по схеме, представленной на рисунке 8.

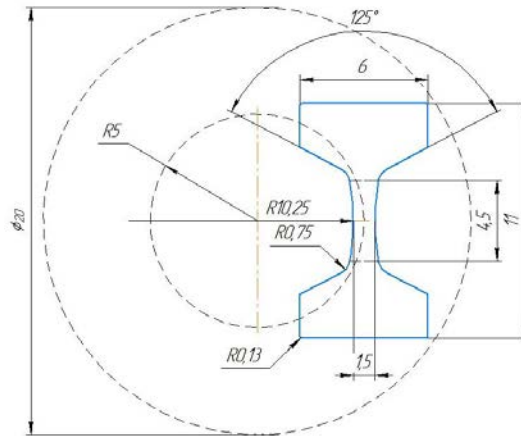


Рисунок 8 – Схема вырезки образцов для усталостных испытаний

2.2.6 Методика анализа коррозионной стойкости

При проведении коррозионных испытаний образцы взвешивались на аналитических весах с точностью 0,001 мг, и погружались в раствор Рингера (8,6 г/л – NaCl; 0,3 г/л – KCl; 0,25 г/л – CaCl₂, физраствор pH 7) при температуре 36°C. На каждое состояние было исследовано по 3 образца. Вид и изменение массы образцов фиксировали каждые сутки с периодичной заменой раствора Рингера один раз в неделю (Рисунок 9).



Рисунок 9 – Внешний вид образца перед исследованием коррозионной стойкости

Скорость коррозии определяли путем взвешивания образца после пребывания в растворе Рингера. Предварительно удаляли продукты коррозии в растворе, состоящем из 200 г CrO₃, 10 г AgNO₃, 20 г Ba(NO₃)₂ и 1000 мл H₂O. Образцы промывали в ультразвуковой ванне при комнатной температуре в течение 5 минут. Скорость коррозии рассчитывали по формуле [135]:

$$CR = \frac{87.6(M_0 - M_1)}{St\rho} \quad (1)$$

где: CR – скорость коррозии, (мм/год); S – площадь поверхности образца, см²; M₀ – исходная масса (мг); M₁ – масса после погружения (мг); t – время выдержки, час; ρ – плотность металла, г/см².

Потерю массы определяли по формуле:

$$ML = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

где: ML – потеря массы в %; M₀ – исходная масса, мг; M₁ – масса после погружения, мг.

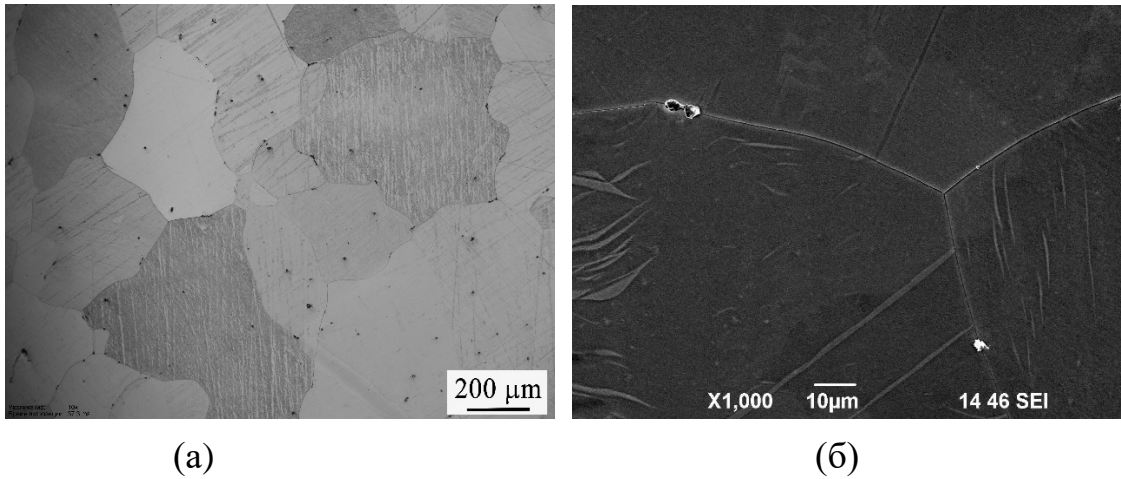
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Как отмечено в литературном обзоре достижение оптимального сочетания прочности и коррозионной стойкости в магниевых сплавах Mg-Zn-Ca возможно путем формирования УМЗ структуры методами ИПД и дополнительной термообработки. В 3 главе рассмотрены особенности структуры магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn, до и после обработки методом ИПДК. Особое внимание уделено исследованию термической стабильности структуры УМЗ образцов в диапазоне температур отжига от 150°C до 300°C.

3.1. Микроструктура до и после ИПДК

После гомогенизации структура сплава Mg-1Zn-0,2Ca имела средний размер зерен 270 мкм (Рисунок 10, а). Были выявлены частицы круглой формы размером до 4 мкм и объемной долей менее 2%, расположенные внутри зерен и на их границах. На рентгенограмме были обнаружены пики от фазы $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ (Рисунок 11). Эти частицы наблюдались также в работах [136, 137], в которых было установлено, что при соотношении Zn/Ca в атомных процентах более чем 1,2-1,4 формируются частицы типа $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$. В нашем сплаве Mg-1Zn-0,2Ca соотношение Zn/Ca в атомных процентах равно 3,1, и, соответственно, рентгеноструктурный анализ показал присутствие частиц $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$.

Структура сплава Mg-1Ca после гомогенизации представляла собой твердый раствор α -Mg с выделением эвтектики α -Mg+Mg₂Ca по границам зерен, что соответствует диаграмме состояния системы Mg-Ca (Рисунок 12).



(a) (b)
Рисунок 10. Структура сплава Mg–1Zn–0,2Ca в гомогенизированном состоянии: (a) (ОМ); (б) (РЭМ).

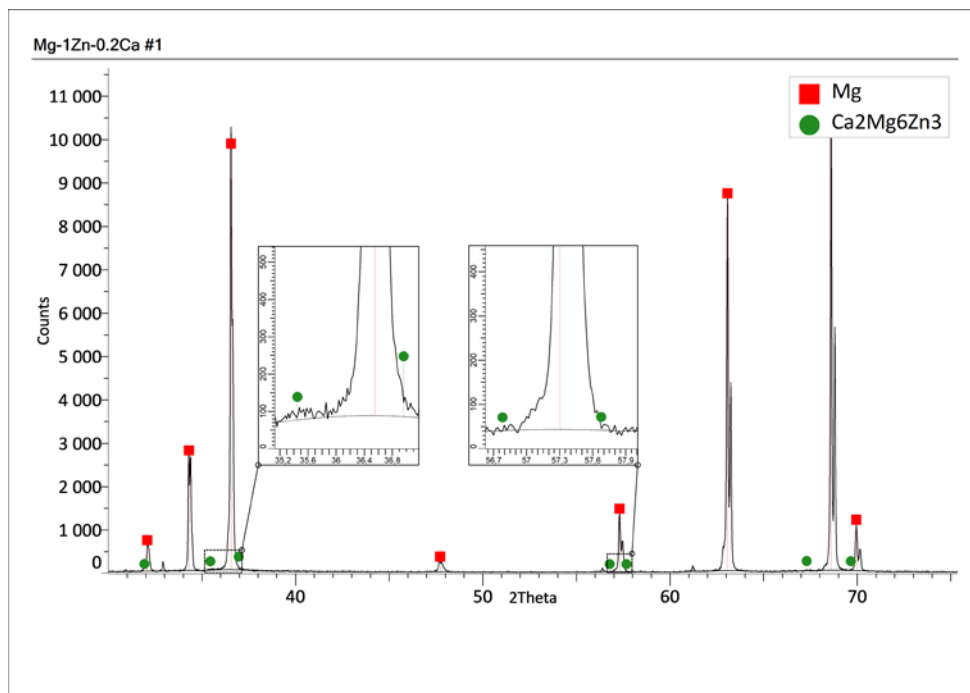


Рисунок 11. Рентгенограмма сплава Mg–1Zn–0,2Ca после гомогенизации

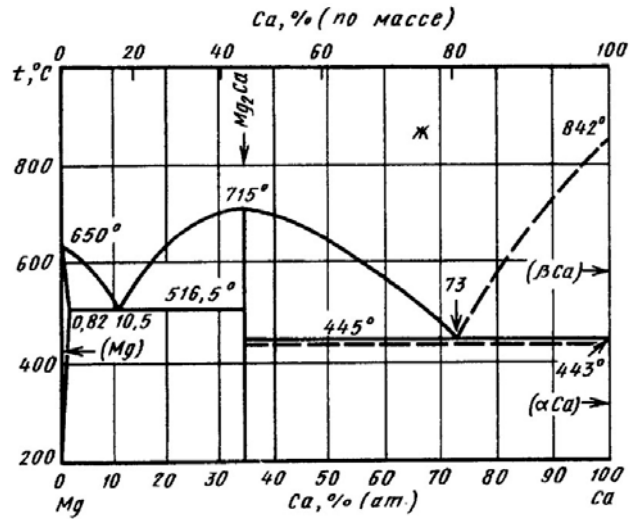


Рисунок 12. Диаграмма равновесия системы Mg-Ca

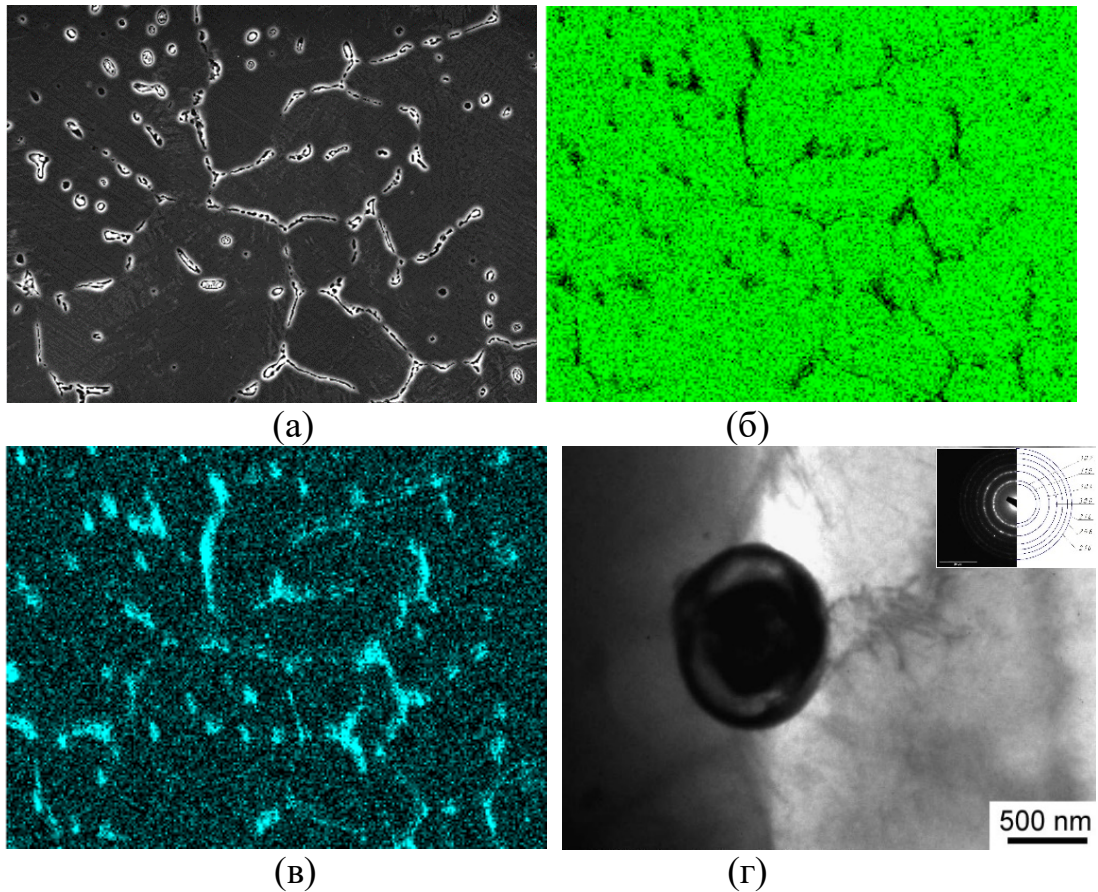


Рисунок 13. Структура сплава Mg-1Ca после гомогенизации:
 а – типичная структура; (б, в) распределение химических элементов
 Mg (б), и Ca (в); (г) частица Mg_2Ca и соответствующая электронограмма (ПЭМ)

Методом энергодисперсионного анализа выявлено, что в эвтектике Са больше, чем в матрице (Рисунок 13 а-в). Средний размер зерна составляет 42 мкм, встречаются также отдельные крупные зерна размером около 200 мкм. Объемная доля эвтектики равна 5,8%. Выявлены частицы Mg_2Ca глобулярной формы размером 600 нм (Рисунок 13 г) [138].

Структура сплава Mg-1Zn в исходном состоянии состоит из зерен со средним размером 555 мкм (Рисунок 14). По диаграмме состояния (Рисунок 15) структура состоит из α -Mg твердого раствора, так как растворимость цинка в магнии при температуре гомогенизации 450°C равна 7 вес.%.

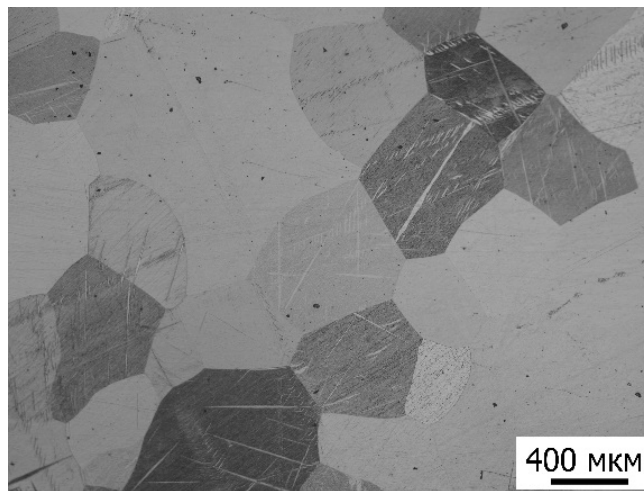


Рисунок 14 – Структура сплава Mg-1Zn после гомогенизационного отжига

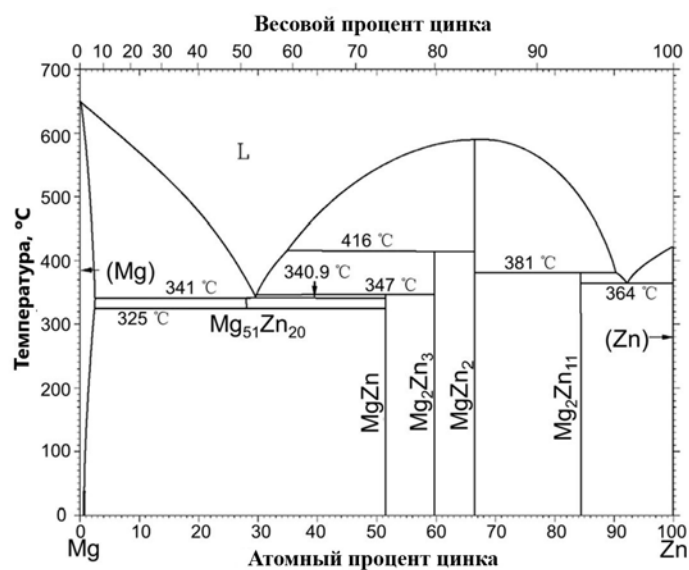


Рисунок 15. Фазовая диаграмма системы Mg-Zn

После ИПДК в образцах сплава Mg-1Zn-0,2Ca сформирована наноструктура со средним размером зерна 90 нм (Рисунок 16 а). Большинство зерен характеризуются высокой плотностью дефектов и большими внутренними напряжениями. В структуре ИПДК образцов обнаружены нанодисперсные частицы $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ размером 10 нм (Рисунок 16 б) с объемной долей около 1%.

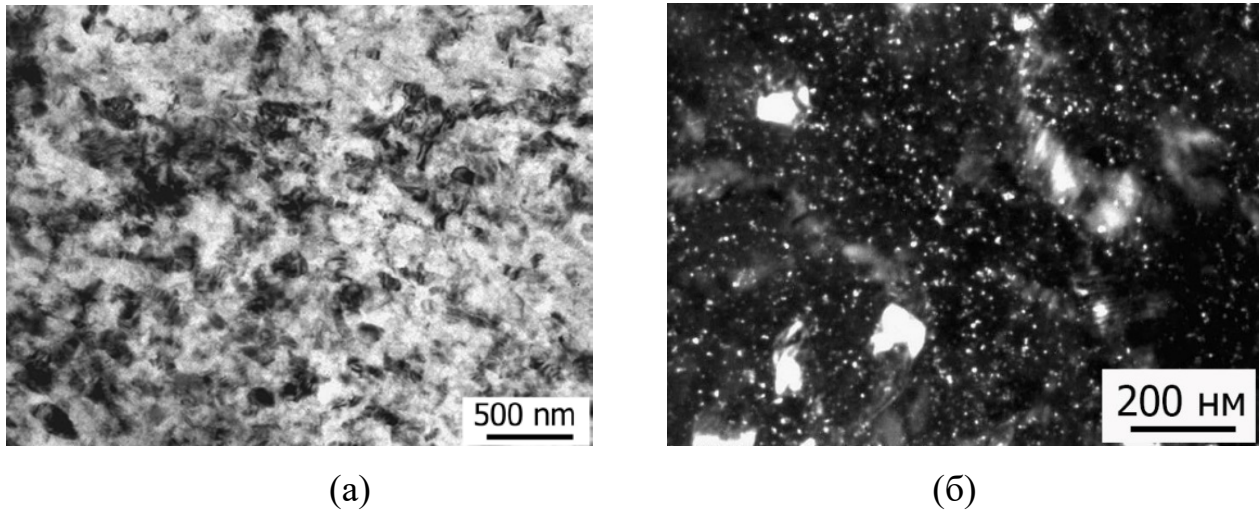
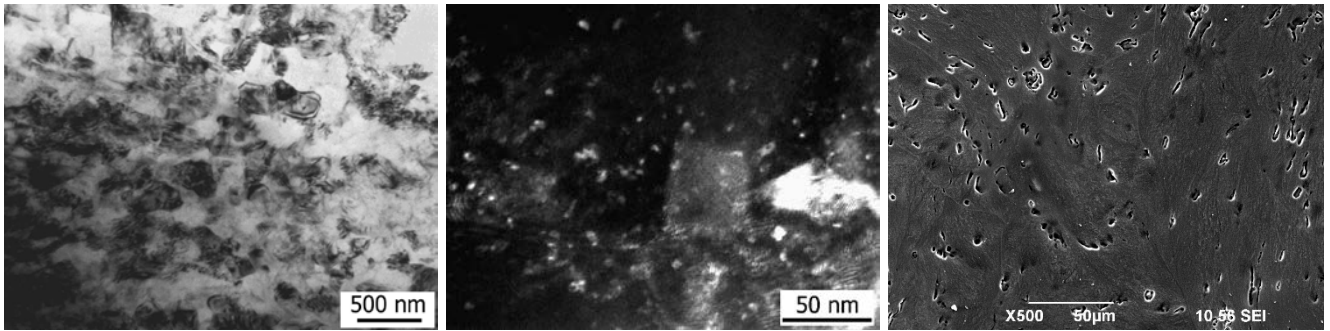


Рисунок 16. Структура сплава Mg-1Zn-0,2Ca после ИПДК:
(а) светлопольное изображение; (б) темнопольное изображение

Видно, что обработка методом ИПДК образцов сплава Mg-1Ca привела к среднему размеру зерна 210 нм (Рисунок 17 а). Обнаружены дисперсные частицы Mg_2Ca размером около 5 нм (Рисунок 17 б). В процессе ИПДК произошло дробление эвтектики и уменьшение ее объемной доли до 4,1% в результате частичного растворения в условиях интенсивной деформации сдвигом (Рисунок 17 в).

