

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения  
(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»  
(наименование)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов  
(код и наименование направления подготовки)

Гибридные и комбинированные технологии обработки и модификации перспективных  
материалов  
(направленность (профиль))

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Коррозионная совместимость магниевых сплавов с иными металлическими  
материалами

Обучающийся

М.Э. Бегун

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

д-р физ.-мат. наук Д.Л. Мерсон

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Консультант

канд. техн. наук П.Н. Мягких

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2024

## Содержание

Введение.....	3
1 Аналитический обзор .....	6
1.1 Преимущества и недостатки магния и его сплавов .....	6
для медицинского назначения .....	6
1.2 Коррозионное поведение магния.....	11
1.3 Выбор материала .....	18
1.3.1 Влияние легирующих элементов на коррозию магниевых сплавов	18
1.3.2 Влияние микроструктуры и вторичных фаз на коррозионную	
стойкость магниевых сплавов .....	23
1.3.3 Методы управление микроструктурой сплавов.....	25
2 Материалы и методика проведения исследования.....	33
2.1 Исследуемый материал .....	33
2.2 Методика исследования микроструктуры магниевых сплавов .....	36
2.3 Методика исследования поверхностного потенциала.....	43
2.4 Коррозионные испытания.....	44
2.5 Методика определения скорости коррозии .....	48
3 Результаты .....	50
3.1 Микроструктура магниевых сплавов .....	50
3.2 Исследование потенциала.....	54
3.3 Коррозионные свойства .....	57
Заключение .....	64
Список используемой литературы .....	65

## Введение

Традиционные металлические материалы, такие как нержавеющая сталь и титановые сплавы, широко применяются в медицине благодаря своей прочности, пластичности и устойчивости к коррозии. Однако использование этих материалов для временных имплантатов связано с определенными проблемами. После того, как ткани или кости восстанавливаются, требуется дополнительная операция для удаления имплантата, что ведет к дополнительным экономическим расходам, дискомфорту для пациента и риску повторного перелома, занесения инфекции и повреждения нервов.

В последние годы магниевые сплавы привлекают большое внимание как возможная альтернатива для создания временных имплантатов. Они обладают уникальным сочетанием механических свойств, биологической совместимости и способностью рассасываться в организме человека, не вызывая при этом негативных последствий. Кроме того, магний играет важную роль в метаболизме человека.

Однако, несмотря на эти преимущества, низкая коррозионная стойкость магниевых сплавов в биологических средах может привести к преждевременному разрушению имплантата до полного заживления костной ткани, что ограничивает их широкое применение.

По мере внедрения магниевых материалов в медицинскую практику может возникнуть потребность в установке новых временных имплантатов рядом с уже установленными постоянными имплантатами. Например, в челюстно-лицевой хирургии это могут быть титановые зубные винты. На сегодняшний день существует ограниченное количество исследований, посвященных изучению коррозионной совместимости магниевых имплантатов с другими металлическими имплантатами, которые могут находиться в непосредственной близости друг к другу.

Существенное влияние на электрохимический коррозионный процесс

магниевого сплава могут оказать геометрические факторы, такие как площадь корродирующего участка поверхности и расположение в теле пациента разнородных металлических материалов относительно друг друга.

Цель исследования:

Нахождение безопасных условий, при которых электрохимический эффект между магниевыми сплавами и другими медицинскими сплавами будет минимизирован.

Задачи исследования:

- Разработать методику и программу проведения экспериментальных исследований;
- Подготовить образцы и провести коррозионные испытания магниевых образцов согласно разработанной программе;
- Оценить влияние расстояния между образцами из магниевого и стального сплавов на скорость коррозии магниевого сплава;
- Определить влияние площади поверхности на скорость протекания коррозии магниевых сплавов в присутствии другого металла;
- Исследовать микроструктуру сплавов магния;
- Определить взаимосвязь между структурой и скоростью коррозии.

Объектом исследований являются магниевые сплавы ZX10 и WZ31 после всесторонней изотермическойковки (ВИК).

Предметом исследования являются коррозионные свойства медицинских магниевых сплавов в присутствии материала на основе другого металла.

Научная новизна:

- Установлено, что увеличение площади поверхности магниевого образца способствует замедлению процесса коррозии в присутствии титанового сплава.
- Совместное добавление цинка и иттрия в состав магниевого

сплава не вызывает существенный отрицательный электрохимический эффект от соседства с титановым сплавом.

– Размещение магниевого сплава ZX10 рядом со сталью AISI 301 не влияет негативно на процесс коррозионного разрушения магниевого сплава.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что они будут учтены хирургами при разработке методических рекомендаций по проведению операций с использованием имплантатов из магниевых сплавов в разделе, определяющем выбор оптимальных параметров размещения и конструкции имплантатов из магниевых сплавов в зависимости от конкретных клинических ситуаций и анатомических особенностей пациента.

По теме магистерской диссертации была опубликована статья: Мягких П.Н., Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мерсон Д.Л., Бегун М.Э. О совместимости хирургических имплантатов из биорезорбируемых магниевых сплавов с медицинскими изделиями из титановых сплавов // *Frontier Materials & Technologies*. - 2022. - №3-1. - С. 106-114.

# **1 Аналитический обзор**

## **1.1 Преимущества и недостатки магния и его сплавов для медицинского назначения**

В современной медицине активно разрабатываются новые технологии и материалы для улучшения качества жизни пациентов. Одной из таких областей является остеосинтез – хирургический метод лечения переломов костей, который заключается в соединении и фиксации фрагментов костей до полного сращения. Традиционно для этого используются металлические фиксаторы, например, из стали и титана. Однако у этих материалов есть существенные недостатки. Главный минус металлических имплантатов – необходимость проведения повторной операции для их удаления, чтобы предотвратить долгосрочные осложнения.

В последние годы учёные активно изучают возможность применения сплавов на основе магния в медицине благодаря их способности к безопасному биологическому разложению. Использование биоразлагаемых имплантатов позволяет избежать удаления имплантата после восстановления костной ткани, что снижает экономические издержки системы здравоохранения. Такие временные имплантаты выполняют функции кости и обеспечивают механическую стабильность до тех пор, пока их не заменит новая костная ткань.

Магний обладает высокой биосовместимостью – свойством, позволяющим интегрироваться в живые организмы без негативных последствий. В организме магний участвует в формировании костной ткани вместе с фосфором и кальцием, а также отвечает за важные ферментативные реакции и является кофактором, то есть вспомогательной молекулой в биохимических процессах. Более 60% общего количества магния в организме человека хранится в костных тканях [20]. Использование магниевых сплавов

может быть полезным для образования новой костной ткани и сокращения времени восстановления. Исследования демонстрируют, что ионы магния способствуют остеогенезу, обеспечивая заживление повреждений костной структуры [52]. Избыток Mg безопасно выводится из организма. Рекомендуемая норма потребления магния составляет 300-420 миллиграммов в день [5].

Традиционные металлические материалы, используемые для создания имплантатов, обладают гораздо более высокими механическими свойствами, чем человеческие кости. При установке имплантата, нагрузка, неизбежно возникающая в процессе движения пациента, начинает распределяться между костью и самим имплантатом. В соответствии с законом Вольфа, костная ткань адаптируется к механической нагрузке, которая на нее оказывается, увеличивая объем, где нагрузка выше, и уменьшая ее там, где нагрузка меньше. Если упругость кости и имплантата различается, это может привести к замедлению роста новой костной ткани, ее неравномерному формированию и даже отторжению имплантата [30].

Магний имеет плотность, схожую с плотностью кортикальной кости, и модуль упругости, близкий к модулю упругости человеческой кости. Это обеспечивает равномерное распределение нагрузки и снижает риск возникновения вышеописанных проблем (Таблица 1).

Таблица 1 - Механические свойства сплавов, используемых для металлических имплантатов, по сравнению с костной тканью человека [40]

Наименование показателя	Человеческая кость	Магниевого сплавы	Титановые сплавы	Нержавеющая сталь	Co-Cr сплавы
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	1,8-2,1	1,74-2,00	4,4-4,5	7,9-8,1	8,3-9,2
Модуль упругости (ГПа)	3-23	41-45	110-117	189-205	210-232

Продолжение таблицы 1

Наименование показателя	Человеческая кость	Магниевого сплавы	Титановые сплавы	Нержавеющая сталь	Co-Cr сплавы
Предел текучести (МПа)	30-114,3	20-200	896-1034	221-1213	448-1606
Предел прочности (МПа)	70-150	86-280	760-1140	586-1351	655-1896

Полимерные материалы также обладают способностью растворяться в организме человека, однако их механические свойства слишком низкие, что не позволяет им обеспечивать необходимую стабильность костных фрагментов, подвергающихся значительным нагрузкам [57].

Однако основной проблемой, препятствующей использованию магниевых сплавов в медицинской практике, несмотря на его достоинства, является их чрезвычайно высокая скорость коррозии в агрессивной биологической среде, что в свою очередь создает ряд других проблем.

Заживление кости проходит через несколько этапов: фаза воспаления, продолжительностью от 3 до 7 дней, стадия формирования костной мозоли, которая занимает около 3-4 месяцев, и фаза образования новой кости, которая может длиться от нескольких месяцев до лет. Таким образом, имплантат должен оставаться стабильным в течение как минимум 12 недель, чтобы обеспечить полное и успешное заживление кости [26].

В исследовании [15], проводимое Erdmann и другими, сравнивались винты из сплава Mg-0,8Ca и медицинской стали в условиях *in vivo*. В течение первых 2-3 недель магниевые винты демонстрировали схожие механические свойства со стальными винтами. Однако уже с четвертой недели стало очевидно, что целостность имплантата ухудшается и со временем он всё хуже поддерживает кость (Рисунок 1).



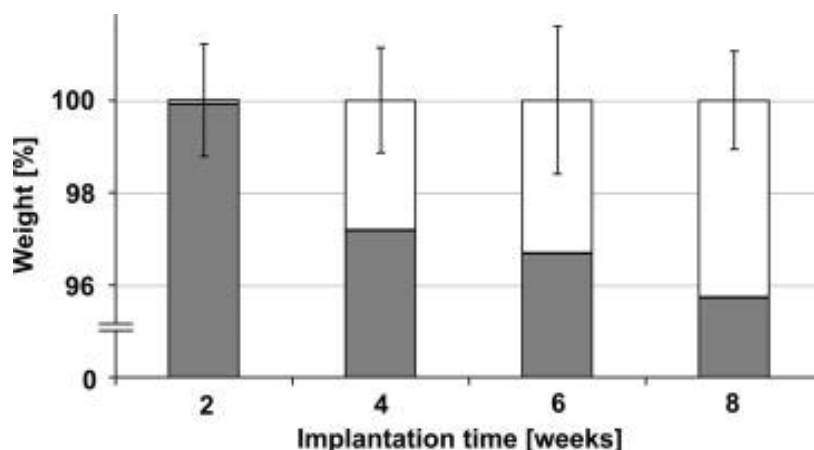


Рисунок 1 - Изменение веса MgCa<sub>0,8</sub> после разных периодов имплантации, потеря веса представлена в виде белой части столбцов [15]

Имплантаты из магниевых сплавов теряют целостность слишком быстро, что делает их недостаточно прочными для надёжной фиксации до завершения процесса заживления. Поэтому скорость коррозии должна соответствовать скорости заживления костной ткани.

Одним из потенциальных недостатков биорезорбируемых сплавов магния является газовая эмболия. При избыточной коррозии биоразлагаемого имплантата магния формируются пузырьки газообразного водорода, которые могут попасть в кровоток и заблокировать кровеносные сосуды. Это может привести к нарушению работы органов и систем организма, вплоть до развития сердечного приступа или инсульта. Помимо этого, водород, собираясь вместе, образует газовые «карманы», которые могут разделять биологические ткани от имплантата, тем самым замедляя процесс заживления. В исследовании [42] была предположена допустимая скорость выделения водорода, составляющая 0,01 мл/см<sup>2</sup> в день.

В Таблица 2 приводится сравнение различных металлических материалов для медицинского применения в хирургии.

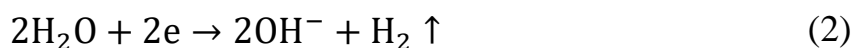
Таблица 2 – Преимущества и недостатки металлических материалов для создания имплантатов [24]

Материал	Преимущества	Недостатки	Применение
Нержавеющая сталь	Низкая стоимость, легкодоступность, приемлемая биосовместимость	Высокий модуль упругости, низкая коррозионная стойкость, может вызвать аллергические реакции	Временные пластины и винты
Сплавы на основе кобальта	Лучшая износостойкость и коррозионная стойкость для эндопротезирования	Высокий модуль упругости, дорогой, токсичный	Замена тазобедренного сустава, костные пластины и дуги
Титан и сплавы на его основе	Биосовместимый, коррозионноустойчивый, низкий модуль упругости, средняя плотность	Токсичные легирующие элементы, низкая износостойкость для эндопротезирования	Эндопротезирование тазобедренного сустава, элементы фиксации переломов
Сплавы на основе магния	Биосовместимый, биоразлагаемый, низкий модуль упругости, сходная с костной тканью плотность	Низкая коррозионная стойкость, выделение водорода при деградации, преждевременная потеря целостности	Биоразлагаемые ортопедические изделия, костные штифты и пластины.

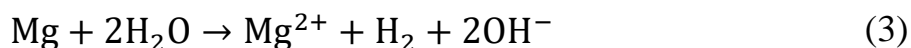
Благодаря своим уникальным свойствам, магний имеет огромный потенциал для применения в медицине и может стать отличной альтернативой существующим материалам. Однако его недостатки, такие как быстрая деградация и выделение водорода, не позволяют использовать его в качестве основного материала для имплантатов. Для понимания и анализа причин быстрой деградации необходимо провести полное исследование всех аспектов, влияющих на разрушение магния.

## 1.2 Коррозионное поведение магния

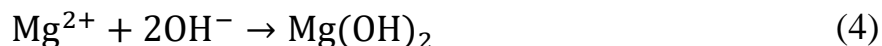
Основной катодной реакцией при коррозии магния в нейтральных или даже щелочных средах считается деполяризация водорода, в отличие от других металлов, где основной катодной реакцией является деполяризация кислорода. Это связано с крайне отрицательным электродным потенциалом магния. Благодаря этому явлению для определения скорости коррозии магния и магниевых сплавов используют объемный метод. Общую реакцию коррозии для чистого Mg в воде можно описать как:



Общее уравнение процесса:



В результате повышается уровень pH среды от переизбытка гидроксид-ионов. В процессе растворения на поверхности магниевых сплавов образуется пленка гидроксида магния, которая слабо растворима в воде и защищает его от дальнейшей коррозии.



По мере увеличения уровня pH растворимость гидроксида магния уменьшается. В диапазоне значений pH от 8,5 формируется относительно стабильная защитная пленка на поверхности магния. Это явление достигает своего пика при pH, равном 11,5 (Рисунок 2). Учитывая, значение pH крови человека составляет 7,35-7,47, можно ожидать быстрое растворение магния внутри тела [1].

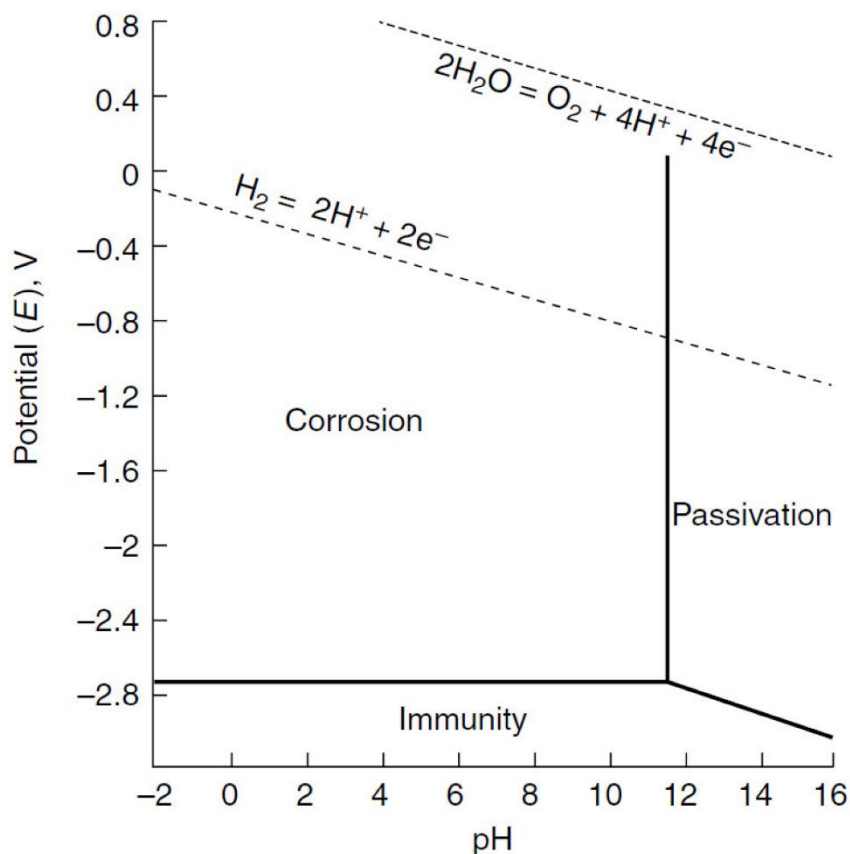


Рисунок 2 - Диаграмма Пурбе для системы Mg-H<sub>2</sub>O [38]

Электрохимическая коррозия – это вид коррозии, который возникает при контакте двух разных металлов в присутствии электролита. Взаимодействие между металлами с разными электродными потенциалами образует гальваническую пару и создаёт электрический ток, ускоряющий разрушение металла с более отрицательным электродным потенциалом. В Таблица 3 представлены стандартные электродные потенциалы некоторых металлов в сравнение с магнием. Низкий электродный потенциал магния по отношению к большинству металлов приводит к тому, что он становится анодом, вызывая разрушение материала. Чем больше эта разница в потенциалах, тем сильнее магний подвержен коррозии. Важно отметить, что электрохимическая коррозия также может возникать внутри одного сплав между фазами с разным химическим составом.

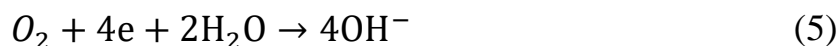
Таблица 3 – Стандартные электродные потенциалы металлов в чистой воде при 25С° [46]

Элемент	Реакция	$E^0$ , В
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.868
Y	$Y^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Y$	-2.372
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2.372
Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	-1.662
Ti	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti$	-1.630
Zr	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1.45
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	-1.185
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.7618
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.447
Fe	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.037
Au	$Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$	1.498

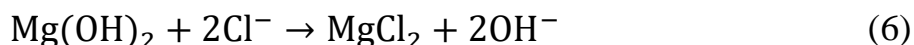
Электрохимическая коррозия – это сложный процесс, включающий в себя анодный и катодный процессы. Анодный процесс представляет собой переход металла в виде ионов в коррозионную среду, что является типичным окислительным процессом. Это приводит к потере массы металла. Катодный процесс, напротив, является процессом восстановления, в ходе которого деполяризатор поглощает избыточные электроны.

Хоть реакция деполяризации водорода считается основной для магния, восстановление кислорода все же может происходить на включениях, вторичных фазах и границах зерен. Образование гидроксида магния и других продуктов коррозии препятствует взаимодействию металлической подложки с кислородом, поэтому чем медленнее корродирует металлическая подложка, тем больше вклад деполяризации кислорода в коррозию. Этим можно объяснить разницу скоростей деградации, получаемую гравиметрическим и

объемным методом [49].



