МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

ЛИ АННА ВЛАДИМИРОВНА

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Mg–Zn–Ga и Mg–Zn–Ca-Mn МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Специальность: 2.6.1 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент кафедры МиФП
Комиссаров Александр Александрович

Москва - 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
1.1. ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10
1.1.1. Обзор современных исследований применения магниевых сплавов в медицине и ветеринарии 10
1.1.2. Краткая история применения магния и магниевых сплавов в медицине 13
1.1.3. Характеристики, преимущества и недоставки магния и его сплавов для медицинского назначения 16
1.1.4. Коррозионностойкость магниевых сплавов и способы ее повышения 21
1.1.5. Биосовместимость магния и его сплавов 24
1.1.6. Способы снижения и контролирования скорости коррозии магния и его магниевых сплавов 27
1.1.7. Способы повышения механических свойств магниевых сплавов 28
1.1.8. Горячая экструзия 29
1.1.9. Ротационная ковка 32
1.1.10. Волочение 33
1.1.11. Влияние легирующих элементов на свойства магниевых сплавов 38
1.1.12. Влияние легирующих элементов на организм человека 45
1.1.13. Выводы по Главе 1 46
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И ИХ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 48
2.1 Исходные материалы, выплавка исследуемых сплавов Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn 48
2.3 Проведение термической обработки исследуемых сплавов 50
2.4. Деформационная обработка исследуемых сплавов 51
2.4.1. Горячая экструзия (прутки 20 мм) 51
2.4.2. Горячая экструзия (прутки 6 мм) 51
2.4.3. Методика проведения волочения 51
2.4.4. Методика проведения ротационный ковки 52
2.5. Методика проведения металлографического анализа 52
2.6. Методика проведения механических испытаний 53
2.7 Методика проведения коррозионных испытаний 54
2.7.1 Объёмный метод измерения выделения водорода 54
2.7.2. Электрохимический метод исследования коррозионностойкости 55
2.8. Методика анализа цитотоксичности и биосовместимости in vitro 56
2.9. Методика анализа биосовместимости in vivo (мыши) 57
ГЛАВА 3 ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ В ЛИТОМ СОСТОЯНИИ. 59
3.1. Фазовые диаграммы исследуемых сплавов системы Mg-Ga-Zn 59
3.2. Фазовые диаграммы исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn 60
3.3. Анализ структуры и свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga в литом состоянии 70
3.4. Анализ структуры и свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn в литом состоянии 72
3.5. Возможность повышения механических свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga с помощью проведения термической обработки 77
3.6. Возможность повышения механических свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn с помощью проведения термической обработки 88
3.7. Выводы по главе 3: 90

ГЛАВА 4. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОСЛЕ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ (ПРУТКИ 20 ММ). АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ 92
4.1 Сравнительный анализ микроструктуры исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga после горячей экструзии 92
4.2. Анализ механических свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga после горячей экструзии 97
4.3. Анализ микроструктуры исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn после горячей экструзии 99
4.4. Анализ механических свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn после горячей экструзии 101
4.5. Выводы по главе 4 104
ГЛАВА 5 АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ (ПРУТКИ 20 ММ) НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ (IN VITRO). 105
5.1. Влияние горячей экструзии на коррозионные свойства сплавов системы Mg-Zn-Ga 105
5.2. Анализ поверхности исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga после коррозионных испытаний 109
5.3. Влияние горячей экструзии на коррозионные свойства сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn 112
5.4. Анализ поверхности исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn после коррозионных испытаний 119
5.5. Выводы по главе 5 123
ГЛАВА 6 АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ НА БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ (IN VITRO, IN VIVO). 125
6.1. Исследование цитотоксичности магниевого сплава MgZn2Ga2 (in vitro) 125
6.3. Исследование цитотоксичности MgZn2Ca0.7Mn1 (in vitro) 127
6.3. Исследование биосовместимости магниевого сплава MgZn2Ga2 (in vivo) 128
6.4. Выводы по главе 6 132
ГЛАВА 7 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛИБРОВАННЫХ ПРУТКОВ МАЛЫХ ДИАМЕТРОВ (МЕНЕЕ 6 ММ) С ПОМОЩЬЮ ПРОВЕДЕНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ 134
7.1. Анализ микроструктуры прутков после горячей экструзии, волочения и ротационной ковки. 134
7.2. Анализ механических свойств прутков после горячей экструзии, волочения и ротационной ковки. 140
7.3. Анализ коррозионных свойств прутков после горячей экструзии, волочения и ротационной ковки. 143
7.4. Выводы по главе 7 146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 147
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 149

ВВЕДЕНИЕ

В связи с увеличением частоты возникновения переломов потребность в материалах для ортопедических имплантатов значительно возрастает. В настоящее время используют изделия из нерезорбируемых материалов, такие как нержавеющие стали и титановые сплавы, которые широко используются в качестве ортопедических имплантатов для восстановления костной ткани. Однако постоянные имплантаты имеют два огромных минуса: первый – несоответствие прочностных характеристик в сравнении с костной тканью человека. И второй – необходимость проводить повторное хирургическое вмешательство по удалению имплантатов, которое зачастую оказывают нагрузку на здоровье человека [1].

В качестве перспективных кандидатов для изготовления ортопедических имплантатов привлекают особое внимание биорезбируемые металлические материалы. Выделяют три группы биорезорбируемых металлических материалов: Mg, Fe и Zn. Главное преимущество магниевых сплавов в сравнении с другими биорезорбируемыми сплавами заключается в том, что модуль Юнга сплавов на основе магния (43–45) ГПа достаточно близок к модулю кортикальной кости (15–30) ГПа. Известно, что слишком высокие механические свойства приводят к экранированию напряжений. При экранировании напряжении здоровые кости недостаточно нагружаются, вследствие этого происходит резорбция костной ткани и преждевременное расшатывание имплантата [1].

В настоящее время успешно развивается направление по изучению уникальных магниевых сплавов, обладающих терапевтическим эффектом. Например, в некоторых работах изучается галлий [2], как легирующий элемент, который известен как ингибитор резорбции костной ткани. Он эффективен при лечении нарушений, связанных с ускоренной потерей костной массы, включая остеопороз, гиперкальциемию и множественную миелому. Кроме того, галлий участвует в биохимических процессах регенерации, увеличивая толщину, прочность и минеральное содержание кости. И наконец элемент обладает антибактериальным действием. Наряду со сплавами, обладающими терапевтическим эффектом, известна самая изучаемая система сплавов Mg-Zn-Ca-Mn медицинского назначения. Данная система известна тем, что все легирующие элементы учувствуют в метаболизме организма человека [3].

Недостатком магния и его сплавов является высокая и не контролируемая скорость коррозии в физиологической среде. Зачастую высокая скорость коррозии приводит к преждевременной потере механических свойств (разрыхлению и

дезинтеграции) имплантатов до полного ремоделирования костной ткани. Более того, коррозионные процессы, протекающие с высокой неконтролируемой скоростью, могут способствовать чрезмерному выделению водорода в области имплантации. Избыточное количество водорода **может способствовать негативному влиянию на окружающие ткани и главное препятствовать восстановлению костной ткани [3].

С целью обеспечения более высоких механических свойств применяют такие виды деформационной обработки, как горячая экструзия, прокатка, волочение и т.д. Следует понимать, что для магниевых сплавов основное влияние на механические свойства оказывает именно размер зерна, так как коэффициент упрочнения в уравнении Холла-Петча для них составляет примерно 300 МПа·мкм$^{1/2}$[4]. Для повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов используют: добавление легирующих элементов в состав сплавов, защиту поверхности имплантатов (в основном за счет использования биосовместимых покрытий).

В связи с вышеизложенным **целью** работы является разработка технологии получения (с помощью различных методов пластической деформации: горячая экструзия, волочение, ротационная ковка) магниевых сплавов медицинского назначения с уникальным химическим составом и с высокой степенью биосовместимости, а также в изучении влияния деформационной обработки на структуру и физико-механические свойства разработанных сплавов. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие

Основные задачи:

1. Подбор оптимального содержания легирующих элементов для разработки уникальных магниевых сплавов систем: Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn с помощью термодинамических расчётов. Выплавка сплавов с заданным химическим составом.
2. Установление оптимальных температурных режимов деформационной обработки (горячая экструзия, волочение и ротационная ковка).
3. Анализ влияния различных видов пластической деформации на структуру и механические свойства исследуемых магниевых сплавов.
4. Анализ влияния различных видов пластической деформации на коррозионные свойства исследуемых магниевых сплавов.
5. Оценка цитотоксичности магниевых сплавов in vitro.
6. Оценка биосовместимости магниевых сплавов in vivo в экспериментах с мелкими животными (крысы).

7. Выбор оптимального режима пластической деформации для получения прутков малого диаметра (менее 6 мм) промышленного назначения (изготовление винтов, пластин и др. видов медицинских изделий).

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. На основе результатов термодинамических расчетов были разработаны новые биосовместимые сплавы системы Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn. Для получения требуемых механических и коррозионных свойств сплавов системы Mg-Zn-Ga содержание Zn и Ga должно быть 2 и 2 %масс., соответственно. Для сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn содержание Zn, Ca и Mn должно быть 2,0; 0,5 и 1,0 %масс., соответственно.

2. Установлено, что все легирующие компоненты повышают скорость коррозии сплавов и определены границы их концентраций, обеспечивающие приемлемую скорость коррозии при хороших механических свойствах сплавов. Определено, что наибольшее влияние на механические коррозионные свойства сплавов оказывает цинк. Резкое повышение скорости коррозии наблюдается при появлении в структуре сплава избыточных фаз, провоцирующих гальваническую коррозию в сплаве.

3. Использование горячей экструзии (диаметр заготовок 20 мм) способствует измельчению зеренной структуры сплавов системы Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn и повышению механических свойств. Рекомендуемая температура экструзии для сплавов системы Mg-Zn-Ga – 150 °C, для сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn – 300 °C. С помощью рекомендованных режимов горячей экструзии достигаются необходимые высокие прочностные свойства $\sigma_т$ >150 и $\sigma_в$ >300 МПа и относительное удлинение >10%, а также низкая скорость коррозии (менее 0,5 мм/г.).

4. Анализ результатов исследования цитотоксичности показал, что сплавы MgZn2Ga2 и MgZn2Ca0,7Mn1 после горячей экструзии (диаметр заготовок 20 мм) обладают высокой степенью биосовместимостью в условиях in vitro (клеточная культура MG-63). Сплав MgZn2Ga2 обладает высокой степенью биосовместимости, что подтверждается испытаниями in vivo (мелкие животные – крысы), где образец из данного сплава полностью резорбировался спустя 6 месяцев.

5. Установлены особенности структурообразования при проведении горячей экструзии, ротационной ковки и волочении (диаметр заготовки менее 6 мм). В сплаве MgZn2Ga2 за счет вторичного двойникования достигается хороший баланс прочности и пластичности $\sigma_т$ =340 МПа и относительное удлинение >14,6% соответственно.

Практическая значимость:

1. Разработаны основы технологии получения заготовок из сплавов системы Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn для последующего проведения горячей экструзии, ротационной ковки и волочения.

2. Разработаны новые режимы получения прутков малого диаметра для сплава MgZn2Ga2 с помощью комплексных методов деформационной обработки: горячая экструзия (6 мм) → ротационная ковка (5,5 мм) и горячая экструзия (6 мм) → волочение (5,2; 4,2 и 3,3 мм). Анализ металлофизических свойств прутков малого диаметра показал, что лучший баланс прочности, пластичности и коррозионной стойкости достигается при использовании комплексного режима деформационной обработки: горячая экструзия (6 мм) → волочение 3,3 мм.

3. Проведено промышленное опробование технологий получения медицинских изделий из новых сплавов на предприятии, таких как мембраны, винты, пины и др. для фиксации и остеосинтеза твердых тканей в челюстно-лицевой хирургии, взрослой и детской травматологии, нейрохирургии (хирургии ЧМТ и спинальной травмы), а также в ветеринарии;

4. Получен патент RU 2793655C1 в 2023 г.: «Магниевый сплав и способ получения заготовок для изготовления биорезорбируемых систем фиксации и остеосинтеза твердых тканей в медицине». Зарегистрировано Ноу-Хау №14–58–2022 «Способ поучения прутков калиброванных для изготовления биорезорбируемых систем фиксации, применяемых в медицине».

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование оптимальных температурных режимов пластической деформации (горячая экструзия, волочение, ротационная ковка) для исследуемых сплавов систем Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn

2. Описание влияния горячей экструзии, волочения и ротационной ковки на структуру, механические и коррозионные свойства исследуемых сплавов систем Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn

3. Оценка цитотоксичности и биосовместимости исследуемых сплавов исследуемых сплавов систем Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn *in vitro* и *in vivo* (мелкие животные – мыши)

4. Рекомендованные режимы для получения прутков малого диаметра (менее 6 мм), полученных с помощью горячей экструзии, волочения и ротационной ковки.