В образцах Mg-1Zn в процессе ИПДК сформирована УМЗ структура со средним размером зерна 250 нм. При этом в структуре было обнаружены отдельные крупные зерна размером до 620 нм (Рисунок 18 а, б). В некоторых зернах наблюдалась большая плотность дислокаций (Рисунок 18 б). Выявлены также рекристаллизованные зерна, свободные от дислокаций (Рисунок 18 а).

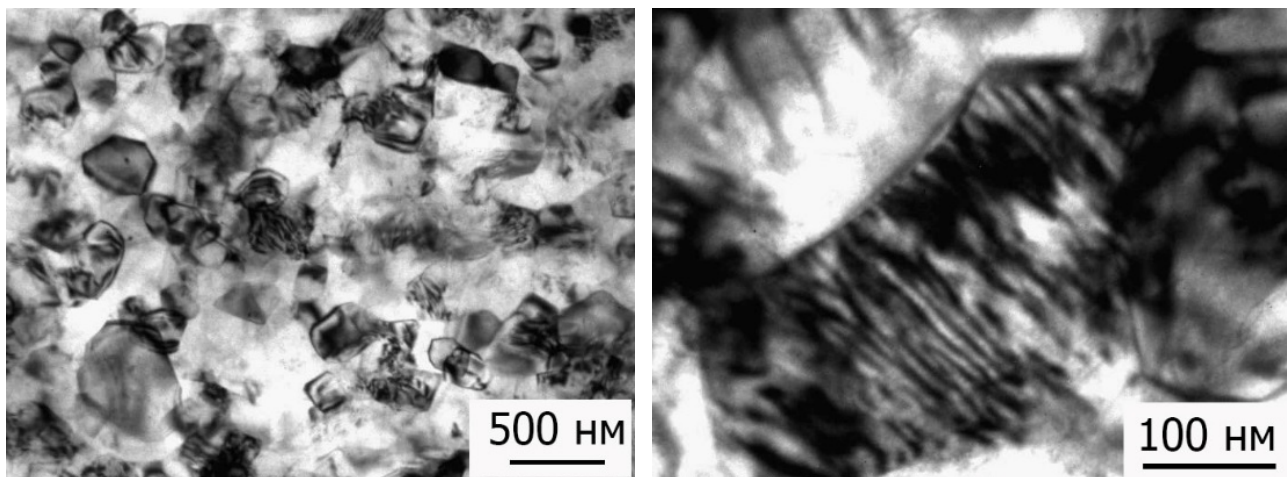


(а)

(б)

(в)

Рисунок 17. Структура ИПДК образцов сплава Mg-1Ca: а – светлопольное изображение; (б) вид нанодисперсных частиц Mg_2Ca в темнопольном изображении; (в) вид раздробленной эвтектики в РЭМ



(а)

(б)

Рисунок 18 – Структура ИПДК образцов сплава Mg-1Zn:

а – типичная структура; б – единичное зерно с высокой плотностью дислокаций

3.2 Термическая стабильность структуры

Для выявления термической стабильности структуры, полученной в процессе ИПДК, были проведены отжиги в диапазоне температур от $150^{\circ}C$ до $300^{\circ}C$ через каждые $50^{\circ}C$ в течение часа с последующей закалкой в воду.

В ИПДК образцах сплава Mg-1Zn-0,2Ca после дополнительного отжига при $150^{\circ}C$ не произошло значительных изменений в структуре. Средний размер

зерен увеличился до 160 нм (Рисунок 19 а). Мелкодисперсные частицы с размером 10 нм также присутствовали в структуре (Рисунок 19 б). После дополнительного отжига при 200°C произошла релаксация структуры, наблюдали большое количество зёрен, свободных от дислокаций. Средний размер зерен данного состояния был равен 240 нм (Рисунок 19 в). Было выявлено присутствие мелкодисперсных частиц в этом состоянии (Рисунок 19, г).

Заметный рост зерен в ИПДК образцах Mg-1Zn-0,2Ca начался после отжига при температуре 250°C, когда средний размер зерен увеличился до 550 нм (Рисунок 19 д). После этой температуры отжига было выявлено также увеличение размера дисперсных частиц до 80 нм, их объемная доля составила 7,5 %. Применение температуры отжига 300°C привело к среднему размеру зерен 4 мкм (Рисунок 19 е) [139].

Была исследована также структура ИПДК образцов сплава Mg-1Ca после дополнительных отжигов в диапазоне температур от 150°C до 250°C через каждые 50°C в течение часа с последующей закалкой в воду (Рисунок 20).

В сплаве Mg-1Ca после ИПДК и последующей термообработки (ТО), при температуре 150°C объемная доля частиц и эвтектики составила 2,7%, при увеличении температуры отжига до 200°C объемная доля частиц и эвтектики уменьшилась до 2%.

В структуре сплава Mg-1Ca после ИПДК+ТО250°C наблюдался рост среднего размера зерна до 1,4 мкм (Рисунок 20 д, е). Объемная доля эвтектики после ИПДК+ТО250°C составил 5,1%. Методом ПЭМ выявлена низкая плотность дислокаций и дисперсные частицы со средним размером 70 нм, имеющие преимущественно глобулярную форму (Рисунок 20 е).

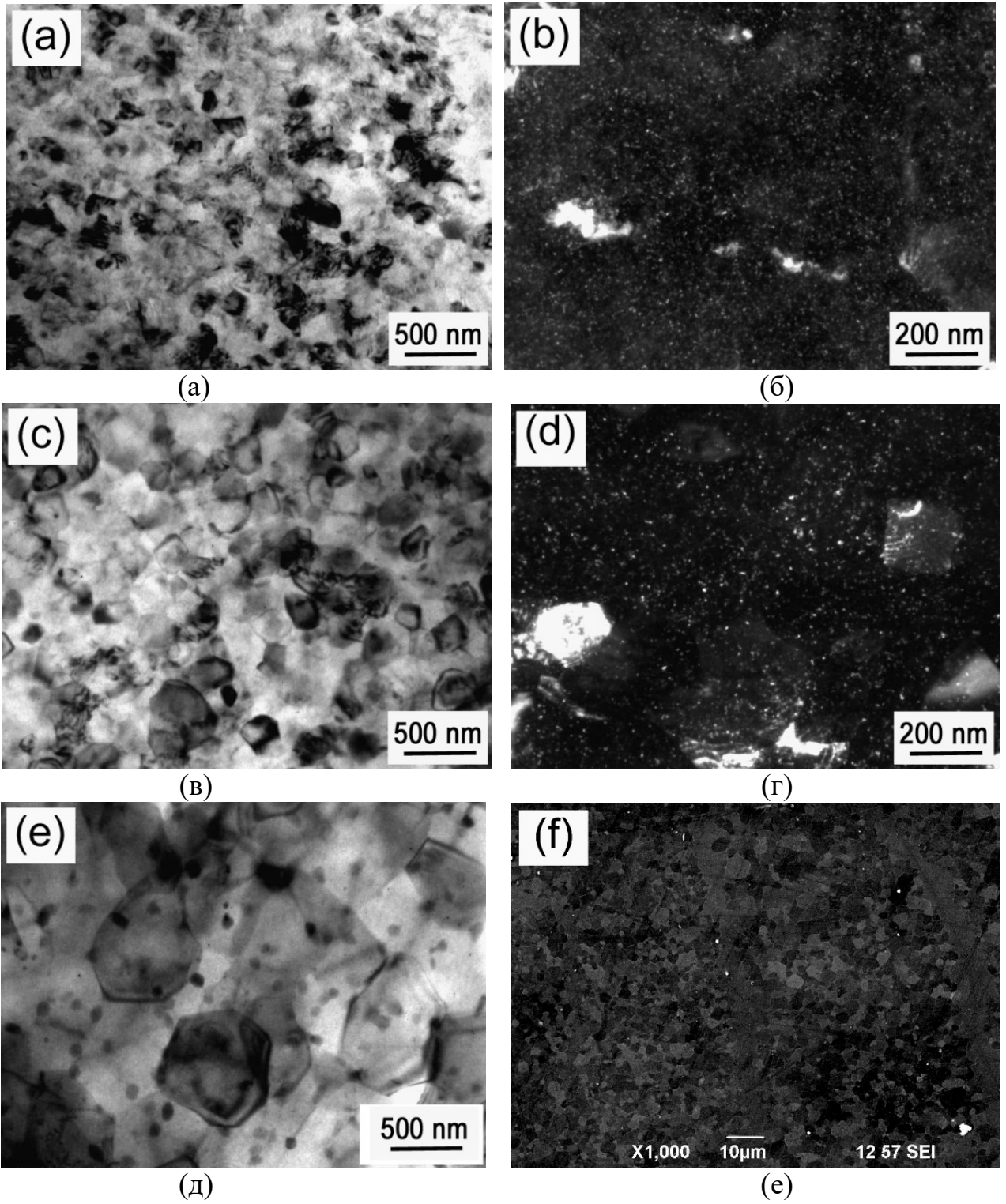


Рисунок 19 – Структура сплава Mg-1Zn-0,2Ca после ИПДК и дополнительных отжигов: а, б – 150°C; в, г – 200°C; д – 250°C; е – 300°C

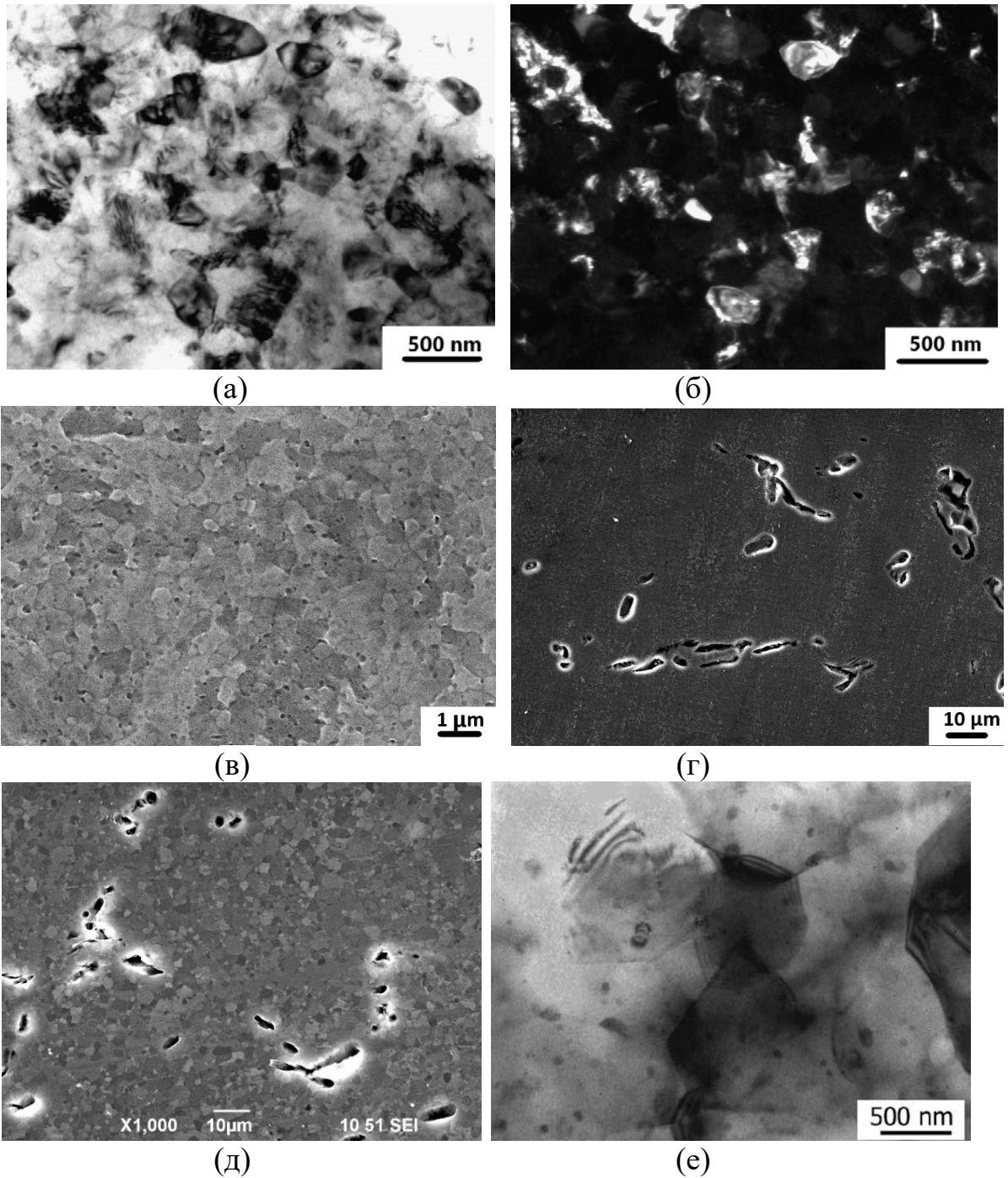


Рисунок 20 – Структура сплава Mg-1Ca после ИПДК и дополнительных отжигов: а, б – 150°C; в, г – 200°C; д, е – 250°C

В сплаве Mg-1Zn после ИПДК+ТО150°C (Рисунок 21 а) на 40% просмотренной площади наблюдали рекристаллизованные зерна размером до 3 мкм.

С увеличением температуры дополнительного отжига до 200°C микроструктура претерпела сильные изменения. Мелкие зёрна не наблюдались,

средний размер зёрен был равен 4,3 мкм, отдельные зёрна выросли до 12 мкм, обнаружено большое количество двойников отжига (Рисунок 21 б).

После отжига при 250°C средний размер зерен в ИПДК образцах составил 11,1 мкм (Рисунок 21 в). В результате дополнительного отжига ИПДК образцов при $T=300^{\circ}\text{C}$ структура сплава трансформировалась в крупнозернистую со средним размером зёрен 24,5 мкм (Рисунок 21 г).

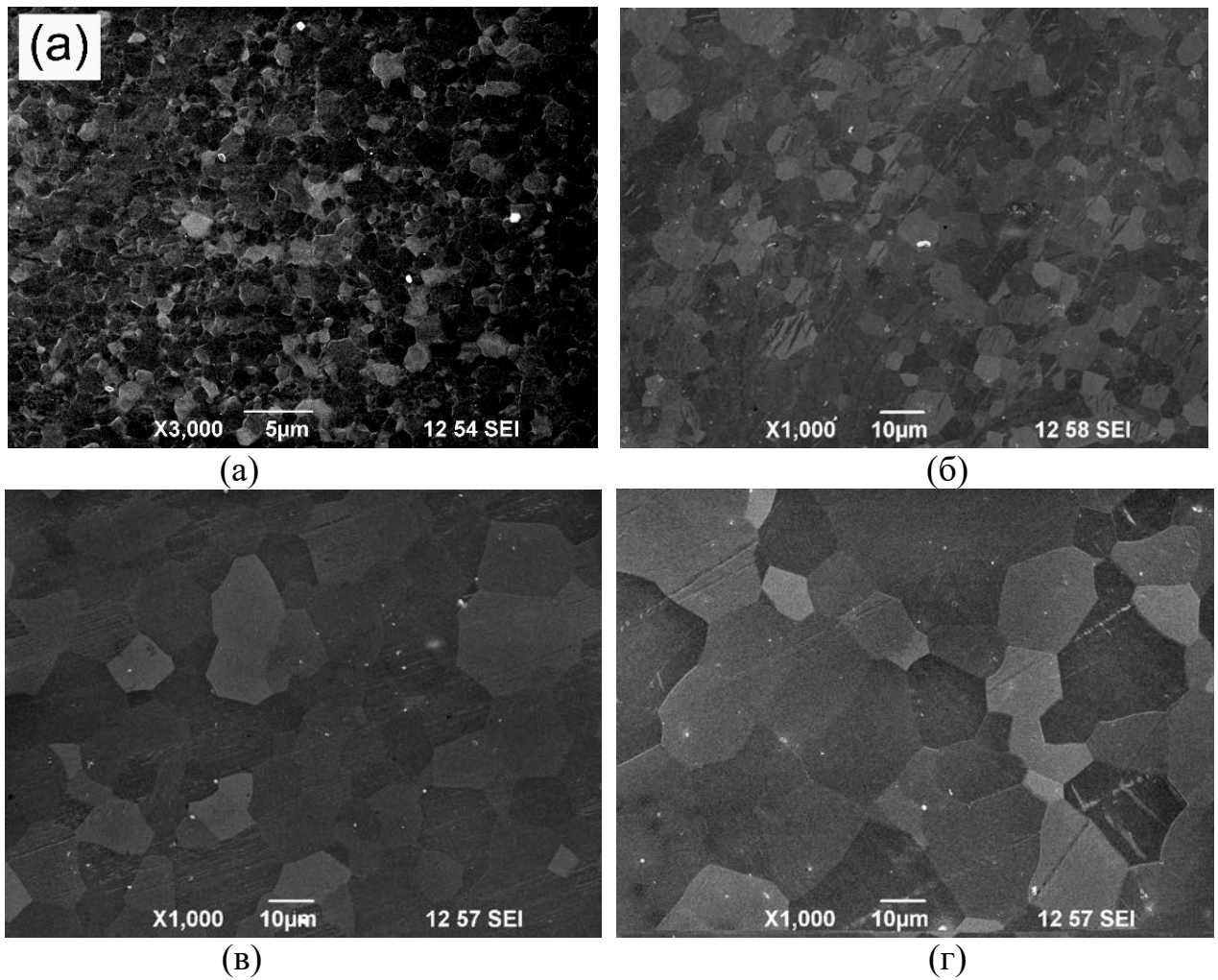


Рисунок 21 – Структура сплава Mg-1Zn после ИПДК и дополнительного ТО: а – 150°C; б – 200°C; в – 250°C; г – 300°C

3.3 Механические свойства магниевых сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn в гомогенизированном состоянии

Из диаграмм растяжения (Рисунок 22 а) следует, что в тройном сплаве Mg-1Zn-0,2Ca по сравнению с бинарным сплавом Mg-1Zn существенного изменения в пределе прочности образцов после гомогенизационного отжига не наблюдалось (Рисунок 22 б). При этом наблюдалось снижение пластичности со значений 10,5 до 6 %.