При взаимодействии с электролитом с концентрацией хлорид-ионов выше 30 ммоль/л гидроксид магния преобразуется в хлорид магния, который хорошо растворяется в воде [36]:



В основе физиологических растворов, имитирующие ионный состав плазмы крови человека, всегда лежат хлорид-ионы. Скорость коррозии увеличивается с увеличением концентрации хлорид-ионов при всех уровнях pH [31]. В более сложных физиологических составах процесс подщелачивания не только стабилизирует  $Mg(OH)_2$ , но и приводит к образованию нерастворимых солей, которые формируют защитный слой, например,  $CaCO_3$ . Более того, ионы Ca, Mg,  $HPO_4$ ,  $HCO_3$  и различные белки, присутствующие в физиологических средах человеческого организма, также могут синергически между собой влиять на скорость протекания коррозии [11].

При повышении температуры увеличивается скорость химических реакций, что увеличивает скорость протекания коррозии, а также скорость растворения защитной пленки. Этот фактор имеет большое значение и им не стоит пренебрегать при составлении условий экспериментов, на Рисунок 3 можно увидеть, что повышение температуры с комнатной до температуры человеческого тела значительно повышает скорость коррозии.

Изучение свойств магния может проводиться двумя основными методами: *in vivo* и *in vitro*. *In vivo* подразумевает анализ металла непосредственно в живом организме, в то время как *in vitro* предполагает проведение исследований в искусственно созданных условиях. Однако, несмотря на широкое применение *in vitro* методов, их результаты часто оказываются несопоставимыми с данными, полученными при проведении исследований *in vivo*. Различия в скоростях и режимах деградации обусловлены различными условиями испытаний и сложными реакциями, происходящими на границе раздела имплантат-ткань. Кроме того, скорость

коррозии *in vivo* обычно оказывается значительно ниже, чем скорость *in vitro*, независимо от создаваемых условий [9]. Несмотря на некоторое несоответствие, тесты *in vitro* остаются важным инструментом в исследовании свойств магния, позволяющим отсеивать неподходящие материалы и снижать количество кандидатов для проведения испытаний на животных и людях.

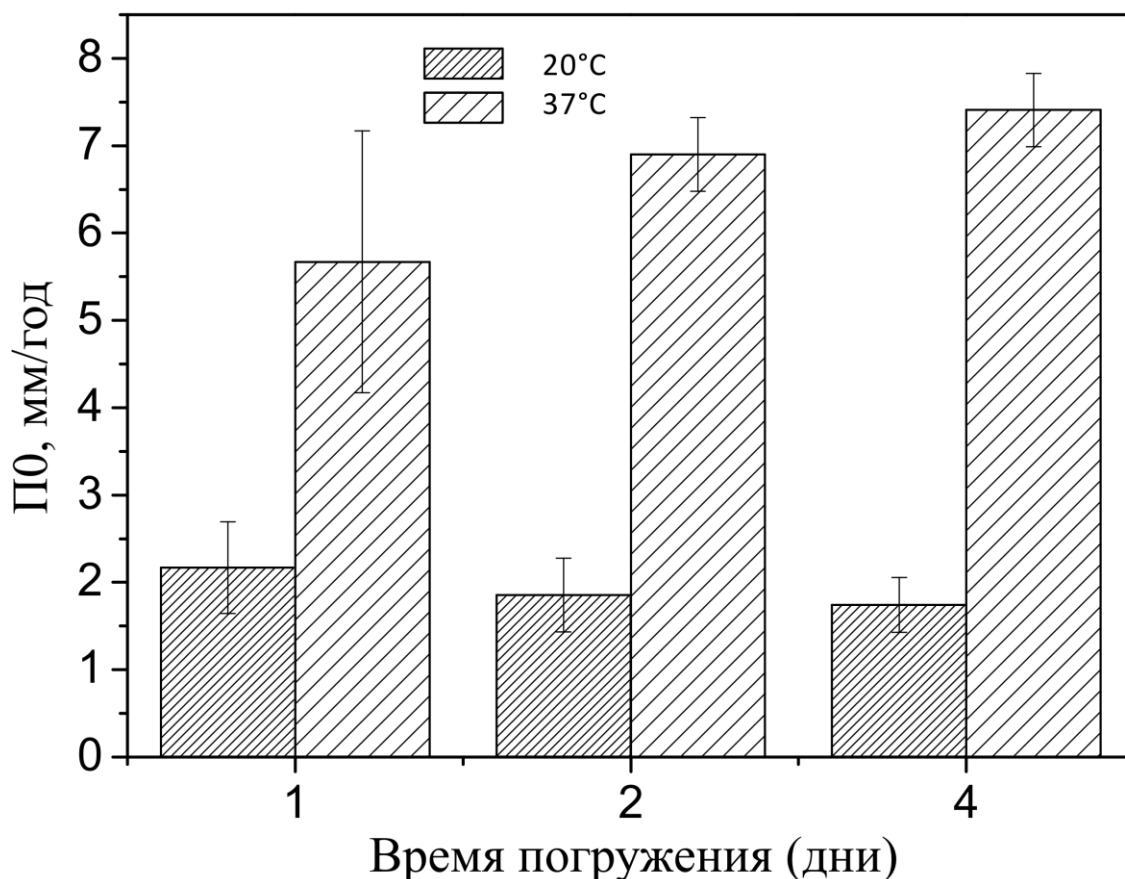


Рисунок 3 - Изменение скорости коррозии сплава AZ31В в зависимости от температуры в течение 4 дней погружения в раствор Рингера, полученное гравиметрическим методом [16]

Коррозионное разрушение магния развивается как локальная коррозия, то есть происходит на отдельных участках, в то время как остальная часть поверхности изделия почти не разрушается, это может проявляться на поверхности изделия в виде углублений (язв и питтингов), так и «нитей».

Точечная коррозия, также известная как питтинг, является формой коррозии, которая представляет собой небольшие отверстия и углубления на

поверхности металла. Очаги такой коррозии возникают в местах выхода дефектов защитной пленки, различных включений и интерметаллических частиц.

Нитевидная коррозия представляет собой специфическую форму коррозионного поражения, которая проявляется в виде тонких нитей или каналов, образующихся под защитными покрытиями. Ее причиной является разница потенциалов на поверхности [18]. По мере своего развития, нитевидная коррозия способна нарушить целостность пассивирующей пленки, что создает благоприятные условия для возникновения точечной коррозии [10].

Щелевая коррозия может возникнуть в места контакта системы из нескольких имплантатов, например, пластины, закрученные винтами, или в области закрепления имплантата с костной тканью [53].

Взаимодействие с костной тканью внутри тела может оказывать механическое воздействие, которое в сочетании с агрессивной биологической средой может привести к ускорению процесса деградации. К примеру, коррозионное растрескивание под напряжением или усталостная коррозия могут возникать из-за такого комбинированного воздействия.

Внедрение магниевых материалов в медицинскую практику может привести к ситуации, при которой новый временный имплантат может быть установлен рядом с существующими металлическими имплантатами. Это может произойти в челюстно-лицевой хирургии, где временные имплантаты находятся очень близко с постоянными титановыми винтами.

В хирургии для получения устойчивого результата часто комбинируют различные материалы для имплантатов. К примеру, титановые сплавы характеризуются недостаточной износостойкостью, поэтому при эндопротезировании тазобедренного сустава применяют кобальт-хромовые головки, фиксирующиеся на титановых шейках. От титановых шеек не отказываются, так как они лучше соответствует механическим свойствам кости и биосовместимы в отличие от сплавов на основе кобальта [59].



Подобный подход уже рассматривался Li Tian и другими исследователями [45]. Они предложили использовать титановые пластины и винты для соединения фрагментов костей, обеспечивая надёжную фиксацию перелома, а также магниевые винты для улучшения процесса заживления и предотвращения возможных осложнений.

Исследование, проведенное Ноу, Р. и другими [22], выявило, что пластины из чистого магния, соединенные с образцами из титана, подвержены более быстрому разрушению по сравнению с контрольными испытаниями. Усиленная коррозия возникает даже при отсутствии прямого контакта разнородных пластин. Влияние близости титана на коррозионное поведение магниевых пластин уменьшается с увеличением расстояния между ними. Расстояние 5 мм или менее между пластинами из чистого магния и титана является критическим для более быстрого разрушения образца магния. Аналогичные результаты были получены в исследованиях *in vivo* с винтами. Наиболее серьезная деградация наблюдалась у участков, контактировавших с кровеносными сосудами. Таким образом, биологические ткани полностью не изолируют электрохимический эффект между разнородными металлами, а кровоток может наоборот выступать «проводником», создавая гальваническую пару и способствуя разрушению.

Работа [35] Nakatsugawa и Chino посвящена изучению влияния соотношения площадей на протекание магниевого сплава AZX611 и алюминиевого сплава А6N01 в 1% растворе NaCl. Эксперименты проводились с использованием трёх методов: измерение гальванического потенциала, потенциостатическое испытание и измерение тока с помощью системы визуализации электрохимических процессов. Результаты показали, что гальванический ток и скорость коррозии увеличивались с увеличением соотношения площадей алюминиевого катода к магниевому аноду.

В итоге, геометрические факторы, такие как соотношение площадей катода и анода, расстояние между ними, также влияют на протекание электрохимической коррозии магниевых сплавов. Таким образом, вопрос

совместимости магниевых с другими медицинскими материалами должен быть тщательно исследован.

### **1.3 Выбор материала**

#### **1.3.1 Влияние легирующих элементов на коррозию магниевых сплавов**

Магниевые сплавы, несмотря на их уникальные свойства, имеют ограниченное применение из-за низких механических характеристик и слабой коррозионной стойкости. Для улучшения этих параметров применяют легирование различными элементами.

Среди них наиболее часто используют алюминий, цинк, кальций, иттрий и другие. Некоторые из этих элементов, например, цинк, кальций и стронций, являются важными для организма и участвуют в различных процессах, таких как формирование костной ткани и поддержание иммунитета [33].

Несмотря на все преимущества, некоторые легирующие элементы могут оказывать негативное воздействие на здоровье человека и вызывать различные заболевания. Поэтому при разработке имплантатов на основе магниевых сплавов необходимо тщательно выбирать легирующие компоненты, учитывая их безопасность для здоровья человека.

Luo Yaofeng и др. [27] исследовали электрохимическую активность экструдированного магниевого сплавов в 5% растворе NaCl и обнаружили, что базисная плоскость обладает меньшей поверхностной энергией и более коррозионностойка, чем призматические плоскости. Анизотропия поверхностной энергии металлов с гексагонально-плотнупакованной решеткой связана с отношением параметров решетки  $c/a$ . Из этого следует, что добавление легирующих элементов изменяет параметры решетки, тем самым изменяя значения поверхностной энергии для базисных и призматических плоскостей.

Рассмотрим некоторые элементы, используемые для легирования магниевых сплавов:

– Алюминий (Al)

Алюминий (Al) широко используется в качестве легирующего элемента для магниевых сплавов благодаря своей доступности, низкой плотностью и способностью легко растворяться в матрице магния. Его добавление в магниевые сплавы приводит к улучшению механических свойств и повышению устойчивости к коррозии. С увеличением содержания Al до 5% размер зёрен уменьшается, а предел текучести и пластичность улучшаются при концентрации ниже 6%. Алюминий частично растворяется в твердом растворе магния и образует вторичную фазу  $Mg_{17}Al_{12}$  вдоль границ зерен. Однако фаза Mg-Al может привести к электрохимическому эффекту и усилению коррозии. Тем не менее, благодаря инертному поведению самой фазы  $Mg_{17}Al_{12}$ , она действует как барьер коррозии, снижая скорость коррозии магниевых сплавов [12].

Многие ученые высказывают опасения относительно возможности использования алюминиевых сплавов в медицинской практике, поскольку их воздействие на организм человека до конца не изучено [8].

– Цирконий (Zr)

Добавление циркония (Zr) в магниевые сплавы способствует эффективно уменьшению размера зерен магния [39], что в свою очередь повышает коррозионную стойкость сплава. Добавление циркония в магниевые сплавы может стать альтернативой использованию алюминия.

– Кальций (Ca)

Кальций - один из основных элементов, являющийся частью костей человека. Ca имеет плотность  $1,55 \text{ г/см}^3$ , что в пределах плотности человеческой кости и близка к плотности Mg. Кальций образует с магнием фазу  $Mg_2Ca$ , которая имеет более отрицательный электропотенциал, чем матрица магния [13].

Магниевые сплав с содержанием кальцием до 0,5-0,7% имеет

повышенную прочность на сжатие, модуль упругости и предел текучести, повышенную прочность, а также улучшенную коррозионную стойкость по сравнению с чистым магнием [21]. Дальнейшее увеличение содержания Ca в сплаве приводит к образованию хрупкой фазы по границам зерен, потери пластичности и, что самое важное, возрастает риск появления коррозии (Рисунок 4).

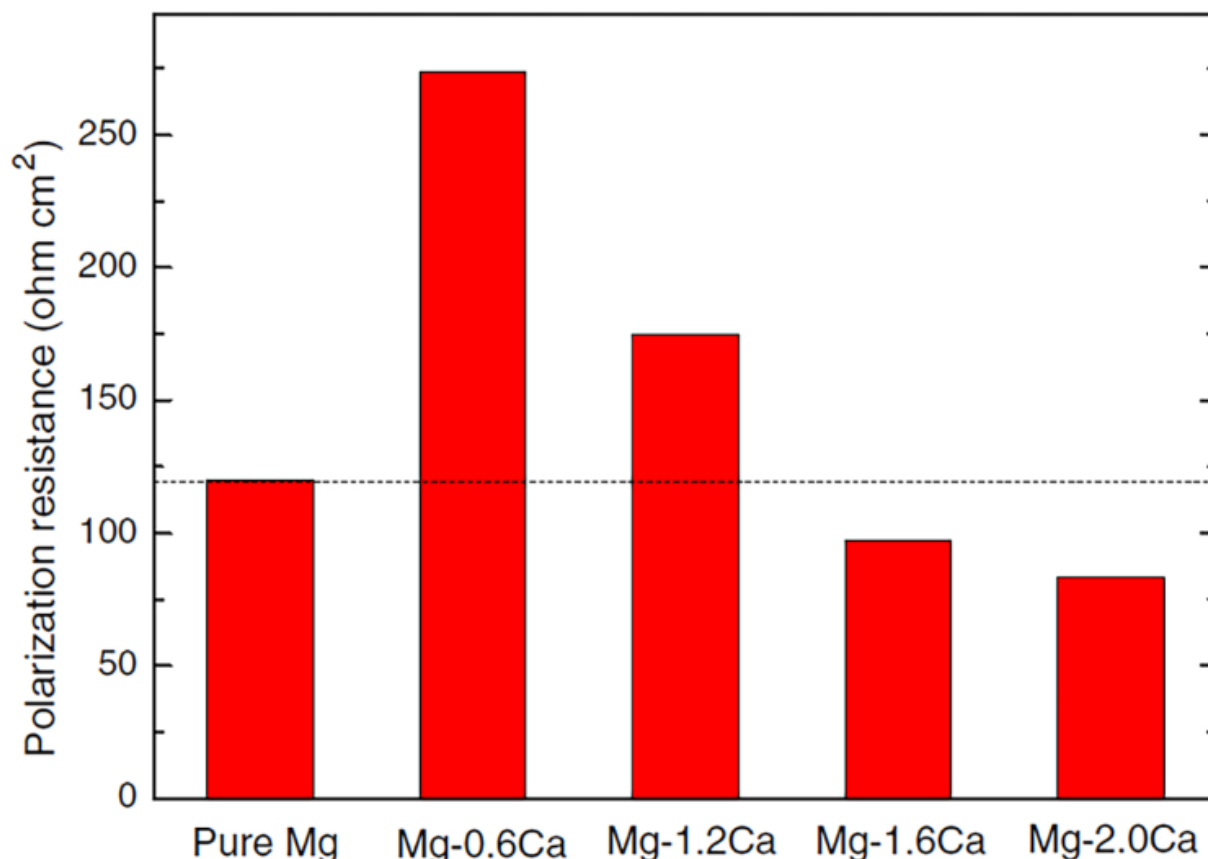


Рисунок 4 - Поляризационное сопротивление чистого магния и различных сплавов Mg–Ca [48]

– Цинк (Zn)

Цинк является важным элементом для поддержания нормального функционирования человеческого организма [32]. Добавление Zn способствуют уменьшению размера зерен и улучшению механических свойств сплавов. При концентрациях цинка до 5% механизм твердорастворного упрочнения обеспечивает равномерное распределение

цинка в матрице, что ведет к повышению прочности сплава. Это, в свою очередь, приводит к увеличению порогового напряжения скольжения дислокаций по базисной плоскости и утолщению границ зерен, что затрудняет движение дислокаций. Однако, если содержание цинка превышает 5%, вторичная фаза Mg–Zn начинает действовать как катод, ускоряя процесс коррозии [41].

– Стронций (Sr)

Стронций, благодаря своим химическим свойствам, схожими с кальцием, играет важную роль в процессе заживления костной ткани [29]. Добавление стронция в магниевые сплавы улучшает их прочностные характеристики и биосовместимость, а также уменьшает размер зерна. Однако при добавлении стронция в сплав свыше 2% повышается риск коррозии из-за образования вторичных фаз [34].

– Марганец (Mn)

Марганец используют для уменьшения размера зерна и создания слоя защитной пленки, вызванный осаждением интерметаллидов Al-Mn. Однако дальнейшее увеличение количества Mn вызывает между ним и матрицей электрохимическую коррозию. Mn может эффективно уменьшить количество Fe, присутствующую в сплаве Mg. Они вступают в реакцию во время плавления и образуют тугоплавкое соединение, которое осаждается на дне тигля, тем самым улучшая коррозионную стойкость сплава Mg [50].

На Рисунок 5 можно увидеть, что скорость выделения водорода в течение 4 дней погружения в агрессивную среду значительно ниже при добавлении 0,5% Mn по сравнению со сплавом без марганца. Однако скорость выделения водорода увеличивалась при дальнейшем увеличении Mn.

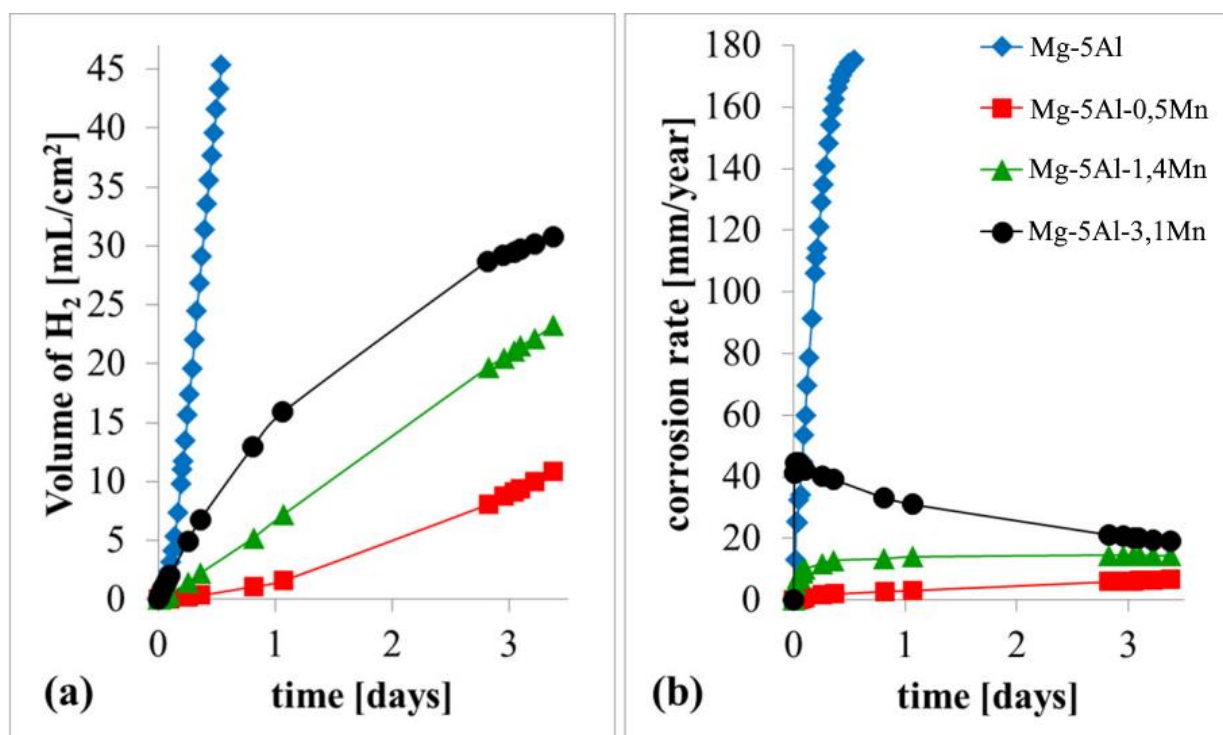


Рисунок 5 - Выделение водорода (а) и скорость коррозии (б) для сплавов Mg-5Al-xMn, погруженных в 3,5 % раствор NaCl [37]

– Иттрий (Y)

Иттрий – легкий редкоземельный элемент, который является одним из наиболее эффективных редкоземельных элементов для улучшения механических свойств магниевых сплавов путем упрочнения твердого раствора и дисперсионного упрочнения из-за значительной растворимости в сплавах Mg [56]. Y также обладает возможностью для улучшения коррозионной стойкости сплава Mg из-за его особой химической активности, которая имеет стандартный электрохимический потенциал близкий с Mg. Тем самым, вторичная фаза Mg-Y действует как анод, который преимущественно подвергается разрушению в процессе коррозии [23].