Диссертационная работа выполнялась: в рамках научного проекта на тему: «Разработка импортозамещающей технологии производства биорезорбируемой системы

фиксации из магниевых сплавов для остеосинтеза и реконструктивно-восстановительного лечения в медицине и ветеринарии» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение №075–15-2022-1133 от 06.07.2023); В ходе стратегического проекта «Биомедицинские материалы и биоинженерия» в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» в НИТУ МИСИС; В рамках научного проекта на тему «Исследование биосовместимости магниевых сплавов медицинского назначения» (грант № К2-2020–025), Договор о гранте № В100-И25-2020/0190 от 23.11.2023 г. при финансовой поддержке НИТУ «МИСиС»; в ходе научного проекта на тему «Разработка магниевых сплавов на базе системы Mn-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca упрочняемых методами интенсивной пластической деформации для биоразлагаемых имплантантов» (грант № К2-2019–008), Договор о гранте В100-И008-2019/0159 от 07.03.2019 г. при финансовой поддержке НИТУ «МИСиС»; в рамках научного проекта на тему «Исследование сплавов систем Mg-Ga-X (X=Zn, Ca, Si, Y, Nd) для биоразлагаемых имплантов, изготавливаемых из заготовок, получаемых методом РКУП» (грант № К2-2018–011), Договор о гранте В100-И11-2018/0102 от 08.02.2018 г. при финансовой поддержке НИТУ «МИСиС».

Апробация работы: основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XI Международная школа «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023) 11 - 15 сентября 2023 года, Тольятти, Россия; XI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2023» Москва, НИТУ МИСИС 18–20 апреля 2023 года; Международный конгресс Российского общества рентгенологов и радиологов 09.11.2022-11.11.2022 г.; Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов 25–27 октября 2022 г.; X-ая Евразийская научно - практическая конференция «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ 2020/2021; 4th International Conference on Engineering Technology and Innovation (ICETI) Скопье, Северная Македония (04-08.11.2021 г.); X международная научно- практическая конференция «Прогрессивные Литейные технологии» (Москва, ноябрь 2020); Международная конференция 22-я Международная конференция по мультидисциплинарным материалам и перспективным биоматериала (Лондон, Великобритания 19-20.11.2020); Международная конференция по металлургии и материалам METAL, Чехия, май 2019; Международная конференция 22-я Международная конференция по мультидисциплинарным материалам и перспективным биоматериала Лондон, Великобритания 19-20.11.2020; 74-е дни науки студентов НИТУ МИСИС: международные, межвузовские и институтские научно-технические

конференции, 2019 г.; V международная конференция «Материаловедение. Неравновесные фазовые превращения» Варна Болгария, 09-12 сентября 2019г.

Публикации: Основные результаты данной диссертационной работы изложены в 9 научных работах и в более 10 тезисах. 6 статей опубликованы в индексируемых Web of Science/Scopus журналах. В рамках работы получен патент и зарегистрирован ноу-хау.

Достоверность научных результатов: результаты получены с использованием современных методов исследований, испытаний и техники эксперимента, с большим объемом структурных, механических и коррозионных испытаний для получения достоверных данных большим количеством измерений, а также соответствием полученных результатов с результатами других исследований. Кроме того, достоверность результатов подтверждена патентом, публикациями и выступлениями на конференциях.

Личный вклад автора: личный вклад автора диссертационной работы состоит в постановке задачи исследования, в изучение методик исследуемых образцов, анализе металлофизических процессов магниевых сплавов, в изучении влияния пластической деформации на структуру и свойства магниевых сплавов, проведении коррозионных исследовании, а также в апробации полученных результатов. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Благодарность: автор выражает глубокую благодарность научному руководителю Александру Александровичу Комиссарову за сопровождение и наставление на всем пути выполнения кандидатской работы.

Также автор выражает благодарность научным сотрудникам НИТУ МИСИС: Вячеславу Евгеньевичу Баженову, Андрею Вадимовичу Колтыгину, Станиславу Олеговичу Рогачеву и всем причастным коллегам за помощь и советы в исследованиях диссертационной работы

Структура и объём диссертации: диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения и списка использованных источников, содержащего 212 источников. Диссертация изложена на 160 страницах машинописного текста, работа включает 67 рисунков, 12 таблиц.

1.1. ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1.1. Обзор современных исследований применения магниевых сплавов в медицине и ветеринарии

В связи с увеличением частоты возникновения переломов потребность в материалах для ортопедических имплантатов значительно возрастает. Традиционные методы остеосинтеза или остеотомии для фиксации костной ткани заключаются в использовании постоянных металлических имплантатов, например винты и пластины из нержавеющей стали или титановых сплавов. Системы фиксации из постоянных металлических материалов по мере заживления костной ткани необходимо удалять из организма человека. Обычно через один-два года после первой операции. Повторное хирургическое удаление систем фиксаций особенно необходимо в детской тремматологии и хирургии. На сегодняшний день, ежегодно кость подвергается наибольшему количеству трансплантаций, по статистике во всем мире проводится около 3 миллионов операций. В связи с этим эффективность и качество лечения переломов котной ткани является приоритетом для врачей и ученых всего мира.

Как известно, костная ткань человека обладает способностью к регенерации, что позволяет костям срастаться после травмы или перелома. Заживление переломов костной ткани в результате хирургических вмешательств или врожденных травм представляет собой сложный механизм, состоящий из анатомических, биологических и биомеханических процессов, посредством которых системы фиксаций необходимы для процесса регенерации кости. Современная ортопедическая хирургия во многом зависит от разработок материалов, используемых для фиксации переломов или травм. Зачастую люди подвержены болезненным травмам, таким как растяжения, вывихи и переломы. Риск перелома зависит от возраста, пола, прочности костной ткани. Зачастую ортопедические материалы имплантируют в область перелома костной ткани или рядом, чтобы облегчить заживление, компенсировать недостаток или потерю костной ткани.

В таблице 1 приведены достоинства и недостатки различных металлических материалов, которые широко используются в ортопедии благодаря своей механической прочности. К ним относятся нержавеющая сталь, титановые и кобальт-хромовые сплавы. Есть также керамические и полимерные материалы, но они используются не так часто [1],[3].

Материалы	Известные преимущества	Известные недостатки	Применение в медицине
Ti-сплавы	Коррозионностойкость, Высокие прочностные характеристики, невысокая плотность, высокий уровень биосовместимости	Недостаточная износостойкость, высокий модуль упругости в сравнении с костной тканью, плохая пластичность, возникновение эффекта экранирования напряжений	Фиксация сложных переломов с помощью винтов, пластин, спиц др. видов
Нержавеющая сталь	Коррозионностойкость Хорошая прочность, технологичность, допустимая биосовместимость	Недостаточная износостойкость, высокий модуль упругости, возникновение эффекта экранирования напряжений, не всегда достаточная степень цитотоксичности	Фиксация сложных переломов с помощью винтов, пластин, спиц др. видов
Co-Cr сплавы	Коррозионностойкость Хорошая прочность, технологичность, допустимая биосовместимость	Тяжело обрабатывать готовы изделия, возникновение эффекта экранирования напряжений, не всегда достаточная степень цитотоксичности	Фиксация сложных переломов (в т.ч. тазобедренного сустава) с помощью винтов, пластин, спиц др. видов.

Самый главный недостаток металлических материалов, используемых в медицине, предоставленных в таблице №1, заключается в необходимости проведения повторной операции по удалению имплантата после заживления костной ткани. Для минимизации соответствующих осложнений после проведения повторной операции перспективным является разработка нового поколения имплантатов [1].

Сегодня набирают популярность временные биорезорбируемые материалы для медицинских назначения. Биорезорбируемые материалы, которые способны обеспечить временную механическую поддержку поврежденной костной ткани до момента ее заживления. В идеальном случае такие материалы должны постепенно резорбировать и в итоге полностью исчезнуть, оставив после себя полностью восстановленную костную ткань. Поскольку механические свойства восстанавливающихся костей постепенно увеличиваются в сравнении со свойствами при переломе, критически важно чтобы

уменьшение прочности идеальных костных имплантатов было адаптировано к процессу заживления. В таблице 2 приведена сравнительная характеристика механических свойств материалов имплантатов и костной ткани человека [1], [5].

Таблица 2 – Сравнительная характеристика механических свойств материалов имплантатов и костной ткани человека

Материал	Плотность, г/см^3	Модуль Юнга, ГПа	Предел текучести, МПа	Временное сопротивление разрушению, МПа	Относительное удлинение, %
Кость	1,70 – 2	3 – 30	77– 114	35 – 283	3 – 4
Магниевые сплавы	1,74 – 2	41 – 45	85– 250	131 – 400	2,50 – 23,50
Ti-сплавы	4,43	100 – 110	485	930– 11400	8 – 15
Co-Cr сплавы	9,20	210	448 – 648	951–1220	8 – 55
Нержавеющая сталь	8	193	170– 310	480 – 620	55

Анализируя данные, представленные в таблице 2, можно сделать следующие выводы: механические характеристики небиорезорбируемых материалов для имплантатов, таких как титановые сплавы, нержавеющая сталь и кобальт-хромовые сплавы, существенно превосходят соответствующие параметры костной ткани [5]. Металлические сплавы на основе магния в настоящее время представляют собой новое поколение биорезорбируемых металлических материалов с отличными свойствами остеоинтеграции. Магниевые сплавы являются практическими идеальными кандидатами в качестве медицинских временных имплантатов, так как они обладают модулем Юнга и плотностью близкими к кортикальной кости [6]-[7]. Это позволяет избежать экранирования напряжений, приводящего к уменьшению костной плотности. Известные недостатки уже имеющихся материалов для медицинского назначения обосновывают необходимость дальнейших исследований исходя из потенциала магниевых сплавов как материалов для создания биорезоорбируемых материалов.

Однако, несмотря на преимущества магниевых сплавов, существуют и проблематика использования их в медицине. Магний и его сплавы имеют высокую неконтролируемую скорость коррозии, и не всегда удовлетворительные механические свойства. Быстрая деградация имплантата влечет за собой негативные последствия, такие как преждевременная потеря механических свойств и накопление токсичных

продуктов коррозии в организме человека. В связи с этим сегодня достаточно широко исследуются ученными различные методы по улучшению физико-механических свойств магниевых сплавов для дальнейшего применения их в современной медицине. Таким образом разработка биорезорбируемых материалов для медицинского применения представляет собой сложную междисциплинарную задачу, поскольку требования к медицинским изделиям очень высоки [8], [9], [10].

1.1.2. Краткая история применения магния и магниевых сплавов в медицине

История магния началась в 1755 году, тогда магний был впервые признан в качестве элемента шотландским врачом и химиком Джозефом Блэком. В 1808 году британский химик Гемфри Дэви выделил магний из MgO и HgO. Первые металлические образцы магния, изготовленные в промышленных масштабах, были проданы для использования в пиротехнике примерно в 1862 году [11].

В 1878 году доктор Эдвард К. Хьюз успешно имплантировал магниевые нити для остановки кровотечения из сосудов при операциях на лучевой артерии и варикоцеле. После лечения нескольких пациентов Хьюз заметил, что нити деградируют медленно, а время полной деградации зависело от размера используемой магниевой нити [11] .

В 1892 году австрийский врач Эрвин Пайр объявил о прогрессе в области биорезорбируемых магниевых имплантатов [11]. Результаты in vivo опубликованные в двух статьях [11] показали, что коррозионная среда (содержание воды в тканях, растворенные соли в крови и химические процессы в клетках) напрямую влияют на коррозию магния [11]. Несколько лет спустя бельгийский ортопед Альбин Ламботт провел эксперименты in vivo на кроликах, собаках и на людях [12]. Поставщиком медицинских изделий для экспериментов Пайра была австрийская компания I. Rohrbeck производившая нити, пластины и проволоки др. виды изделий из чистого магния. Однако эта компания не смогла долго существовать на рынке.

В 1886 году немецкий алюминиево-магниевый завод запустил производство магния при помощи электролиза из расплавленного карналлита. Десять лет спустя компания Griesheim-Elektron развила данный метод производства и стала ведущим мировым производителем до 1916 года [11]. В 1937 году существующая до сих пор британская компания Magnesium Elektron Ltd. начала крупномасштабное производство магния. В первой половине XX века сплавы магния были внедрены в ортопедическую и

травматологическую хирургию [11]. С тех пор ученные отметили высокую степень биосовместимости с человеческим организмом, однако быстрая деградация магния в организме человека приводила к накоплению большого количества водорода в виде подкожных пузырьков газа [13, 14]. Эта проблема прервала исследование магния и его использование в качестве материала для медицинских изделий [11, 15]. Вскоре после этого новый тип нержавеющей стали, представленный в 1920-х годах, заменил предпочтительные магниевые сплавы в качестве материалов для ортопедических имплантатов. В то же время магний и его сплавы продолжали использоваться в широком спектре конструкционных материалов включая оборудование для автомобильной и аэрокосмической промышленности [16]. В настоящее время сплавы на основе магния считаются идеальными для конструкционных применений из-за их небольшого веса, хорошей прочности и жесткости как при комнатной, так и при высоких температурах.