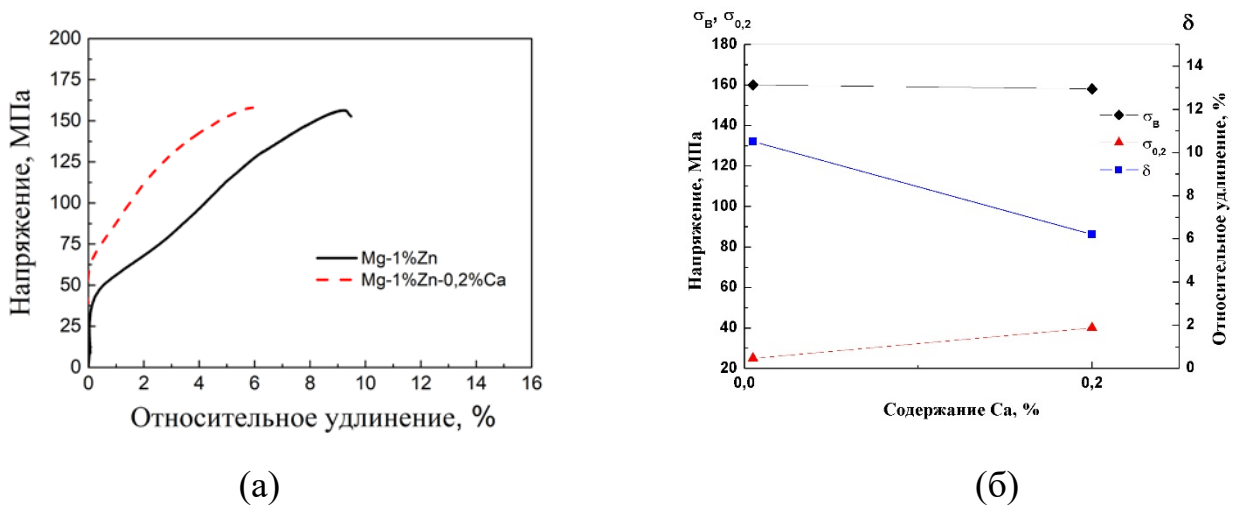


Рисунок 22. а – Графики растяжения гомогенизированных образцов сплавов Mg-1Zn и Mg-1Zn-0,2Ca; б – влияние Ca на прочность и пластичность сплава Mg-1Zn-0,2Ca

После испытаний на растяжение гомогенизированные образцы сплава Mg-1Ca показали предел прочности 110 МПа и относительное удлинение до разрушения 8% (Рисунок 23).

Прочность сплавов была проанализирована также методом микротвердости. Значения микротвердости в гомогенизированном состоянии сплавов Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Zn составили 50 и 42 НВ, соответственно. Микротвердость в ИПДК образцах повысилась до 99 и 93 НВ, соответственно (Рисунок 24 а). Повышение микротвердости в исследуемых образцах может быть обеспечено несколькими механизмами упрочнения,

включая твердорастворное упрочнение, уменьшение среднего размера зерна и дисперсионное упрочнение.

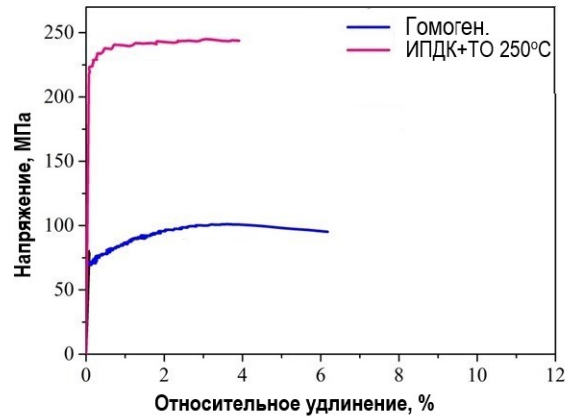


Рисунок 23. Диаграмма растяжения «напряжение-относительное удлинение» сплава Mg–1Ca при комнатной температуре

Изучение термической стабильности ИПДК образцов показало, что в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca после ТО при 150°C наблюдается увеличение микротвердости вследствие начала процессов старения (Рисунок 24). После ТО при 250°C выявлено резкое снижение значений микротвердости, что говорит о стабильности свойств до температуры 200°C.

В сплаве Mg-1Zn микротвердость образцов после отжига при 100°C заметно уменьшилась (на 45%) до 70 HV, а после отжига при 150°C снизилась до 55 HV. Быстрое снижение микротвердости связано, очевидно, с отсутствием дисперсных частиц вторых фаз, сдерживающих рост зерен (Рисунок 24 а).

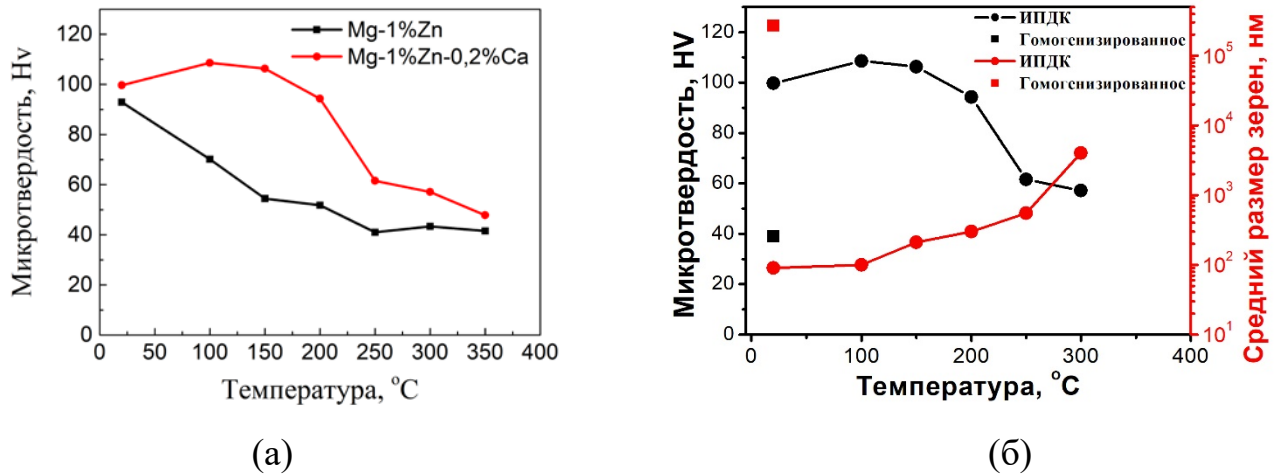


Рисунок 24. а – Термостабильность образцов сплавов Mg-1Zn и Mg-1Zn-0,2Ca, подвергнутых ИПДК и дополнительным отжигам; б – зависимость микротвердости от среднего размера зерна сплава Mg-1Zn-0,2Ca

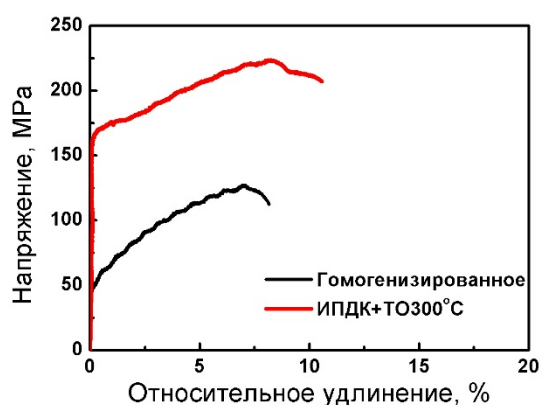
3.4 Механические свойства магниевых сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn после ИПДК и термического отжига

Результаты испытаний на растяжение образцов сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn после ИПДК и последующих дополнительных отжигов приведены в таблице 1 и на рисунке 25. Здесь же для сравнения приведены свойства сплавов в исходном гомогенизированном состоянии. Из результатов исследований микротвердости и механических испытаний на растяжение, можно сделать вывод, что формирование мелкозернистой структуры в исследуемых сплавах привело к повышению прочности и одновременно нулевой пластичности, т.е. хрупкости образцов из-за высоких внутренних напряжений. Для снятия внутренних напряжений ИПДК образцы были подвергнуты дополнительным отжигам.

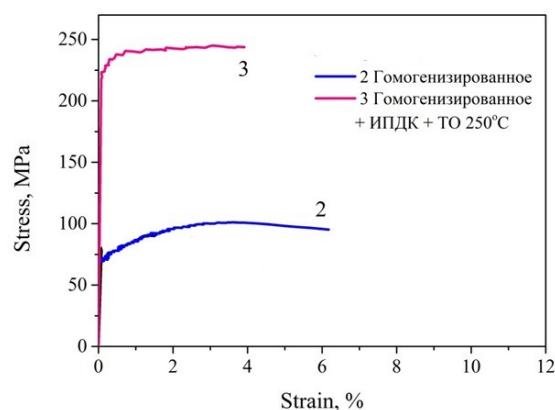
Было установлено, что применение дополнительного отжига при 150°C к ИПДК образцам сплава Mg-1Zn-0,2Ca характеризовались хрупким разрушением. Дальнейшее увеличение температуры дополнительного отжига до 250°C не меняло характер разрушения образцов. Сочетание высокой прочности (225 МПа)

и пластичности (12%) было достигнуто в ИПДК образцах после дополнительного отжига при 300°C (Рисунок 25, Таблица 1).

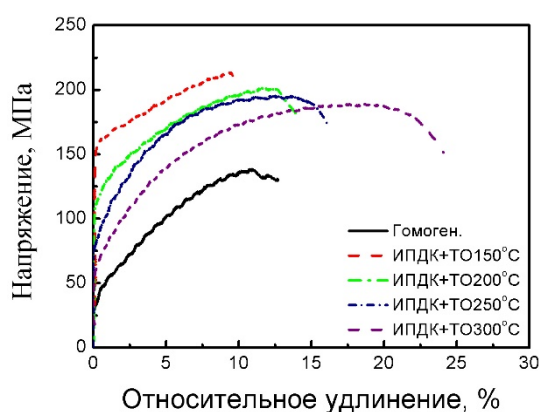
Образцы бинарного сплава Mg-1Ca после ИПДК и дополнительного отжига от 150°C до 200°C показали хрупкое разрушение. В образце после ИПДК+ТО250°C обнаружено сочетание повышенного предела прочности 245 МПа и относительного удлинения 4%. То есть ИПДК+ТО250°C ведет к повышению предела прочности в 2,5 раза при некотором снижении пластичности по сравнению с гомогенизированным состоянием (Рисунок 25 б, Таблица 1).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 25. Графики испытаний на растяжение сплавов:

(а) Mg-1Zn-0,2Ca; (б) Mg-1Ca; (в) Mg-1Zn

Таблица 1. Механические свойства сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn

№	Состояние	σ_{02} , МПа	σ_B , МПа	δ , %
Mg-1Zn-0,2Ca				
1	Гомогенизированное	60	155	6
2	ИПДК	-	-	Хрупкое разрушение
3	ИПДК+ ТО200°С	-	-	Хрупкое разрушение
4	ИПДК+ ТО250 °С			Хрупкое разрушение
5	ИПДК+ ТО300 °С	160	225	12
Mg-1Ca (Рисунок 25 б)				
1	Гомогенизированное	70	100	6
2	ИПДК			Хрупкое разрушение
3	ИПДК+ ТО150 °С			Хрупкое разрушение
4	ИПДК+ ТО200 °С			Хрупкое разрушение
5	ИПДК+ ТО250 °С		225	6
Mg-1Zn (Рисунок 25 в)				
1	Гомогенизированное	29	138	12,7
2	ИПДК	-	-	Хрупкое разрушение
3	ИПДК+ ТО150 °С	157	215	9
4	ИПДК+ ТО200 °С	112	198	14
5	ИПДК+ ТО250 °С	75	190	16
6	ИПДК+ ТО300 °С		188	24

Образцы сплава Mg-1Zn после ИПДК+ТО150°С показали значительное повышение предела текучести с 29 до 152 МПа, а предела прочности с 138 до 213 МПа относительно исходного состояния (Рисунок 25 в, Таблица 1). При применении к ИПДК образцам отжигов при более высоких температурах, вследствие релаксации структуры, наблюдается снижение как предела текучести, так и предела прочности, а также повышение значений пластичности. Хорошее сочетание характеристик прочности и пластичности рассматриваемого сплава

наблюдали в ИПДК образцах с дополнительным отжигом при 200°C, где значение предела прочности было 200 МПа (что на 30% выше значений гомогенизированного состояния) и значение относительного удлинения было 15% (Рисунок 23 в, Таблица 1).

3.5 Влияние УМЗ структуры на предел выносливости сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca

Усталостные свойства сплава Mg-1Zn-0,2Ca при многоцикловом режиме испытаний представлены на рисунке 26. В исходном (гомогенизированном) состоянии кривая усталости представлена 36 точками, находящимися в диапазоне напряжений от 60 до 110 МПа. По кривой усталости можно сделать вывод, что предел выносливости сплава Mg-1Zn-0,2Ca до $5 \cdot 10^6$ циклов составляет 60 МПа. После ИПДК и ТО при 300°C кривая усталости представлена 18 точками, находящимися в диапазоне напряжений от 70 до 130 МПа. Предел выносливости составил 75 МПа, что на 25% выше, чем в исходном состоянии. Это свидетельствует о том, что сформированное высокопрочное УМЗ состояние позволяет значительно улучшить усталостные свойства, что перспективно для применения исследуемого материала в качестве медицинских имплантатов, испытывающих циклические нагрузки.

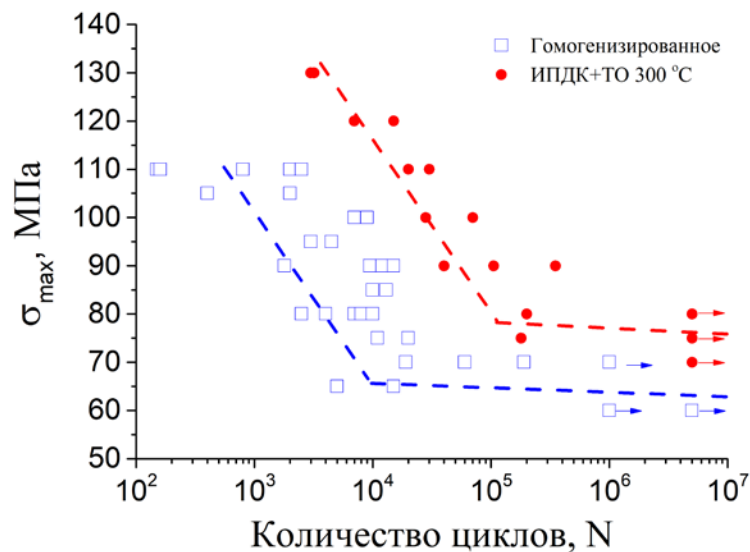


Рисунок 26 – Диаграмма Веллера сплава Mg-1Zn-0,2Ca

3.6 Фрактографические исследования

Фрактографический метод является одним из немногих, способных ответить на вопрос о причинах и механизме разрушения материала. Излом служит как бы своеобразной фотографией процесса разрушения, структурного состояния и свойств материала в локальном объёме при прохождении магистральной трещины, определяющей разрушение тела.