Для сплавов магния, содержащих цинк и редкоземельные элементы, характерно наличие длиннопериодической упорядоченной фазы или LPSO-фазы (Long Period Stacking Ordered Phase), которая значительно повышает механические свойства материала [58]. Однако микрогальваническая

коррозия между фазой LPSO и матрицей  $\alpha$ -Mg все еще остается проблемой, которую следует учитывать.

Поиск новых систем легирования магниевых сплавов продолжается, несмотря на уже достигнутые успехи в этой области. Это связано с тем, что существующие системы имеют свои ограничения. Например, система Mg-Al, хоть и широко используется, имеет ограниченную совместимость с некоторыми другими компонентами. В настоящее время исследователи сосредоточены на двух перспективных системах: Mg-Zn-Ca и Mg-Y-Zn [47].

### **1.3.2 Влияние микроструктуры и вторичных фаз на коррозионную стойкость магниевых сплавов**

Зернограничная структура обычно снижает коррозионную стойкость и способствует коррозии. Однако магний представляет собой особый случай. Образцы с меньшими размерами зёрен демонстрируют улучшенную коррозионную стойкость благодаря формированию более плотного слоя продуктов коррозии на начальных этапах контакта с агрессивной средой. Этот слой защищает основу и замедляет общую скорость коррозии, хотя на начальном этапе коррозия может быть выше по сравнению с материалом с более крупными зёрнами [54].

Процесс формирования пассивирующего слоя зависит также от кристаллической ориентации. На базисных плоскостях формируются тонкие, но в то же время более стойкие защитные пленки, в сравнение с менее плотными оксидными слоями образующихся на других ориентациях плоскостей [14].

Из-за недостатка эффективных систем скольжения, двойникование может представлять собой ключевой фактор механизма деформации магния и его сплавов.

M. Sabbaghian и др. [28] показали, что концентрация напряжений на границах раздела двойников экструдированного сплава Mg-4Zn могут

оказывать негативное влияние на коррозионное поведение. Однако Zou и др. [19] обнаружили, что двойники снижают скорость коррозии сплава Mg-Y, способствуя образованию плотной поверхностного слоя. Причина такой разницы заключается в легировании магниевого сплава редкоземельными элементами. С одной стороны, двойники с более высокой поверхностной энергией образуют микрогальваническую коррозию с матрицей Mg. С другой стороны, из-за высокой химической активности РЗЭ, образуются оксидные и гидроксидные пленки на плоскости двойникования, что повышает коррозионную стойкость сплава.

На Рисунок 6 можно увидеть, что двойникованию подверглись призматические плоскости, тогда как базисная осталась нетронутой.

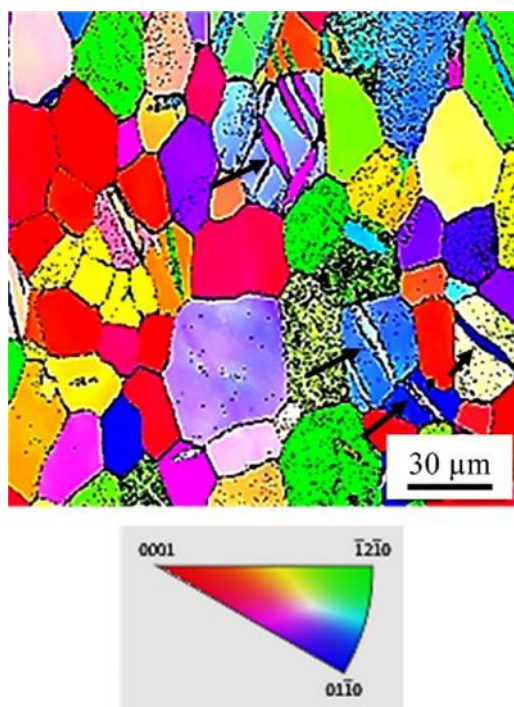


Рисунок 6 - Рисунок 2 - EBSD-изображение образца после погружения в Фосфатно-солевой буфер. Двойники отмечены стрелками [28]

Увеличение объёмной доли вторичных фаз должно ухудшать коррозионную стойкость магниевых сплавов, так как растёт эффективная площадь катода.

В исследовании [25] сплава системы Mg-Zn-Y было обнаружено, что



увеличение объёмной доли LPSO-фазы улучшает механические свойства. Сплав с наименьшей долей LPSO-фазы (3,6%) показал лучшие коррозионные свойства, в то время как сплав с долей 20,3% имел самую низкую коррозионную стойкость. Однако сплав с долей 36,2% не продемонстрировал значительно худшей коррозионной стойкости по сравнению со сплавом со средним значением объёмной доли.

Таким образом, при равномерном распределении и определенном объеме вторичных фаз, они могут замедлить распространение коррозии (Рисунок 7). Это состояния можно контролировать с помощью механической и термической обработки.

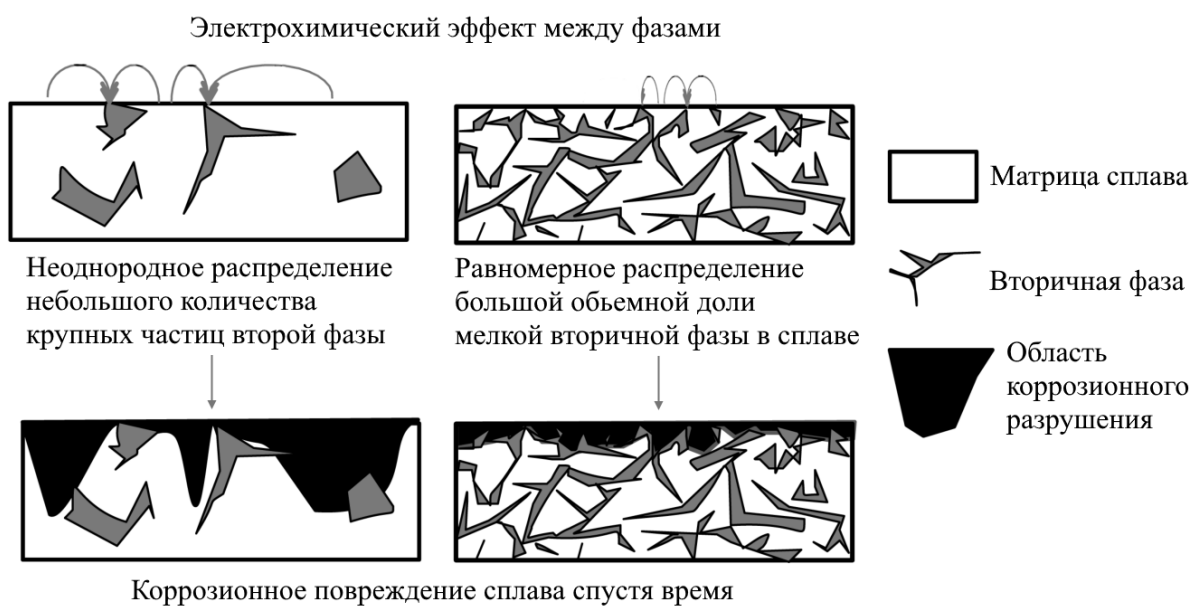


Рисунок 7 – Схематическая иллюстрация двойной роли вторичных фаз в сплавах магния [43]

### 1.3.3 Методы управление микроструктурой сплавов

Хотя модуль упругости магния и его сплавов близок к модулю упругости костей человека, механические свойства требуют улучшения. Это связано с необходимостью сохранения механической прочности в процессе

деградации материала до формирования новой костной ткани. Термообработка представляет собой эффективный метод изменения микроструктуры и улучшения механических и антикоррозионных свойств сплавов. Одним из современных методов повышения полезных свойств металлических материалов, кроме легирования и нанесения покрытий, является интенсивная пластическая деформация (ИПД). Этот метод позволяет значительно измельчить исходную структуру материала до ультрамелкозернистого состояния, что повышает прочность, пластичность и другие важные характеристики.

ИПД обладают рядом преимуществ, таких как возможность изготовления массивных образцов для механических испытаний, отсутствие остаточной пористости в получаемых материалах и возможность получения сверхмелкозернистой структуры не только в чистых металлах, но и в промышленных сплавах. Это открывает перспективы для промышленного применения данных методов. Существуют различные виды ИПД: экструзия (Э), равноканальное угловое прессование (РКУП), ротационная ковка (РК), всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) и другие. Каждый из них имеет свои особенности и применяется в зависимости от конкретных требований к материалу.

Рассмотрим самые популярные методы ИПД.

Экструзия – это процесс, при котором материал проходит через формирующий инструмент (фильеру), в результате чего получается изделие нужной формы (Рисунок 8). Этот метод широко применяется в металлургии для создания различных деталей из металлических сплавов.

Во время экструзии микроструктура магния претерпевает существенные изменения, такие как динамическая и статическая рекристаллизация, выравнивание ориентации кристаллов, уменьшение размеров вторых фаз и динамическое осаждение.

Однако экструдированность сплавов магния с высоким содержанием редкоземельных элементов ограничена из-за их твёрдости. Чтобы преодолеть

эту проблему, приходится повышать температуру.

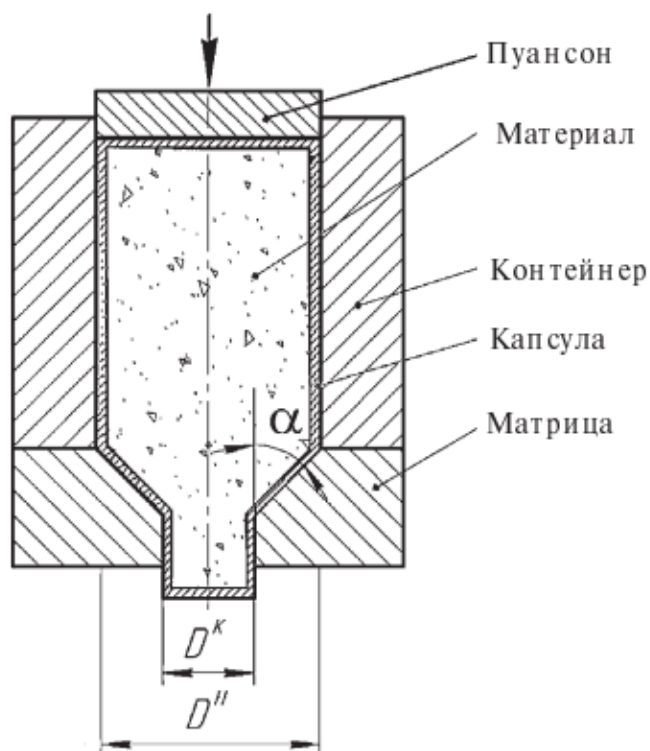


Рисунок 8- Схематическое изображение процесса экструзии [7]

Когда скорость экструзии превышает критическое значение, на поверхности заготовки могут возникать трещины. Растягивающее напряжение на поверхности экструдированных заготовок также способствует образованию поперечных трещин.

Для улучшения экструдиремости используются различные методы, такие как снижение концентрации легирующих элементов или гомогенизационная обработка заготовок. Сплавы с меньшим содержанием легирующих элементов становятся более мягкими во время экструзии, что позволяет применять более низкие температуры и высокие скорости процесса.

Процесс РКУП основан на деформации сдвига и включает в себя пропускание материала под высоким давлением через каналы, пересекающиеся под определенным углом (Рисунок 9). Чаще всего применяется угол между каналами, равный 90 градусов. В результате этого процесса происходит изменение структуры материала на микроуровне, что

приводит к увеличению его прочности и пластичности.

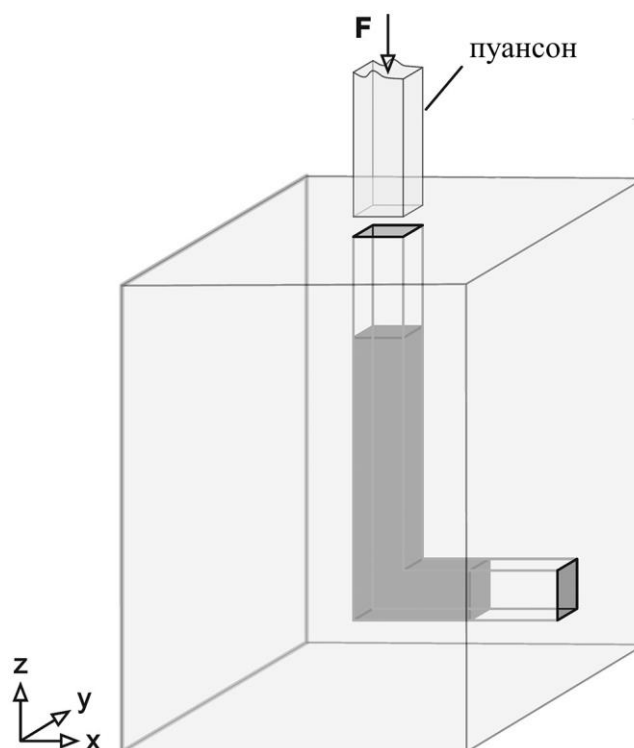


Рисунок 9 – Схема равноканального углового прессования [44]

Использование метода РКУП для обработки сплавов приводит к уменьшению размера зерен до менее одного микрона и улучшает прочностные характеристики на разрыв и твердость сплавов, при этом не уменьшая их пластичность.

РКУП не гарантирует формирование однородной мелкозернистой микроструктуры при небольшом количестве проходов (до трёх). Измельчение зёрен магния и его сплавов при ИПД происходит иначе, чем у других металлических материалов, благодаря ГПУ-структуре и динамической рекристаллизации при высоких температурах. В отличие от материалов с ГЦК и ОЦК-структурами, магний измельчает зёрна преимущественно на границах. Размер вновь образовавшихся зёрен существенно зависит от температуры и скорости ИПД. Чем ниже температура и выше скорость деформации, тем мельче становятся новые зёрна, формирующиеся на границах исходных зёрен.

Если размер исходной структуры  $d$  больше критического размера зерна  $d_c$ , новые зёрна распределяются неравномерно, что приводит к образованию микроструктур с мелкими рекристаллизованными и крупными нерекристаллизованными зёрнами в магниевых сплавах (Рисунок 10).

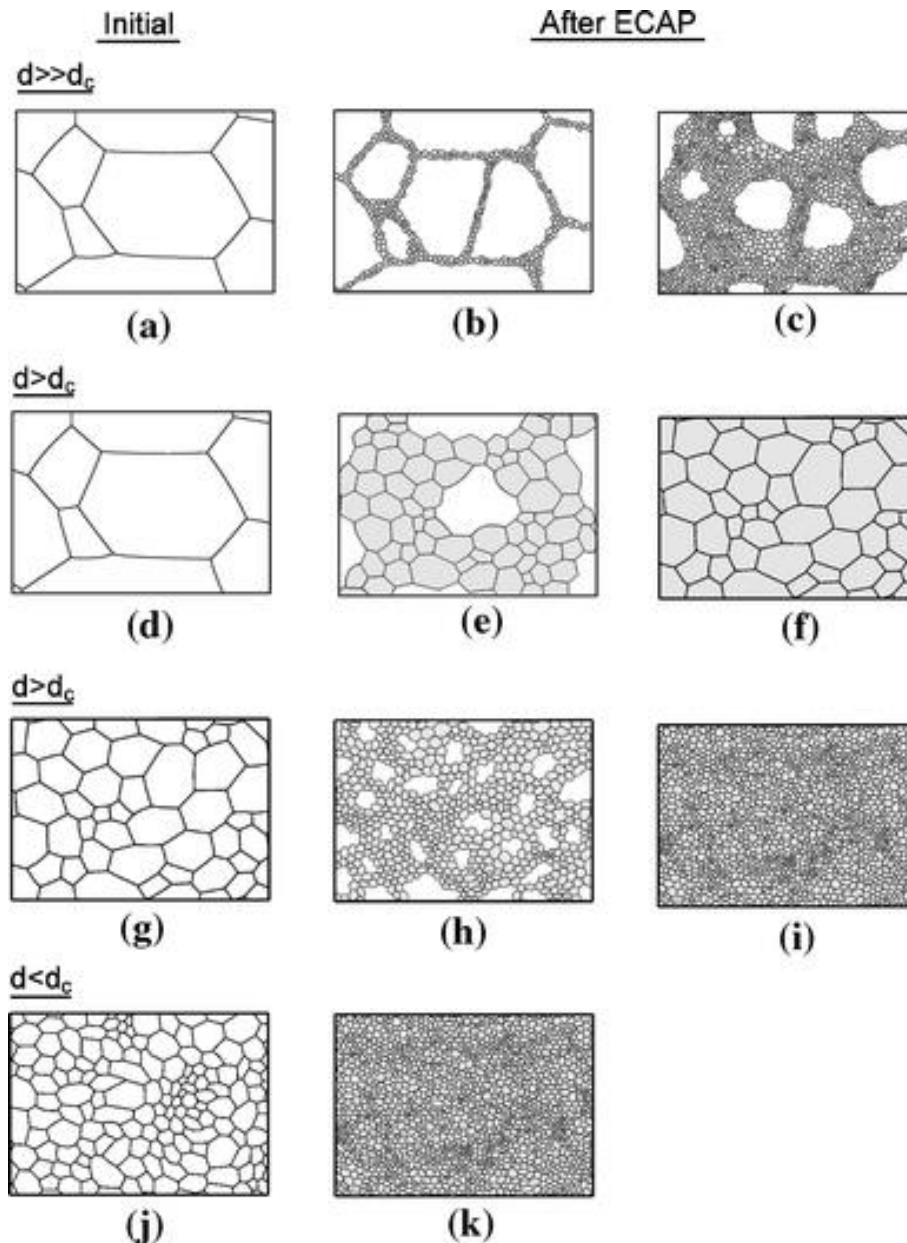


Рисунок 10 Модель измельчения зерна магниевых сплавов, обработанных РКУП: исходный состав (левый столбец), структура после одного прохода (второй столбец) и структура после нескольких проходов (третий столбец); верхние две строки – одна исходная структура с разными параметрами обработки, нижние две строки – разные исходные структуры [17]

Всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) – это метод обработки металлов давлением, основанный на многократной деформации заготовки со степенями деформации от 40 до 60 % с ортогональным изменением направления нагрузки на каждом этапе, в конце одного цикла заготовка приобретает приблизительную исходную форму и размеры (Рисунок 11). Этот подход использует простую последовательность операций, которую можно повторять многократно для достижения нужной степени деформации материала [2].