В 1948 году S. Housh и др. опубликовали книгу, где были описаны процессы легирования магниевых сплавов, влияние режимов термической обработки, температурные характеристики при эксплуатации для улучшения свойств магниевых сплавов [16]. Благодаря современному оборудованию того времени и знаниям в области легирования, доступным в то время, магний вновь приобрел интерес в качестве материала для производства различных медицинских изделий.

Такие исследователи, как F. Witte и др. [11, 15] , L. Xu и др. [17, 18] и M.P. Staiger и др. [19] возобновили исследования магниевых сплавов для медицинских целей. Из коммерческой доступности ученые исследовали магниевые сплавы, легированные алюминием и цинком. Учеными было выявлено, что в зависимости от объёма легирующих элементов скорость коррозии магниевых сплавов протекает по-разному [13]. Следовательно, благодаря добавлению легирующих элементов, в том числе редкоземельных элементов, удалось получить магниевые сплавы с низкой скоростью коррозии [13]. Тем не менее до сих пор не понятно как коррозионная среда и поверхность имплантата может влиять на механизмы коррозии магниевых сплавов как in vitro так и in vivo [13]

Первые положительные результаты восстановления костной ткани с помощью биорезорбируемого магниевого сплава получил Знаменский М.П. В эксперименте был исследован магниевый сплав легированный 10%Al. Спустя шесть месяцев в области перелома имплантат не визуализировался [20]. В 1972 году Строганов и др. разработали магниевый сплав, высоколегированный редкоземельными металлами: 0,05-1,2Cd; 0,05-1,0Ca; до 0,8Ag, до 0,8Zr и до 0,8Si. Авторы сообщили о медленной скорости коррозии высоколегированного магниевого сплава в течение 5–10 месяцев в ходе коррозионных

испытаний in vivo. Однако, в работе нет никаких результатов о механизме коррозии и возможных осложнениях при проведении эксперимента [21].

С 2001 по 2005 год Witte и др. активно исследовали механизм коррозии in vivo магниевых сплавов, легированные Al3Zn1 и Al9Zn1 и соответственно РЗМ: Y4Nd3, Ce и Dy, а также Li4Al4Ce2, La, Nd и Pr. Результаты микротомографии показали деградацию сплавов примерно через 18 недель после операции со значительным увеличением костеобразования. Авторы выяснили, что наименьшая скорость коррозии магниевых сплавов наблюдалась при легировании Li и Al [22].

В 2015 году Jingbo Wang исследовал сплав системы Mg-Zn-Zr. Он провел операцию и имплантировал пины в бедренные кости кроликов. После 24-х недель на поверхности имплантата наблюдались следы коррозии и увеличение костной компактной ткани в области имплантации. По результатам микро-КТ было установлено, что новая костная ткань начинает расти в течение 12–24 недель после имплантации. В ходе эксперимента было установлено, выделившийся водород при резорбции сплава системы Mg-Zn-Zr может образовывать кавитацию, но при этом не влияя на регенерацию костной ткани [23].

Pan и др. разработали новые магниевые сплавы, такие как Mg-2Sn-1Ca и Mg-2Sn-1Ca-2Zn, обладающие высокой прочностью и пластичностью, получаемые методом литья, с последующей термической обработкой и проведением непрямой экструзии. Авторы считают, что высокие прочностные показатели обусловлены высокой плотностью нанофаз MgSnCa [24].

J. Hofstetter исследовал влияние примесей на коррозионное поведение высокопрочных магниевых сплавов ZX50 (Mg-5Zn-0,3Ca). Автор продемонстрировал, что, хотя и в небольших количествах, примеси увеличивают скорость коррозии, преимущественно в начальный период испытаний, и повышают восприимчивость материала к локальному коррозионному воздействию. Эти эффекты объясняются коррозионным потенциалом интерметаллических фаз, присутствующих в сплавах [25] .

Zhou и др. разработали экструдированные сплавы системы Mg-1Mn-2Zn-xNd (где x = 0,5, 1,0, 1,5). Результаты исследования показали, что сплавы Mg-1Mn-2Zn-xNd после проведения горячей экструзии обладают более высокими показателями пластичности и высоким пределом прочности, в сравнении со свойствами литых сплавов. Предел прочности при растяжении экструдированных сплавов повышается с увеличением содержания Nd. Однако предел прочности при испытаниях на сжатие значительно не меняется с увеличением содержания Nd. При исследовании скорости коррозии, было

установлено, что экструдированные сплавы обладают низкой скоростью коррозии и хорошей биосовместимостью, в сравнении со сплавами в литом состоянии [26].

Высокая скорость коррозии и чрезмерное образование водорода стали основными ограничениями с XX века, препятствующими широкому использованию магния и его сплавов в медицине. В связи с этим наиболее широкое распространение в медицине получили такие материалы: титановые сплавы, кобальт-хромовые и нержавеющая сталь.

1.1.3. Характеристики, преимущества и недоставки магния и его сплавов для медицинского назначения

Магний – восьмой по распространенности элемент (~ 2,5%) в земной коре. В сочетании с отличным потенциалом переработки магний становится идеальным кандидатом для экологически чистого применения. В природном состоянии магний существует в виде карбоната магния ($MgCO_3$), доломита ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), гидроксида брусита $Mg(OH)_2$, карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Сегодня коммерческое производство магния включает себя термическое восстановление из минеральной руды в соответствии с процессом Пиджена [27]. Магний обладает компактной гексагональной структурой, где каждый из двенадцати атомов, расположенных в вершинах гексагональной призмы, принадлежит шести ячейкам. Известно, что гексагональная симметрия кристаллической решетки магния, способствует ограниченному числу систем скольжения. Зачастую это ограничение приводит к низкой пластичности материала при комнатной температуре [5].

В последнее время во всем мире интенсивно изучаются магниевые сплавы. Только за период 2000–2019 гг. произошел рост исследований магниевых сплавов на 491%, благодаря чему магний стал самым распространенным конструкционным металлическим материалом в мире [28]. Плотность магния составляет 1,738 г/см3 [29], температура плавления 650 °C. В связи с тем, что магний очень легкий, метал часто используется, где вес является важным параметром, например, в автомобильной и авиационной промышленности, а также в секторе электроники.

В исследованиях последних лет особое внимание уделяется сплавам на основе магния для медицинского применения, поскольку главное преимущество магния это в схожести показателей плотности и модуля Юнга в сравнении с костной тканью [6], [7]. [30]. Это позволяет избежать экранирования напряжений, приводящего к уменьшению костной плотности. Последний аспект чрезвычайно важен для хирургического применения.

Несмотря на значительные международные усилия по исследованию и разработке сплавов на основе магния, скорость коррозии по-прежнему трудно контролировать, и она относительно высока. Это приводит к слишком быстрому разрушению имплантата, в результате чего его механические свойства ухудшаются до того, как вновь сформированная кость сможет принять на себя необходимую механическую нагрузку, например вес тела. В то же время выделение водорода, сопровождающее процесс быстрого биодеградации, может быть интенсивным [31] с нежелательным воздействием на организм. Например, для магниевых сплавов с легирующими элементами Zn, Al и Mn скорость выделения H_2, указанная в исследовательской работе [31] должна составлять не более 0,01 мл/см^2/день.

Основными преимуществами временных магниевых сплавов являются биорезорбция, биосовместимость и хорошие схожие механические свойства [16,17,32,33] . Первое открытие [34], доказывающее, что магний и его сплавы обладают биосовместимостью in vivo, было сделано на основании того факта, что набор массы происходит за счет реакции магния с компонентами человеческого тела. Авторы исследовательской работы [32] доказали, что магний увеличивает скорость образования костной ткани. Высвобождение ионов магния в ходе деградации имплантатов способствует повышению плотности и прочности костной ткани [35]. Также известно, что магний повышает адгезию остеобластов [36],[37],[38]. Указанные выше положительные качества магния способствует заживлению и роста кости рядом с имплантатом в ходе испытаний *in-vivo* [39].

Еще одним преимуществом магния является его высокая демпфирующая способность, способность поглощать энергию любого металла, который можно использовать для фиксации [40], [41]. Более того магниевые сплавы обладают хорошей обрабатываемостью резанием и свариваемостью. Следовательно, сложные формы медицинских изделий можно будет легко изготовить, что часто необходимо для медицинского применения [42], [43].

Было установлено, что в отлитом состоянии чистый магний имеет скорость коррозии in vitro 407 мм/год [44]. Критически важно, чтобы процесс коррозии магниевого имплантата в организме человека происходил с низкой и контролируемой скоростью, для обеспечения возможности ремоделирования костной ткани одновременно с деградацией имплантата.

Газовая эмболия является еще одним недостатком биорезорбируемых магниевых сплавов, поскольку она связана с опасностью того, что газообразный водород, выделяющийся в процессе коррозии магния, может проникнуть в кровоток и вызвать

серьезные медицинские проблемы. Кроме того, поскольку образование пузырьков газообразного водорода может препятствовать хорошей связи остеоцитов, препятствовать начальному процессу заживления кортикальной кости, что приводит к образованию костной мозоли и кортикальным дефектам [45], [46], [47], [48] [49].

Известно, что механические свойства восстанавливающейся костной ткани постепенно увеличиваются тем самым, в это же время происходит уменьшение прочностных характеристик имплантатов. Соответственно использование биорезорбируемых магниевых сплавов могут обеспечить прекрасную возможность достижения синхронизированного изменения прочностных характеристик. В то время как постоянные имплантаты остаются всегда с неизменными механическими свойствами, и как следствие вызывает эффект экранирования напряжения. Изменение механических свойств металлических материалов для медицинского назначения и костной ткани представлено на рисунке 1.

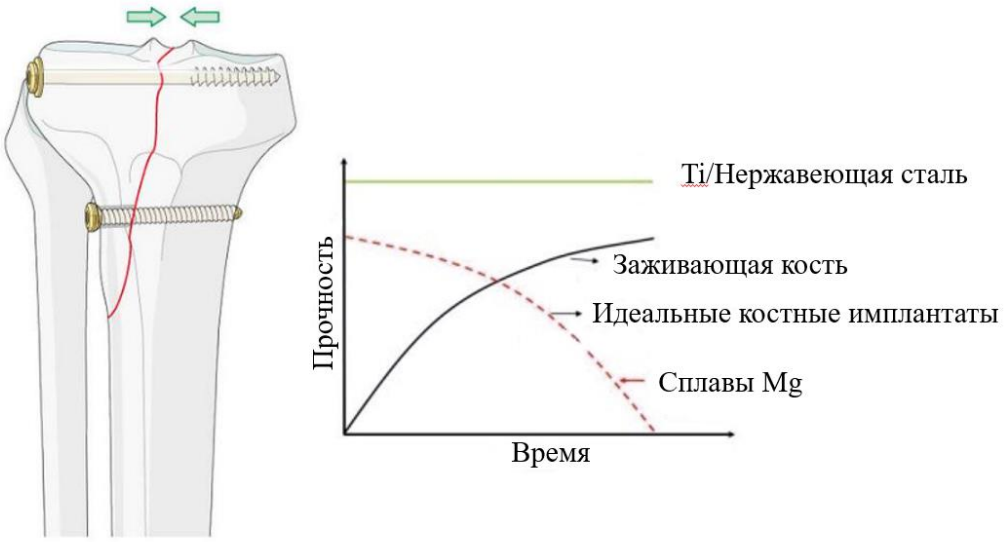


Рисунок 1 – Механические свойства металлических имплантатов и восстанавливающейся костной ткани

Традиционно в медицине, в качестве фиксации костной ткани используются такие материалы как: титановые сплавы и нержавеющая сталь. Как известно, эти материалы обладают достаточным уровнем прочности и биосовместимостью. Однако такие материалы, так называемые постоянные имплантаты имеют недостатки, первый это несоответствие по прочностным характеристикам в сравнении с костной тканью. Известно, что слишком высокие механические свойства приводят к экранированию

напряжений. При экранировании напряжении здоровые кости недостаточно нагружаются, вследствие этого происходит резорбция костной ткани и преждевременное расшатывание имплантата.

Исключить возможность возникновения эффекта напряжений можно с помощью использования магниевых имплантатов. Так как Модуль Юнга магниевых имплантатов (41–45 ГПа) ближе к модулю человеческой кости (3–20 ГПа), чем для других материалов, например, изготовленных из нержавеющей стали (190–205 ГПа), Ti (110–20 ГПа). 117 ГПа) и сплавы Co-Cr (230 ГПа) [19]. Более того, в случае использования постоянных имплантатов, хотя они по своей сути являются пассивными материалами и не наносят вреда организму человека, при износе может происходить выделение токсичных элементов, что может привести к воспалительным реакциям.