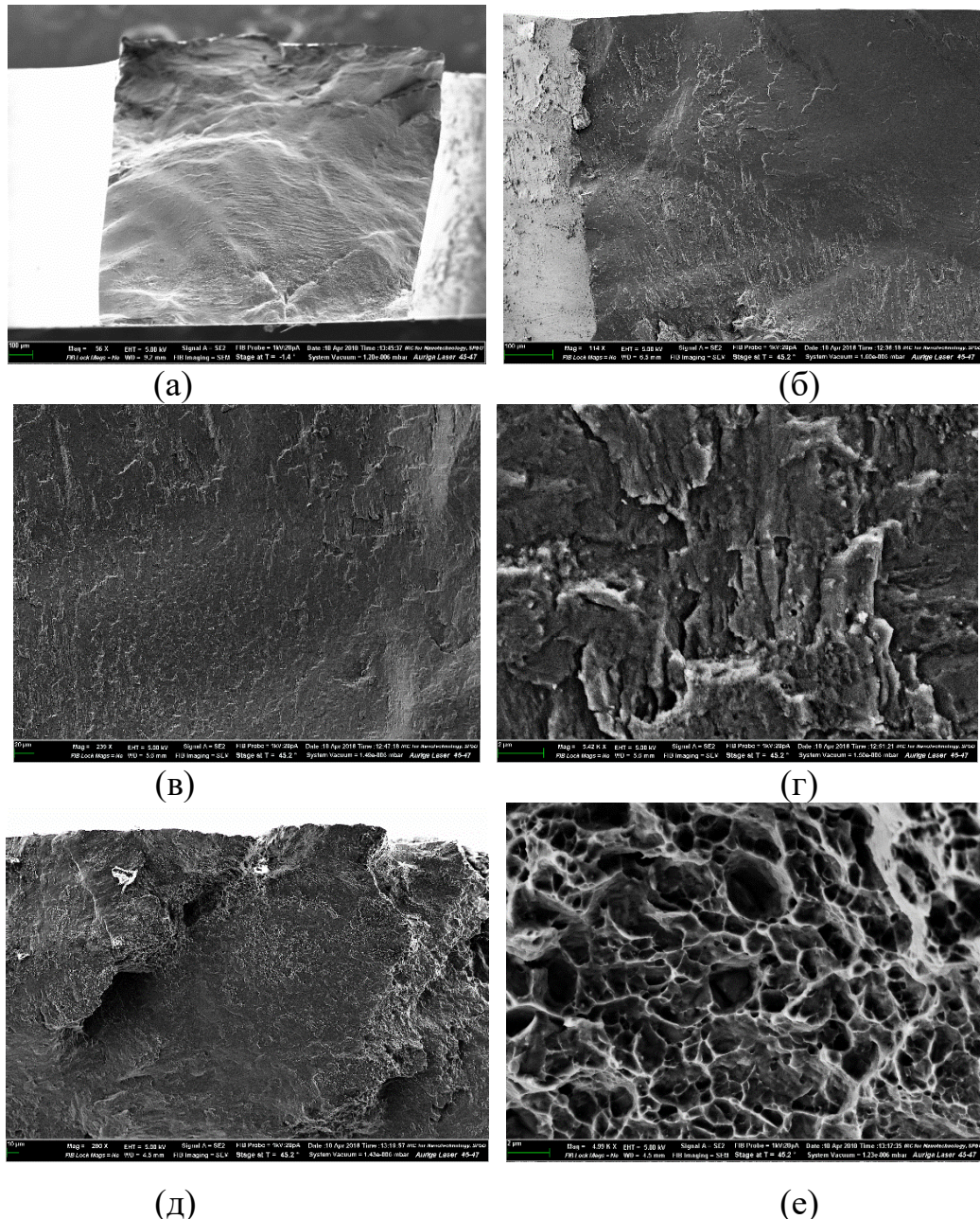


Рисунок 27 – Излом образца магниевого сплава Mg-1Zn-0,2Ca после ИПДК+ТО300°C: а – общий вид усталостного излома: зона стабильного роста трещины (1), ускоренного роста трещины (2) и зона долома (3); б – очаг разрушения; в-д – зона стабильного роста трещины; е – зона долома

Фрактографический анализ поверхности разрушения сплава после ИПДК+ТО300°С выявил присутствие зоны стабильного роста трещины (1), ускоренного роста трещины (2) и зона долома (3) (Рисунок 27 а). Очаг разрушения находился на нижней грани образца (Рисунок 27 б). Усталостное разрушение магниевого сплава в условиях циклического растяжения сопровождалось формированием ручьистого микрорельефа с фасетками. На поверхности усталостного разрушения сформировались складки рельефа, ориентированные вдоль направления развития трещины. Разрушение в области устойчивого развития трещины происходило внутризеренно, по механизму квазискола (Рисунок 27 в, д). Статический долом имел типичное вязкое ямочное разрушение (Рисунок 27 е).

ГЛАВА 4. ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ РКУП

4.1 Микроструктурные исследования РКУП образцов

Для получения объемных УМЗ заготовок магниевых сплавов, из которых можно было бы изготавливать имплантаты, сплавы Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Zn были подвергнуты равноканальному угловому прессованию (РКУП), которое является перспективным методом повышения прочности магниевых сплавов путём измельчения зеренной структуры [99, 140].

4.1.1 Структура сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca после РКУП

После двух проходов РКУП наблюдали существенное измельчение структуры сплава Mg-1Zn-0,2Ca (Рисунок 28 а), На 60% поверхности наблюдались равноосные зерна со средним размером 5,1 мкм, на оставшейся части поверхности были выявлены вытянутые зерна [141]. Частиц в структуре обнаружено не было, вследствие возможного их растворения в условиях деформации сдвигом при высокой температуре 400°C. При количестве проходов РКУП равном 4 средний размер зерна снизился до 4,0 мкм (Рисунок 28 б). После 6 проходов РКУП была сформирована однородная структура со средним размером зерна 3,7 мкм (Рисунок 28 в) [142]. После 8 проходов средний размер зерен уменьшился до 2 мкм (Рисунок 28 г), в структуре видны нанодвойники шириной 400 нм (Рисунок 28 д) и нанодисперсные частицы размером 20 нм (Рисунок 28 е).

4.1.2 Структура сплава Mg-1%Zn после РКУП

Средний размер зерна сплава Mg-1Zn после двух проходов РКУП уменьшился с 555 мкм (Рисунок 13) до 68 мкм (Рисунок 29 а). Дальнейшее увеличение количества проходов РКУП до 4 привело к среднему размеру зерна 43 мкм (Рисунок 29 б). Однородную структуру со средним размером зерна 21 мкм наблюдали с увеличением количества проходов РКУП до 6, (Рисунок 29 в). При суммарном количестве проходов, равном 8 был выявлен наименьший средний размер зерна 12 мкм (Рисунок 29 г) [143].

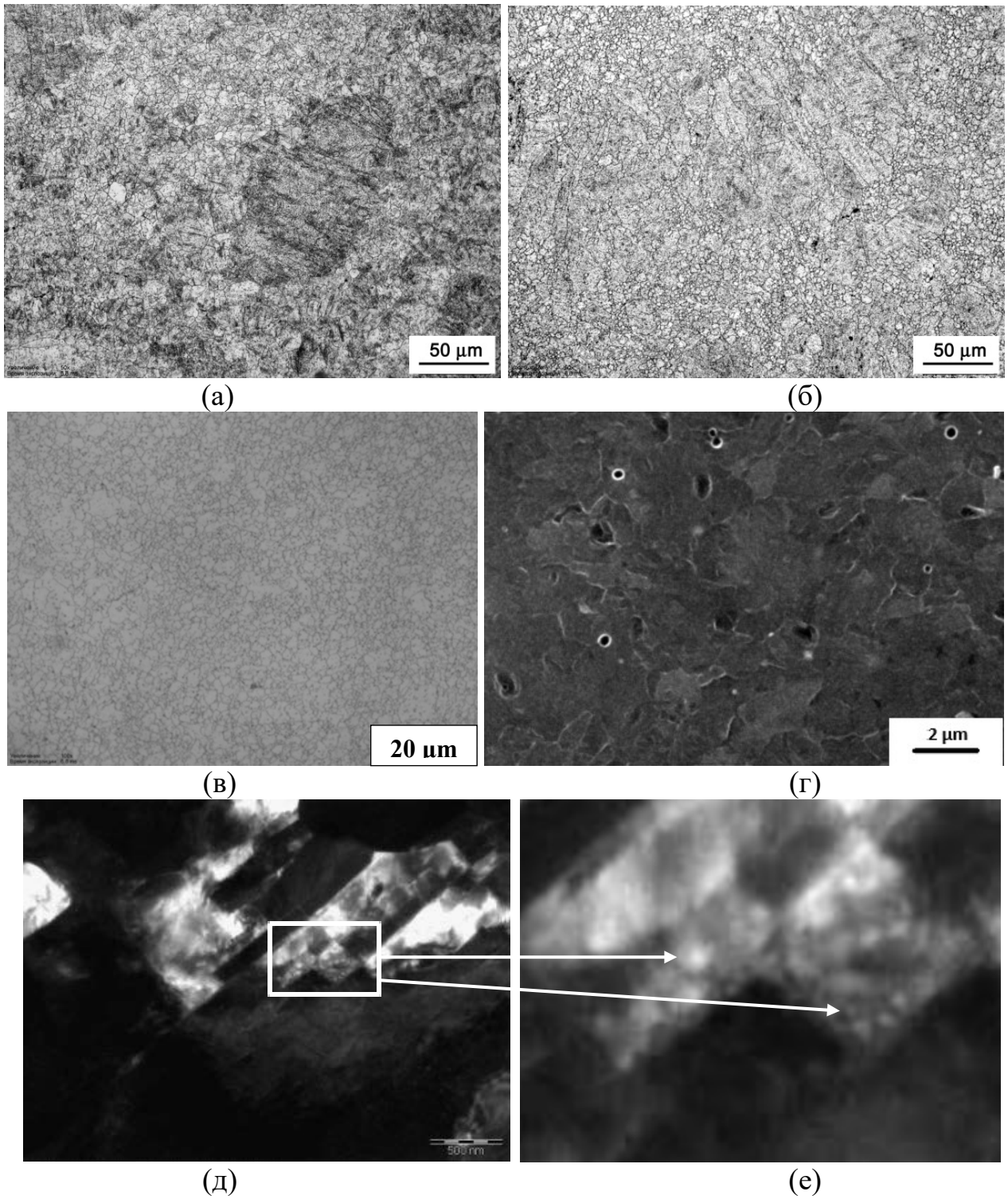


Рисунок 28 – Структура РКУП образцов сплава Mg-1Zn-0,2Ca после:
 а – 2 проходов; б – 4 проходов; в – 6 проходов; г – 8 проходов; д, е –
 нанодвойники и нанодисперсные частицы после 8 проходов.

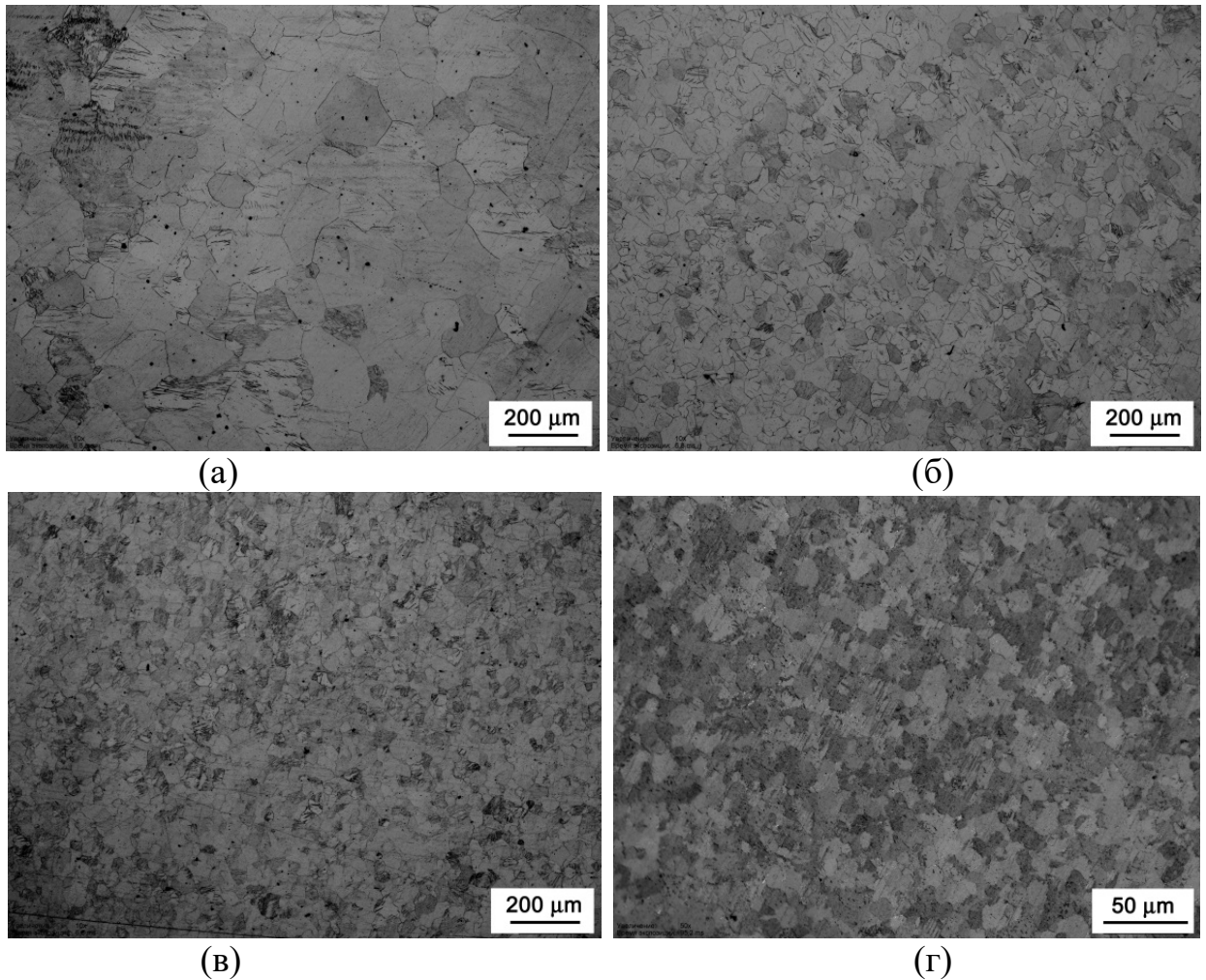


Рисунок 29 – Структура РКУП образцов сплава Mg-1Zn после:
 а – 2 проходов; б – 4 проходов; в – 6 проходов; г – 8 проходов

4.2 Механические свойства магниевых сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca и Mg-1%Zn подвергнутых РКУП

Микротвердость сплава Mg-1Zn-0,2Ca в гомогенизированном состоянии была равна $42,3 \pm 4,8$ HV. С увеличением количества проходов РКУП до 2, 4, 6 и 8 наблюдалось равномерное увеличение микротвердости до $49,6 \pm 5,6$, $59,5 \pm 5,8$, $63,1 \pm 6,3$ и $69,5 \pm 6,7$ HV, соответственно (Рисунок 30 а). То есть, наблюдалась корреляция значений микротвердости с увеличением степени деформации и уменьшением среднего размера зерна. Наибольшее значение микротвердости было достигнуто при

наибольшей степени деформации (8 проходов РКУП) и наименьшем среднем размере зерна 2 мкм.

После гомогенизации микротвердость сплава Mg-1Zn составила $35,5 \pm 4,2$ HV. Структурные изменения после обработки РКУП привели к незначительному росту микротвердости. После 2, 4, 6, 8 проходов РКУП значения микротвердости были повышены до $36,8 \pm 3,6$ HV, $40,7 \pm 4,8$, $43,1 \pm 4,3$ и $44,2 \pm 5,7$ HV, соответственно (Рисунок 30 б) [144]

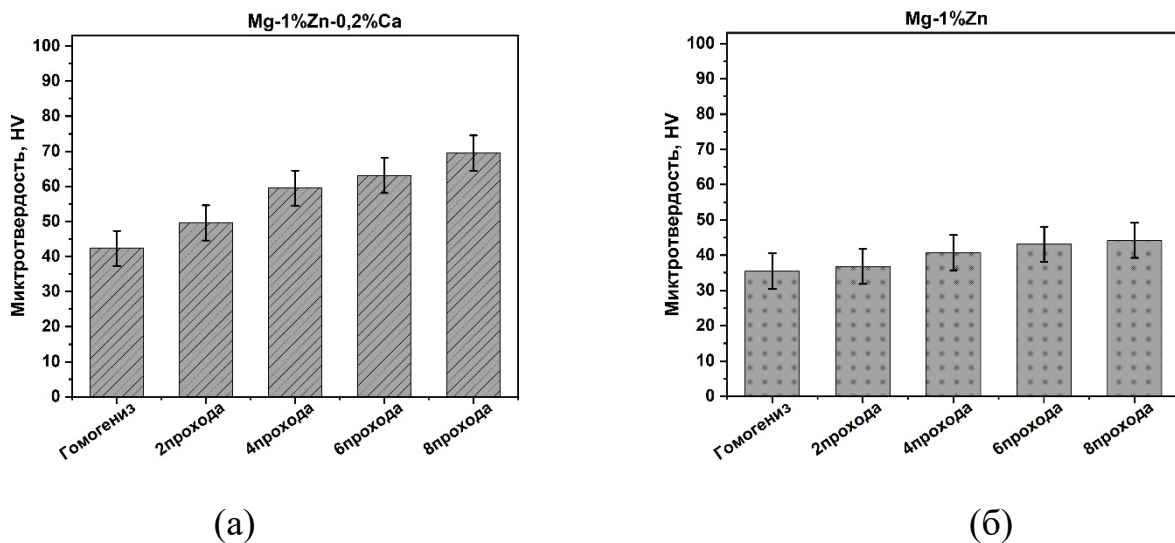


Рисунок 30. Микротвердость РКУП образцов после различного количества проходов: а – Mg-1Zn-0,2Ca; б – Mg-1Zn

Из результатов механических испытаний следует, что гомогенизированный сплав Mg-1Zn-0,2Ca имеет большую прочность 127 МПа, чем чистый магний (35 МПа [12]) (Рисунок 31). После 2, 4, 6 и 8 проходов РКУП предел прочности составил 130, 221, 225 и 283 МПа (Рисунок 31). В сплаве Mg-1Zn предел текучести также повысился со значений 34 МПа в гомогенизированном состоянии до 189 МПа после 8 проходов РКУП.

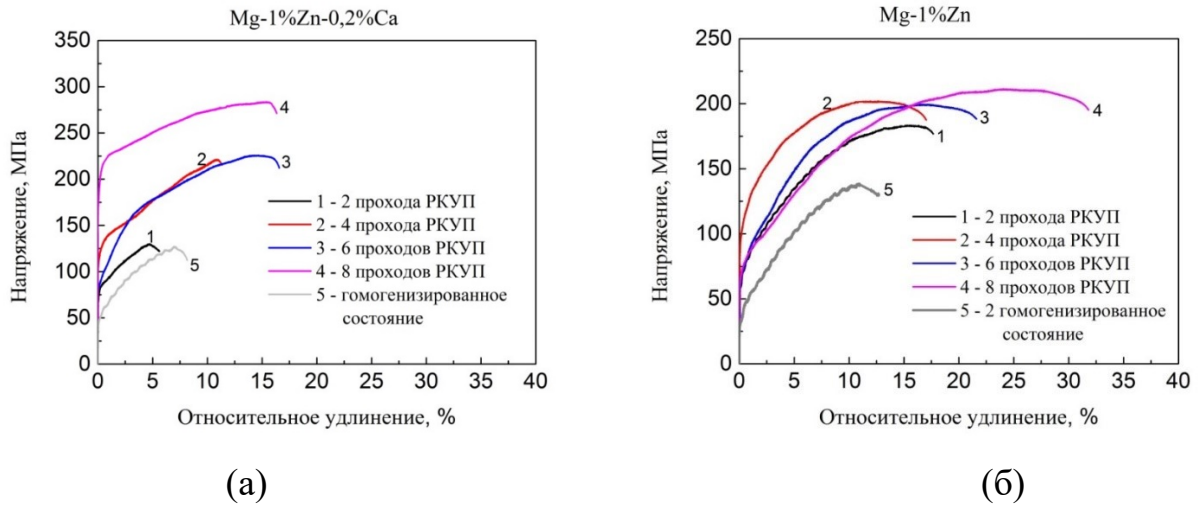


Рисунок 31. Диаграммы механических испытаний на растяжение РКУП образцов:
(а) Mg-1Zn-0,2Ca; (б) Mg-1Zn

Такое повышение прочности можно объяснить формированием однородной УМЗ структуры, содержащей нанодисперсные частицы и двойниковые границы. В частности, расчеты по формулам Холла-Петча и Ашбе-Орована по методике, изложенной в работе [145], показали, что измельчение среднего размера до 2 мкм и формирование нанодисперсных частиц размером 20 нм, при объемной доле частиц 0,005, способствует повышению предела текучести на 91,9 МПа и 34,8 МПа, соответственно. Экспериментальные значения предела текучести в РКУП образцах увеличились с 60 МПа до 189 МПа, т.е. на 129 МПа, что близко к сумме вкладов в предел текучести материала от измельчения зерна и дисперсионного упрочнения равного 126,7 МПа.