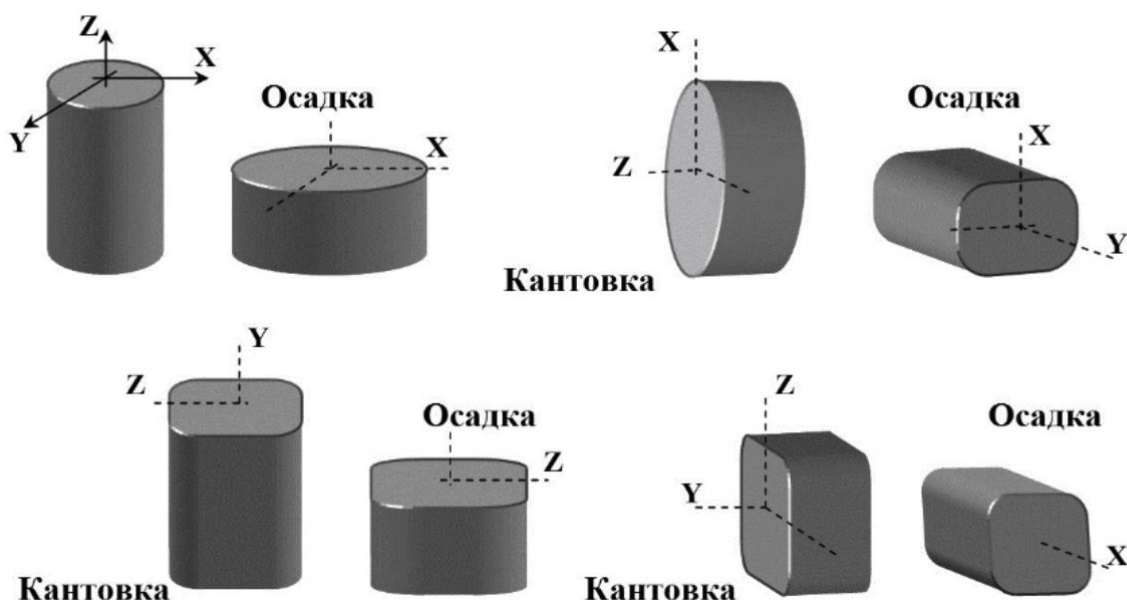


Рисунок 11 - Схема цикла всесторонней изотермическойковки [4]

Преимущества ВИК перед другими методами ИПД включают возможность работать с заготовками большого размера, простотой процедуры и доступностью оборудования. Этот метод обладает большим потенциалом масштабирования и могут быть легко реализованы в промышленных условиях с небольшими затратами.

Уменьшение величины размера зерна может в разной степени повышать или понижать устойчивость к коррозии, что объясняется недооценкой других микроструктурных изменений, происходящих во время механической

обработки, применяемой к магнию для улучшения структуры. Помимо измельчения зерна, эти способы обработки изменяют внутренние напряжения, текстуру и распределение вторичной фазы, что также может влиять на коррозионное поведение.

Выводы по первому разделу:

Магний и его сплавы обладают высокой биосовместимостью и способностью стимулировать рост костной ткани, что делает их привлекательными для использования в биомедицинских имплантатах. Благодаря своей способности быстро растворяться в организме без вреда, магний выгодно отличается от других традиционных медицинских материалов. Однако у него есть недостатки, такие как низкая коррозионная стойкость, выделение водорода при деградации и преждевременная потеря целостности.

Чистый магний не обладает достаточными механическими свойствами для применения в медицине. Легирование магния различными элементами может улучшить его характеристики. Тройные сплавы Mg-Zn-Ca и Mg-Y-Zn являются одними из самых многообещающих материалов для имплантатов благодаря их уникальному сочетанию механических характеристик и биосовместимости.

Уменьшение размера зерна в магниевых сплавах не только улучшает их механические свойства, но и снижает скорость коррозии.

Из-за низкого электродного потенциала магний подвержен электрохимической коррозии. Вторичные фазы в магниевых сплавах могут действовать как катоды, но при определённом содержании и распределении этих фаз по объёму матрицы они способны служить барьером, ограничивающим коррозию.

Механическая и термическая обработка позволяют уменьшать размера зерна, формировать благоприятную кристаллографическую текстуру и распределять вторичных фаз в матрице, что значительно повышает коррозионные свойства материала. Интенсивная пластическая деформация

(ИПД) является одним из наиболее эффективных методов для достижения этой цели.

Несмотря на разницу с результатами *in vivo*, тесты *in vitro* остаются важным инструментом для изучения свойств магния, помогая исключать неподходящие материалы и уменьшать потребность в экспериментах на животных и людях.

Исследования демонстрируют, что биологические ткани не полностью предотвращают электрохимический эффект между разнородными металлами. Геометрические факторы, такие как соотношение площадей катода и анода и расстояние между ними, также влияют на электрохимическую коррозию магниевых сплавов. Необходимы дополнительные исследования для определения оптимальных комбинаций материалов и разработки эффективных методов контроля коррозии с учётом геометрических факторов и совместимости с другими медицинскими материалами.



## 2 Материалы и методика проведения исследования

### 2.1 Исследуемый материал

В Таблица 4 приведены результаты исследования элементного состава образцов титанового сплава Ti-6Al-4V, Данный сплав соответствует ГОСТ Р ИСО 5832-3-2020 "Имплантаты для хирургии. Металлические материалы. Часть 3. Деформируемый сплав титан-6 алюминия-4 ванадия" и применяется для изготовления разнообразных хирургических имплантатов.

Таблица 4 - Химический состав титанового стержня из VT6, мас. %

Ti	Al	V	Fe	C	Cu	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
Основа	5,618	3,950	0,102	<0,002	0,006	0,016	0,002	0,021	0,011	0,011

В Таблица 5 приведен химический состав выбранной нержавеющей стали для катода. Этот вид стали обладает хорошей коррозионной стойкостью, что позволяет использовать его в условиях повышенной влажности или контакта с агрессивными средами. AISI 301 широко используется в различных отраслях промышленности, включая железнодорожный и городской транспорт, горнодобывающую промышленность, машиностроение и медицинское оборудование

Таблица 5 - Химический состав стального стержня марки AISI 301, мас. %

Fe	Cr	Mn	Ni	Si	Mo	C	P	V	W	S	Cu
Основа	18,3	0,89	8,13	0,37	0,27	0,038	0,045	0,071	0,041	<0,005	0,35

В ходе исследования были использованы сплавы систем Mg-Zn-Ca и Mg-Y-Zn (Таблица 6). Эти системы считаются наиболее перспективными для применения в медицинских целях из-за их оптимального сочетания механических свойств и биосовместимости. Однако их показатели прочности

в исходном состоянии оставляют желать лучшего. Именно поэтому для улучшения свойств материала требуется применять термическое или термомеханическое воздействие.

Таблица 6 - Химический состав сплава ZX10 и WZ31

Сплав	Mg	Zn	Y	Ca	Zr	Al	Fe	Mn	Si	Pb	Sn
ZX10	Осн.	1,48	-	0,098	-	0,01	0,004	0,003	0,002	0,007	0,002
WZ31		0,69	2,79	-	0,13	0,008	0,004	0,002	0,002	0,012	0,002

Для формирования ультрамелкозернистой структуры материал подвергался термомеханической обработке в Институте проблем сверхпластичности металлов (ИПСМ) РАН (г. Уфа), состоящей из всесторонней изотермическойковки в интервале температур от 325 до 425 °С после чего следовала операция осадки. Применение методов интенсивной пластической деформации позволяет значительно измельчить зёрна материала и достичь оптимального соотношения между прочностными и пластическими характеристиками в магниевых сплавах. Кроме того, такой подход способствует значительному повышению коррозионной стойкости материала [60].

Химический состав титанового и стального стержня определялся на оптико-эмиссионном спектрометре Bruker TASMАN (Рисунок 12). Калибровка прибора осуществлялась по эталонным образцам, что позволило обеспечить высокую точность результатов.



Рисунок 12 - Оптико-эмиссионный спектроанализатор Bruker Q4 Tasman

Определение химического состава магниевых сплавов осуществлялось с помощью оптико-эмиссионного спектрометра Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES (Рисунок 13). Предназначен для максимальной точности измерений и возможности обнаружения даже самых малых количеств элементов.



Рисунок 13 Оптико-эмиссионный спектрометр Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES

Ионизация методом искрового разряда – это процесс, при котором высокое напряжение между двумя электродами вызывает возникновение искрового разряда, приводящего к испарению материала пробы. В результате этого процесса образуются свободные атомы и ионы, которые затем возбуждаются передачей энергии от искрового разряда. Метод количественного анализа химических элементов по отраженному свету позволяет определить их процентное содержание в образце. Более подробное описание процедуры измерений можно найти в ГОСТ 7728-79, который посвящен спектральному анализу магниевых сплавов.

## **2.2 Методика исследования микроструктуры магниевых сплавов**

Профилометрия – это процесс измерения геометрических характеристик профиля сечения поверхности. Профилометрические методы можно разделить на два основных типа: контактные и бесконтактные.

Контактные методы заключается в исследовании поверхности контактно-механическим способом с помощью иглы. В этом случае собираются данные о вертикальном отклонении иглы, пока она горизонтально перемещается по поверхности. Преимущества контактной профилометрии включают простоту использования, высокую скорость работы, низкую стоимость, не чувствительность к оптическим свойствам материала. Однако у этого метода есть и недостатки: игла может повреждать поверхность, а разрешение ограничено геометрическими размерами иглы.

Бесконтактные методы основаны на использовании оптических и лазерных технологий. Они не требуют физического контакта с поверхностью, что позволяет избежать ее повреждения. К ограничениям метода можно отнести долгое время работы и высокие требования к качеству обрабатываемой поверхности.

Оптическая микроскопия и бесконтактная профилометрия проводилась с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа

(КЛСМ) Olympus LEXT 4000 (Рисунок 14).

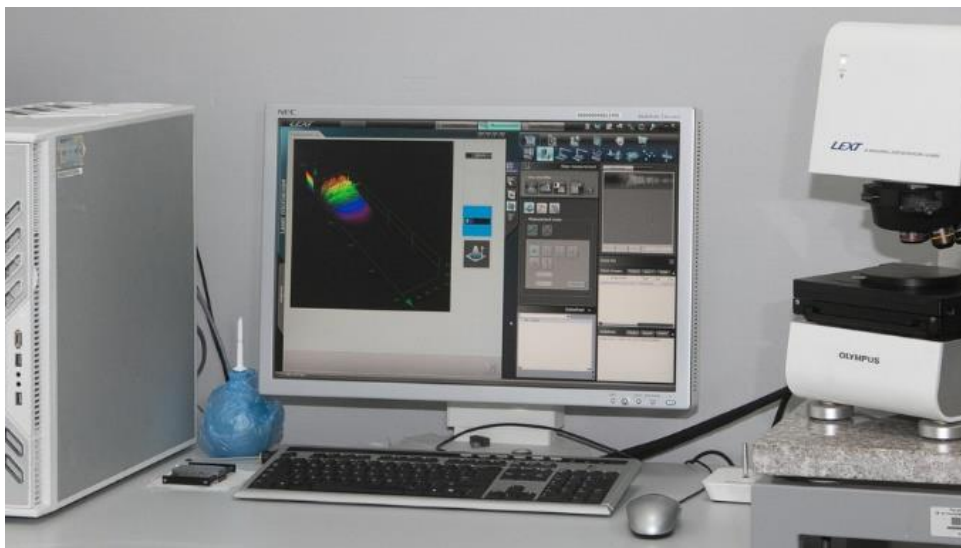


Рисунок 14 - Сканирующий конфокальный лазерный микроскоп Olympus LEXT OLS4000

Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп использует два источника света: белый свет для обычной оптической съёмки и лазер для конфокального сканирования. В оптическом режиме происходит многократная съёмка поверхности с разными фокусными расстояниями и полихромным освещением. В конфокальном режиме используется монохромное лазерное излучение (Рисунок 15). Свет от лазерного источника фокусируется оптической системой и сканирует поверхность образца по координатам  $x$  и  $y$ . Информация об интенсивности отражённого света регистрируется и обновляется при изменении положения объектива по оси  $z$ .

Программное обеспечение обрабатывает полученные данные и создаёт 3D-модель поверхности, а также чёрно-белые и цветные 2D-изображения высокого разрешения. Эти изображения содержат информацию о цвете, профиле поверхности и геометрических характеристиках объекта.

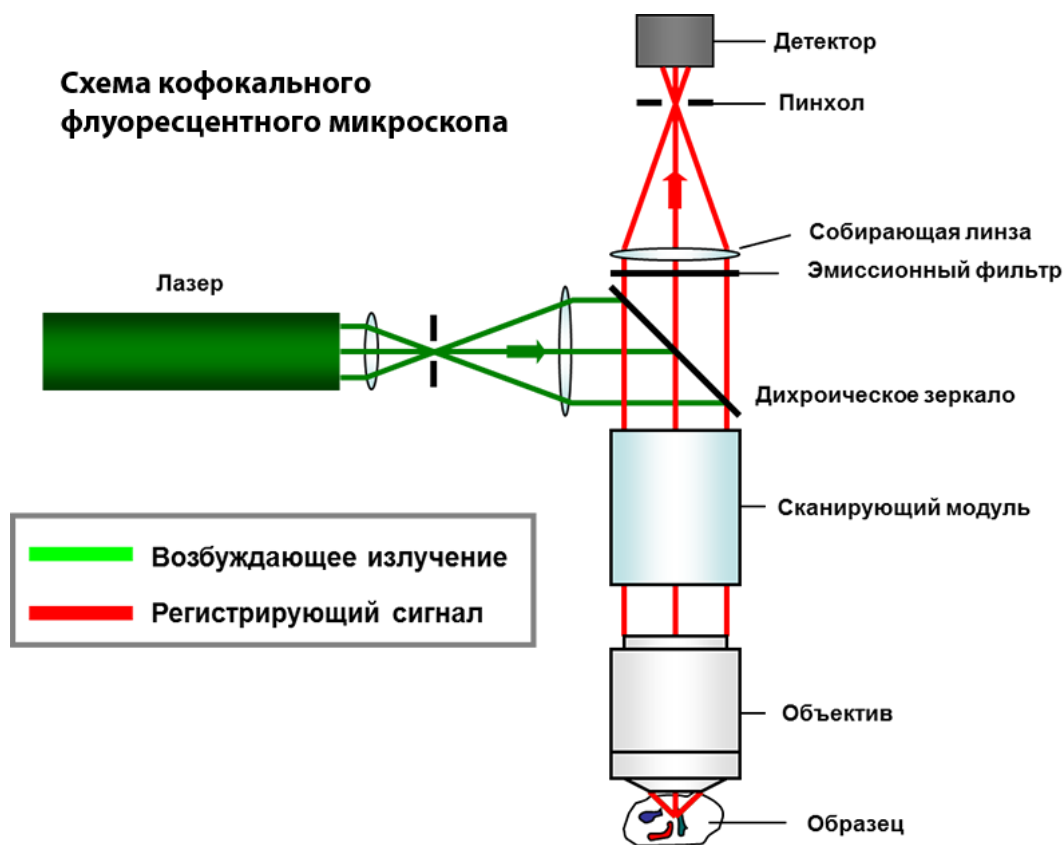


Рисунок 15 - Структурная схема КЛСМ [6]

Перед началом анализа образцы проходили через ряд подготовительных этапов. В начале процесса используется ручная механическая шлифовка на абразивных шкурках на станке Struers LaboPol-25 (Рисунок 16), которая проводится под проточной водой. Следует подчеркнуть, что при работе с мягкими материалами, такими как магний, важно контролировать давление на образец и скорость вращения диска станка, чтобы предотвратить пластическую деформацию, царапины и проникновение посторонних частиц в поверхностный слой. В связи с этим рекомендуется применять ручной метод обработки. После этого следует полировка с применением безводных алмазных суспензий, чтобы предотвратить окисление образца. После завершения процесса полировки образцы тщательно промывают в этиловом спирте с использованием ультразвуковой ванны в течение 3–5 минут для удаления налипшей суспензии.



Рисунок 16 - Шлифовально-полировальный станок Struers LaboPol-25

Структура была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Sigma Gemini (Рисунок 17), который оснащен двумя аналитическими приставками Ametek EDAX. Эти приставки позволяют проводить энергодисперсионную спектрометрию (ЭДС) для точного анализа химического состава и анализировать дифракцию обратно-отраженных электронов (Electron backscatter diffraction - EBSD). В ходе исследования были определены размер зерна, создана карта кристаллографических ориентаций и проанализирован химический состав включений примесей и вторичных фаз.



Рисунок 17 - Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma



Для проведения микроструктурного анализа методом ЭДС и EBSD требуется более тщательная обработка поверхности шлифа, включающая ионную полировку. Ионная полировка проводилась на установке Hitachi IM4000 Plus (Рисунок 18). Этот процесс осуществляется при ускоряющем напряжении 3 кВ в течение 30 минут в потоке ионов аргона. Затем проводится ионное травление при ускоряющем напряжении 5 кВ в течение 5 минут. Этот этап необходим для удаления поврежденных слоев и создания четких границ зерен, что является важным условием для корректного анализа микроструктуры.



Рисунок 18 - Установка ионного травления Hitachi IM4000 Plus

Принцип работы сканирующего электронного микроскопа основан на использовании электронного пучка разной энергии для фокусировки на исследуемом образце. Ускоренные электроны несут значительную кинетическую энергию, которая рассеивается в виде различных сигналов при взаимодействии с образцом. Эти сигналы включают вторичные электроны, обратно рассеянные электроны, рентгеновское излучение и т. д. (Рисунок 19)



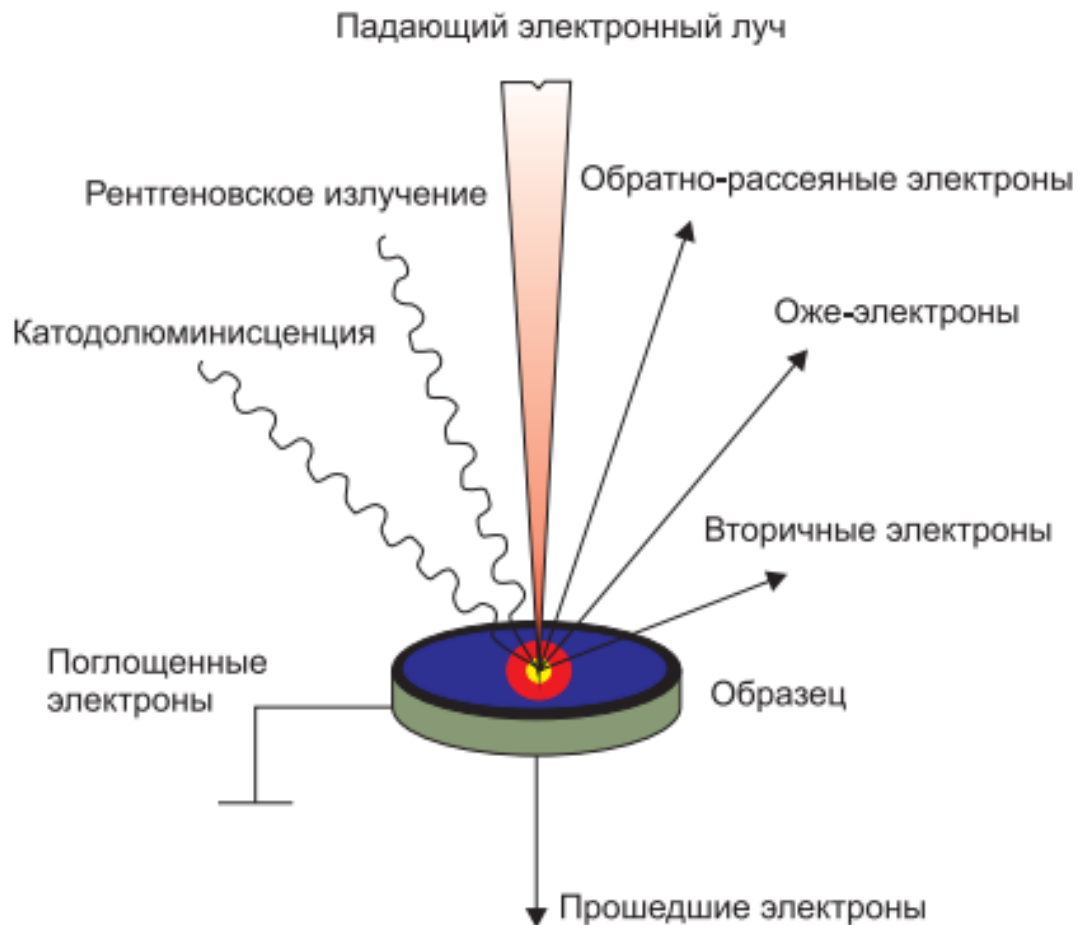


Рисунок 19 - Эмиссия электронов и электромагнитных волн из образца [3]

Для визуализации образцов обычно используются вторичные электроны или обратно рассеянные электроны. Вторичные электроны полезны для отображения морфологии и топографии образца, в то время как обратно рассеянные электроны лучше подходят для визуализации различий в элементном составе образца.