Зачастую многие переломы приходится исправлять хирургическим путем с помощью внутренних костных имплантатов, например ортопедических имплантатов. Постоянные коммерческие металлические имплантаты в виде винтов или костных пластин изготавливаются из титановых сплавов, нержавеющей стали и кобальт-хрома. Еще один огромный минус, использования постоянных имплантатов, это после того, как костная ткань восстанавливается, появляется необходимость в проведении повторной операции по удалению имплантата из организма человека.

В этих условиях биорезорбируемые металлические имплантаты, деградируемые в организме человека, являются идеальным решением серьезных задач, связанных с эффектом экранирования напряжений и, соответственно самой процедурой проведения операции.

В медицинских целях биорезорбируемые металлические материалы делятся три группы: Mg [19,50,51], Fe [52,53, 54] и Zn [55,56,57,58]. Основные прочностные характеристики приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Биорезорбируемые материалы для биорезорбируемых изделий медицинского назначения

Материал	Состояние	Предел текучести, МПа	Временное сопротивление разрушению, МПа	Относительное удлинение, %	Скоррость коррозии, in vitro, мм/г
Кортикальная кость	----	104–121	35-283	1.07-2,10	---
Железо	Чистое, закаленное	150	200	1.07-2,10	0,16

Цинк	литое	17	20	0,2	0,2
Магний	литое	20	86	13	407

Железо является интересным кандидатом в качестве биорезорбируемого материала для ортопедических имплантатов благодаря своим механическим свойствам. Металл обладает высоким временным сопротивлением при разрушении, это может быть полезно при производстве тонкостенных медицинских изделий. Железо также обладает высокой пластичностью, что может быть полезно при имплантации, когда материал пластически деформируется. Первый биорезорбируемый металлический стент был изготовлен из железа Armco (Fe>99,8%) и имплантирован в нисходящую аорту белых кроликов в Новой Зеландии в 2001 году [59], [60]. Результаты хирургического вмешательства не выявили существенных признаков воспалительной реакции и системной токсичности. Однако из-за медленной скорости биодеградации (0,16 мм/год) и ферромагнитной природы чистого Fe возникли проблемы при использовании этих материалов в качестве медицинских имплантатов [61]. Добавление небольшого процента Mn привело к увеличению скорости резорбции до 0,44 мм/год, однако этого недостаточно для крупномасштабного применения.

Сплавы на основе цинка также могут быть перспективными кандидатами для биорезорбируемых имплантатов. Основными преимуществами расплавленных металлических сплавов на основе цинка являются низкая температура плавления и реакционная способность. Следовательно, их можно изготавливать простым плавлением, гравитацией, литьем под давлением на воздухе или горячей штамповкой [62]. Сплавы цинка не показали местной или общей токсичности или другой биологической совместимости [63]. Однако основным недостатком чистого цинка (как потенциального биорезорбируемого материала) является его низкая прочность и пластичность.

Магний является почти идеальным кандидатом в качестве биорезорбируемого материала для производства имплантатов. При резорбции магний выводится из организма в течение нескольких дней после деградации [63]. Поскольку он имеет чрезвычайно низкий потенциал стандартного электрода (-2,37 В). Магний может постепенно растворяться и адсорбироваться после имплантации в организме человека. Образующиеся ионы Mg^{2+} поглощаются окружающими тканями или выводятся естественным путем из человеческого организма.

Характерными примесями в магниевых сплавах являются медь, никель, железо и бериллий. Обычно содержание Cu ограничивается 100–300 ppm, Ni не должно

превышать 20–50 ppm, а Fe и Be ограничиваются 35–50 ppm и 5 ppm соответственно [44] Для биомедицинских применений эти примеси должны строго контролироваться, чтобы их токсичность не превышала пределов токсичности.

На сегодняшний день исследователями пока не удалось разработать идеальный магниевый сплав, с низкой и контролируемой скоростью коррозии в физиологическим средах и удовлетворительными механическими свойствами, требуемых для медицинских изделий. В связи с этим исследователи и врачи для успешного медицинского применения биорезорбируемых магниевых сплавов должны разрабатывать междисциплинарный подход к изучению данного вопроса

1.1.4. Коррозионностойкость магниевых сплавов и способы ее повышения

Большинство магниевых сплавов зачастую имеют высокую неконтролируемую скорость коррозии, что вызывает огромное количество проблем, таких как: избыточное выделение водорода и неспособность сохранять целостность структуры костного имплантата в течение требуемого периода времени для восстановления костной ткани.

Считается, что идеальные имплантаты для фиксации костной ткани должны обладать меньшей скоростью резорбции по сравнению с процессом ремоделирования костной ткани [64].

Магний и его сплавы при контактировании с водной средой резорбируется посредством электрохимической реакции, в результате которой образуется гидроксид магния и газообразный водород [64]. Ниже приведена общая реакция коррозии магния в водной среде [5]:

$$Mg + H_2O = Mg(OH)_2 + H_2 \quad (1)$$

$$\text{Анодная реакция: } Mg = Mg^{2+} + 2e^- \quad (2)$$

$$\text{Катодная реакция: } 2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \quad (3)$$

$$\text{Образование продуктов реакции: } Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2 \quad (4)$$

Механизм коррозии магния в физиологической среде представлен на рисунке 2. [64]. Установлено, когда физиологическая среда вступает в контакт с имплантатом, то он окисляется и высвобождаются катионы Mg^{2+} и электроны соответственно, уравнение 2, рисунок 2. Установлено, что электроны уходят на выставление гидроксид-ионов ($OH^{-)}$, которые образуют H_2O (уравнение 3) [64].

Присутствующие биомолекулы в жидкостях организма человека (белки, липиды и аминокислоты) адсорбируются на поверхности имплантата, в дальнейшем непосредственно влияя на механизм коррозии. В последствии на поверхности имплантата из магниевого сплава образуется нерастворимый слой $Mg(OH)_2$. Данный слой в дальнейшем защищает поверхность от коррозии и водорода (уравнение 4, рисунок 3б). Соответственно образование гидроксид-ионов на поверхности имплантата увеличивает значение pH, среда становится щелочной. Было выявлено, что слой $Mg(OH)_2$ является устойчивым только высоком pH (больше 11,5). Однако при более низком pH (меньше 11,5) наблюдается тенденция, слой исчезает [64]

.

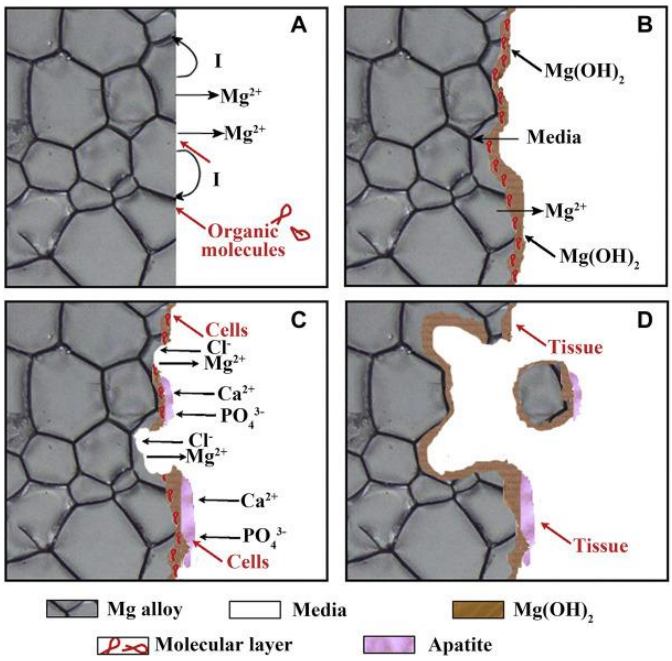


Рисунок 2 – Механизм коррозии магниевых сплавов в физиологической жидкости [64]

Было установлено, что после проведении операции и установки имплантатов на границе имплантата-кость происходит резорбционный и метаболический процесс, вследствие которого уровень pH понижается. Соответственно, как было ранее сказано, слой $Mg(OH)_2$ начинает потихоньку истощаться. Было установлено, что $Mg(OH)_2$ активно реагирует с ионами хлора, которые присутствует в физиологической жидкости. Соответственно $Mg(OH)_2$ и ионы хлора образуют хорошо растворимый хлорид магния, это в последствии приводит к питтинговой коррозии магния (рисунок 2c, уравнение 5) [64].

$$Mg(OH)_2 + 2Cl^- = MgCl_2 + 2OH^- \quad (5)$$

Было выявлено, что ионы фосфата и кальция, присутствующие в физиологических средах организма могут способствовать образованию биологического апатита, из-за присутствующей щелочной среды (рисунок 2c). Известно, что образующийся слой апатита является биоактивным,

Поскольку образующийся слой апатита является биоактивным, он положительно влияет на пролиферации и адгезию клеток (рисунок 2c). Таким образом, клетки по истечению времени образуют ткани. Соответственно со временем происходит резорбция сплава. Прокорродированная часть магниевого сплава может отделяться от имплантата в виде частиц, которые зачастую имеют неправильную форму и дальше попадать в окружающую среду. Частицы могут задерживаться в зависимости от размера в волокнистой ткани или макрофагах, и подвергаться полному разложению [64]. Известные факторы, влияющие на механизм коррозии магниевых сплавов.

Известно, что ионы хлора Cl^- являются наиболее распространёнными в физиологической среде. Также установлено, что именно эти ионы влияют на пассивирующую пленку продуктов коррозии на поверхности сплавов, тем самым вызываю питтинговую коррозию. Было выявлено, что Присутствие ионов HPO_4^{2-} способно значительно минимизировать скорость коррозии, из-за осаждения фосфата магния. Ионы HCO^{3-}, как и Cl^- положительно влияют на скорость коррозии, ионы HCO^{3-}особенно на ранней стадии погружения. Однако ионы HCO^{3-} способствуют быстрой пассивации поверхности за счет осаждения карбоната магния в слоях продуктов магния. Это явление способно полностью подавить питтинговую коррозию магния. Ионы SO_4^{2-}стимулируют растворение магния, также приводит к питтинговой коррозии [65].

В условиях in vitro ученые продемонстрировали, что белки-альбумины способны образовывать на поверхности магния слой, который минимизирует скорость коррозии [66]. Было установлено, что органические соединения, например аминокислоты также минимизируют коррозию магния [67].

Ученые установили [68], что агенты Tris–HCl, Hepes и HCO_3^-/CO_2, используемые для поддержания pH, т.е. для моделирования физиологической жидкости значительное влияют на скорость коррозии магния и его сплавов. Буферные агенты Tris–HCl и Hepes увеличивают скорость коррозии, за счет поглощения ионов OH^-. Соответственно, выделение ионов OH^- способствует образованию продуктов коррозии, тем самым

увеличивая скорость коррозии. Было выявлено, что такая же буферная система в организме человека HCO_3^-/CO_2 способна не только поглощать OH^- ионы, но и вызвать осаждение MgCO3, которые способны препятствовать коррозии [69]. Известно, что вторичные фазы и примеси играют важную и особую роль в коррозионной стойкости магния и его сплавов. Было выявлено, что скорость коррозии чистого магния сильно зависит от примесей, особенно Fe, Ni, Cu и Co, из-за более высоких стандартных электродных потенциалов, скорость зачастую увеличивается. Также известно, что вторичная фаза оказывает большое влияние на сопротивление гальванической магния и его сплавов. Вторичная фаза может выступать как гальванический катод или как коррозионный барьер. Для того, чтобы понимать механизм коррозии магния и его сплавов, содержащих вторичную фазу, необходимо учитывать структурные факторы (размер зерна). Было выявлено вторичные фазы, расположенные на границах зерен, могут улучшить коррозионную стойкость. Механизм коррозии магниевых сплавов во многом зависит от структурообразования. Например, увеличение дислокаций и двойников могут способствовать увеличению скорости коррозии [70].

Было выявлено, что на каждый 1 мг как правило выделяется 1 мл H_2. Соответственно, выделившейся водород может образовывать газовые полости вокруг в области хирургического вмешательства. Это может вызывать разделение тканей и медленному восстановлению. Более того, чрезмерное выделение водорода может спровоцировать его абсорбцию в имплантат, тем самым ухудшив механические свойства фиксации. [71]. Полагается, что биорезорбируемые магниевые имплантаты должны выдерживать механическую целостность в течение 12–18 недель, до момента – восстановления костной ткани [72]. Ученые Erinc и др. предложили конкретные механические и коррозионные характеристики для биорезорбируемых материалов, применяемых в остеосинтезе: скорость коррозии в физиологической среде организма должна быть менее 0,5 мм/г при 37 °C, временное сопротивление разрушению не менее 200 МПа и относительное удлинение более 10 % [73].