На момент постановки работы были известны данные о повышении прочности магниевых сплавов Mg-Zn-Ca после измельчения зеренной структуры. Однако по сравнению с известными данными [34] такие высокие значения прочности были получены впервые.

Таблица 2. Прочность и пластичность сплавов Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Zn

№	Обработка	Mg-1Zn-0,2Ca			Mg-1Zn		
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	Гомогенизация	49	127	8	29	138	12,7
2	РКУП 2 прохода	69	130	5,6	58	183	17,6
3	РКУП 4 прохода	107	221	11,3	86	201	17,0
4	РКУП 6 проходов	80	225	16,5	60	200	21,6
5	РКУП 8 проходов	189	283	16,3	65	210	31,8

ГЛАВА 5. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn

5.1 Исследование коррозионных свойств сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca

Результаты коррозионных испытаний, проведенных гравиметрическим методом для сплава Mg-1Zn-0,2Ca, представлены на рисунках 32, 33 и в таблице 3.

Вид образцов сплава после первых суток выдержки в растворе Рингера сильно отличается друг от друга. Наиболее сильное корродирование поверхности наблюдалось в ИПДК образце, который потерял 10% веса за первые сутки пребывания в растворе Рингера (Таблица 3). На 4 сутки он начал разрушаться, а на 7 сутки потерял 40% исходной массы (Рисунок 32). На поверхности образцов в гомогенизированном состоянии и после ИПДК+ТО300°С было заметно более слабое равномерное корродирование [146].

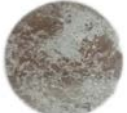
















Mg-1Zn-0,2Ca							
Состояние	1 сутки	4 сутки	7 суток	14 сутки	20 сутки	28 сутки	32 сутки
Гомоген.	1,4% 	3,8% 	5,6% 	7,3% 	8,7% 	10,9% 	11,6% 
ИПДК	10% 	36,3% 	60,2% 	Растворился на 8 сутки			
ИПДК+ТО300°С	2,1% 	4,6% 	7,8% 	12,9% 	16,2% 	21,3% 	23,1% 

Рисунок 32. Вид образцов Mg-1Zn-0,2Ca после испытаний в растворе Рингера

(оптические фотографии, x1)

Поверхность образцов в гомогенизированном состоянии и после ИПДК+ТО300°С корродирует равномерно на протяжении 14 суток. На 14-е сутки на поверхности образца после ИПДК+ТО300°С стали образовываться

коррозионные ямки, т.е развивалась питтинговая коррозия. Наиболее коррозионностойким состоянием сплава Mg-1Zn-0,2Ca оказалось гомогенизированное, где скорость коррозии на 32-е сутки составила 0,54 мм/год (Таблица 3) [147].

Таблица 3. Потеря массы и скорость коррозии сплава Mg-1Zn-0,2Ca во время коррозионных испытаний

Время погружения, (день)	Потеря массы, (%) /			Скорость коррозии, (мм/г)		
	Гомоген	ИПДК	ИПДК+ТО300	Гомоген.	ИПДК	ИПДК+ТО300
1	1,4	10	2,1	2,06	14,61	3,28
4	3,8	36,3	4,6	1,39	13,25	1,80
7	5,6	60,2	7,8	1,15	12,57	1,74
14	7,7		13,5	0,74		1,41
20	8,7		16,2	0,63		1,26
28	10,9		21,3	0,56		1,18
32	11,6		23,1	0,54		1,16

Видна зависимость скорости коррозии Mg-1Zn-0,2Ca от структурного состояния (Рисунок 33). ИПДК образец Mg-1Zn-0,2Ca интенсивно корродировал со скоростью 14,61 мм/год в первые сутки эксперимента, и далее, на 4 сутки, скорость коррозии снизилась до 13,25 мм/год. Образец после ИПДК+ТО300°C в первые сутки интенсивно корродировал со скоростью 3,28 мм/год, но на четвертые сутки скорость коррозии резко уменьшилась до 1,8 мм/год. Этот результат указывает на то, что за первые четверо суток движущая сила коррозии существенно уменьшилась и далее продолжала постепенно снижаться (Рисунок 33). Наименьшую скорость коррозии на всем протяжении эксперимента показал сплав Mg-1Zn-0,2Ca в гомогенизированном состоянии.

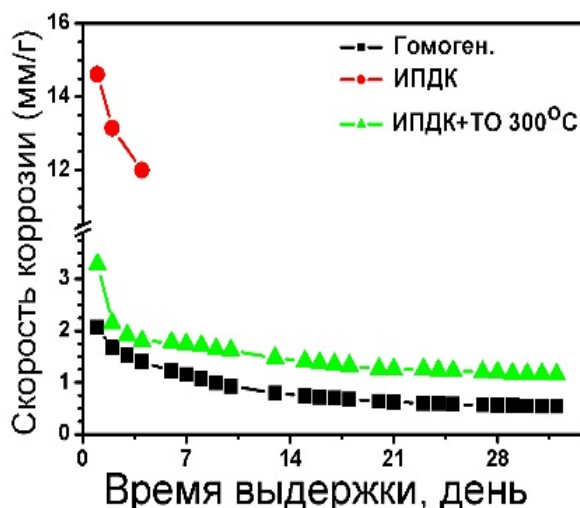


Рисунок 33. Скорость коррозии сплава Mg-1Zn-0,2Ca в растворе Рингера

Детальное исследование поверхности образцов в РЭМ позволило установить различие в коррозии исследуемых образцов. Хорошо видно, что после выдержки ИПДК образца Mg-1Zn-0,2Ca в растворе Рингера в течение первых суток на поверхности образовались коррозионные ямки с высокой плотностью пор (Рисунок 34 в, г). В гомогенизированных и ИПДК+ТО образцах такие коррозионные ямки отсутствовали (Рисунок 34 а, б, д, е). Для этих образцов было характерно формирование редких специфических коррозионных ручейков.

5.2 Исследование коррозионных свойств сплава Mg-1%Ca

В результате коррозионных испытаний (Рисунок 35) через первые сутки на поверхности сплава Mg-1Ca образовались продукты коррозии в виде белого налета (Рисунок 36). Видно, что микроямки белого цвета (Рисунок 37) образуются на поверхности всех состояний сплава Mg-1Ca (гомогенизированное, ИПДК и ИПДК+ТО250°C).

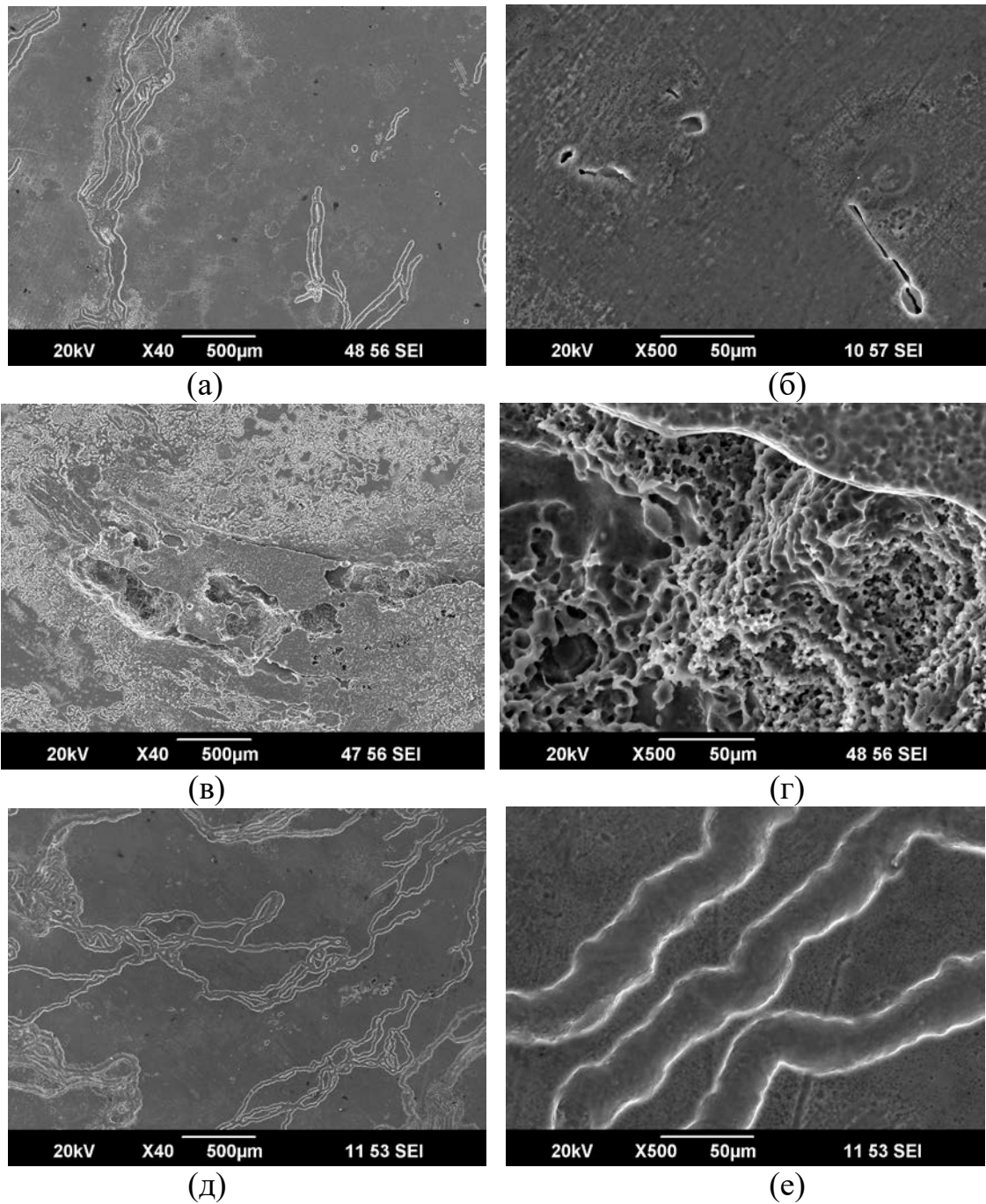


Рисунок 34. Поверхность сплава Mg-1Zn-0,2Ca после 1 дня выдержки в растворе Рингера: (а, б) – гомогенизированном состоянии; (в, г) – после ИПДК; (д, е) – после ИПДК+ТО300°C,

Начиная с 4 суток выдержки образцов Mg-1Ca в растворе Рингера (начиная с 4-х суток и далее) наблюдались большие различия в состоянии поверхности. Гомогенизированный образец после 4 суток выдержки в растворе Рингера разрушился (Рисунок 36), а его вес

уменьшился почти в два раза (Таблица 4). Образцы после ИПДК и ИПДК+ТО250°С после 4 суток выдержки в растворе Рингера сохранили целостность и имели на поверхности белый налет.

В целом наилучшую коррозионную стойкость продемонстрировали ИПДК образцы. После 32 дней в растворе Рингера скорость коррозии в них составила 0,54 мм/год (Рисунок 36, Таблица 4). Образцы после ИПДК+ТО250°С также продемонстрировали хорошую коррозионную стойкость со скоростью коррозии 0,67 мм/год на 32 день выдержки (Рисунок 36).

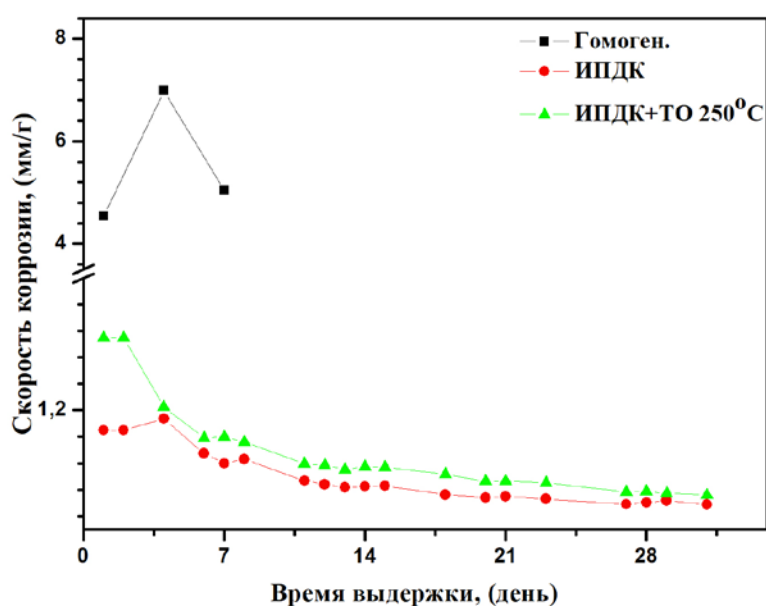


Рисунок 35. Скорость коррозии сплава Mg-1Ca в растворе Рингера













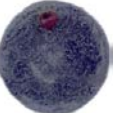




Mg-1Ca							
Состояние	1 сутки	4 сутки	7 сутки	14 сутки	20 сутки	28 сутки	32 сутки
Гомоген.	7,4% 	45,4% 	53,7% 	Растворился на 8 сутки			
ИПДК	1,6% 	7,1% 	8,7% 	13,6% 	17% 	23% 	28,4% 
ИПДК+ ТО250°C	2,5% 	7,1% 	10,2% 	15,8% 	19,4% 	24,1% 	26,1% 

Рисунок 36. Вид образцов Mg-1Ca после испытаний в растворе Рингера (оптические фотографии, x1) [137]

Таблица 4. Скорость коррозии и потеря массы Mg-1Ca в растворе Рингера

Время погружения, (день)	Потеря массы, (%)			Скорость коррозии, (мм/г)/		
	Гомоген./	ИПДК/	ИПДК+ТО300	Гомоген.	ИПДК	ИПДК+ТО300
1	7,4	1,6	2,5	4,54	1,04	1,74
4	45,4	7,1	7,1	7	1,13	1,22
7	57,3	8,7	10,2	5	0,8	0,98
14		13,6	15,8		0,62	0,77
20		17	19,4		0,54	0,66
28		23	24,1		0,69	0,58
32		26,4	28,1		0,57	0,67

В результате исследований в РЭМ было установлено, что уже после первых суток в растворе Рингера на поверхности гомогенизированных образцов Mg-1Ca наблюдается формирование глубоких ям и бороздок в местах, где ранее находилась эвтектика (Рисунок 37 а), которая представляет собой частицы Mg_2Ca , окруженные обедненным по Ca твердым раствором магния. По литературным

данном пара α -Mg - Mg_2Ca обладает высокой электрохимической активностью [148]. Вследствие этого каждый очаг коррозии на месте эвтектики и является результатом микрогальванической коррозии, вызванной взаимодействием пары α -Mg - Mg_2Ca [149]. Прилегающая к коррозионным бороздкам поверхность также покрыта мелкими ямками, что говорит об интенсивной коррозии как эвтектики, так и матрицы (Рисунок 37 б).

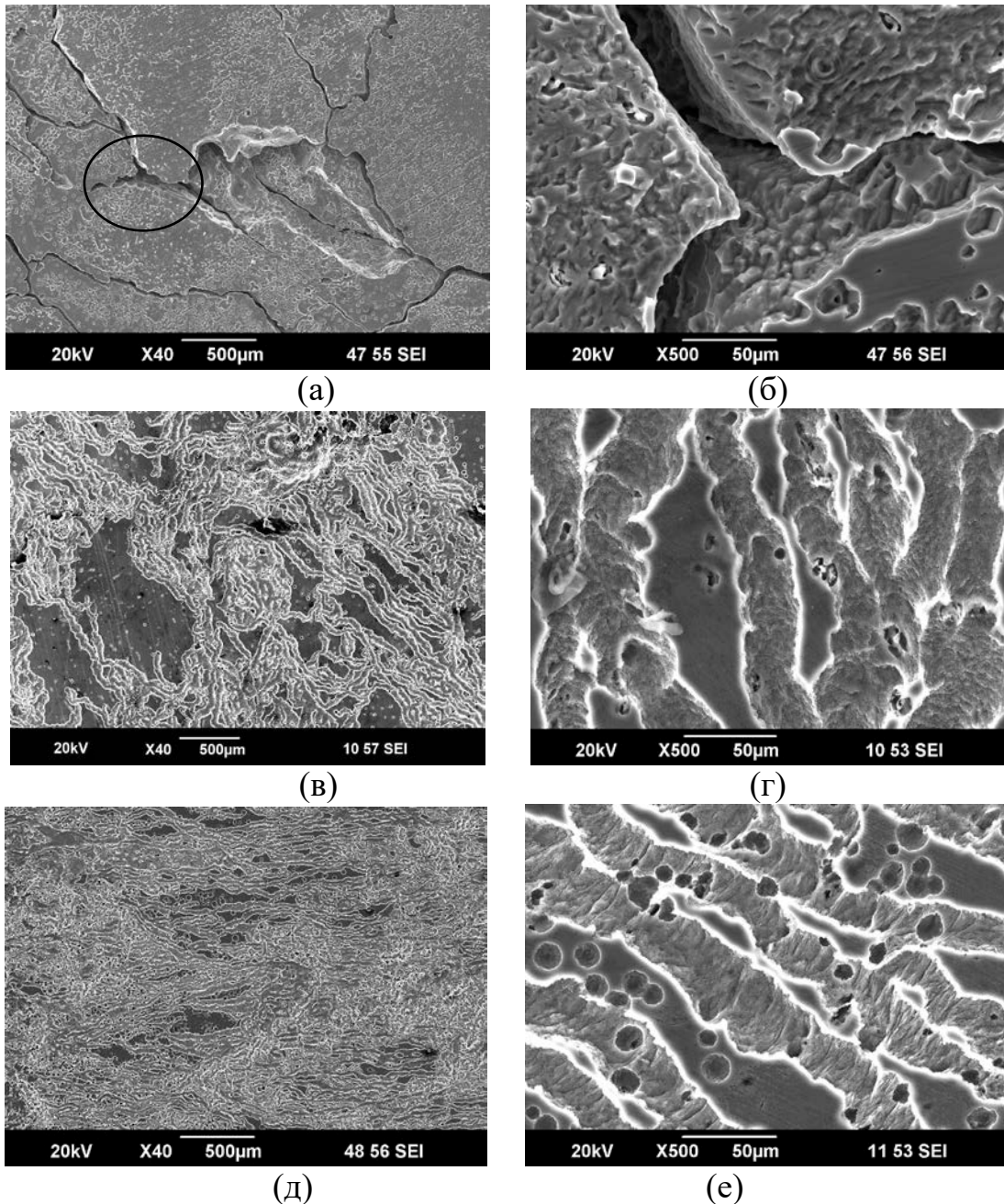


Рисунок 37. Поверхность сплава Mg-1Ca после: (а, б) гомогенизации; (в, г) ИПДК; (д, е) ИПДК+ТО250°C, после 1 дня выдержки в растворе Рингера

Для ИПДК образца, который проявил наилучшую коррозионную стойкость, характерно образование на поверхности специфических ручейков, а также мелких ямок (Рисунок 37 в, г) на участках где находились ранее частицы Mg_2Ca .