EBSD-анализ основан на использовании пучка электронов высокой энергии, который направляется на поверхность образца, расположенного под углом примерно 70 градусов относительно горизонтали. Такой наклон позволяет большему количеству электронов покинуть образец, обеспечивая более сильный сигнал. Часть электронов попадает на атомные плоскости под углами, соответствующими уравнению Брэгга.

Обратно рассеянные электроны становятся видимыми благодаря

люминесцентному экрану, расположенному на их пути. Здесь они проявляются в виде тонких полос, известных как линии Кикучи. Каждая такая линия соответствует определённой группе кристаллических плоскостей. (Рисунок 20).

Преимуществом использования картин EBSD возможность разделить фазы одинакового элементного состава, но различной кристаллической структуры.

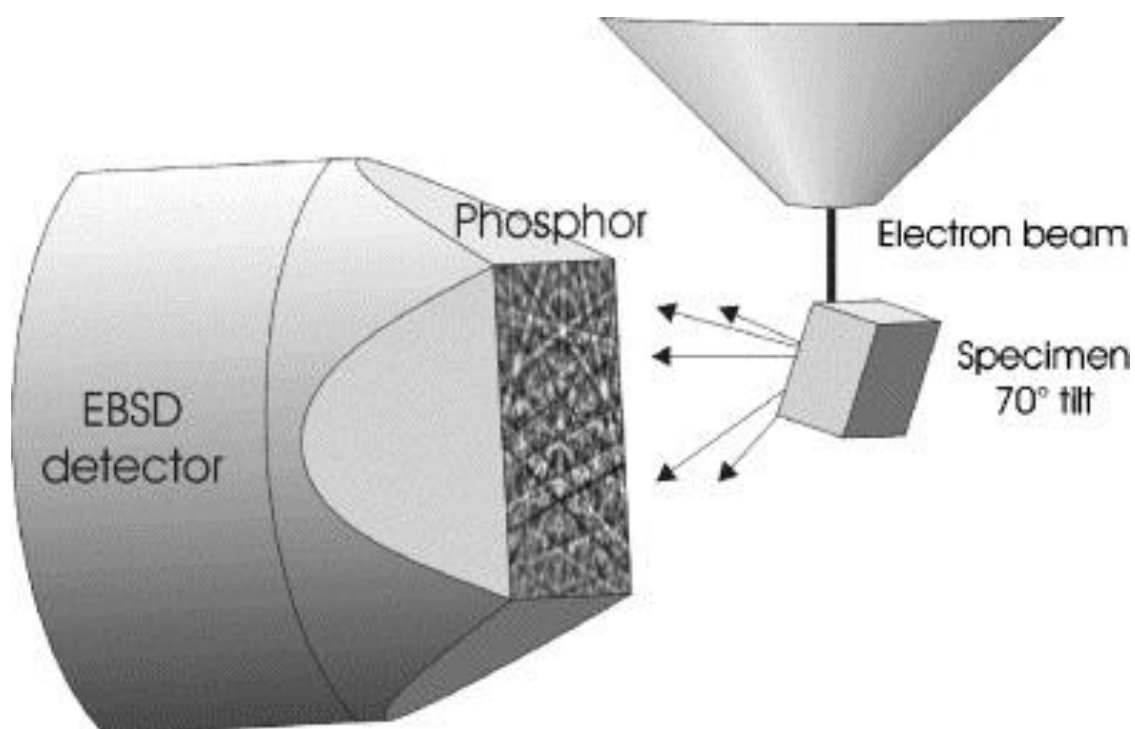


Рисунок 20 - Схема получения картин EBSD [51]

Благодаря неразрушающему характеру СЭМ, объём образца не уменьшается из-за рентгеновских лучей, созданных взаимодействием электронов, что позволяет проводить повторные анализы одного и того же материала.

## 2.3 Методика исследования поверхностного потенциала

Получение изображения и измерение электрического потенциала поверхности образца осуществляли с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next фирмы NT-MDT с зондом Кельвина (Рисунок 21).

В атомно-силовой микроскопии (АСМ) используется сила взаимодействия между поверхностью образца и зондом для создания изображения рельефа поверхности. Зонд представляет собой наноразмерное острие на конце упругой консоли (кантилевера). При взаимодействии зонда с поверхностью образец изгибает кантилевер, и степень этого изгиба определяется топологией поверхности.

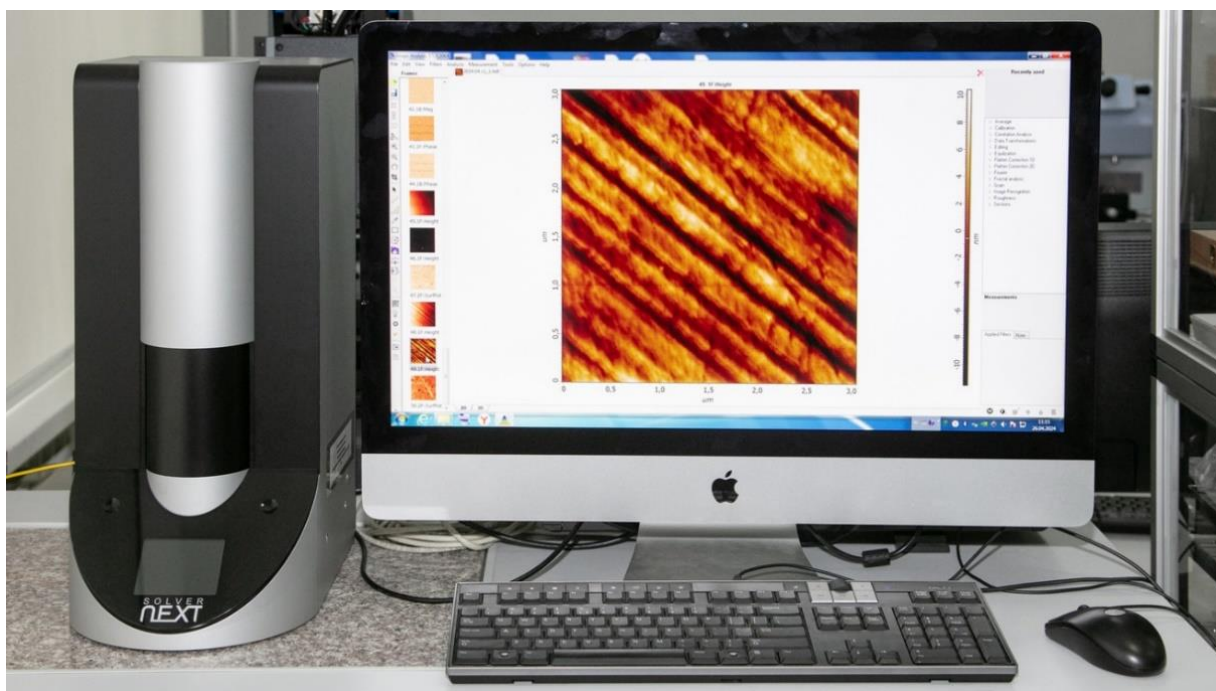


Рисунок 21 - Атомно-силовой микроскоп NT-MDT Solver NEXT

Для понимания механизмов коррозии необходимо изучить взаимодействие различных фаз внутри материала, для этого нужно измерить разницу между электродными потенциалами вторичных фаз и матрицы.

Метод атомно-силовой микроскопии зондом Кельвина позволяет изучать распределение поверхностного потенциала по образцу. Он

применяется для исследования электрических свойств поверхности различных проводящих и полупроводниковых материалов, а также биологических образцов.

После того как регистрируется рельеф поверхности, зонд отводится от поверхности на определённое расстояние и начинает двигаться над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф образца с подачей переменного напряжения.

Игла кантилевера и поверхность образуют ёмкостную систему. Они выбираются из разных материалов, для того чтобы у них были разные работы выхода. Различие энергетических уровней Ферми у кантилевера и поверхности образца приводит к возникновению электрической потенциал при сближении кантилевера с образцом. Для обнуления этой разности потенциалов применяется внешнее напряжение смещения, что позволяет достичь нулевой результирующей силы.

## **2.4 Коррозионные испытания**

Из кованых прутков были изготовлены цилиндрические образцы для проведения коррозионных испытаний. Процесс изготовления включал токарную обработку, в результате которой получились образцы диаметром 5 мм и высотой 30 мм. После завершения обработки, образцы требовали тщательной очистки от металлической стружки и абразивных частиц. Для этого их промывали в изопропиловом спирте, используя ультразвуковую ванну. После промывки образцы подвергались сушке, которая осуществлялась в потоке холодного воздуха, что обеспечило быстрое и качественное высыхание образцов без риска повреждения или деформации.

Перед началом тестирования для дальнейшего расчета скорости коррозии проводилось взвешивание образцов с использованием высокоточных лабораторных весов, способных определить вес с точностью до 0,0001 грамма.

Образцы помещались в коррозионную ячейку объемом 5 л, заполненную раствором Рингера, температура которого поддерживалась на уровне  $37 \pm 1$  °С, на 72 часов. Поддержку температуры оказывал термостат LOIP LT-311P и перистальтический насос LOIP LS-301 (Рисунок 22), имитируя саморегуляцию организма с помощью циркуляции жидкостей по поверхности образца. Это имеет значение, так как в человеческом теле продукты коррозии диффундируют в кровотоки, что приводит к уменьшению толщины защитной плёнки [55].



Рисунок 22 - Насос перистальтический LOIP LS-301

Уровень pH раствора в течение эксперимента фиксировался при помощи портативного pH-метра Mettler Toledo 320 Ph-meter (Рисунок 23) каждый час. Это позволяло наблюдать и фиксировать изменения pH в реальном времени.



Рисунок 23 - Портативный pH-метр Mettler Toledo DELTA 320 PH Meter

Магниевый образец размещали в компаунде из химически инертного пластика на расстоянии 3 см от титанового цилиндра из медицинского сплава ВТ6. В следующем эксперименте размещаем вокруг титанового цилиндра уже 2 магниевых анода на том же интервале, тем самым исключая фактор изменения расстояния, если бы мы увеличивали геометрические размеры одного образца. Таким образом воссоздаем несколько испытаний с постепенным увеличением количества магниевых анодов до 4 (Рисунок 24). Такие манипуляция проводятся для двух сплавов магния отдельно. Также были проведены контрольные тесты, в рамках которых изучалось поведение магниевых образцов данных условиях без присутствия другого сплава по соседству.



Рисунок 24 - Химически инертная оснастка с образцами.

Помимо этого, были проведены эксперименты по исследованию влияния расстояния на протекание скорости коррозии между стальным и магниевым образцом. Магниевый цилиндр помещали в просверлённые углубления в компаунде на расстояниях от стального цилиндра: 30, 15 миллиметров и при непосредственном контакте. Для обеспечения максимально близкого расположения образцов использовалась силиконовая резинка.

По окончании коррозионного испытания продукты коррозии удалялись с поверхности образца в травильном растворе, находящийся в ультразвуковой ванне, в течении одной минуты. Травильный раствор, согласно ГОСТ Р 9.907, состоял из:

- 200 г оксида хрома  $\text{CrO}_3$ ;
- 10 г нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ );

— 1 л дистиллированной воды.

После этого образцы тщательно промывались в спирте, чтобы убрать остатки раствора, а затем высушивались перед повторным взвешиванием.

## 2.5 Методика определения скорости коррозии

Массовый показатель коррозии считается основным и надежным способом измерения деградации материала. В процессе эксперимента металлические образцы подвергались воздействию коррозионной среды, что приводило к потере массы за определенное время. Этот показатель позволяет оценить степень повреждения материала и определить его стойкость к коррозии.

Скорость коррозии  $V_k$  ( $\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}}$ ) вычисляется по формуле:

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \quad (6)$$

где  $m_1$  – масса образца до испытания, г;

$m_2$  – масса образца после испытания, г;

$S$  – площадь поверхности образца,  $\text{м}^2$ ;

$t$  – время выдержки, ч.

Применение гравиметрического метода позволяет получить точные данные о скорости коррозии, что особенно важно при разработке и выборе методов защиты от коррозии. Однако у гравиметрического показателя коррозии есть недостаток: он не позволяет сравнивать металлы с разной плотностью. По этой причине ГОСТ 13819-68 "Единая система защиты от коррозии и старения" рекомендует использовать глубинный показатель коррозии, который учитывает плотность металла и устраняет этот недостаток.

Для перевода скорости коррозии, полученной гравиметрическим методом, в глубинный показатель скорости коррозии (мм/год) использовали формулу:

$$V_{k1} = V_k \cdot \alpha, \quad (7)$$



где  $a$  – приведенный коэффициент, равный 4,88.

Выводы по второму разделу:

В данном разделе описываются материалы и методы, которые использовались в ходе исследования. Для обеспечения достоверности исследования в качестве объекта были выбраны сплавы, которые предназначены для использования в имплантатах, а именно ZX10 и WZ31 после процесса всесторонней изотермическойковки. В качестве катодов мы использовали материалы, часто применяемые в хирургии, такие как титан и сталь. Была разработана методика коррозионных испытаний для изучения воздействия площади поверхности, подвергающейся коррозии, и расстояния между катодом и анодом. Кроме того, были определены методы и подобрано необходимое оборудование для изучения микроструктуры и поверхностного потенциала исследуемых материалов. Поскольку для выполнения эксперимента были выбраны цилиндрические образцы, для изучения язв был использован метод профилометрии.

### 3 Результаты

#### 3.1 Микроструктура магниевых сплавов

Средний размер зерна составил около 4,7 мкм для сплава ZX10 (Рисунок 25) и 1 мкм для сплава WZ31 (Рисунок 27) после ВИК.

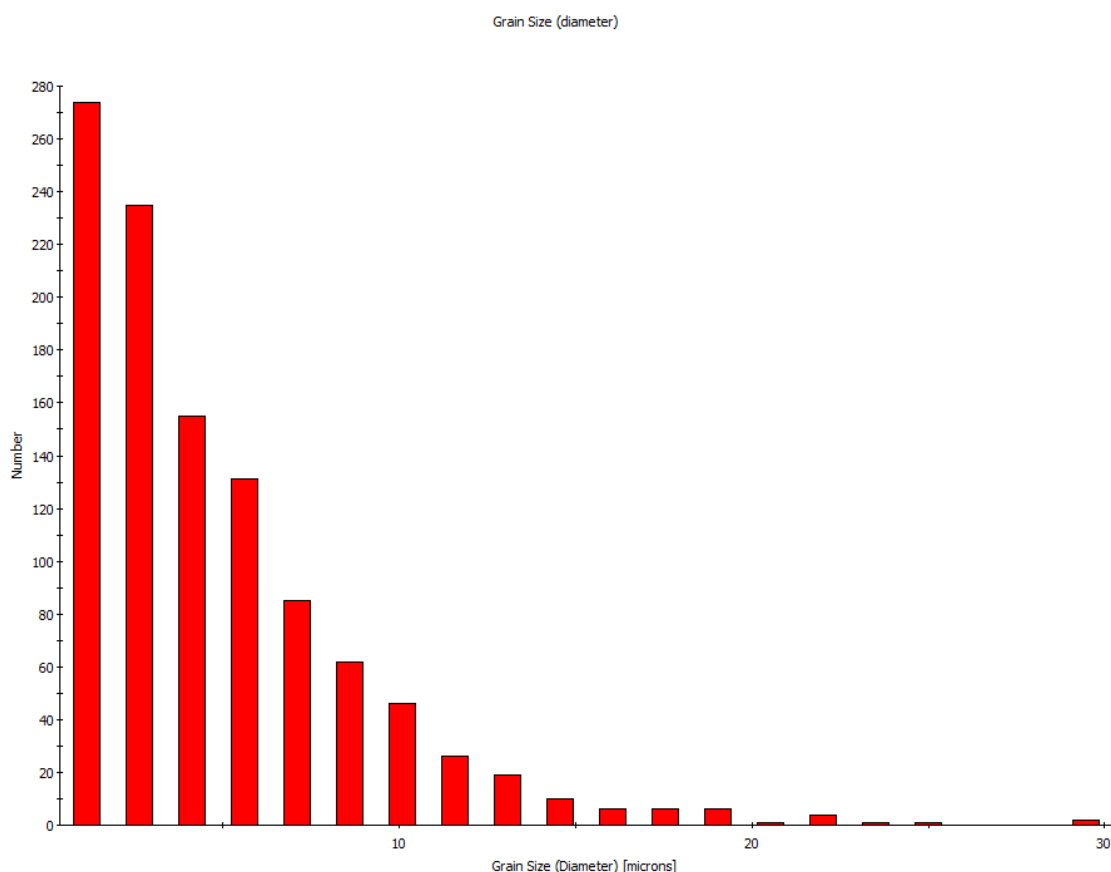
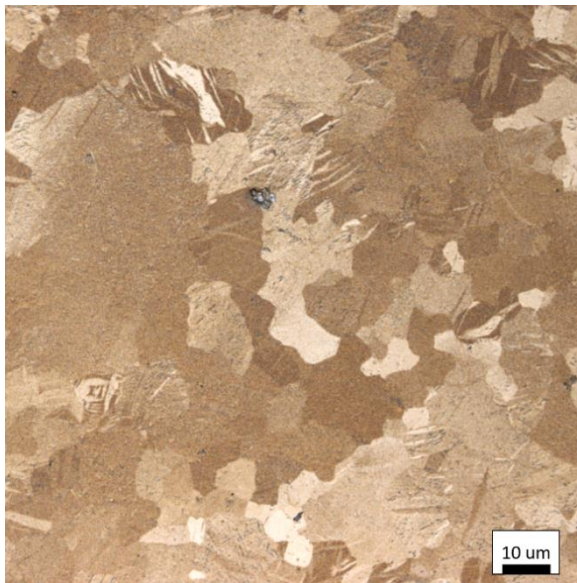
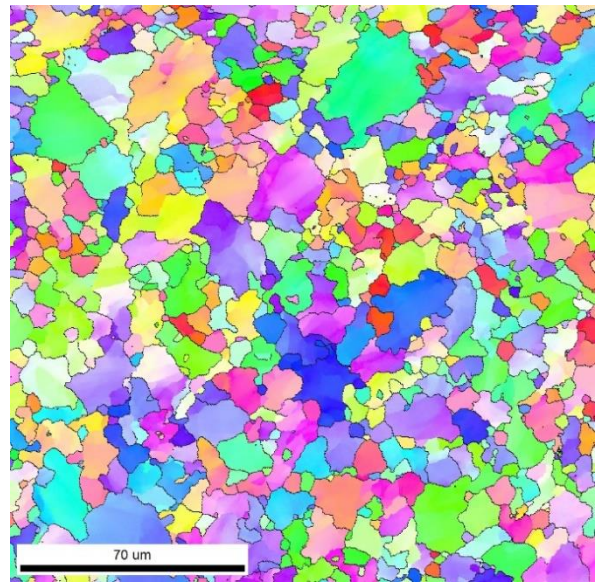


Рисунок 25 - Распределение размера зерна для ZX10

На Рисунок 26 продемонстрированы результаты анализа микроструктуры сплава ZX10.