1.1.5. Биосовместимость магния и его сплавов

Тесты на цитотоксичность (жизнеспособность клеток) могут дать начальное представление о биосовместимости разрабатываемых материалов для медицинского назначения. При проведении теста на цитотоксичность в соответствии с ГОСТ Р ISO изначально готовят насыщенные ионами металлов экстракты для определения уровня цитотоксичности материала по отношению к клеткам.

По сравнению со средой in vitro, соответствующей стандартам испытаний на цитотоксичность ISO, высвобождаемый Mg^{2+} при коррозии магния в условиях in vivo может быть быстро контактировать с окружающей жидкостью организма и диффундировать в систему кровообращения. Таким образом, создание экстрактов in vitro, насыщенных ионами металлами, необходимо для моделирования процесса коррозии (выделение продуктов коррозии) in vivo [74].

В работах [75], [76] было установлено, что концентрация 10 мМ Mg^{2+} не является критической для жизнеспособности клеток (выше 75% жизнеспособности клеток), а концентрация 15 мМ Mg^{2+} считается критической для жизнеспособности клеток.

Многочисленные исследования на цитотоксичность показали, что различные клеточные линии цитосовместимы с большинством сплавов на основе магния, включая первичные мезенхимальные стволовые клетки человека, клетки костного происхождения, фибробласты мышей, клетки остеосаркомы человека MG-63, макрофаги RAW264.7 и остеобласты MC3T3-E1 [77].

В работе [78] изучали цитотоксичность сплава системы Mg-Zn. Было установлено, что экстракт минимально оказал влияние на мало влиял на морфологию и пролиферацию фибробластов мыше. Сплав продемонстрировал цитотоксичность от 0 до 1 степени.

Помимо отсутствия цитотоксичности в отношении клеток MC3T3-E1, Chen и др. обнаружили, что экстракты сплавов системы Mg-Cu повышают жизнеспособность и пролиферацию клеток [79]. В работах [80], [81], [82], [83] ученые исследовали сплавы системы Mg-Al-Zn. Было обнаружено допустимые значения по цитотоксичности, однако существуют некоторые разногласия и обеспокоенность по поводу алюминий-содержащих магниевых сплавов, из-за их потенциальной нейротоксичности (болезнь Альцгеймера) [84].

На сегодняшний день доступны сотни публикаций, в которых оценивалась биосовместимость магниевых сплавов в условиях in vivo [85]. Сплавы магния были имплантированы в различные области костной ткани следующим животным: морским свинкам [13], крысам [19] и кроликам [86]. В ходе эксперимента, изучаемые магниевые сплавы демонстрировали хорошую биосовместимость и адекватную реакцию на инородное тело. Кроме того, все проведенные исследования показали не только хорошую биосовместимость магниевых сплавов, но было так же отмечено образование новой костной ткани вокруг имплантатов.

Касательного чрезмерного выделения водорода, которое происходит во время быстрого процесса коррозии, Kraus и др. использовали микро-КТ для изучения

газообразования и деградации магниевых пинов в бедренной кости крыс [85]. Авторы выяснили, что выделение газа тесно связано с уменьшением объема магния. Более того, они показали, что образующийся газ в значительной степени резорбируется окружающими тканями и не оказывает неблагоприятного воздействия на заживление костей. Однако, для клинической практики необходимо уменьшение образования газовых карманов [87]. Примечательно, что в большинстве зарегистрированных случаев вокруг имплантатов из магния и его сплавов наблюдались газовые полости из-за недостаточной диффузии и поглощения. Эти газовые полости, состоящие в основном из водорода, начали формироваться на ранней стадии (7–30 дней) имплантации и постепенно исчезли при умеренной воспалительной реакции [88]. Чтобы избавиться от проблемы, необходимо найти подход по снижению скорости коррозии сплавов на основе магния, тем самым замедляя скорость выделение водорода.

Благодаря прогрессу науки и техники за последние 20 лет исследователям все же удается усовершенствовать сплавы и постепенно внедрять их в медицину [89]. Недавно Baver Acar сообщил, что биорезорбируемые магниевые винты аналогичны терапевтической эффективности при фиксации с помощью Ti винтов, предназначенные для лечения вальгусной деформации большого пальца стопы.

В очередном клиническом эксперименте Lee и др. имплантировал винты магниевого сплава системы Mg-Ca-Zn для фиксации переломов лучевой кости (53 случаев). Результаты показали, что контролируемая деградация этих сплавов вызвала процесс формирования костной ткани. Таким образом, магниевые имплантаты были полностью заменены новой костью в течение 1 года после имплантации [90].

На сегодняшний момент существует информация о том, что некоторые магниевые сплавы получили одобрение для клинического применения в различных странах. Еще с 2013 года немецкая компания Syntellix AG впервые получила европейский сертификат качества на продукцию из магниевых сплавов под торговой маркой MAGNEZIX для медицинского назначения. Представленный сплав легированный Y, Re и Zr. Данная компания публикует десятки статей об успешном применении. На сегодняшний день инновационный материал успешно применяется в более 15 странах, где было проведено более 5500 операций.

Исследователи Windhagen и др. [91] продемонстрировали работу, в которой винты MAGNEZIX использовали для лечения вальгусной деформация первого пальца стопы у 26 пациентов. Цель данного исследования заключалась в определении эквивалентности соответствующих имплантатов на основе магния стандартным титановым.

В течение шести месяцев были проведены лабораторные, клинические и рентгенологические исследования. В результате, выполненная работа смогла продемонстрировть отсутствие случаев воспалительной реакции, остеолиза и реакции на инородное тело соответственно. В работах [92], [93] также сообщали о положительных результатах при использовании систем фиксаций торговой марки MAGNEZIX.

1.1.6. Способы снижения и контролирования скорости коррозии магния и его магниевых сплавов

Легирование является одним из самых распространённых методов для минимизации скорости коррозии в магниевых сплавах. При разработке новых систем легирования, зачастую особое внимание обращают на их степень воздействия на организм человека, а также их цитотоксичность. Сегодня распространенные легирующие элементы для магниевых сплавов – это цинк (Zn), кальций (Ca), железо (Fe), марганец (Mn), алюминий (Al), некоторые РЗМ (иттрий (Y), неодим (Nd) и др).

Сегодня наиболее биосовместимым и распространенным элементом считается цинк. Данный элемент способен обеспечить требуемые механические и коррозионные свойства [94]. В [95] работе было продемонстрировано, что легирование цинком снижает скорость резорбции магниевых сплавов в физиологической жидкости организма и более того повышает жизнеспособность клеток [96], [97]. Однако чрезмерное воздействие цинка является токсичным поэтому его содержание нужно строго контролировать, либо снижать скорость деградации самого материала.

Еще один перспективный метод контролирования скорости коррозии является нанесения биосовместимых покрытий с помощью различных методов. Известно, что магниевые сплавы без покрытия демонстрируют широкий диапазон периодов деградации от 4 до 52 недель в зависимости от их химического состава и технологии получения. Тем не менее, большинство сплавов деградируют с высокой скоростью, сопровождаясь быстрой дегенерацией механической целостности имплантата [98]. Модификация поверхности в первую очередь относится к созданию поверхностной пленки или пассирующего слоя подложке из магниевых сплавов, тем самым улучшая коррозионную стойкость на начальной стадии имплантации [99], [100], [101]. Bordbar-Khiabani и др. провели серию исследований на основе процесса плазменно-электролитического окисления (ПЭО) – простого, недорогого и экологически чистого метода, который позволяет значительно улучшить коррозионную стойкость и

биосовместимость материалов за счет нанесения защитных неорганических слоев [102], [103], [104], [105].

Кроме того, классические методы, как деформационная обработка, проведение термической обработки также являются эффективными способами, чтобы замедлить и контролировать процесс деградации сплавов на основе магния [106], [107]. Все эти методы существенно повышают коррозионную стойкость магниевых сплавов и обеспечивают постепенный процесс их деградации.

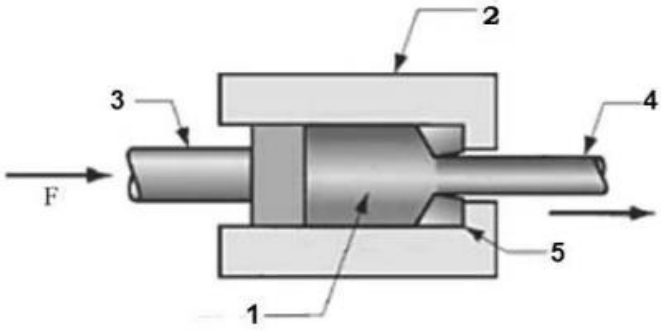
1.1.7. Способы повышения механических свойств магниевых сплавов

Известно, что для магниевых сплавов основное влияние на механические свойства оказывает именно размер зерна, так как коэффициент упрочнения в уравнении Холла-Петча для них составляет (примерно 300 МПа·мкм$^{1/2}$) [4]. Измельчение зерна обычно достигается легированием различных элементов, в том числе редкоземельных элементов (RE, Ce, Y и т. д.) или Ca, Zr, Sr и Zn, и др. Кроме того, деформация и термическая обработка являются важными способами улучшения механических свойств за счет управления микроструктуры и снижения внутреннего напряжения в материалах. Факторы, влияющие на микроструктуру сплавов это способ выплавки, термическая обработка. Выделение фазовых составляющих влияют на коррозионную стойкость, вследствие этого многие ученные добиваются наиболее однородной мелкозернистой микроструктуры для будущего материала для имплантата. Наиболее простым способом изменения микроструктуры является термическая обработка. Например, литые магниевые сплавы способны достичь значительной прочности вследствие дисперсионного упрочнения [5].

На сегодняшний день, перспективными и наиболее известными методами пластической деформации являются такие методы как: экструзия, волочение, различные виды прокаток, мультиосевая деформация и т.д. Пластическая деформация подразумевает использование ряда экспериментальных методов обработки металлов давлением, позволяющих достичь очень высоких степеней деформации в материале, что приводит к чрезмерно высокому измельчению зерен. Другая особенность заключается в том, что форма заготовки сохраняется за счет использования инструментальной оснастки с разными геометрическими параметрами, которые предотвращают свободное течение материала, тем самым создают значительное гидростатическое давление [5].

1.1.8. Горячая экструзия

Метод горячей экструзии заключается в том, что предварительно нагретая заготовка помещается в матрицу и продавливается через экструзионную головку при помощи пуансона. Как результат – получение изделия (экструдата) с необходимой формой поперечного сечения. На рисунке 3 представлен процесс прямой горячей экструзии [108].



1 – экструдированная заготовка;

2 – матрица; 3 – пуансон; 4 – экструдат; 5 – фильера

Рисунок 3 – Схематичное изображение процесса экструзии

Степень деформации при экструзии оценивают с помощью коэффициента вытяжки, который определяется как отношение начальной площади поперечного сечения заготовки к площади поперечного сечения готового изделия [109]:

$$\lambda = \frac{S_{\text{нач}}}{S_{\text{кон}}}, \quad (6)$$

где $S_{\text{нач}}$ – начальная площадь поперечного сечения заготовки, мм^2.

$S_{\text{кон}}$ – конечная площадь поперечного сечения заготовки, мм^2.

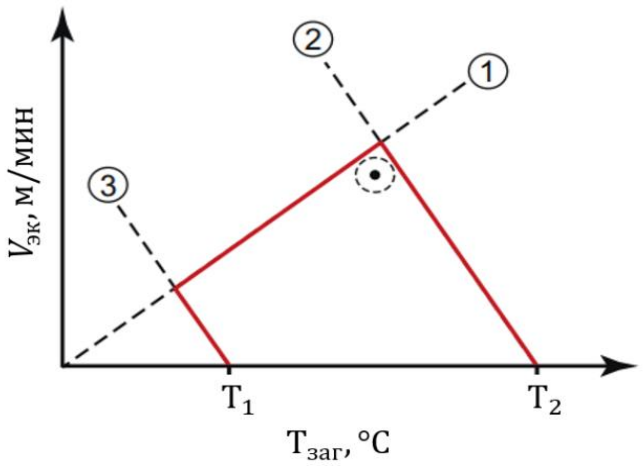
Соотношение (6) можно изменять в довольно широких пределах, что дает возможность осуществлять высокую степень пластической деформации материала. Коэффициент вытяжки может быть использован как изменяемый параметр для управления процессом [109].

Заготовки представляют собой цилиндрические металлические прутки, изготовленные методом литья. Непосредственно после экструзии профили выпрямляются путем растяжения и разрезаются по длине. Процессы экструзии и растяжения придают экструдированным изделиям несколько иные механические свойства в продольном и поперечном направлениях.