Результаты исследования поверхности хорошо согласуются со скоростью коррозии образцов в различных состояниях (Рисунок 37). Видно, что скорость коррозии в образцах после ИПДК и ИПДК+ТО250°C была в несколько раз ниже, чем в гомогенизированных образцах. Во всех случаях с увеличением продолжительности выдержки образцов в растворе Рингера наблюдали снижение скорости коррозии. Вероятнее всего это связано с постепенным образованием продуктов коррозии на поверхности, а также с затуханием окислительно-восстановительной реакции между частицами и твердым раствором.

5.3 Исследование коррозионных свойств сплава Mg-1%Zn

Исследования сплава Mg-1Zn показало, что наиболее коррозионностойким состоянием оказалось гомогенизированное, с КЗ структурой, где скорость коррозии составила 0,7 мм/год (Рисунок 38). Возможной причиной такого поведения является отсутствие частиц вторичных фаз, которые формируют коррозионные гальванической пары. В результате ИПДК в сплаве Mg-1Zn произошло измельчение зеренной структуры, появились множественные дефекты в виде дислокаций и новых границ зерен, в результате чего скорость коррозии возросла и стала равной 2,2 мм/год. После термической обработки ИПДК образцов, произошел частичный возврат структуры, в результате скорость коррозии уменьшилась по сравнению с ИПДК состоянием до 1,2 мм/год.

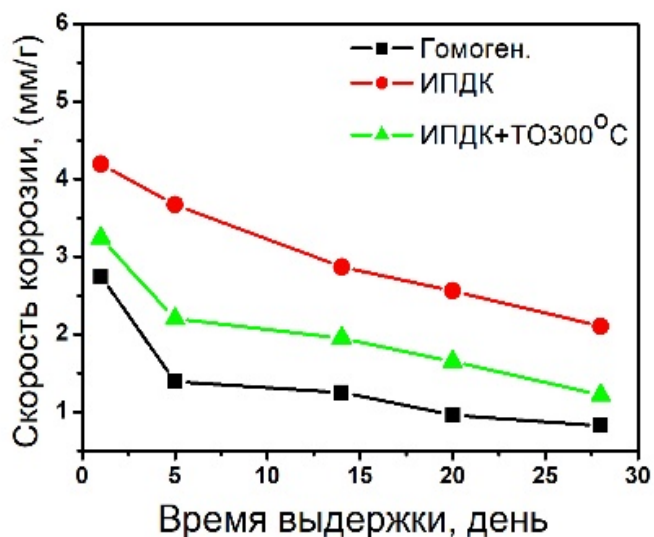


Рисунок 38. Скорость коррозии сплава Mg-1Zn при выдержке в растворе Рингера

Результаты исследования поверхности образцов Mg-1Zn при коррозии хорошо согласуются с результатами гравиметрических исследований коррозии (Рисунок 39). Видно, что в гомогенизированных образцах Mg-1Zn поверхность менее подвержена коррозии, тогда как в образцах после ИПДК на поверхности наблюдали глубокие коррозионные язвы и ручейки. Поверхность образцов после ИПДК+ТО300°C более подвержена коррозионным изменениям по сравнению с исходным состоянием, но менее, чем по сравнению с ИПДК образцами.

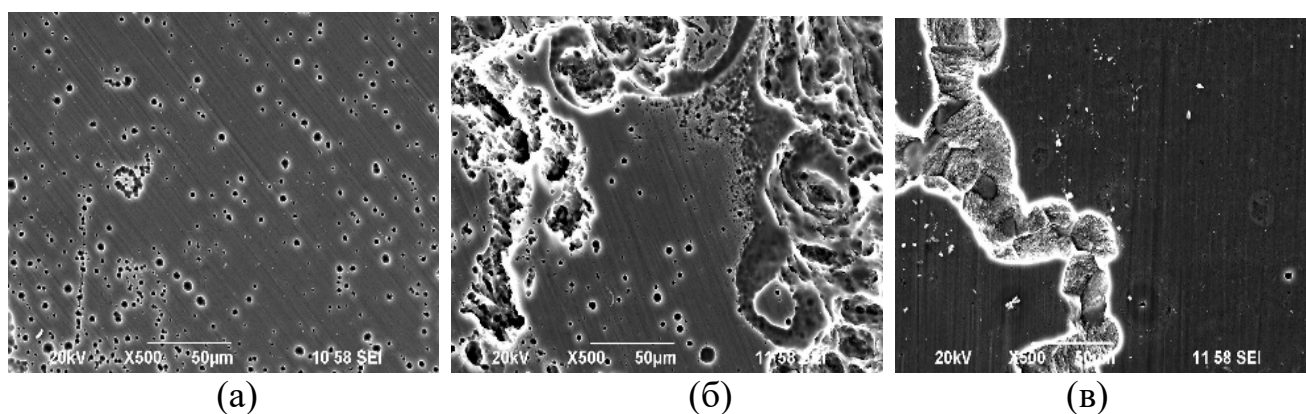


Рисунок 39. Поверхность Mg-1Zn после: (а) гомогенизации; (б) ИПДК; (в) ИПДК+ТО300°C, после 1 дня выдержки в растворе Рингера

Таблица 5. Потеря массы и скорость коррозии Mg-1Zn в растворе Рингера

Время выдержки, (день)	Потеря массы, (%) /			Скорость коррозии, (мм/г) /		
	Гомоген./	ИПДК /	ИПДК+ТО300	Гомоген.	ИПДК	ИПДК+ТО300
1	1	3,5	3,32	2,74	4,20	3,24
5	1,8	7,3	5,43	1,39	3,67	2,2
14	3,3	8,8	6,64	1,25	2,87	1,95
20	3,7	11,8	8,76	0,96	2,56	1,65
28	5,6	14,15	9,36	0,82	2,1	1,22

Далее была проанализирована коррозионная стойкость сплава Mg-1Zn-0,2Ca деформированного методом РКУП (режим 4, n=8) (Рисунок 40, Таблица 6). Установлено, что скорость коррозии РКУП образцов примерно такая же, как в исходном состоянии и составляет 0,65 мм/год (Рисунок 41, Таблица 6). Однако полученное значение не критично для применения этого сплава в медицинских целях в качестве имплантатов. Как видно на поверхности образцов в РКУП состоянии никаких глубоких ямок не наблюдается, что говорит о хорошей коррозионной стойкости. То есть исследования показывают, что РКУП демонстрируют хорошую коррозионную стойкость, повышенную прочность и пластичность.

Состояние	0 сутки	1 сутки	7 сутки	14 сутки	21 сутки	30 сутки
Гомоген.						
РКУП						

Рисунок 40 – Вид образцов Mg-1Zn-0,2Ca после коррозионных испытаний в течение выдерживания в растворе Рингера до 30 суток (оптические фотографии)

Таблица 6. Механические свойства и скорость коррозии (мм/г) сплава Mg-1Zn-0,2Ca во время испытаний.

Обработка	σ_B /МПа	δ , %	Скорость коррозии (мм/год)
Гомогенизированное	125±11	8,7±1,2	0,54±,012
РКУП (режим 4, $\varepsilon = 6,4$)	280±15	16,5±2,3	0,65±0,15
WE43, крупнозернистый*	234	9	1,09

*Мартыненко Н.С. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. Москва.2019. – 24с.

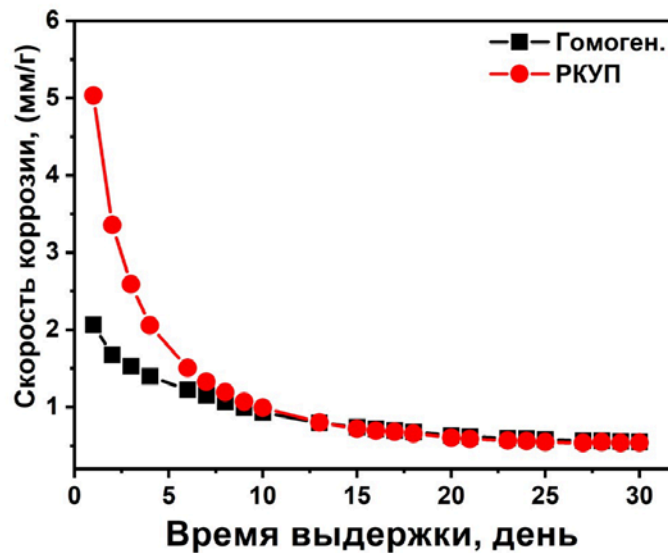


Рисунок 41. Скорость коррозии гомогенизированных и РКУП образцов сплава Mg-1Zn-0,2Ca

В целом исследования показывают, что, варьируя средний размер зерна, а также размер и объёмную долю нанодисперсных частиц можно контролируемым образом менять коррозионную стойкость УМЗ образцов магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca.

Для сравнения в таблице 2 приведены, также данные по прочности, пластичности и коррозионной стойкости магниевого сплава WE43, который используется в настоящее время фирмой MAGNEZIX (Германия) для

изготовления биорезорбируемых магниевых имплантатов. Из таблицы 2 следует, что РКУП образцы сплава Mg-1Zn-0,2Ca имеют большой потенциал для применения в качестве конструкционного материала для изготовления биорезорбируемых имплантатов (винты, штифты, пластины) для челюстно-лицевой хирургии и травматологии.

6. АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты диссертационной работы были использованы в образовательной деятельности ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», при разработке курса лекции по дисциплинам «Деформационно – термическая обработка материалов» и «Термическая и химико – термическая обработка» направления подготовки бакалавров 28.04.02 «Наноинженерия» и «Наноструктурные металлы и сплавы» направления подготовки магистров 28.04.02 «Наноинженерия». (Приложение 1)

В работах [141, 142, 144] показано, что применение деформации методом РКУП в сочетании с дополнительной деформацией методом ИПДК (1 оборот) приводит к интенсивному измельчению среднего размера зерна в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca, в результате чего микротвердость и предел прочности образцов увеличились в 2 раза, и составили 78 HV и 280 МПа соответственно.

В работе [143] было показано, что увеличение эквивалентной деформации за счет большего количества проходов РКУП в сплаве Mg-1Zn приводит к формированию однородной структуры и обеспечивает эффективное измельчение зеренной структуры до среднего размера зерна 12 мкм. Полученные структурные параметры обеспечили наибольшее значение предела прочности 210 МПа и повышение пластичности примерно в 3 раза до 31,8% по сравнению с гомогенизированным образцом.

В работах [138, 139, 142] показано, что в процессе ИПДК, происходит выделение нанодисперсных частиц, за счет которых обеспечивается повышение микротвердости сплавов Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Ca. Установлено, что в диапазоне температур 100÷200°C происходят процессы старения, в результате которых значения микротвердости могут быть повышены еще на 10 %. В работе [141] показано, что в процессе ИПДК сплава Mg-1Ca произошло частичное разрушение эвтектики корсетного вида и ее растворение в твердом растворе, объемная доля эвтектики снизилась с 6 до 4%, тем самым образуя пересыщенный твердый раствор магния, характеризующийся более близким потенциалом частицам

Mg_2Ca , чем обедненный твердый раствор. Методом ПЭМ были обнаружены мелкодисперсные частицы Mg_2Ca . За счет изменений структуры в процессе ИПДК микротвердость образцов сплава Mg-1Ca была увеличена в 2 раза по сравнению с гомогенизированным состоянием.

В работах [138, 147] показано, что магниевые сплавы Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Ca продемонстрировали совершенно разные коррозионные свойства в наноструктурном состоянии. Сплав Mg-1Ca показал наилучшую коррозионную стойкость, достаточную для использования в качестве материала для имплантата (не более 1 мм/год). Сплав Mg-1Zn-0,2Ca, полученный методом ИПДК, показал наихудшую коррозионную стойкость и разрушился на 4 сутки эксперимента. Различие в коррозионных свойствах этих сплавов можно объяснить разностью потенциалов гальванических пар «частица-матрица» в сплаве Mg-1Ca с двойными частицами Mg_2Ca и в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca с тройными частицами $Ca_2Mg_6Zn_3$. Наиболее стойким состоянием сплава Mg-1Zn-0,2Ca оказалось гомогенизированное состояние, где скорость коррозии на 32-е сутки составила 0,54 мм/год. Были разработаны режимы термической обработки ИПДК образцов сплава Mg-1Zn-0,2Ca, которые обеспечивают существенное повышение коррозионной стойкости с сохранением повышенной, по сравнению с исходным состоянием, прочности сплава.

В работах [134, 140, 146] отработаны методические вопросы по получению наноструктурных образцов из магниевых сплавов и их исследованию методом ПЭМ, включая отработку режимов получения фольг методом струйной электрополировки.

Результаты, полученные в диссертационной работе, нашли практическое применение в научной и образовательной деятельности Уфимского университета науки и технологий (*Приложение 1*), а также в производстве ООО «НС Технология» г. Уфа. (*Приложение 2*) и ООО «НаноМет» г. Уфа (*Приложение 3*).

В настоящее время технология получения УМЗ магниевых сплавов методом РКУП рассматривается компаниями, которые имеют интегрированное оборудование для производства объёмных материалов для изготовления магниевых имплантатов для челюстно - лицевой хирургии полученным методом РКУП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнен анализ влияния деформации методами ИПДК и РКУП на структурно - фазовые превращения, прочностные и коррозионные свойства магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn, в частности:

1. Установлены особенности наноструктурных превращений в магниевых сплавах Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn в процессе ИПДК. Определены средний размер зерна 90-250 нм, фазовый состав и размер нанодисперсных частиц, менее 10 нм, а также особенности их изменения в процессе дополнительной термической обработки, ведущие к повышению прочностных и усталостных свойств.

2. Проведён анализ эволюции структуры сплава Mg-1Zn-0,2Ca в процессе РКУП. Определены режимы РКУП, а также дополнительной термической обработки, обеспечивающие получение целостных объемных заготовок, которые характеризуются средним размером зерна 2 мкм, нанодисперсными частицами размером 20 нм и формированием двойниковых границ.

3. В результате исследований наноструктурных ИПДК образцов показана возможность управления коррозионными свойствами магниевых сплавов за счет формирования нанодисперсных частиц анодного или катодного типа.

Установлено, что:

- корродирование поверхности сплава Mg-1Zn-0,2Ca происходит по катодной реакции, причём наиболее стойким состоянием сплава Mg-1Zn-0,2Ca является гомогенизированное состояние, в котором скорость коррозии на 32-е сутки составила 0,54 мм/год;

- корродирование поверхности сплава Mg-1Ca происходит по анодной реакции, причём наиболее интенсивно коррозия идёт в исходных КЗ образцах, в структуре которых наблюдали корсетную эвтектику по границам зерен, а ИПДК-образцы продемонстрировали более высокую коррозионную стойкость в связи с

образованием. в структуре пересыщенного твердого раствора и снижением разницы электрохимических потенциалов гальванической пары α -Mg - Mg₂Ca;

- гомогенизированное состояние сплава Mg-1Zn является наиболее коррозионностойким (скорость коррозии составила 0,8 мм/год), причём вносимые структурные изменения в процессе ИПДК ухудшают коррозионную стойкость сплава.

4. Показано, что обработка методом РКУП сплава Mg-1Zn-0,2Ca позволяет обеспечить повышенную прочность (280 МПа), пластичность (16%) и высокую коррозионную стойкость (0,65 мм/год), в связи, с чем сплав после РКУП обработки может быть рекомендован для использования в качестве материала при изготовлении медицинских имплантатов.

Список литературы

1. Ratner, B.D. Biomaterial sciences: An introduction to materials in medicine / B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons // San Diego: Academic. – 1996. Press. – P. 1.
2. Denkena, B. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials - adjusted surface and subsurface properties by machining processes / B. Denkena, A. Lucas // Cirp Annals – Manufacturing Technology. – 2007. – Vol. 56. – Is. 1. – P. 113–116.
3. Zartner, P. First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby / P. Zartner, R. Cesnjevar, H. Singer, M. Weyand // Catheterization and Cardiovascular Interventions. – 2005. – Vol. 66. – Is. 4. – P. 590–594.
4. Song, G.L. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys / G.L. Song // Corrosion Science. – 2007. – Vol. 49. – Is. 4. – P. 1696–1701.
5. Mani, G. Coronary stents: A materials perspective / G. Mani, M.D. Feldman, D. Patel, C.M. Agrawal // Biomaterials. – 2007. – Vol. 28. – Is. 9. – P. 1689–1710.
6. Tapiero, H. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins / H. Tapiero, K.D. Tew // Biomedicine & Pharmacotherapy. – 2003. – Vol. 57. – Is. 9. – P. 399–411.
7. Li, Z.J. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone / Z.J. Li, X.N. Gu, S.Q. Lou, Y.F. Zheng // Biomaterials. – 2008. – Vol. 29. – Is. 10. – P. 1329–1344.
8. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. Валиев Р.З., Жилияев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Санкт-Петербург 2017.
9. Barrère, F. Advanced biomaterials for skeletal tissue regeneration: Instructive and smart functions / F. Barrère, T.A. Mahmood, K. de Groot, C.A. van Blitterswijk // Mater. Sci. Eng. Rep. – 2008. – Vol. 59. – P. 38–71.