а)



б)

Рисунок 26 - Микроструктура сплава ZX10: а – полученная, оптической микроскопией; б – карта распределения кристаллографических ориентаций

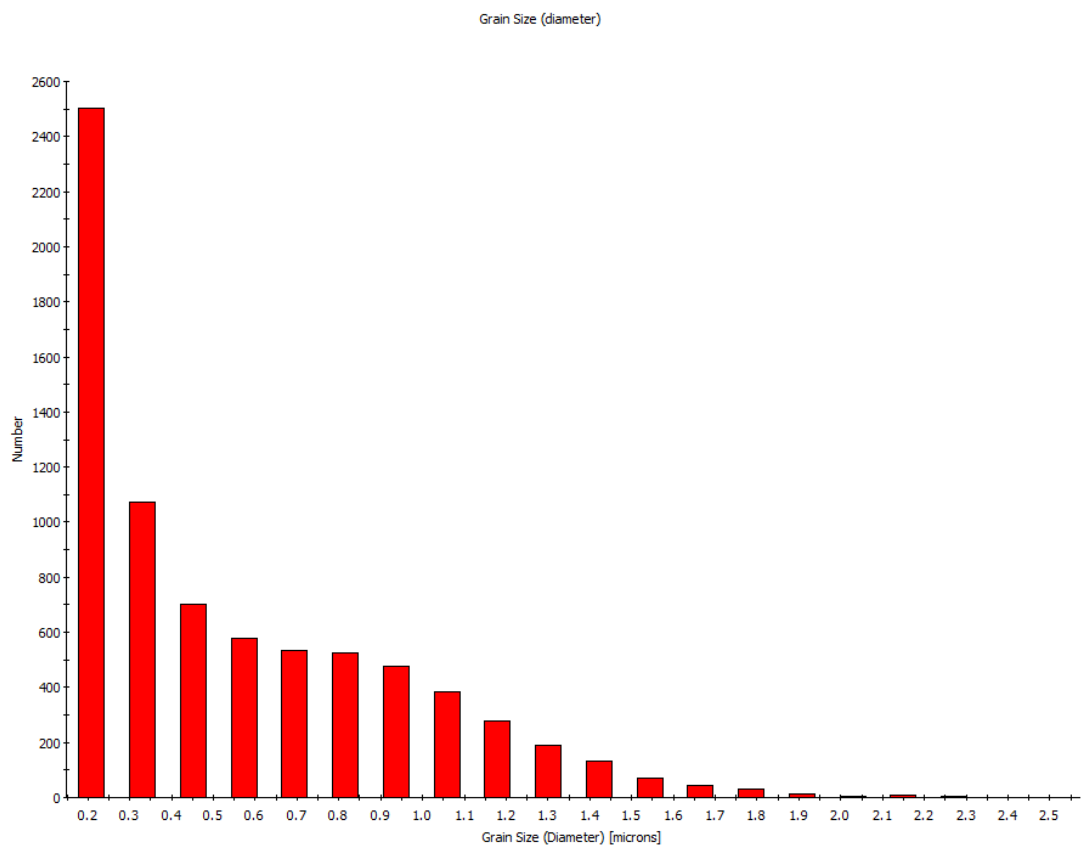


Рисунок 27 - Распределение размера зерна для WZ31

Сплав WZ31 содержит крупные локальные включения LPSO-фазы диаметром 5–15 мкм и мелкодисперсные вкрапления этой фазы (1–2 мкм), которые распределены почти равномерно (Рисунок 28).

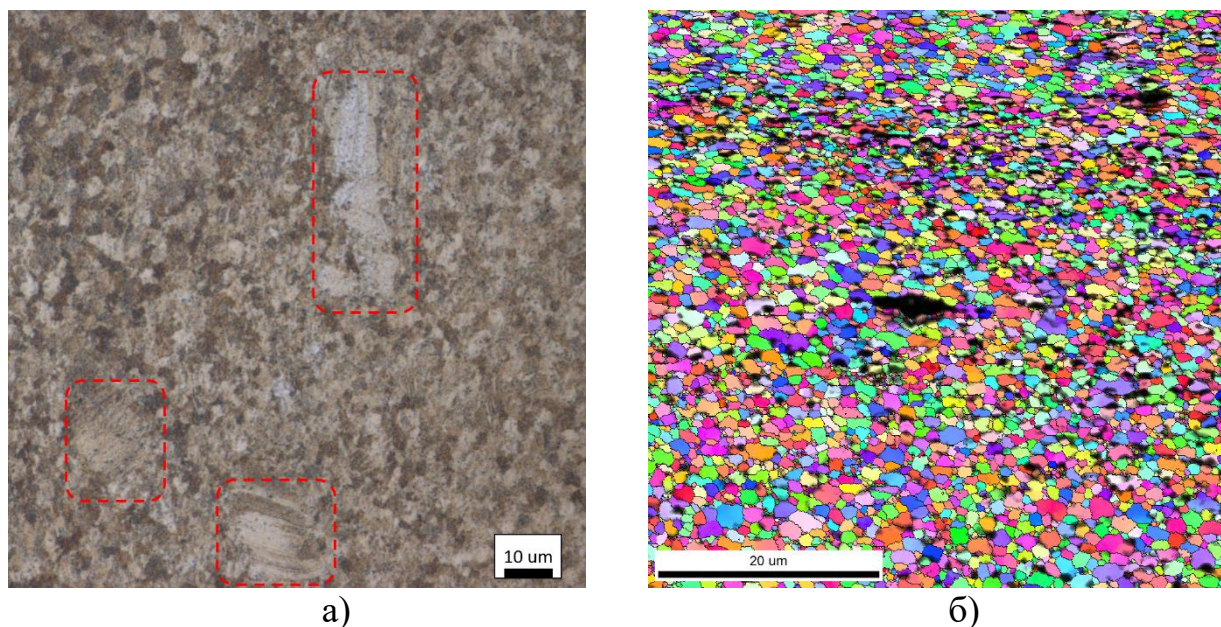


Рисунок 28 - Микроструктура сплава WZ31, а) полученная оптической микроскопией (красными линиями выделена LPSO-фаза), б) EBSD-анализом (области черного цвета соответствуют LPSO-фазе)

Химический состав областей, показанных на Рисунок 29, был определён методом ЭДС (Таблица 7). Соотношение концентраций элементов Y и Zn в LPSO-фазе составляет 2 к 1. Концентрация этих элементов в матрице близка к показаниям оптико-эмиссионного спектрометра.

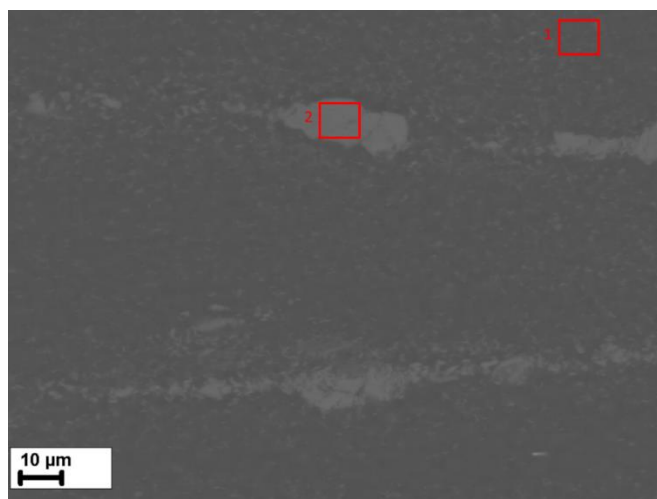


Рисунок 29 - Фотография СЭМ сплава WZ31 с выделенной матрицей (область 1) и LPSO-фазой (область 2)

Таблица 7 - Химический состав матрицы и LPSO-фазы сплава WZ31

Область	Содержание компонентов					
	мас%			ат%		
	Mg	Y	Zn	Mg	Y	Zn
Матрица	96.65	2.43	0.92	98.97	0.68	0.35
LPSO	74.5	17.33	8.17	90.55	5.76	3.69

В структуре сплава присутствуют интерметаллидные включения, которые могут быть как отдельными частицами, так и их скоплениями. Форма этих включений может быть угловатой или даже квадратной (Рисунок 30). Вместе с тем, стоит отметить, что по сравнению с основным металлом или LPSO-фазой их объемная доля крайне мала.



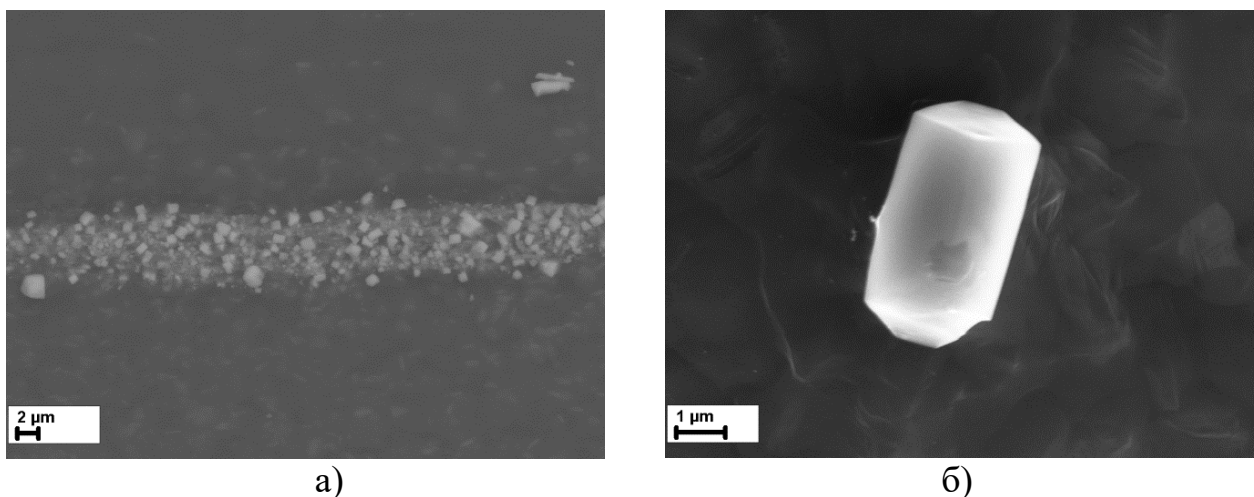


Рисунок 30 - Изображения WZ31, полученные СЭМ, а) со скоплением включений б) с одиночным включением

### 3.2 Исследование потенциала

При изучении посредством АСМ зонда Кельвина было выявлено, что электродный потенциал LPSO-фазы приблизительно на 0,2-0,3 В более положителен, чем окружающей потенциал матрицы (Рисунок 31).

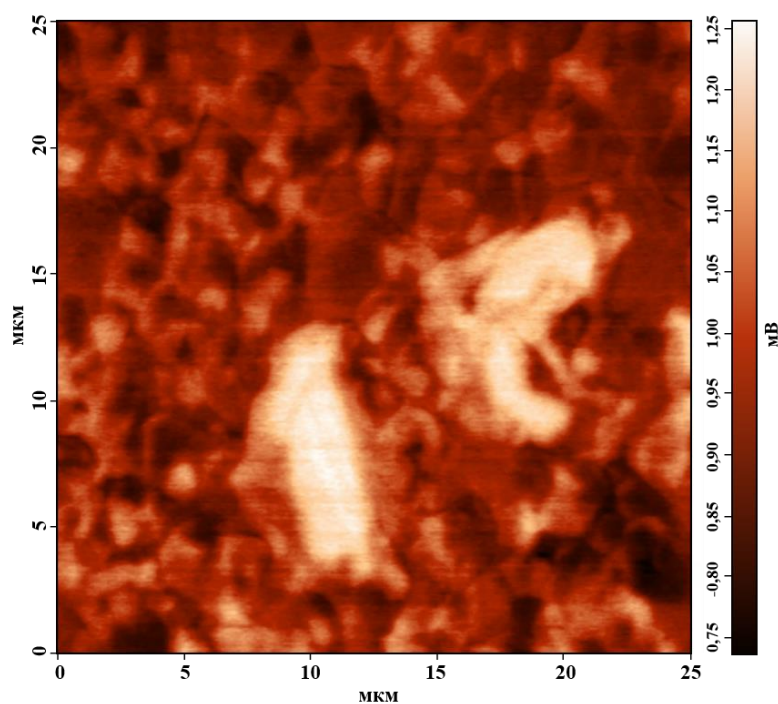


Рисунок 31 - Карта распределения электродного потенциала WZ31

Сплав ZX10 содержит частицы, состоящие в основном из кальция и комбинации кальция и цинка, встречающиеся довольно чаще чем первые частицы (Рисунок 32). Вероятно, эти частицы представляют собой фазы  $Mg_2Ca$  и  $Ca_2Mg_6Zn_3$ . Они также обладают относительно высоким содержанием кислорода, что указывает на их предрасположенность к окислению при контакте с воздухом.

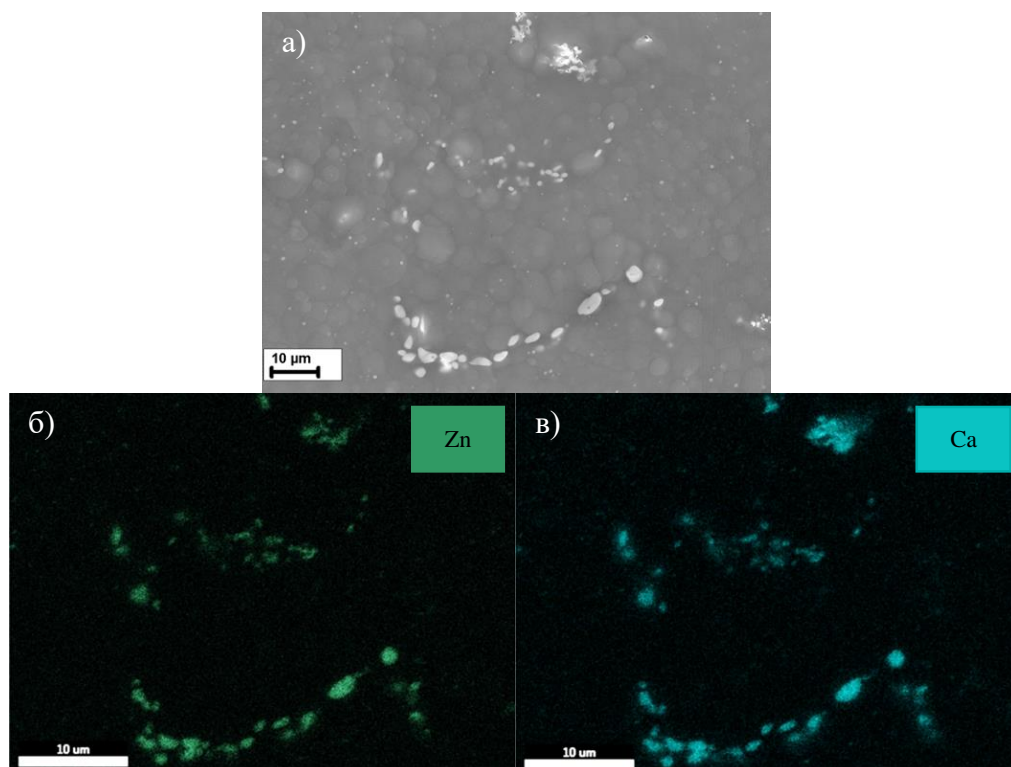
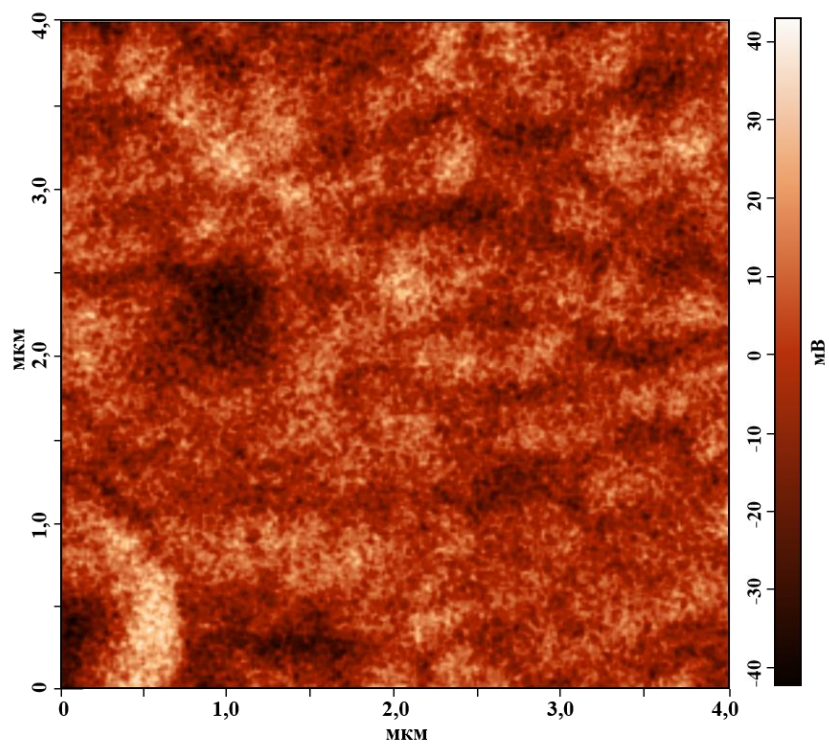
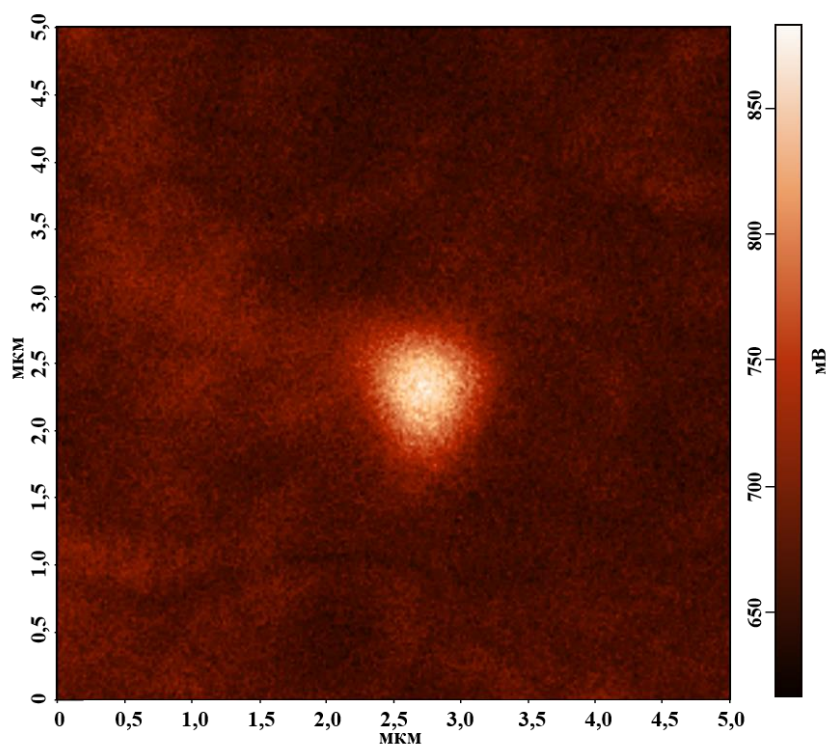


Рисунок 32 – Изображения сплава ZX10, полученные СЭМ, со содержанием в них б) цинка (зеленый) и в) кальция (синий)

Потенциал фазы  $Mg_2Ca$  более отрицателен, чем потенциал матрицы, и поэтому она за счет электрохимических эффектов корродируют в первую очередь. Однако большинство частиц на поверхности имеют положительный заряд по отношению к матрице. Разница потенциалов между частицами и матрицей составляет примерно 0,06 В для отрицательных частиц и от 0,1 до 0,2 В для положительных частиц (Рисунок 33).