Экструзия протекает при повышенных температурах, близких к температуре плавления металла, но ниже ее, т. е. осуществляется процесс твердотельной деформации

Качество поверхности и механические свойства изделий, полученных методом горячей экструзии, зависят от условий процесса: скорости экструзии и температуры заготовки. Рассмотрим подробнее диаграмму зависимости скорости экструзии от исходной температуры заготовки, приведенную на рисунке 4. Согласно диаграмме, скорость экструзии ограничена тремя различными линиями, которые все вместе определяют «окно технологического процесса» для экструзии. Естественно, экструдеры почти всегда стремятся к максимальной скорости [109].

Первый предел связан с максимальным усилием прессования: чем больше температура заготовки, тем мягче она становится, что приводит постепенному уменьшению силы, необходимой для протекания этого процесса. Следовательно, линия 1 на диаграмме проходит слева направо. Чем тверже сплав, тем ниже будет соответствующая линия и тем медленнее будет происходить экструзия.



Точка – оптимальное сочетание скорости и температуры

Рисунок 4 – Диаграмма зависимости скорость экструзии – температура заготовки

Второй предел связан с тем фактом, что большинство сплавов содержат определенные фазы, которые плавятся при более низких температурах, чем основной металл. Эту так называемую начальную температуру плавления T_2 нельзя превышать во избежание плавления фаз, способных вызвать появление трещин, т. е. красноломкость или другие поверхностные дефекты. При увеличении скорости экструзии заготовка при деформации нагревается быстрее, поэтому температура заготовки должна быть ниже температуры T_2. Соответственно, линия 2 располагается на диаграмме от нижнего правого угла к верхнему левому [109].

Линии 1 и 2 уже определяют оптимальное сочетание скорости экструзии и температуры заготовки, что позволяет максимально оптимизировать процесс. Но есть и линия 3, заслуживающая упоминания. Данная линия связана с хладноломкостью. При температуре заготовки ниже температуры T_1 экструзия приводит к растрескиванию материала: он просто не может справиться с интенсивной деформацией на выходе из экструзионной головки. Линия 3 проходит более или менее параллельно линии 2 по той же причине: повышенная скорость деформации увеличивает нагрев, снижая вероятность холодного растрескивания [109].

В случае магниевых сплавов температура заготовок варьируется от 250 до 440 °С, в то время как температура плавления магниевых сплавов составляет (450÷620) °С. Характерная скорость экструзии лежит в диапазоне (0,3÷30) м/мин [110].

Авторы [111] изучили влияние процесса горячей экструзии на микроструктуру и механические свойства магниевого сплава Mg-4,8Zn-1,2Y-0,4Zr, при этом эксперименты были выполнены при различных параметрах экструзии. Согласно исследованиям, в процессе горячей экструзии произошла динамическая рекристаллизация, в результате которой измельчилось зерно сплава. При одинаковом коэффициенте вытяжки количество рекристаллизованных зерен возрастает с повышением температуры. Магниевый сплав обладает наилучшими комплексными механическими свойствами при температуре экструзии равной 300 °С, а именно $\sigma_{0,2}$ = 249 МПа, σ_B = 317 МПа и δ = 11,2 %. Пластичность сплава увеличивается с ростом температуры экструзии и коэффициента вытяжки и достигает максимального значения 22,4 % при температуре 450 °С и коэффициенте вытяжки λ = 25.

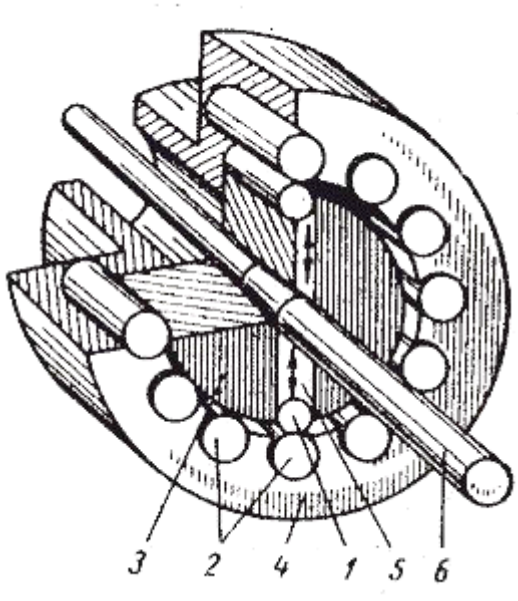
Таким образом, магниевые сплавы, полученные методом горячей экструзии, имеют более высокую прочность, лучшую пластичность и лучшие механические свойства [112, 113].

Преимуществами горячей экструзии по сравнению с другими производственными процессами являются возможность обработки хрупких материалов, а также получения сложных профилей. В то же время данный метод обладает высокой скоростью, относительной дешевизной по сравнению с другими видами формования. К недостаткам данного метода можно отнести возможность появления дефектов поверхностного растрескивания, являющихся следствием недостаточных или высоких температур рабочих процессов.

1.1.9. Ротационная ковка

Ротационная ковка представляет собой метод обработки, при котором ковка происходит в соответствии с квазисхемой всестороннего сжатия [114]. Заготовка проходит через последовательность бойков, постепенно уменьшающихся в диаметре, и при этом вытягивается вдоль оси деформации (см. рисунок 5). Этот процесс включает как вращательное, так и осевое движение. Низкая локальность обжатий означает, что давление, которое применяется для деформации металла, распределяется равномерно по всей поверхности. Благодаря этому ротационная ковка позволяет накапливать большие степени деформации без разрушения материала. Маленький шаг выполнения обжатий также играет важную роль в этом процессе. Он помогает контролировать и управлять деформацией металла. Благодаря этому, ротационная ковка обеспечивает высокую точность и качество получаемых изделий.

Еще одним преимуществом ротационной ковки является ее относительно низкая стоимость и минимальные потери металла. В процессе ковки металл сохраняется практически полностью, что позволяет сократить расходы на материалы. Кроме того, данный процесс не требует сложного оборудования и большого количества энергии, что также сказывается на стоимости производства.



1 – ползуны; 2 – ролики обоймы; 3 – шпиндель; 4 – кольцо обоймы; 5 – бойки; 6 – изделие заготовки

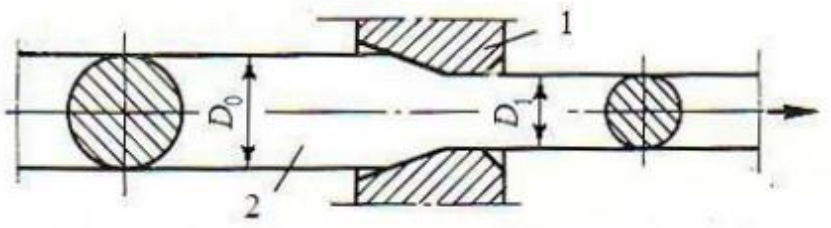
Рисунок 5 – схема ротационной ковки прутка

В работе [115] было изучено влияние различных режимов ротационной ковки на структуру, текстуру и механические свойства промышленного магниевого сплава МА2-1 пч. В ходе эксперимента выявлено, что ротационная ковка сплава МА2-1пч (температура 200÷400°С) приводит к фрагментации структуры за счет интенсивного двойникования. Высокая плотность двойников деформации при ε = 2,77 способствует уменьшению расстояния между границами (как двойников, так и зерен) до ∼3 мкм. Внутри двойников деформации шириной 1,5÷2,5 мкм формируются вторичные двойники деформации шириной 0,2 мкм при понижении температуры. Анализ текстуры показал, что в процессе деформации число ориентаций растет с одновременным увеличением их рассеяния. В сплаве МА2-1пч после ротационной ковки при 350 °С и степени деформации ε = 2,77 были достигнуты свойства: $\sigma_в$ = 380 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 330 МПа при относительном удлинении δ = 12,5 %.

Преимуществами ротационной ковки по сравнению с другими производственными процессами являются обеспечение необходимых свойств по всему сечению прутка и отсутствие анизотропии. К недостаткам данного метода можно отнести сложность подбора оптимального режима ковки и уникальность используемого оборудования.

1.1.10. Волочение

Схема волочения представлена на рисунках 6 и 7. Процесс волочения осуществляется путем протягивания прутков (заготовок) через волоку круглой формы с различными поперечными сечениями. Исходные и конечные диаметры прутков обозначаются как D_0 и D_1 соответственно. Волочение может осуществляться как в холодном, так и в горячем состоянии. Например, данной схемой производят проволоку диаметром менее 8–12 мм для цветных металлов и менее 5,0-6,5 мм из стали. Соответственно, по представленной схеме осуществляется и калиброванный прокат. Калиброванный прокат представляет собой круглые прутки с точными размерами, часто используемые на станках-автоматах и станках с числовым программным управлением [116].



1 - волока; 2 – пруток

Рисунок 6 – Схема волочения сплошных прутков

Показатель вытяжки (или просто вытяжка) является главной характеристикой деформации металла при волочении [116].

$$\lambda = \frac{F_0}{F_1} \tag{7}$$

где:

F_0 – исходное сечение;

F_1 – полученное сечение;

При волочении сплошного круглого прутка диаметром D_1 из круглой заготовки диаметром D_0 [116]:

$$\lambda = \frac{D_0^2}{D_1^2} \tag{7}$$

Для оценки деформации круглых прутков и труб используются следующие параметры: относительное изменение диаметра (обозначается как δ) и относительное обжатие (обозначается как ε) [116].

$$\delta = \frac{D_0}{D_1} = \sqrt{\lambda} \tag{9}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta D}{D_0} = \frac{D_0 - D_1}{D_0} = 1 - \frac{1}{\delta} \tag{10}$$

Обычно процесс волочения выполняется в несколько этапов, поэтому существуют два типа показателей деформации: единичные (полученные после одного этапа) и суммарные (полученные после нескольких этапов). В случае с суммарными показателями, к индексам показателей добавляется символ ∑. Очевидно, что единичные и суммарные показатели вытяжки и относительного изменения диаметра очевидно связаны следующими соотношениями [116]:

$$\lambda_{\sum} = \frac{D_0^2}{D_n^2} = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \dots \lambda_n \tag{11}$$

$$\delta_{\Sigma\cdot} = \frac{D_0}{D_n} = \frac{D_0}{D_1} \cdot \frac{D_1}{D_2} \cdot \frac{D_2}{D_3} \dots \frac{D_{n-1}}{D_n} \quad (12)$$

принято считать, что n – количество проходов. Стоит упомянуть, что применение математической операции перемножения или суммирования не даст точный результат для определения суммарного относительного обжатия. При проведении последовательных обжатий каждое обжатие вносит свой вклад в изменение размерности материала. Однако обжатие само по себе является нелинейным процессом, и результаты каждого обжатия зависят от предыдущего состояния материала. Это означает, что перемножение или суммирование единичных обжатий не учитывает возможные нелинейные эффекты и не дает точный результат для суммарного обжатия [116]. Для круглых прутков суммарная деформация относительного обжатия за n проходов следует измерять относительно начального диаметра D_0:

$$\varepsilon_{\Sigma\cdot} = \frac{D_0 - D_n}{D_0} \quad (13)$$

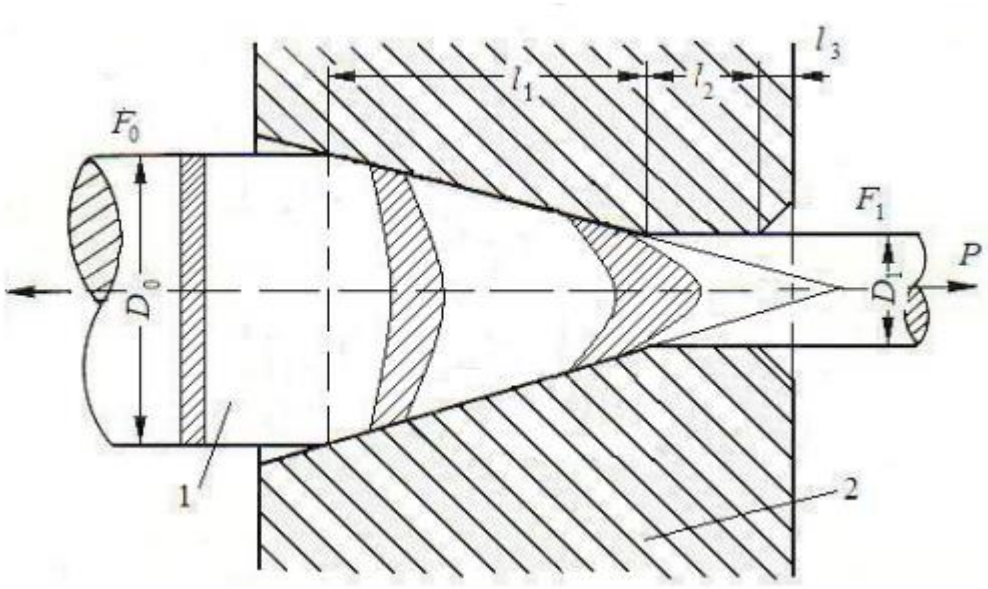
Различные схемы волочения сплошных профилей с прямоугольными, круглым, сложным поперечным сечением определены характером течения металла. На рисунке 7 представлена деформация круглой заготовки в круглой монолитной волоке с внутренним каналом. Этот канал имеет следующие элементы [116]:

– конусную входную часть, где происходит основная деформация на участке l_1;

– калибрующий участок длиной l_2, окончательно формирующий размеры и качество поверхности готового прутка;

– выходной участок l_3, предотвращающий механические повреждения кромки калибрующего участка [116].