10. Scholz, M.S. The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review / M.S. Scholz, J.P. Blanchfield, L.D. Bloom, B.H. Coburn, M. Elkington, J.D. Fuller, M.E. Gilbert, S.A. Muflahi, M.F. Pernice, S.I. Rae, et al. // *Compos. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 71. – P. 1791–1803.
11. Zaman, H.A. *Metallic Biomaterials for Medical Implant Applications: A Review* / H.A. Zaman // – 2015.
12. Niinomi, M. Recent metallic materials for biomedical applications / M. Niinomi // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2002. – Vol. 33. – P. 477–486,
13. Javad Malekani, P.Y. Biomaterials in orthopedic bone plates: a review / P. Y. Javad Malekani, Beat Schmutz, Yuantong Gu, Michael Schuetz // in *Proceedings of the 2nd Annual International Conference on Materials Science, Metal & Manufacturing (M3 2011), Global Science and Technology Forum, Bali, Indonesia.* – 2011. – P. 71–77.
14. BomBac, D. Review of materials in medical applications / D. BomBac, M. Brojan, P. Fajfar, F. Kosel, R. Turk // *RMZ–Materials and Geoenvironment.* – 2007. – Vol. 54. – Is. 4. – P. 471–499.
15. Patel, N. A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance / N. Patel, P. Gohil // *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* – 2012. – Vol. 2. – Is. 4. – P. 91-101.
16. Geetha, M. *Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review* / M. Geetha, D. Durgalakshmi, R. Asokamani // *Recent Patents Corros. Sci.* – 2010. – Vol. 2. – P. 40-54.
17. Pill, R.M. *Metallic biomaterials* / R. M. Pill // in *Biomedical materials.* N. Roger, Ed. Springer. – 2009. – P. 41-81.
18. Hendra, H. *Metals for Biomedical Applications* / H. Hendra, R. Dadan, D. J. R.P // in *Biomedical Engineering - From Theory to Applications.* P. R. Fazel, Ed. InTech. – 2011. – P. 411-431.
19. Balagna, C. Characterization of Co–Cr–Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance / C. Balagna, S. Spriano, M. G. Faga // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2012. – Vol. 32. – Is. 7. – P. 1868-1877.

20. Hanumantharaju, H.G. Wear Study on SS316L, Ti-6Al-4V, PEEK, Polyurethane and Alumina used as Bio-Material / H. G. Hanumantharaju, H. K. Shivananda, M. G. Hadimani, K. S. Kumar, S. P. Jagadish // *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.* – 2012. – Vol. 2. – Is. 9. – P. 5-9.
21. Pilliar, R.M. *Biomedical Materials*. New York, USA: Springer. – 2009. – P. 41-81.
22. Bosco, R. Review Surface Engineering for Bone Implants: A Trend from Passive to Active Surfaces / R. Bosco, J. Van Den Beucken, S. Leeuwenburgh, John Jansen // *Coating*. – 2012. – Vol. 2 – P. 95-119.
23. Ozbek, A. H. U. Characterization of borided AISI 316L stainless steel implant / A. H. U. Ozbek, I. B.A. Konduk, C. Bindal // *Surf. Eng. Surf. instrumentation Vac. Technol.* – 2002. – Vol. 65. – P. 521-525.
24. Sumita, M. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials—review / M. Sumita, T. Hanawa, S. H. Teoh // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2004. – Vol. 24 – Is. 6–8. – P. 753-760.
25. Nag, S. Comparison of microstructural evolution in Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys / S. Nag, R. Banerjee, J. Stechschulte, H. L. Fraser // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2005. – Vol. 16. – Is. 7. – P. 679-85.
26. Li, X. Fabrication and compressive properties of Ti6Al4V implant with honeycomb-like structure for biomedical applications / X. Li, C. Wang, W. Zhang, Y. Li // *J. Rapid Prototyp.* – 2010. – Vol. 1. – P. 44-49.
27. Trentani, L. Evaluation of the TiMo 12 Zr 6 Fe 2 alloy for orthopaedic implants: in vitro biocompatibility study by using primary human fibroblasts and osteoblasts / L. Trentani, F. Pelillo, F. C. Pavesi, L. Ceciliani, G. Cetta, A. Forlino // *Biomaterial.* – 2002. – Vol. 23. – P. 2863-2869.
28. Ungersböck, A. Comparison of the tissue reaction to implants made of a beta titanium alloy and pure titanium. Experimental study on rabbits / A. Ungersböck, S. Perren, O. Pohler // *J. Mater. Sci. Med.* – 1994. – Vol. 5. – P. 788-792.

29. Yoshimitsu, O. Effect of alloying element on mechanical properties / O. Yoshimitsu, I. Yoshimasa, I. Atsuo, T. Tetsuya // *Mater. Trans. JIM.* – 1993. – Vol. 34. – Is. 12. – P. 1217-1222.
30. Majumdar, P. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study / P. Majumdar, S. B. Singh, M. Chakraborty // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – Vol. 489. – Is. 1–2. – P. 419-425.
31. Nag, S. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys / S. Nag, R. Banerjee, H. L. Fraser // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2005. – Vol. 25. – Is. 3. – P. 357-362.
32. Bauer, S. Engineering biocompatible implant surfaces / S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, J. Park // *Prog. Mater. Sci.* – 2013. – Vol. 58. – Is. 3. – P. 261-326.
33. Iijima, D. Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses / D. Iijima, T. Yoneyama, H. Doi, H. Hamanaka, N. Kurosaki // *Biomaterials.* – 2003. – Vol. 24. – Is. 8. – P. 1519-24.
34. Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys / M. Niinomi // *Mater. Sci. Eng. A.* – 1998. – Vol. 243. – Is. 1–2. – P. 231-236.
35. Yoshiki, O. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials* / O. Yoshiki // Elsevier, Oxford. – 2007. – P.11-22.
36. Chiesa, R. Tribological Characterization of Surface Treated Titanium for Orthopaedic Joints / R. Chiesa, G. Cotogno, M. Franchi and S. Rivetti // *Mater. Sci. forum.* – 2007. – Vol. 543. – P. 606-611.
37. Geantă, V. Obtaining and Characterization of Biocompatible Co-Cr as Cast Alloys / V. Geantă, I. Voiculescu, R. Ștefănoiu and I. Chiriță // *Key Eng. Mater.* – 2014. – Vol. 583. – P. 16-21.
38. Park, Y. K. K. Joon B. *Metallic Biomaterials in Biomaterial Principles and Applications* / J.B. Park, J. D. Bronzino // Eds. Boca raton New York Washington, D.C. CRC. – 2002. Press. – P. 1-20.
39. Lopez, H.F. Alloy Developments in Biomedical Co-Base Alloys for HIP Implant Applications / H. F. Lopez // *Mater. Sci. forum.* – 2013. – Vol. 736. – P. 133-146.

40. Pourzal, R. Micro-Structural Alterations in MoM Hip Implants / R. Pourzal, R. Theissmann, B. Gleising, S. Williams, A. Fischer // *Mater. Sci. Forum.* – 2010. – Vol. 638–642. – P. 1872-1877.
41. Szarek, A. The Analysis of Hip Joint Prosthesis Head Microstructure Changes during Variable Stress State as a Result of Human Motor Activity / A. Szarek, G. Stradomski, J. Wlodarski // *Mater. Sci. Forum.* – 2012. – Vol. 706–709. – P. 600-605.
42. Bettini, E. Influence of metal carbides on dissolution behavior of biomedical CoCrMo alloy: SEM, TEM and AFM studies / E. Bettini, T. Eriksson, M. Boström, C. Leygraf and J. Pan // *Electrochim. Acta*, – 2011. – Vol. 56. – Is. 25. – P. 9413-9419.
43. Lee, S.H. Effect of Iron Addition on Co-29Cr-6Mo Alloys for Biomedical Applications / S.H. Lee, H. Chiba, B. Syuto, N. Nomura, A. Chiba // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – Vol. 561–565. – P. 1497-1500.
44. Staiger, M.P. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review / M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias // *Biomaterials.* – 2006. – Vol. 27. – P. 1728-1734.
45. Geetha, M. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review / M. Geetha, A. Singh, R. Asokamani, A. Gogia // *Prog.Mater Sci.* – 2009. – Vol. 54. – P. 397-425.
46. Touyz, R.M. Magnesium in clinical medicine / R.M. Touyz // *Front Biosci.* – 2004. – Vol. 9. – P. 1278-1293.
47. Walker, J. Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective / J. Walker, S. Shadanbaz, T.B.F. Woodfield, M.P. Staiger, G.J. Dias // *J Biomed Mater Res Part B.* – 2014. – Vol. 102. – Is. B. – P.1316-1331.
48. Song, G.L. Corrosion mechanisms of magnesium alloys / G.L. Song, A. Atrens // *Adv Eng Mater.* – 1999. – Vol. 1 – P. 11–33.
49. Zeng, R. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials / R. Zeng, W. Dietzel, F. Witte, N. Hort, C. Blawert // *Adv Eng Mater.* – 2008. – Vol. 10. – P. 3-14.

50. Winzer, N. A critical review of the stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys / N. Winzer, A. Atrens, G.L. Song, E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer et al. // *Adv Eng Mater.* – 2005. – Vol. 7. – P. 659-693.
51. Bettman, R. The use of metal clips in gastrointestinal anastomosis / Bettman, R and L. Zimmerman // *Am J Digest Dis Nutr.* – 1935. – Vol. 2. – P. 318-321.
52. Witte, F. The history of biodegradable magnesium implants: a review / F. Witte // *Acta Biomater.* – 2010. – Vol. 6. – P.1680-1692.
53. Sherman, W. Ureteral transplant / W. Sherman, C. Dinardo, J. Bowers // *Am J Surg.* – 1935. – Vol. 29. – P. 54-57.
54. Lambotte, A. L'utilisation du magnesium comme materiel perdu dans l'osteosynthese / A. Lambotte // *Bull Mem Soc Nat Cir.* – 1932. – Vol. 28. – P. 1325-1334.
55. McBride, E. Magnesium screw and nail transfixion in fractures / E, McBride // *South Med J.* – 1938. – Vol. 31. – P. 508-515.
56. McBride, E Absorbable metal in bone surgery / E, McBride // *J Am Med Assoc.* – 1938. – Vol. 111. – P. 2464-2467.
57. Heublein, B. Biocorrosion of magnesium alloys: A new principle in cardiovascular implant technology / B. Heublein // *Heart.* – 2003. – Vol. 89. – P. 651-656.
58. Zartner, P. First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a pretermbaby / P. Zartner, R. Cesnjevar, H. Singer, M. Weyand // *Catheter Cardiovasc Interv.* – 2005. – Vol. 66. – P. 590-594.
59. Barlis, P. Coronary bioabsorbable magnesium stent: 15-month intravascular ultrasound and optical coherence tomography findings / P. Barlis, J. Tanigawa, C. Di Mario // *Eur Heart J.* – 2007. – Vol. 28. – P. 2319.
60. Wang, Q. Dynamic behaviors of a Ca-P coated AZ31B magnesium alloy during in vitro and in vivo degradations / Q. Wang, L. Tan, W. Xu, B. Zhang, K. Yang // *Mater Sci Eng B.* – 2011. – Vol. 176. – P. 1718-1726.

61. Duygulu, O. Investigation on the potential of magnesium alloy AZ31 as a bone implant / O. Duygulu, R. Alper Kaya, G. Oktay, A. Arslan Kaya // *Mater Sci Forum.* – 2007. – Vol. 546-549. – P. 421-424.
62. Zhuang, H. Preparation, mechanical properties and in vitro biodegradation of porous magnesium scaffolds / H. Zhuang, Y. Han, A. Feng // *Mater Sci Eng C.* – 2008. – Vol. 28. – P.1462-1466.
63. Brar, H.S. Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants / H.S. Brar, M.O. Platt, M. Sarntinoranont, P.I. Martin, M.V. Manuel // *Jom.* – 2009. – Vol. 61. – P. 31-34.
64. Wong, H.M. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants / H.M. Wong, K.W.K. Yeung, K.O. Lam, V. Tam, P.K. Chu, K.D.K Luk et al. // *Biomaterials.* – 2010. – Vol. 31. – P. 2084-2096.
65. Song, G. Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D / G. Song, A. Bowles, D. StJohn // *Mater Sci Eng A.* – 2004. – Vol. 366. – P. 74-86.
66. Xin, Y. Corrosion products on biomedical magnesium alloy soaked in simulated body fluids / Y. Xin, K. Huo, T. Hu, G. Tang // *J Mater Res.* – 2009. – Vol. 24. – P. 2711-2719.
67. Vojtech, D. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation / D. Vojtech, J. Kubasek, J. Serak, P. Novak // *Acta Biomater.* – 2011. – Vol. 7. – P. 3515-3522.
68. Witte, F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion / F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit et al. // *Curr Opin Solid State Mater Sci.* – 2008. – Vol. 12. – P. 63-72.
69. Song, G. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride / G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang // *Corrosion Sci.* – 1998. – Vol. 40. – P. 1769-1791.
70. Pardo, A. Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl / A. Pardo, M. Merino, A. Coaya, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina // *Corrosion Sci.* – 2008. – Vol. 50. – P. 823-834.

71. Xin, Y. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review / Y. Xin, T. Hu, P.K. Chu // *Acta Biomater.* – 2011. – Vol. 7. – P. 1452-1459.
72. Gu, X. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys / X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong, T. Xi // *Biomaterials.* – 2009. – Vol. 30. – P. 484-498.
73. Flaten, T. Geographical associations between aluminium in drinking water and death rates with dementia (including Alzheimer's disease), Parkinson's disease and amyotrophic lateral sclerosis in Norway / T. Flaten // *Environ Geochem Health.* – 1990. – Vol. 12. – P. 152-167.
74. Drynda, A. Rare earth metals used in biodegradable magnesium-based stents do not interfere with proliferation of smooth muscle cells but do induce the upregulation of inflammatory genes / A. Drynda, N. Deinet, N. Braun, M. Peuster // *J Biomed Mater Res.* – 2008. – Vol. 91. – P. 360-369.
75. Pinto, R. The corrosion behaviour of rare-earth containing magnesium alloys in borate buffer solution / R. Pinto, M.G.S. Ferreira, M.J. Carmezim, M.F. Montemor // *Electrochim Acta.* – 2011. – Vol. 56. – P. 1535-1545.
76. Haley, T. Pharmacology and toxicology of the rare earth elements / T. Haley // *J Pharm Sci.* – 1965. – Vol. 54. – P. 663-670.
77. Bruce, D. The acute mammalian toxicity of rare earth nitrates and oxides / D. Bruce, B. Hietbrink, K. DuBois // *Toxicol Appl Pharmacol.* – 1963. – Vol. 5. – P. 750-759.
78. Erdmann, N. Evaluation of the soft tissue biocompatibility of MgCa0.8 and surgical steel 316L in vivo: A comparative study in rabbits / N. Erdmann, A. Bondarenko, M. Hewicker-Trautwein, N. Angrisani, J. Reifenrath, A. Lucas, et al. // *Biomed Eng Online.* – 2010. – Vol. 9. – P. 63.
79. Li, Z. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone / Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng // *Biomaterials.* – 2008. – Vol. 29. – P. 1329-1344.

80. Fell, J. Manganese toxicity in children receiving long-term parenteral nutrition / J. Fell, N. Meadows, K. Khan, S. Long, P. Milla, A. Reynolds, et al. // *Lancet*. – 1996. – Vol. 347. – P. 1218-1221.
81. Zhang, E. Microstructure, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of Mg–Zn–Mn alloys for biomedical application / E. Zhang, D. Yin, L. Xu, L. Yang, K. Yang // *Mater Sci Eng C*. – 2009. – Vol. 29. – P. 987-993.
82. Borovansky, J. Cytotoxicity of zinc in vitro / J. Borovansky and P. Riley // *Chem Biol Interact*. – 1989. – Vol. 69. – P. 279-291.
83. Bennett, D. Zinc toxicity following massive coin ingestion / D. Bennett, C. Baird, K. Chan, P. Crookes, C. Bremner, M. Gottlieb, et al // *Am J Forensic Med Pathol*. – 1997. – Vol. 18. – P. 148-153.
84. Zhang, W. Effects of Sr and Sn on microstructure and corrosion resistance of Mg–Zr–Ca magnesium alloy for biomedical applications / W. Zhang, M. Li, Q. Chen, W. Hu, W. Zhang, W. Xin // *Mater Des*. – 2012. – Vol. 39. – P. 379-383.
85. Saldana, L. In vitro biocompatibility of an ultrfine grained zirconium / L. Saldana, A. Mendez-Vilas, L. Jiang, M. Multigner, J. Gonzalez- Carrasco, M. Perez-Prado, et al. // *Biomaterials*. – 2007. – Vol. 28. – P. 4343-4354.
86. Gupta, M. Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites / M. Gupta, N.M.L. Sharon // John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA. – 2011.
87. Raman, R.K.S. Understanding Corrosion-Assisted Cracking of Magnesium Alloys for Bioimplant Applications / R.K.S. Raman and S.E. Harandi // *In Magnesium Technology*. – 2016. / A. Singh, K. Solanki, M.V. Manuel, N.R. Neelameggham // Eds.; JohnWiley & Sons: Hoboken, NJ, USA. – 2016.
88. Geng, L. Microstructure and mechanical properties of Mg-4.0Zn-0.5Ca alloy / L. Geng, B.P. Zhang, A.B. Li, C.C. Dong // *Mater. Lett*. – 2009. – Vol. 63. – P. 557-559.
89. Gao, X. Precipitation-hardened Mg-Ca-Zn alloys with superior creep resistance / X. Gao, S.M. Zhu, B.C. Muddle, J.F. Nie, // *Scr. Mater*. – 2005. – Vol. 53. – P. 1321-1326.