а)



б)

Рисунок 33 Электродный потенциал частиц в сплаве ZX10: а) – отрицательно заряженная по отношению к матрице частица, б) – положительно заряженная по отношению к матрице



### 3.3 Коррозионные свойства

Согласно проведенным экспериментам, установлено, что с увеличением площади поверхности корродирующей поверхности магниевых образцов – увеличивается рН среды. При одинаковом количестве анодов рН среды совпадает как для контрольных испытаний, так и для тех, где присутствовали титановые и стальные образцы. Это указывает на отсутствие влияния катода на кислотность среды (Рисунок 34).

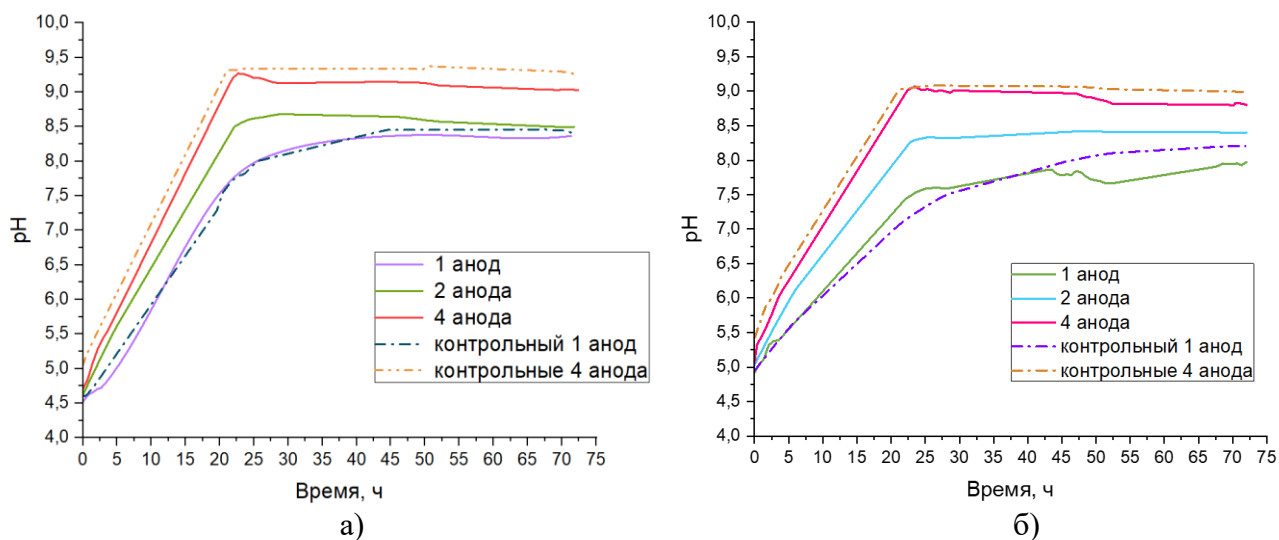


Рисунок 34 - График изменения рН среды от времени в растворе Рингера при разном количестве анодов для сплавов а) ZX10 и б) WZ31 в присутствии титанового сплава

Кислотность среды падает из-за повышения концентрации ионов  $\text{OH}^-$  при растворении магния в воде. В первые 20-25 часов наблюдается активная пассивация поверхности магниевых образцов с бурным выделением водорода, после чего уровень рН выходит на плато.

На Рисунок 35 показаны результаты скорости коррозии при различном количестве магниевых анодов. В ходе контрольного эксперимента без установки титанового образца увеличение площади поверхности магниевых образцов приводит к снижению скорости коррозии. Это может

свидетельствовать о том, что при более высоком значении pH на поверхности магниевого сплава образуется более устойчивая защитная плёнка.

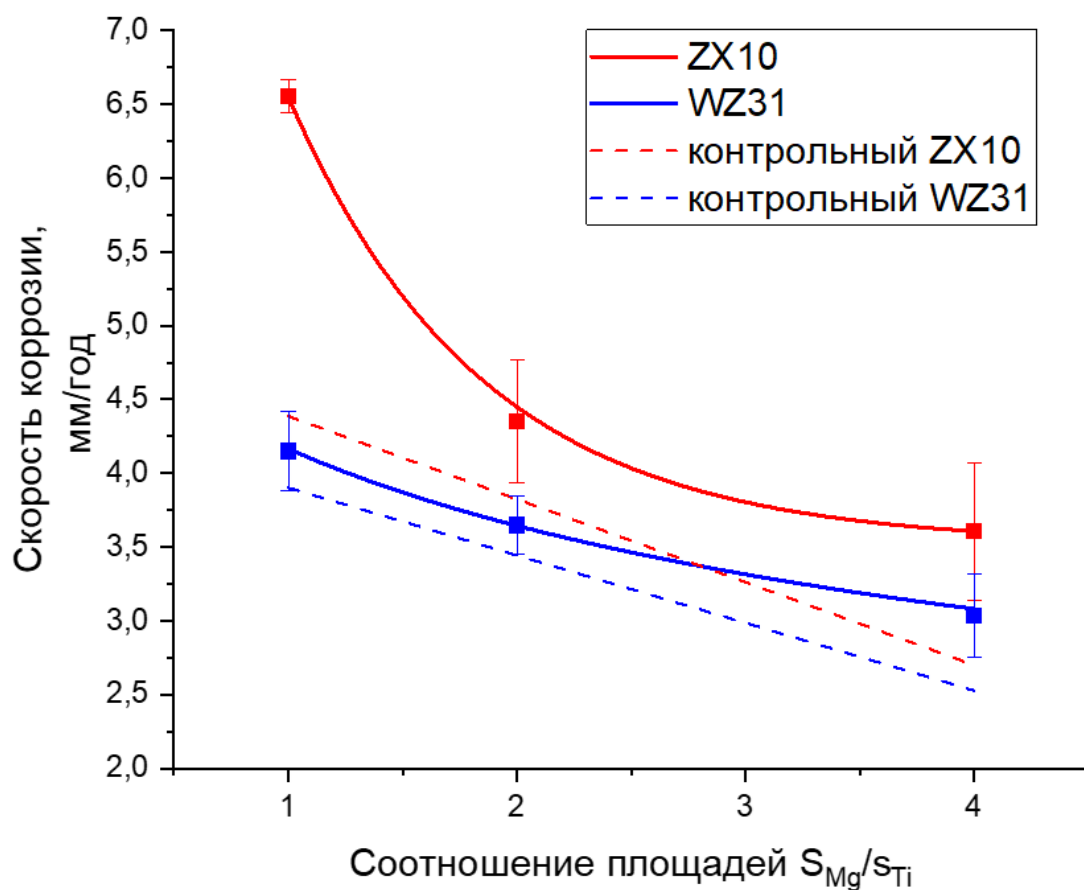


Рисунок 35 - Кривые изменения скорости коррозии от соотношения площади магниевого образца к титановому

Анализ полученных данных показывает, что скорость коррозии анода ZX10 в присутствии титана значительно выше, чем у контрольного образца. Однако при увеличении площади поверхности магниевых анодов разница скоростей коррозии между испытаниями с и без титанового образца сокращается.

На Рисунок 36 показана поверхность магниевых сплавов после коррозионных испытаний и удаления продуктов коррозии. Образец из сплава ZX10 покрыт небольшим количеством глубоких язв, в то время как у образца

из WZ31 наблюдается скопление мелких язв, которые занимают значительно большую площадь поверхности по сравнению с ZX10.

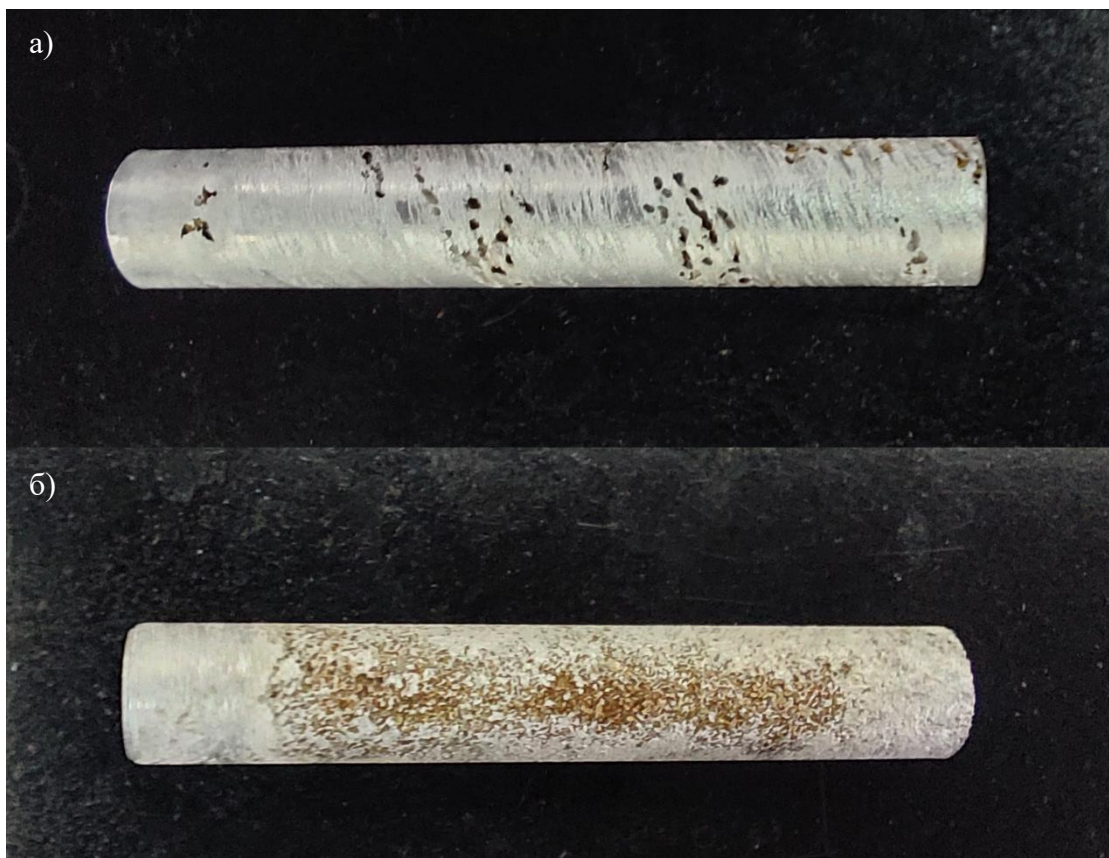


Рисунок 36 - Изображение магниевых образцов после удаления продуктов коррозии для сплавов: а) ZX10 и б) WZ31

Следует отметить, что влияние близости с титановым образцом на скорость разрушения сплава WZ31 значительно меньше по сравнению со сплавом ZX10: график испытаний с титаном лишь слегка выше графика для контрольной группы. Это связано с тем, что сплав WZ31 содержит больше легирующих элементов, поэтому разница потенциалов между WZ31 и титаном значительно меньше, чем между ZX10 и титаном. Сплав обладает особенностью в виде LPSO-фазы, которая оказывает двойное влияние на процесс коррозии. На начальном этапе, благодаря более высокому электродному потенциалу, эта фаза ускоряет деградацию магниевых сплава. Однако впоследствии LPSO-фаза выполняет функцию барьера, препятствующего дальнейшему распространению коррозии.

Эксперименты по исследованию влияния расстояния между сталью AISI 301 и магниевым сплавом ZX10 не показали существенной разницы с контрольным испытанием (Рисунок 37).

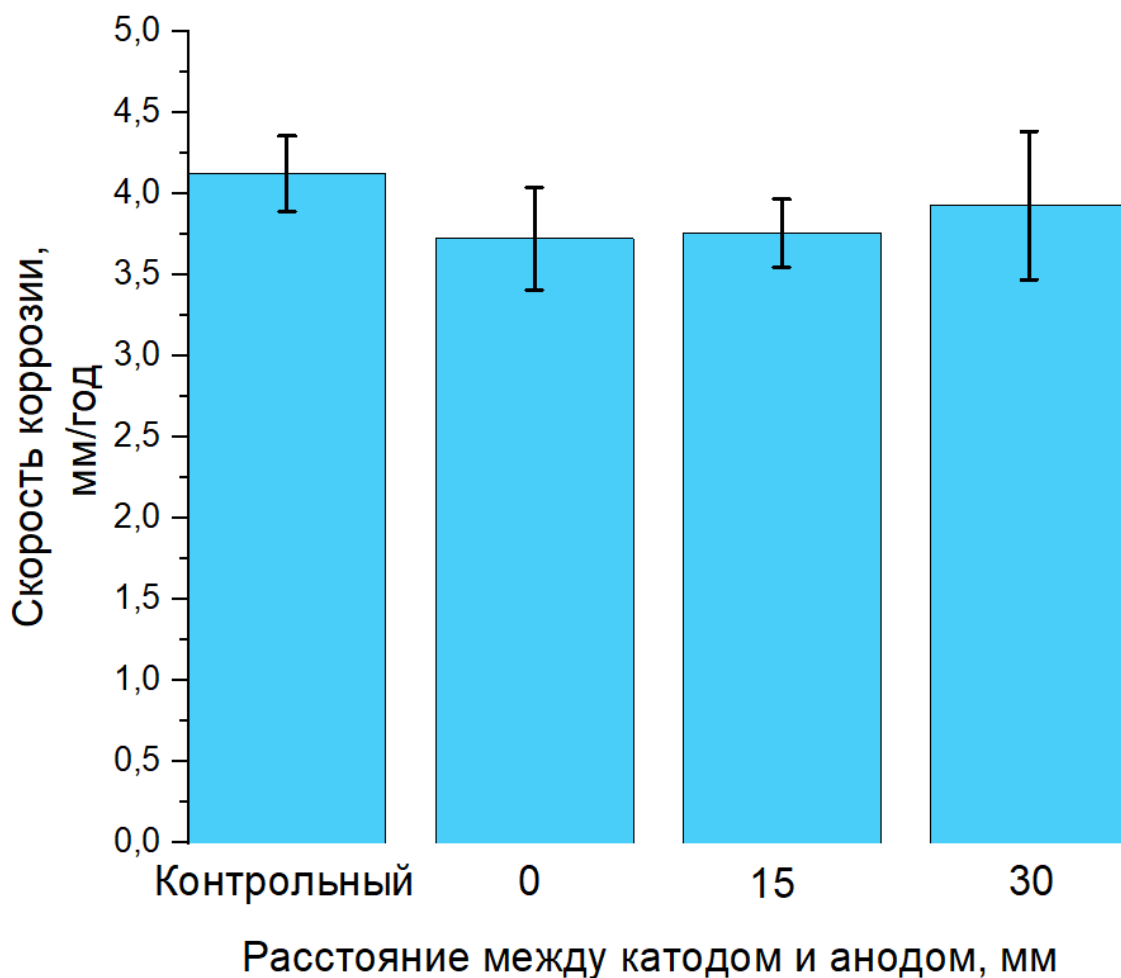


Рисунок 37 - Скорость коррозии магниевых образцов ZX10 при установке со сталью по гравиметрическому методу

В ходе эксперимента было обнаружено, что при прямом контакте со стальным стержнем на месте взаимодействия образуются язвы (Рисунок 38).