Исследование деформации в такой волоке предполагает использование метода координатной сетки. Отклонение каждой ячейки сетки при течении металла позволяет рассчитать все компоненты тензора деформации в этой ячейке: относительные удлинения по осям x, y, z (ε_x, ε_y, ε_z) и сдвиги γ_{xy}, γ_{yz}, γ_{zx}, а также интенсивность деформации ε_i [116].



1 – пруток; 2 – волока.

Рисунок 7 – Схема деформации металла при волочения сплошного круглого прутка в круглой волоке.

Известно, что присутствует различие между геометрическими и фактическими очагами деформации. Геометрический очаг деформации определяется вертикальными сечениями входа и выхода металла из волоки. Однако фактический очаг деформации включает в себя не только геометрический очаг, но и области пластической деформации, которые находятся перед входом и после выхода из волоки. Действительно, пластическая деформация металла начинается до входа в волоку и заканчивается после выхода из нее. Таким образом, внеконтактные пластические зоны, которые находятся перед входом и после выхода из волоки, называются задней и передней зонами соответственно. Границы этих зон могут быть трудно определены как экспериментально, так и теоретически. Определение границ фактических очагов деформации является сложной задачей из-за различных факторов, которые могут повлиять на распределение деформаций в материале. Эти факторы включают в себя свойства материала, геометрию инструмента, условия обработки и другие влияющие параметры. В экспериментальном подходе для определения границ фактических очагов деформации могут использоваться методы образцов с различными метками или маркерами, которые позволяют отслеживать перемещения и деформации материала. Теоретические методы, такие как численное моделирование или аналитические вычисления, также могут быть применены для оценки границ очагов деформации на основе уравнений и моделей пластичности. В целом, определение границ фактических очагов деформации является сложной задачей, требующей комбинации экспериментальных и теоретических подходов. Точное

определение этих границ имеет важное значение для анализа деформаций и поведения материала в процессе обработки [116].

Протяженность внеконтактных пластических зон при обычном волочении обычно невелика и редко превышает 5%. Однако при повышенном противонатяжении, больших углах волоки, увеличенных обжатиях и коэффициентах трения, она может достигать до 50% на входе и более 50% на выходе (в случае отсутствия калибрующего участка) от длины геометрического очага деформации. Наиболее заметные следующие закономерности [116]:

1. Центральные слои металла опережают периферийные слои. Если взять металл до начала деформации и выбрать вертикальную плоскость внутри него, то уже до достижения сечения входа она начинает менять свою форму в направлении волочения. В пределах зоны, где происходит геометрическое изменение, из-за трения на контакте поверхностные слои замедляются, что приводит к увеличению разницы в скорости между этими слоями и внутренними слоями металла. При движении по каналу волокнистой структуры выбранная плоскость становится еще более искривленной.

2. В задней зоне внеконтактной пластической деформации диаметр прутка может изменяться. Это происходит из-за неоднородности деформации внутри прутка. Когда пруток подвергается внеконтактной пластической деформации, поверхностные слои прутка подвергаются вытягивающим напряжениям, вызванным взаимодействием с более внутренними слоями, которые имеют большие значения вытяжки. Это приводит к удлинению поверхностных слоев и диаметр прутка может уменьшаться в этой зоне. Однако, при больших углах конусного участка и значительных единичных обжатиях, возникает большая сила контактного трения между прутком и инструментом во внеконтактной пластической зоне. Это может замедлить движение поверхностных слоев металла и привести к формированию наплывов перед сечением входа в волоку. В этом случае диаметр исходного прутка может увеличиться. В результате диаметр проволоки в сечении входа в волоку не всегда равен начальному диаметру D_0 и может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от условий волочения - угла конусного участка и значения единичных обжатий. Эти изменения диаметра могут быть учтены при анализе процесса волочения и определении границ фактического очага деформации в задней зоне. Это важно для учета и оценки деформаций и поведения материала в процессе обработки.

3. Периферийные слои металла в процессе деформации подвергаются различным напряжениям, обозначаемым как σ_l, σ_r и σ_θ, которые называются радиальными, окружными и осевыми напряжениями соответственно. Эти напряжения

возникают из-за воздействия на материал сдвиговых напряжений τ. Главные напряжения σ1, σ2 и σ3 являются напряжениями, действующими на объемные элементы материала в процессе деформации. Направления этих главных напряжений не совпадают с осями координат l, r и θ. Однако, по мере деформации и движения к центральным слоям, главные оси элементов поворачиваются и приближаются к направлениям осей координат. С уменьшением расстояния от периферии к центру металла угол между главными осями элементов и осями координат уменьшается, и направления главных нормальных напряжений σ_1, σ_2 и σ_3 выравниваются с осями координат. Таким образом, в центральных слоях материала направления главных напряжений совпадают с осями l, r и θ. Это явление называется преобразованием направления главных напряжений и является результатом взаимодействия различных напряжений и деформаций в процессе волочения. Это позволяет учитывать изменения направления главных напряжений при проведении анализа и оценке поведения материала в волочении.

4. В зоне, параллельной оси волочения, деформация металла в основном обусловлена действием осевых растягивающих напряжений, при этом практически отсутствуют окружные, радиальные и сдвиговые напряжения. В результате этой деформации зерна материала вытягиваются вдоль оси волочения, что приводит к созданию анизотропии свойств металла. Другими словами, свойства материала становятся различными в направлении, параллельном и перпендикулярном оси волочения. Следует отметить, что анизотропия свойств металла в зоне, параллельной оси волочения, более выражена по сравнению с периферийными слоями.

Преимуществами волочения по сравнению с другими производственными процессами являются простота обработки хрупких материалов, а также достижения прочностных характеристик. В то же время данный метод обладает высокой скоростью, относительной дешевизной по сравнению с другими видами формования. К недостаткам данного метода можно отнести возможность появления внутренних дефектов (трещин) и поверхностных растрескиваний [116].

1.1.11. Влияние легирующих элементов на свойства магниевых сплавов

Зачастую в магниевых сплавах могут присутствовать разные легирующие элементы, такие как цинк (Zn), галлий (Ga), кальций (Ca), марганец (Mn), алюминий (Al), литий (Li), цирконий (Zr), стронций (Sr) и редкоземельные элементы (РЗЭ). Рассмотрим более подробно воздействие каждого из этих элементов на механические и

коррозионные характеристики магниевых сплавов.

Известно, что легирование магниевых сплавов цинком способствует к изменению свойств. Во-первых, цинк повышает текучесть расплава и способствует измельчению зерен, что в свою очередь увеличивает прочность магниевых сплавов. Однако добавление цинка может также спровоцировать образование микропор.

Когда цинк добавляется к магниевым сплавам, особенно к сплавам системы Mg-Al, это может вызвать увеличение прочности, но следует помнить, что концентрация Zn должна быть ограничена вследствие повышенной склонности к горячему растрескиванию при затвердевании. Поэтому рекомендуется ограничивать содержание цинка до менее 1 масс. %. Например, авторам [117] удалось выяснить, что сплавы системы Mg–Al могут упрочняться за счет цинка. Но концентрация Zn должна строго контролироваться, из-за повышенной восприимчивости к горячему растрескиванию при затвердевании. В связи с полученными результатами, для сплавов системы Mg – Al содержание цинка должно быть не более 1%.

Авторы [118] статьи обнаружили, что одновременное введение в сплав 2% алюминия (Al) и 0,5% цинка (Zn) оказалось эффективным методом для изменения структуры в литом состоянии. Добавление Zn привело к значительному улучшению прочностных характеристик. Однако увеличение концентрации цинка в исследуемом сплаве оказалось неэффективным, т.е. цинк на размер зерна никак не повлиял, но тем не менее добавление цинка поспособствовало образованию $Mg_{21}(Zn, Al)_{17}$. Выделившиеся фаза негативно повлияла на прочностные характеристики.

В типовом исследовании [119] также было описано влияние Zn в сплавах системы Mg-Zn на микроструктуру, прочностные и коррозионные свойства. Авторы продемонстрировали, что увеличение Zn до 3% приводит к уменьшению размера зерна. Тем самым повышая прочностные характеристики магниевого сплава. Соответственно концентрация цинка до 3% способствует улучшении коррозионной стойкости, за счет образования пассивирующей пленки на поверхности исследуемых сплавов.

Легирующий элемент галлий представляет собой интересный и относительно новый легирующий элемент, который начали применять недавно. Введение галлия в магниевые сплавы приводит к улучшению прочностных характеристик магниевых материалов благодаря явлению твердорастворного упрочнения [120]. В работе [121] было установлено, что Ga может положительно влиять на процесс динамической рекристаллизации. Было установлено, что легирование Ga магниевый сплав до 7% способно повысить прочностные характеристики и уменьшить скорость коррозии [122].

Было выявлено, что Ca способствует положительному воздействию на временное

сопротивление разрушению и сопротивление ползучести магниевых сплавов. Однако кальций может и негативно влиять, так как элемент может снижать литейные свойства магниевых сплавов [123]. Было выявлено, что легирование кальцием от 0,2% до 0,6% к сплаву системы Mg-Zn-Ce-Zr способствует эффективному уменьшению размеров зерна. Наименьший размер зерен 35,9 мкм наблюдался в сплаве системы Mg-Zn-Ce-Zr, содержащем 0,2%Ca [124].

В работе [125] была произведена оценка, каким образом может изменение содержания кальция (от 0,5 до 10 %) влияет на микроструктуру и механизм коррозии сплавов системы Mg-Ca. Исследование показало, что увеличение содержания кальция приводит к уменьшению размера зерен и образованию интерметаллической фазы Mg_2Ca на границах зерен. Однако, с увеличением содержания кальция возрастает скорость коррозии сплавов Mg-xCa, которая также связана с увеличением pH в моделируемой биологической жидкости (SBF). Высокий уровень pH может негативно влиять на клетки – снижать уровень жизнеспособности.

Авторы данной статьи [126] провели эксперимент, в рамках которого было добавлено 0,2% кальция к сплаву Mg-4Zn-0,2Mn. Согласно результатам, было установлено, что добавка Ca к сплаву приводит к уменьшению размера зерен и образованию интерметаллической фазы на границах зерен. Было выявлено, что выделившиеся фаза сплава повышает коррозионную стойкость исследуемого сплава. Интерметаллическая фаза, сформировавшаяся в результате, выполняет роль временного локального коррозионного барьера на начальной стадии коррозии, что позволяет защитить твердый раствор из магния от коррозии при температуре окружающей среды.

Марганец широко используется в качестве легирующего элемента в магниевых сплавах, так как он способствует повышению сопротивления ползучести, улучшению демпфирующих свойств, уменьшению размера зерен и улучшению коррозионной стойкости. Примесь марганца позволяет контролировать концентрацию вредных примесей, таких как железо [117]. Авторы [127] выявили, что легирование в экструдированыый сплав Mg-2Gd марганцем до 2,0 масс.% приводит к постепенному увеличению предела текучести, но уменьшению пластичности. Главные факторы, влияющие на повышение прочности, связаны с упрочнением за счет мелкозернистой структуры, дисперсионного упрочнения и текстурного упрочнения. В добавок марганец в сплаве увеличивает коррозионную стойкость, удаляя вредные примеси. В некоторых исследованиях [128] количество марганца в магниевых сплавах увеличивали до 3 масс.%, что еще более повышало их механические свойства и улучшало микроструктуру.

Цирконий также способен обеспечивать изменение микроструктуры в магниевых сплавах. Однако цирконий практически не совместим с Si, Al и Mn из-за сильного подавления его растворимости в магнии. Цирконий, как и марганец может эффективно выводить вредные примеси. Известно, что магниевые сплавы легированные Zr имеют более низкую скорость коррозии [129]. Авторы [130] исследования исследовали сплавы Mg–10Gd–3Y–xZr, где x - Zr, от 0 до 0,93. В ходе исследования было выяснено, что добавление циркония в сплав приводит к измельчению зерен без образования новых фаз. Кроме того, установлено, что увеличение содержания циркония в сплаве приводит к увеличению временного сопротивления разрушению и относительного удлинения, а также незначительно повышает предел текучести.