90. Sun, Y. Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy / Y. Sun, B. Zhang, Y. Wang, L. Geng, X. Jiao // *Mater. Des.* – 2012. – Vol. 34. – P. 58-64.
91. Zhang, B. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions / B. Zhang, Y. Hou, X. Wang, Y. Wang, L. Geng // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2011. – Vol. 31. – P. 1667-1673.
92. Wan, Y. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy / Y. Wan, G. Xiong, H. Luo, F. He, Y. Huang, X. Zhou // *Mater. Des.* – 2008. – Vol. 29. – P. 2034-2037.
93. Sun, Y. Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy / Y. Sun, B. Zhang, Y. Wang, L. Geng, X. Jiao // *Mater. Des.* – 2012. – Vol. 34. – P. 58-64.
94. Gu, X.N. Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys—AZ91D and WE43—In simulated body fluid / X.N. Gu, W.R. Zhou, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, S.P. Zhong, T.F. Xi and L.J. Chen // *Acta Biomater.* – 2010. – Vol. 6. – P. 4605-4613.
95. Valiev, R.Z. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure / Valiev, R.Z., Krasilnikov N.A., Tsenev N.K. // *Mater Sci Eng. A* – 1991. – Vol. 137. – P. 35.
96. Valiev R.Z. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation / Valiev, R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. // *Mater Sci Eng A* – 1993. – Vol. 186. – P. 141.
97. Ghomashchi, M.R. Squeeze casting: An overview / M.R. Ghomashchi and A. Vikhrov // *J. Mater. Process. Technol.* – 2000. – Vol. 101. – P. 1–9.
98. Dolezal, P. Influence of processing techniques on microstructure and mechanical properties of a biodegradable Mg-3Zn-2Ca alloy / P. Dolezal // *Materials.* – 2016. – Vol. 9. – P. 980.
99. Виноградов, А.Ю. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-Zn-Ca / А.Ю.

- Виноградов, Е.В. Васильев, М.Л. Линдеров, Д.Л. Мерсон, Е.О. Ржевская // Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия). – 2015.
100. Valiev, R.Z. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu // JOM. – 2006. – Vol. 58. – P. 33-39.
101. Furukawa, M. Processing of metals by equal-channel angular pressing / M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – P. 2835-2843.
102. Agnew, S.R. A mechanistic understanding of the formability of magnesium: Examining the role of temperature on the deformation mechanisms / S.R. Agnew and O. Duygulu // Mater. Sci. Forum. – 2003. – Vol. 419. – Is. 422. – P. 177-188.
103. 103 Lin, J. Influence of grain size and texture on the yield strength of Mg alloys processed by severe plastic deformation / J. Lin, W. Ren, Q. Wang, L. Ma, Y. Chen // Adv. Mater. Sci. Eng. – 2014. – P. 356-572.
104. Ding, S.X. Effects of processing parameters on the grain refinement of magnesium alloy by equal-channel angular extrusion / S.X. Ding, C.P. Chang, P.W. Kao // Metall. Mater. Trans. – 2009. – Vol. 40. – P. 415-425.
105. Figueiredo, R. Processing magnesium alloys by severe plastic deformation / R. Figueiredo, M. Aguilar, P. Cetlin and T. Langdon // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2014. – Vol. 63. 012171.
106. Kulyasova, O. Microstructure and fatigue properties of the ultrafine-grained AM60 magnesium alloy processed by equal-channel angular pressing / O. Kulyasova, R. Islamgaliev, B. Mingler, M. Zehetbauer // Mater. Sci. Eng. A – 2009. – Vol. 503. – P. 176-180.
107. Haslinger, K. Characterization of new biodegradable magnesium-alloys / K. Haslinger, M. Bammer, B. Mingler // Biomed. Eng./Biomed. Tech. – 2013. – Vol. 58 (Suppl. 1).
108. Beausir, B. Analysis of texture evolution in magnesium during equal channel angular extrusion / B. Beausir, S. Suwas, L.S. Tóth, K.W. Neale, J.J. Fundenberger // Acta Mater. – 2008. – Vol. 56. – P. 200-214.

109. Yamashita, A. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation / A. Yamashita, Z. Horita, T.G. Langdon // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2001. – Vol. 300. – P. 142-147.
110. Kulyasova, O.B. Enhancement of the mechanical properties of an Mg–Zn–Ca alloy using high-pressure torsion / O.B. Kulyasova, R.K. Islamgaliev, Y. Zhao, R.Z. Valiev // *Adv. Eng. Mater.* – 2015. – Vol. 17. – P. 1738-1741.
111. Kocich R. Texture, deformation twinning and hardening in a newly developed Mg–Dy–Al–Zn–Zr alloy processed with high pressure torsion / R. Kocich, L. Kunčická, P. Král, T.C. Lowe // *Mater. Des.* – 2016. – Vol. 90. – P. 1092-1099.
112. Čížek, J. The enhanced kinetics of precipitation effects in ultra fine grained Mg alloys prepared by high pressure torsion / J. Čížek, I. Procházka, B. Smola, I. Stulíková, V. Očenášek, R.K. Islamgaliev, O. Kulyasova // *Defect Diff. Forum.* – 2008. – Vol. 273. – Is – 276. – P. 75-80.
113. Jelena, H. Exceptional Strengthening of Biodegradable Mg-Zn-Ca Alloys through High Pressure Torsion and Subsequent Heat Treatment Materials / H. Jelena, A. Ghaar, K. Werbach, B. Mingler, S. Pogatscher, R. Schäublin, D. Setman, J. Peter Uggowitzer, F. Jörg Löffler, Michael J. Zehetbauer // – 2019. – Vol. 12. – P. 24-60.
114. Bakhsheshi-Rad, H. Characterization and corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn implant alloys / H. Bakhsheshi-Rad, H. Reza, M. H. Idris, M. R. Kadir, S. Farahany, A. Fereidouni, M. Yahya. *Applied Mechanics and Materials* // – 2012. – Vol. 121. – P. 568-572.
115. Guo, Y. B. Biodegradable Orthopedic Magnesium-Calcium (MgCa) Alloys, Processing, and Corrosion Performance / Y. B. Guo and M. Salahshoor // *Materials.* – 2012. – Vol. 5. – P. 135-155.
116. Ambat, R. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy / R. Ambat, N. N. Aung, W. Zhou // *Corrosion Science.* – 2000. – Vol. 42. – Is. 8. – P. 1433-1455.
117. Song, G. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys / G. Song // *Adv Eng Mater.* – 2005. – Vol. 7. – P. 563-586.

118. Huehnerschulte, T.A. In vivo corrosion of two novel magnesium alloys ZEK100 and AX30 and their mechanical suitability as biodegradable implants / T.A. Huehnerschulte, N. Angrisani, D. Rittershaus, D. Bormann, H. Windhagen, A. Meyer-Lindenberg // *Materials*. – 2011. – Vol. 4. – P. 1144-1167.
119. Makar, G. Corrosion of magnesium / G. Makar and J. Kruger // *Int Mater Rev*. – 1993. – Vol. 38. – P. 138-153.
120. Xue, D. In vivo and in vitro degradation behavior of magnesium alloys as biomaterials / D. Xue, Y. Yun, Z. Tan, Z. Dong, M.J. Schulz // *J Mater Sci Technol*. – 2012. – Vol. 28. – P. 261-267.
121. Choudhary, L. Magnesium alloys as body implants: Fracture mechanism under dynamic and static loadings in a physiological environment / L. Choudhary and R.K. Singh Raman // *Acta Biomater*. – 2012. – Vol. 8. – P. 916-923.
122. Gu, X.N. Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys – AZ91D and WE43 – In simulated body fluid / X.N. Gu, W.R. Zhou, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, S.P. Zhong, T.F. Xi, L.J. Chen // *Acta Biomater*. – 2010. – Vol. 6. – P.4605-4613.
123. Teoh, S.H. Fatigue of biomaterials: a review / S.H. Teoh // *Int. J. Fatigue*. – 2000. – Vol. 22. – P. 825-837.
124. James, B.A. Fatigue-life assessment and validation techniques for metallic vascular implants / B.A. James and R.A. Sire // *Biomaterials*. – 2010. – Vol. 31. – P. 181-186.
125. Amel-Farzad, H. In-body corrosion fatigue failure of a stainless steel orthopaedic implant with a rare collection of different damage mechanisms / H. Amel-Farzad, M.T. Peivandi, S.M.R. Yusof-Sani // *Eng. Fail. Anal*. – 2007. – Vol. 14. – P. 1205-1217.
126. Raman, R.K.S. Corrosion fatigue fracture of magnesium alloys in bioimplant applications: A review / R.K.S. Raman, S. Jafari, S.E. Harandi // *Eng. Fract. Mech*. – 2014. – Vol. 137. – P. 97-108.
127. Pereda, M. Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level / M. Pereda, C. Alonso, M. Gamero, J. Del Valle, M. Fernández Lorenzo de Mele // *Mater. Sci. Eng. C*. – 2011. – Vol. 31. – P. 858-865.

128. Mareci, D. Electrochemical characteristics of bioresorbable binary MgCa alloys in Ringer's solution: Revealing the impact of local pH distributions during in-vitro dissolution / D. Mareci, G. Bolat, J. Izquierdo, C. Crimu, C. Munteanu, I. Antoniac, R.M. Souto // *Mat. Sci. Eng. C-Mater.* – 2015. – Vol. 60. – P. 402-410.
129. Martynenko, N. Effect of Equal Channel Angular Pressing on Structure, Texture, Mechanical and In-Service Properties of a Biodegradable Magnesium Alloy / N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, D. Prosvirnin, V. Terentiev, G. Raab, S. Dobatkin, Y. Estrin // *Materials Letters.* – 2018.
130. Bian, D. Fatigue behaviors of HP-Mg, Mg-Ca and Mg-Zn-Ca biodegradable metals in air and simulated body fluid / D. Bian, W. Zhou, Y. Liu, N. Li, Y. Zheng, Z. Sun // *Acta Biomaterialia.* – 2016.
131. Windhagen, H. Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study / H. Windhagen, K. Radtke, A. Weizbauer, J. Diekmann, Y. Noll, U. Kreimeyer, R. Schavan, C. Stukenborg-Colsman, H. Waizy, // *Biomed. Eng. Online.* – 2013. – Vol. 12. – P. 62.
132. Haude, M. Safety and performance of the second-generation drug-eluting absorbable metal scaffold in patients with de-novo coronary artery lesions (BIOSOLVE-II): 6 month results of a prospective, multicentre, non-randomised, first-in-man trial / M. Haude, H. Ince, A. Abizaid, R. Toelg, P.A. Lemos, C. von Birgelen, E.H. Christiansen, W. Wijns, F.-J. Neumann, C. Kaiser, E. Eeckhout, S.T. Lim, J. Escaned, H.M. Garcia-Garcia, R. Waksman // *The Lancet.* – 2016. – Vol. 387. – P. 31-39.
133. Korea Approves Soluble Metallic Screw for Medical Applications <http://www.businesskorea.co.kr/english/news/sciencetech/10254-bonescrew-korea-ap> proves-soluble-metallic-screw-medical-applications. Last accessed on May 12. – 2015.
134. Kulyasova O.B. Structure and strength of Zn-Li-Mg alloy processed by high pressure torsion / O.B. Kulyasova, G.D. Khudododova, R.K. Islamgaliev // *Material Science. Non-Equilibrium phase transformation.* Varna, Bulgaria. – 2021.

135. ASTM-E8-04, Standard test methods for tension testing of metallic materials, annual book of ASTM standards. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. – 2004.
136. Zhang E. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg–Zn–Mn–Ca alloy for biomedical application / E. Zhang, L. Yang // Mater Sci Eng A. – 2008. – Vol. 497. P. 111–118.
137. Tong, L.B. Influence of deformation rate on microstructure, texture and mechanical properties of indirect extruded Mg–Zn–Ca alloy / L. B. Tong, M.Y. Zheng, L.R. Cheng, D.P. Zhang, S. Kamado, J. Meng, H.J. Zhang // Mater. Charact – 2015. - Vol. 104. – P. 66-72.
138. Kulyasova, O.B. Characterization and the corrosion behavior of the bioresorbable Mg-1Ca alloy / O.B. Kulyasova, G.D. Khudododova, G.S. Dyakonov, J. V. Bazhenova, R.Z. Valiev // Materials. Technologies. Design. – 2022.
139. Kulyasova O.B. Nanostructured bioresorbable Mg alloys for medical application / O.B. Kulyasova, V.R. Mukaeva, G.D. Khudododova, R.K. Islamgaliev, E.V. Parfenov // Materials. Technologies. Design. – 2021.
140. Nafikov R.K. Microstructural assessment, mechanical and corrosion properties of a Mg-Sr alloy processed by combined severe plastic deformation / R.K. Nafikov, O.B. Kulyasova, G.D. Khudododova, N.A. Enikeev // Materials. – 2023. 16. 2279.
141. Khudododova, G.D. Microstructure and mechanical properties of the Mg–Zn–Ca biodegradable alloy after severe plastic deformation / G.D. Khudododova, O.B. Kulyasova, R.K Islamgaliev, R.Z Valiev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 672.
142. Khudododova, G.D. The structure and mechanical properties of biomedical magnesium alloy Mg–1%Zn–0.2%Ca / O.B. Kulyasova, R.K. Nafikov, R.K. Islamgaliev // Frontier Materials & Technologies. – 2022. Vol. 2. P. 105–112.
143. Худододова, Г. Д. Влияние структурных изменений на механические свойства сплава Mg-1%Zn, обработанного методом РКУП / Г. Д. Худододова, Кулясова О. Б. // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – 2022. – Vol. 3. – P. 107-111.

144. Худододова, Г. Д. Прочностные и коррозионные свойства УМЗ сплава Mg-Zn-Ca // Г. Д. Худододова, О. Б. Кулясова, Р.К. Исламгалиев // Наноиндустрия. – 2022. Vol. 7 (8).
145. J.Li. Enhanced strength and ductility of friction-stir-processed Mg–6Zn alloys via Y and Zr co-alloying / J. Li, Y. Huang, F. Wang, X. Meng, L. Wan, Z. Dong // Materials Science and Engineering A. – 2020. - Vol.773. – P. 138877
146. Худододова Г.Д. Исследование механических свойств и коррозионной стойкости биомедицинского магниевого сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca, после интенсивной пластической деформации // Г.Д. Худододова, М. Икрамова, О.Б. Кулясова, Р.К. Исламгалиев // Третья Международная школа-конференция молодых ученых «Кайбышевские чтения» Уфа. 16-20 октября. – 2023. – С. 148.
147. Kulyasova, O.B. Effect of microstructure refinement on the corrosion behavior of the bioresorbable Mg-1Zn-0.2Ca and Mg-1Ca alloys / O. B. Kulyasova, G. D. Khudododova, G. S. Dyakonov, Y. Zheng, R. Z. Valiev // Materials. – 2022. Vol. 15. – P. 6749.
148. Parfenov, E.V. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy / E.V. Parfenov, O.B. Kulyasova, V.R. Mukaeva, B. Mingo, R.G. Farrakhov, Ya. V, Cherneikina, A. Yerokhin, Y.F. Zheng, R.Z. Valiev // Corrosion Science. – 2020. Vol. 163. – P. 108303.
149. Li, H.X. Influence of Ca addition on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-2Zn alloy / H.X. Li, Sh.K. Qin, Ch.L. Yang, Zh.M. Ying, J. Wang, J.L. Yun, J.Sh. Zhang // China Foundry. – 2018, P. 363-371.

Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ

Проректор УУНиТ по учебной
работе Ю. В. Рахманова

« 21 »



АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертации Худододова Г.Д.
«Механические свойства и коррозионная стойкость биорастворимых
наноструктурных магниевых сплавов системы Mg - Zn - Ca» в учебном
процессе УУНиТ

Комиссия в составе председателя – начальника учебного управления Гумеровой З. Ж. и членов: директора института авиационных технологий и материалов Хусаинова Ю.Г., заведующего кафедрой материаловедения и физики металлов Парфенова Е.В., составила настоящий акт, которым подтверждается, что результаты указанной диссертации использованы в учебном процессе при чтении лекции по дисциплинам «Деформационно – термическая обработка материалов» и «Термическая и химико – термическая обработка» направления подготовки бакалавров 28.03.02 «Наноинженерия» и «Наноструктурные металлы и сплавы» направления подготовки магистров 28.04.02 «Наноинженерия».

Председатель комиссии

Начальник учебного управления



Гумерова З.Ж.

Директор института авиационных
технологий и материалов

Хусаинов Ю.Г.

Зав. кафедрой МиФМ



Парфенов Е.В.

Приложение 2

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «НС Технология»

Дюрягин В. С.

**АКТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ**диссертационной работы Худододовой Ганджины Дастамбуевой
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящий акт составлен комиссией в составе:

Табakov Л. В., начальник производства ООО «НС Технология»

Смирнов А. В., начальник отдела технического контроля ООО «НС Технология»

Комиссия рассмотрела результаты совместной работы по соглашению о научно-техническом сотрудничестве № 1408-05/108 от 27.09.2019 г. между ООО «НС Технология» и ФГБОУ ВО «УГАТУ» и констатирует следующее:

1. ООО «НС Технология» занимается производством материалов, применяемых в медицинских целях, в том числе имплантатов из наноструктурных металлических сплавов, получаемых методом равноканального углового прессования.

2. Диссертационная работа Худододовой Г.Д. «Механические свойства и коррозионная стойкость биоразлагаемых наноструктурных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca» обладает актуальностью, представляет практический интерес для повышения характеристик наноструктурных магниевых сплавов для производства биорезорбируемых имплантатов для травматологии в виде пластин и винтов.

3. Технологические рекомендации, разработанные в рамках диссертации Худододовой Г.Д. в отношении комбинированного режима получения наноструктурных магниевых сплавов для медицинских применений, используются в производственном процессе ООО «НС Технология».

Члены комиссии:

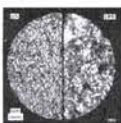
Handwritten signature of L. V. Tabakov in blue ink.

Табakov Л. В.

Handwritten signature of A. V. Smirnov in blue ink.

Смирнов А. В.

Приложение 3



Общество с ограниченной ответственностью
«НаноMeT»

ИНН 0274124110. КПП 027401001,
ОКПО 84446244
Р/С 40702810706200000610
ФИЛИАЛ "САМАРСКИЙ" АО "ОТП
БАНК" г. Самара
БИК 043601707
К/С 30101810722023601707
Исх. № от 2023 г.

Почтовый адрес:
450008, Республика Башкортостан,
г. Уфа, ул.К.Маркса, 12
сот.т 89033533526
E-mail: ratmirmustafin@mail.ru

«Утверждаю»

Генеральный директор

ООО «НаноMeT»

Мустафин Р.Т.

20.09.2023г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Худододова Г.Д. «Механические свойства и коррозионная стойкость биорастворимых наноструктурных магниевых сплавов системы Mg - Zn - Ca»

Результаты диссертационной работы Худододовой Г.Д. «Механические свойства и коррозионная стойкость биорастворимых наноструктурных магниевых сплавов системы Mg - Zn - Ca» использованы при разработке технологического процесса изготовления биорастворимых магниевых имплантатов для применения в челюстно – лицевой хирургии нового поколения.

Генеральный директор



Р.Т. Мустафин