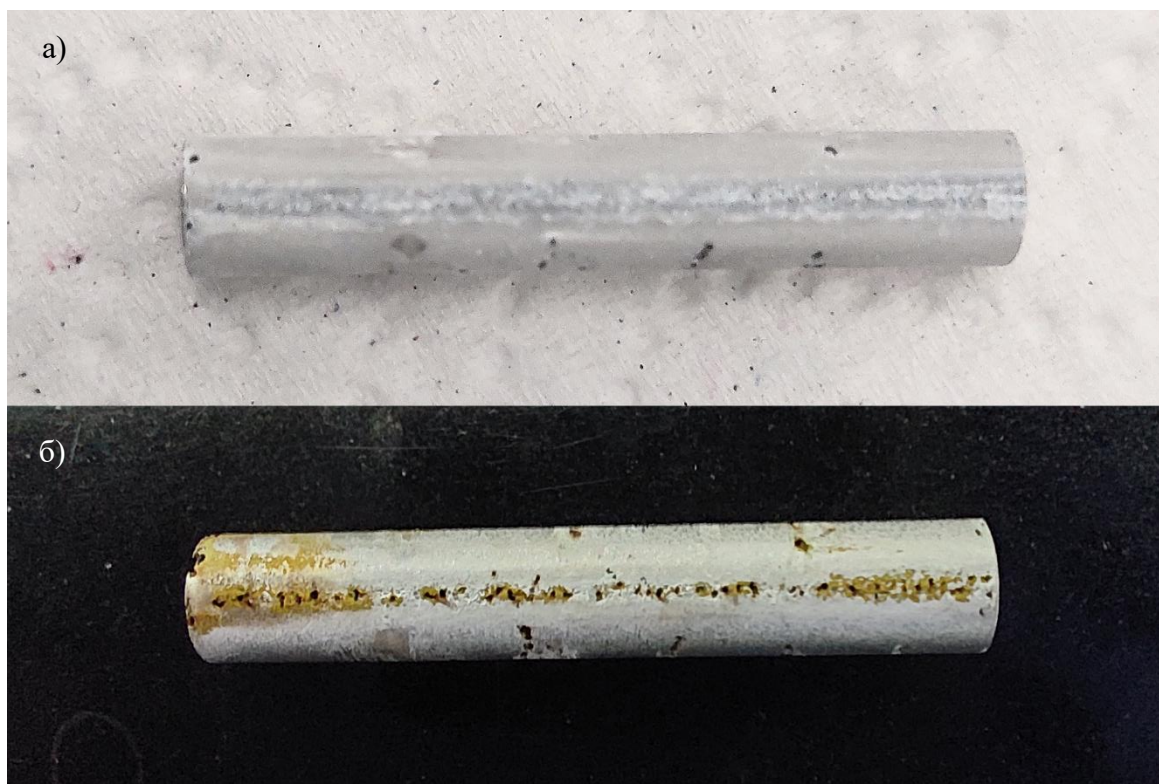
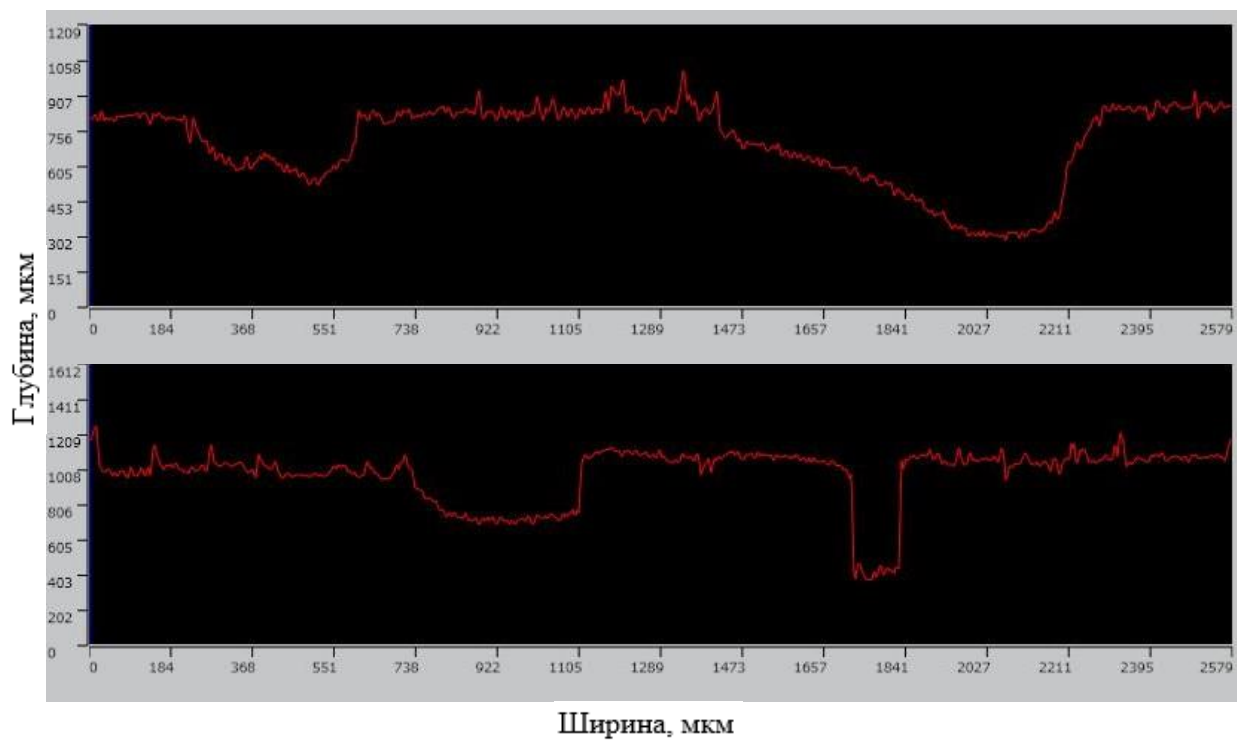
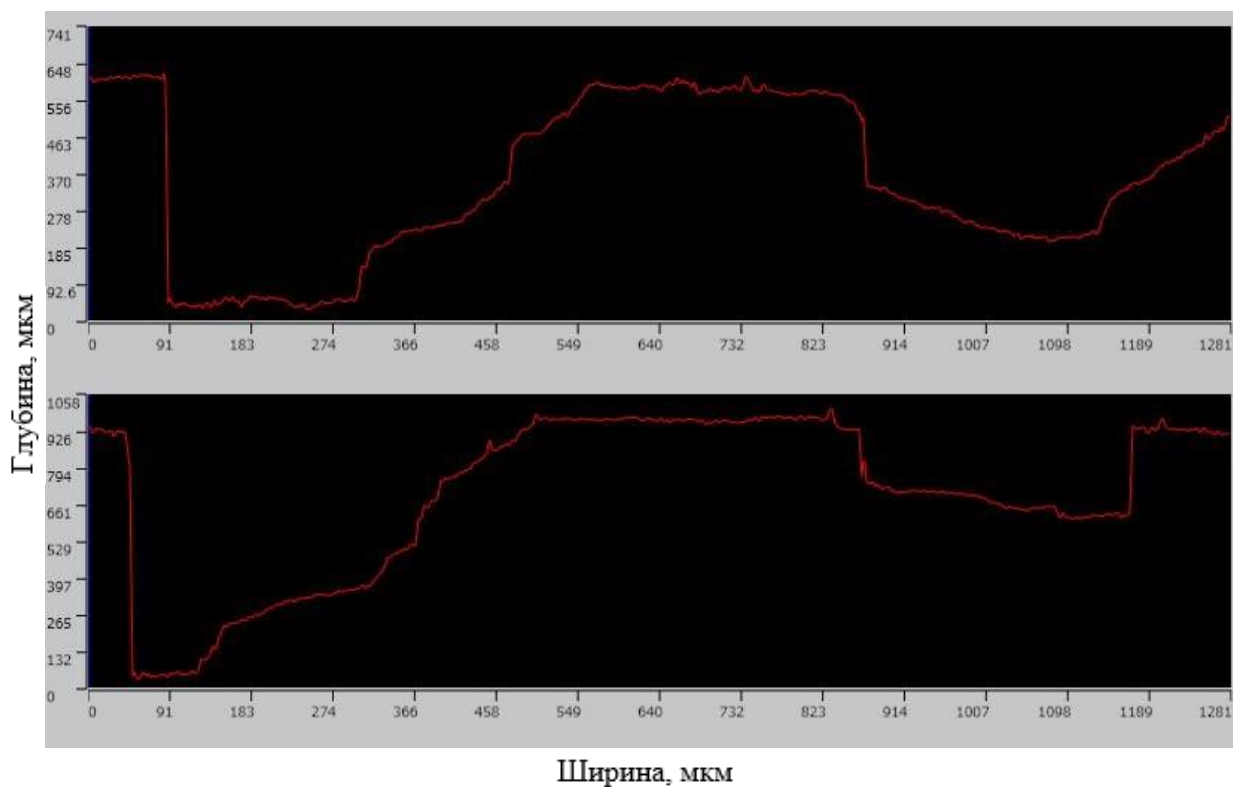


Рисунок 38 - Изображение места контакта магниевого образца ZX10 со стальным, а) сразу после проведение коррозионных испытаний и б) после удаления продуктов коррозии

Язвы на месте контакта меньше, как в глубину - около 500 мкм, так и в ширину, чем язвы с другой стороны образца, не соприкасавшихся непосредственно со сталью - глубиной до 900 мкм (Рисунок 39). Эти язвы можно объяснить, как проявление щелевой коррозии.



а)



б)

Рисунок 39 - Профилограммы язв а) на месте контакта со сталью, б) на другой стороне образца

Выводы по третьему разделу:

Соседство магниевого сплава ZX10 со сталью AISI 301 не оказывает отрицательного влияния на протекание коррозионного разрушения.

При увеличении площади поверхности магниевого сплава повышается рН среды из-за растворения большего количества магния, при этом снижается скорость коррозии. Это может свидетельствовать о том, что при более высоком значении рН на поверхности магниевого сплава образуется более устойчивая защитная плёнка.

Скорость коррозии анода из сплава ZX10 при соседстве с титановым сплавом существенно выше, чем без него. Однако разница уменьшается при увеличении площади поверхности магниевых анодов. Для исследуемых вариантов воздействие электрохимической коррозии минимально при площади анода к площади катода, составляющей 4:1.

Повышение скорости коррозии от соседства с титановым образцом сплава WZ31 по сравнению с ZX10 меньше, так как WZ31 содержит больше легирующих элементов, что уменьшает разницу потенциалов между ним и титаном. Кроме того, сплава WZ31 обладает LPSO-фазой, препятствующей продвижению коррозии.



## Заключение

В ходе исследования были изучены коррозионные свойства медицинских магниевых сплавов в присутствии материала на основе другого металла. Результаты показали, что соседство магниевых сплавов с титаном повышает скорость коррозии первых. Тем не менее, наши наблюдения позволили сделать вывод, что данный эффект можно существенно снизить благодаря легированию и оптимизации структуры микроструктуры магниевого сплава, а также увеличению соотношения площади поверхности магниевого имплантата по сравнению с титановым. Отсутствие влияния соседства с медицинской сталью на коррозию магниевого сплава указывает на возможность комбинированного использования магниевых сплавов и стальных материалов без значительного ухудшения коррозионной устойчивости первых. Полученные результаты исследования имеют большое значение для хирургов, так как они помогут повысить эффективность и безопасность операций с применением имплантатов из магниевых сплавов.

В первом разделе диссертации были представлены аргументы в пользу использования магниевых сплавов в медицинских целях. Были рассмотрены особенности коррозии магния и перспективные магниевые сплавы, а также современные методы их обработки.

Во втором разделе описывает материалы и методики, использованные в исследовании. Описываются исследуемые образцы, методики исследования микроструктуры магниевых сплавов, поверхностного потенциала, коррозионных испытаний и определения скорости коррозии.

В третьем разделе мы исследуем влияние площади поверхности на скорость коррозии магниевых сплавов в присутствии другого металла. Мы также изучаем микроструктуру сплавов магния и определяем взаимосвязь между структурой сплавов и скоростью коррозии, которую они демонстрируют.



## Список используемой литературы

1. Баймаканова Г. Е. Интерпретация показателей газов артериальной крови //Практическая пульмонология. – 2013. – №. 2. – С. 42-45.
2. Кищик М. С. и др. Влияние режимов всесторонней изотермическойковки на деформационное поведение и микроструктуру сплава на основе системы Al–Mg //Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121. – №. 6. – С. 659-666
3. Ляпин А. Проблемы визуальных исследований тонких структур. Растровая электронная микроскопия. Часть 2 //Технологии в электронной промышленности. – 2012. – №. 3. – С. 78-83.
4. Мусабиров И. И. и др. Пластическая деформация сплава системы Ni-Mn-Ga методом всесторонней изотермическойковки //Materials Physics & Mechanics. – 2017. – Т. 33. – №. 1.
5. Погожева А. В., Коденцова В. М. О рекомендуемом потреблении и обеспеченности населения калием и магнием //РМЖ. – 2020. – Т. 28. – №. 3. – С. 8-12.
6. Применение флуоресцентной конфокальной микроскопии. [Электронный ресурс]: <https://www.czl.ru/applications/fluorescence-confocal-microscopy> (дата обращения 20.05.2024)
7. Цеменко В. Н., Мазуров С. А., Гиршов В. Л. Моделирование процесса горячей экструзии порошковой быстрорежущей стали //Глобальная энергия. – 2011. – №. 4 (135). – С. 235-240.
8. Шугалей И. В. и др. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы //Экологическая химия. – 2012. – Т. 21. – №. 3. – С. 168-172.
9. Antoniac I. et al. Comparative assessment of in vitro and in vivo biodegradation of Mg-1Ca magnesium alloys for orthopedic applications //Materials. – 2020. – Т. 14. – №. 1. – С. 84.
10. Chen Z. et al. In-situ observation on filiform corrosion propagation and

its dependence on Zr distribution in Mg alloy WE43 //Journal of Magnesium and Alloys. – 2023. – T. 11. – №. 11. – C. 4282-4300

11. Mei D. et al. The role of individual components of simulated body fluid on the corrosion behavior of commercially pure Mg //Corrosion Science. – 2019. – T. 147. – C. 81-93.

12. Ding Y. et al. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review //Journal of materials chemistry B. – 2014. – T. 2. – №. 14. – C. 1912-1933.

13. Parfenov E. V. et al. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy //Corrosion Science. – 2020. – T. 163. – C. 108303.

14. Ehsan Gerashi, Reza Alizadeh, Terence G. Langdon, Effect of crystallographic texture and twinning on the corrosion behavior of Mg alloys: A review, Journal of Magnesium and Alloys, Volume 10, Issue 2, 2022, Pages 313-325, ISSN 2213-9567

15. Erdmann, Nina, et al. "Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0.8 alloy screws: a comparative in vivo study in rabbits." Acta Biomaterialia 7.3 (2011): 1421-1428.

16. Feliu Jr S., Veleva L., García-Galvan F. Effect of temperature on the corrosion behavior of biodegradable AZ31B magnesium alloy in ringer's physiological solution //Metals. – 2019. – T. 9. – №. 5. – C. 591.

17. Figueiredo R. B., Langdon T. G. Grain refinement and mechanical behavior of a magnesium alloy processed by ECAP //Journal of materials science. – 2010. – T. 45. – C. 4827-4836.

18. Ghali E. Corrosion and protection of magnesium alloys //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2000. – T. 350. – C. 261-272.

19. Zou G. et al. The effect of extension twinning on the electrochemical corrosion properties of Mg–Y alloys //Journal of alloys and compounds. – 2015. – T. 618. – C. 44-48.

20. Zhou H. et al. Magnesium-based biomaterials as emerging agents for

bone repair and regeneration: From mechanism to application //Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – T. 9. – №. 3. – C. 779-804.

21. Harandi S. E. et al. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy //Materials Research. – 2013. – T. 16. – C. 11-18

22. Hou, P.; Han, P.; Zhao, C.; Wu, H.; Ni, J.; Zhang, S.; Liu, J.; Zhang, Y.; Xu, H.; Cheng, P.; et al. Accelerating Corrosion of Pure Magnesium Co-implanted with Titanium in Vivo. Sci. Rep. - 2017. – 10 c.

23. Zhang H. et al. Impact of rare earth elements on micro-galvanic corrosion in magnesium alloys: A comparative study of Mg-Nd and Mg-Y binary alloys //International Journal of Electrochemical Science. – 2023. – T. 18. – №. 6. – C. 100160.

24. Kaur M., Singh K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications //Materials Science and Engineering: C. – 2019. – T. 102. – C. 844-862.

25. Li C. Q. et al. Effect of volume fraction of LPSO phases on corrosion and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloys //Materials & Design. – 2017. – T. 121. – C. 430-441.

26. Liu C. et al. Biodegradable magnesium alloys developed as bone repair materials: a review //Scanning. – 2018. – T. 2018. – №. 1. – C. 9216314.

27. Luo Yaofeng, Deng Yunlai, Guan Liqun, Ye Lingying, Guo, Xiaobin, Luo An. (2019). Effect of grain size and crystal orientation on the corrosion behavior of as-extruded Mg-6Gd-2Y-0.2Zr alloy. Corrosion Science. 164. 108338. 10.1016/j.corsci.2019.108338.

28. Sabbaghian M., Mahmudi R., Shin K. S. Effect of texture and twinning on mechanical properties and corrosion behavior of an extruded biodegradable Mg-4Zn alloy //Journal of Magnesium and Alloys. – 2019. – T. 7. – №. 4. – C. 707-716.

29. Marx D. et al. A review of the latest insights into the mechanism of action of strontium in bone //Bone reports. – 2020. – T. 12. – C. 100273.

30. Mi Z. R. et al. Problem of stress shielding and improvement to the hip

Implat designs: A review //J. Med. Sci. – 2007. – T. 7. – №. 3. – C. 460-467.

31. Zhao M. C. et al. Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41 //Corrosion Science. – 2008. – T. 50. – №. 11. – C. 3168-3178.

32. Molenda M., Kolmas J. The role of zinc in bone tissue health and regeneration – a review //Biological Trace Element Research. – 2023. – T. 201. – №. 12. – C. 5640-5651

33. Mozafari M. Handbook of Biomaterials Biocompatibility. 1st ed. Woodhead Publishing; 2020.

34. Munir K. et al. Mechanical, corrosion, and biocompatibility properties of Mg-Zr-Sr-Sc alloys for biodegradable implant applications //Acta biomaterialia. – 2020. – T. 102. – C. 493-507.

35. Nakatsugawa I., Chino Y. Effect of area ratio on the galvanic corrosion of AZX611 magnesium alloy/A6N01 aluminum alloy joint //Materials Transactions. – 2021. – T. 62. – №. 12. – C. 1764-1770.

36. Persaud-Sharma D., McGoron A. Biodegradable magnesium alloys: a review of material development and applications //Journal of Biomimetics, Biomaterials and Tissue Engineering. – 2012. – T. 12. – C. 25-39.

37. Polina, M.; Guy, B.H.; Yael, T.; Seon, S.K.; Louisa, M. The relation between Mn additions, microstructure and corrosion behavior of new wrought Mg-5Al alloys. Mater. Charact. 2018, 145, 101–115.

38. Predko P. et al. Promising methods for corrosion protection of magnesium alloys in the case of Mg-Al, Mg-Mn-Ce and Mg-Zn-Zr: A recent progress review //Metals. – 2021. – T. 11. – №. 7. – C. 1133.

39. Qian M., Das A. Grain refinement of magnesium alloys by zirconium: Formation of equiaxed grains //Scripta materialia. – 2006. – T. 54. – №. 5. – C. 881-886.

40. Sharma S. K. et al. Significance of alloying elements on the mechanical characteristics of Mg-based materials for biomedical applications //Crystals. – 2022. – T. 12. – №. 8. – C. 1138.

41. Shuhua Cai, Ting Lei, Nianfeng Li, Fangfang Feng, Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 32, Issue 8, 2012, Pages 2570-2577, ISSN 0928-4931.
42. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corrosion science*. – 2007. – T. 49. – №. 4. – C. 1696-1701.
43. Song G. L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys // *Corrosion of Magnesium alloys*. – Woodhead Publishing, 2011. – C. 3-65.
44. Frint S. et al. Scaling up Segal's principle of equal-channel angular pressing // *Materials & Design*. – 2016. – T. 97. – C. 502-511.
45. Tian, L., Sheng, Y., Huang, L., Chow, D. H.-K., Chau, W. H., Tang, N., Qin, L.; An innovative Mg/Ti hybrid fixation system developed for fracture fixation and healing enhancement at load-bearing skeletal site. *Biomaterials*, № 180, 2018 - 173–183.
46. Vanysek P. Electrochemical series // *CRC handbook of chemistry and physics*. – 2000. – T. 8. – C. 8-33.
47. Vinogradov A. et al. Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System // *Materials*. – 2023. – T. 16. – №. 3. – C. 1324.
48. Wan Y. et al. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy // *Materials & Design*. – 2008. – T. 29. – №. 10. – C. 2034-2037.
49. Wang C. et al. High rate oxygen reduction reaction during corrosion of ultra-high-purity magnesium // *npj Materials Degradation*. – 2020. – T. 4. – №. 1. – C. 42.
50. Wang L. et al. Degradable Magnesium Corrosion Control for Implant Applications // *Materials*. – 2022. – T. 15. – №. 18. – C. 6197.
51. Winkelmann A. et al. Many-beam dynamical simulation of electron backscatter diffraction patterns // *Ultramicroscopy*. – 2007. – T. 107. – №. 4-5. – C. 414-421.

52. Witte F. et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response //Biomaterials. – 2005. – T. 26. – №. 17. – C. 3557-3563.
53. Wu H. et al. Crevice corrosion—a newly observed mechanism of degradation in biomedical magnesium //Acta biomaterialia. – 2019. – T. 98. – C. 152-159.
54. Xin Y. et al. Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids //Journal of materials research. – 2007. – T. 22. – №. 7. – C. 2004-2011.
55. Xiong Y., Zhang A. Corrosion Behavior of AZ80 Magnesium Alloy in Simulated Static and Dynamic Fluid Environments with Different pH Values //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2023. – T. 32. – №. 15. – C. 6915-6929.
56. Chen Y., Zhu Z., Zhou J. Study on the strengthening mechanism of rare earth yttrium on magnesium alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2022. – T. 850. – C. 143513.
57. Yang Y. et al. Mg bone implant: Features, developments and perspectives //Materials & Design. – 2020. – T. 185. – C. 108259.
58. Ye X. et al. Effect of Y addition on the microstructure and mechanical properties of ZM31 alloy //Materials. – 2020. – T. 13. – №. 3. – C. 583.
59. Zartman K. C. et al. Combining dissimilar metals in orthopaedic implants: revisited //Foot & Ankle Specialist. – 2011. – T. 4. – №. 5. – C. 318-323.
60. Xia Z. et al. Mechanical properties and corrosion behavior of a ZK60 magnesium alloy containing profuse twins and precipitates //Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – T. 29. – C. 1767-1778.