Алюминий представляет собой один из наиболее значимых добавок, используемых для легирования магниевых сплавов. Добавление алюминия в магний приводит к существенному повышению механических характеристиках материала, включая его прочность и твердость. Кроме того, алюминий также способствует улучшению литейных характеристик. Однако важно отметить, что введение алюминия может также содействовать образованию микропористости в материале. Обычно магниево-алюминиевые сплавы содержат в себе от 2 до 9% алюминия. Увеличение содержания алюминия до 9% в сплаве приводит к повышению предела прочности и предела текучести почти на 50 %, но уменьшает относительное удлинение сплава. Это объясняется присутствием интерметаллических фаз $Mg_{17}Al_{12}$ и Mg_2Si в структуре сплава, которые придают сплаву более жесткое и хрупкое поведение [68].

Также стоит отметить, что магниево-алюминиевые сплавы имеют относительно низкую ползучесть при температурах, превышающих 120°C [117]. Однако, за счет высоких механических свойств и низкой плотности магниево-алюминиевые сплавы в настоящее время все чаще используются в автомобильной и авиационной промышленности, где требуются легкие и прочные материалы.

Легирование редкоземельными металлами (РЗМ) магниевые сплавы может обеспечить высокие прочностные свойства. Установлено, за счет твердорастворного упрочнения и дисперсионного твердения осуществляется упрочение магния [131]. Известно, что РЗМ влияют на жаропрочность и ползучесть магниевых сплавов, оказывают положительный эффект на коррозионную стойкость. При литье магниевых сплавов РЗМ минимизируют микропористость. Анализируя фазовые диаграммы Mg-РЗЭ, можно отметить, что каждый РЗЭ проявляет уникальные свойства если выступает в качестве основного легирующего элемента. В работе [132] авторы продемонстрировали влияние РЗМ на структуру и механические свойства сплава AZ91. Было выявлено, что

легирование Ce до 1,5 % поспособствовало измельчению зереной структуры магниевых сплавов, без значительного влияния сопротивление ползучести. В части добавления неодима и иттрия наблюдалась противоположная закономерность. Также авторы продемонстрировали влияние РЗМ на коррозионные свойства магниевых сплавов. По результатам коррозионных испытаний (электрохимический метод) магниевые сплавы Mg-1,43Li и Mg-0,4Dy высокую коррозионную и показали низкую стойкость соответственно. Полученные результаты можно объяснить тем, что сплав Mg-0,4Dy резорбировал без питтинговой коррозии, а Mg-1,43 Li по микрогальваническому (питтинговаякоррозия). Для сплавов Mg-1,44Nd, Mg-0,63Gd был характерен неравномерный механизм коррозии.

В таблице №4 представлены результаты механических свойств самых распространённых и изучаемых систем магниевых сплавов. В настоящее время проведено множество исследований, направленных на разработку магниевых сплавов, обладающих одновременно высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью. Особое место здесь занимают сплавы Mg–Zn–Ca–Mn, которые являются перспективными именно для медицинского применения, так как все указанные компоненты содержатся в тканях человека в значительном количестве и участвуют в метаболизме [133], [72]. Испытания цитотоксичности показали, что сплавы Mg–Zn–Ca–Mn имеют класс цитотоксичности от 0 до 1 в соответствии со стандартом ISO 10993–5:1999 [134], [135]. Это означает, что эти сплавы имеют уровень биологической безопасности, позволяющий их использовать на уровне клеток.

Таблица 4 – Сравнительная таблица механических свойств магниевых сплавов [3].

Материал	Плотность, г/см^3	Состояние	Предел текучести, МПа	Временное сопротивление разрушению, МПа	Относительное удлинение, %	Ссылка
Чистый Mg	1,74–2,0		65–100	90–190	28.9	136
Сплавы системы: Mg-(1-6) Zn		литой	20-69	101-182	6,9-15,8	137
Mg-6Zn		экструзия	140	280	18	137
Mg-1Ca		литой	40	71.38	1,87	138

Mg-1Ca	экструзия	---	239,6	10,6	139
Mg-1,2Zn-0,5Ca-0,5Mn	литой	60,3	121,3	3,2	140
Mg-0,21Zn-0,30Ca-0,14Mn	экструзия	125 165 305	180 215 310	32 30 20	141
Mg-5,25Zn-0,6Ca	экструзия	220	270	21	142
Mg-3Al	литое	150	255	3	85
Mg-2Ca	Закаленное	----	380	7,3	
Mg-Zn-0.8Sr	Термическая обработка	117	210	12	
LAE442	литое	148	217	18	
AZ31	литое	----	260	15	
Mg-2Sr	Горячекатаное	147	213,3	----	
Mg-6 Zn	Горячая экструзия	280	170	19	
Mg-Y-RE-Zr	----	250	234	10	
Mg-5.0Y-7.0Gd-1.3Nd-0.5Zr	Экструзия	162	234	26	
Mg-Y	литое	156	257	14	
WE43	Горячая экструзия и термическая обработка	195	280	10	

Анализирую таблицу №4 можно отметить, что именно комплексный подход: легирование, проведение пластической деформации, термомеханическая обработка и др. виды приводит к значительному улучшению свойств магниевых сплавов, и является самым оптимальным.

Важно помнить, что для успешного применения имплантатов в различных областях медицины важным является разработка магниевых сплавов с контролируемой скоростью резорбции. Как уже отмечалось, легирование является важным способом

улучшения коррозионных свойств магниевых сплавов. При подборе системы легирования стоит учитывать степень воздействия элементов и их продуктов распада на организм человека, а также их биосовместимость. С 2021 года все больше исследуется механизм коррозии различных систем магниевых сплавов (Таблица 5) [66].

Таблица 5 – Сравнительная таблица коррозионных свойств магниевых сплавов

№	Сплавы	Состояние	Коррозионная среда	Продолжител эксперимента	Скорость коррозии, мм/год	Ссылка
1	AE42Sr1	-	3,5 wt.% NaCl + $Mg(OH)_2$	7	0,56	[143-144]
2	AE42	-	3,5 wt.% NaCl + $Mg(OH)_2$	7	0,66	
3	AZ31–1.5Ca	литое	Искусственная морская вода	168	0,72	[145]
4	AZ31	литое	Искусственная морская вода	168	5,33	
5	AZ63–0.1Y	литое	3.5 wt.% NaCl	5	1,49	[146,147]
6	AZ63	литое	3.5 wt.% NaCl	5	3,67	
7	TAZE8110	Горячекатаное	0.6 M NaCl	72	2,70	[148]
8	Mg-20Gd	литое	3.5 wt.% NaCl	24	14,97	[149]
9	Mg-0.5Bi-0.5Sn-0.5Mn	литое	SBF	384	0,46	[150]

С 2021 года было проведено огромное количество исследований по повышению коррозионной стойкости магниевых сплавов путем легирования, таких как Ca [145] , Mn [151] , [152] , [150] , Y [147], [153] , Gd [149], [154], Sr [143], [144], Sm [148] и другие легирующие элементы [155] .

1.1.12. Влияние легирующих элементов на организм человека

Как было указано ранее, при выборе оптимальной системы легирования для медицинских магниевых сплавов следует учитывать воздействие всех компонентов, присутствующих в составе сплава. Поэтому в контексте легирования медицинских магниевых сплавов предпочтение отдается элементам, которые способны не только существенно улучшать прочностные характеристики и устойчивость к коррозии, но также обладать максимальной совместимостью с биологическими тканями и жидкостями в организме человека. Далее рассмотрим воздействие на человеческий организм наиболее распространенных элементов, используемых в качестве легирующих элементов.

Кальций является самым распространенным микроэлементом в организме человека. Он играет важную роль в формировании здоровой костной ткани и предотвращении развития остеопороза. Около 40–60% всего кальция, необходимого организму, находится в костях. Кроме того, этот элемент неотъемлемо влияет на нормальное функционирование мышц и нервной системы. Фактически, уровни кальция регулируют сокращение и расслабление мышечных клеток, а также гликолитический и митохондриальный метаболизм. Кроме того, кальций способствует нормальному свертыванию крови [156].

Цинк является неотъемлемой частью многих ферментов и играет важную роль в катализе химических реакций в организме. Он активирует эти ферменты, что позволяет им выполнять свои функции. Цинк обладает антибактериальными свойствами и может помочь предотвратить инфекции, включая послеоперационные инфекции. Цинк способствует активности остеобластов, клеток, ответственных за формирование костной ткани. Это может ускорить процесс заживления переломов и обеспечить нормальное развитие костей. Цинк может воздействовать на метаболизм эндотелиальных клеток сосудов. Этот эффект может иметь значение для поддержания здоровья сердечно-сосудистой системы и имплантатов, связанных с ней [157].

Марганец является необходимым микроэлементом, играет важную роль в метаболическом цикле, влияет на функцию иммунной системы и рост костей [158].

Галлий препятствует снижению плотности кости, которое может приводить к хрупкости костей и склонности к переломам [159]. Галлий эффективен при лечении заболеваний связанных с ускоренным растворением костей, включая остеопороз [160], гиперкальцемию [161]-[162], болезнь Пиджета [163]-[164] и меланому [165]. Антибактериальная активность галлия была дополнительно подтверждена

исследованиями in vitro и in vivo на микролегированном Ga Mg. Исследование цитотоксичности магниевых сплавов с галлием представлено лишь в одной работе, и показано, что содержание его ионов должно быть не более 310 нг/мл [122].

Железо также оказывает значительное воздействие на состояние здоровья человека. Fe играет важную роль в процессе образования гемоглобина, который отвечает за перенос кислорода в организме. Приближенно 2/3 общего содержания железа в организме присутствует в гемоглобине, еще 1/4 Fe находится в виде мобильного запаса, доступного в печени, селезенке и костном мозге, а остаток содержится в миоглобине мышц и различных ферментах. Некоторые из этих ферментов выполняют важные функции в переносе электронов и регулировании окислительных процессов метаболизма [122].

1.1.13. Выводы по Главе 1

1. Традиционно в медицине, в качестве фиксации костной ткани используются такие материалы как: титановые сплавы и нержавеющая сталь. Как известно, эти материалы обладают достаточным уровнем прочности и биосовместимостью. Однако такие материалы, так называемые постоянные имплантаты имеют недостатки, первый это несоответствие по прочностным характеристикам в сравнении с костной тканью. Известно, что слишком высокие механические свойства приводят к экранированию напряжений. При экранировании напряжении здоровые кости недостаточно нагружаются, вследствие этого происходит резорбция костной ткани и преждевременное расшатывание имплантата. Сегодня возникает потребность в разработке нового поколения материалов для медицинских назначения.

2. Биорезорбируемые материалы способны поддерживать механическую поддержку (временную) поврежденной костной ткани до момента ее полного восстановления. Принято считать, что в идеальном случае биорезорбируемые материалы должны постепенно резорбировать, и по восстановлению костной ткани полностью исчезнуть, оставив после себя полностью восстановленную костную ткань. Биорезорбируемые материалы для медицинского назначения делятся на три группы: Mg, Zn и Fe.

3. Магниевые сплавы выступают практическим идеальными кандидатами для производства систем фиксаций медицинского назначения. Огромное преимущество это – более приближенные механические свойства к костной ткани человека в сравнении с другими известными материалами для изготовления имплантатов. Магниевые сплавы

обладают высокой степенью биосовместимости остеокондуктивностью. В связи с тем, что магниевые сплавы способны растворяться в физиологической жидкости человека, то необходимость проведения повторной операции отсутствует.

4. Однако, несмотря на преимущества магниевых сплавов, существуют и проблематика использования их в медицине. Магний и его сплавы имеют высокую неконтролируемую скорость коррозии, и не всегда удовлетворительные механические свойства. Быстрая деградация имплантата влечет за собой негативные последствия, такие как преждевременная потеря механических свойств и накопление токсичных продуктов коррозии в организме человека. В связи с этим сегодня достаточно широко исследуются ученными различные методы по улучшению физико-механических свойств магниевых сплавов для дальнейшего применения их в современной медицине.

5. Таким образом, разработка биорезорбируемых материалов для медицинского применения представляет собой сложную междисциплинарную задачу, поскольку требования к медицинским изделиям очень высоки.

6. Так как в последнее время большой интерес вызывают сплавы, обладающие терапевтическим эффектом, в работе будет изучена система сплавов Mg-Zn-Ga. На основании литературного обзора, известно, что галлий является ингибитором процесса резорбции костной ткани. Эффективное его применение проявляется в лечении нарушений, связанных с ускоренной деградацией костной ткани. Кроме того, галлий активно участвует в биохимических процессах регенерации, способствуя увеличению толщины, прочности и минерального состава кости. Не менее важно, что у этого элемента имеется антибактериальное воздействие, что приобретает особое значение в области имплантологии. Наряду со сплавами, обладающими терапевтическим эффектом, известна самая изучаемая система сплавов Mg-Zn-Ca-Mn медицинского назначения. Данная систем известна, тем что все легирующие элементы учувствуют в метаболизме организма человека. В данной работе система Mg-Zn-Ca-Mn также будет изучена.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И ИХ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы, выплавка исследуемых сплавов Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn

Диссертационная работа делится на два этапа. Первый этап – это выплавка исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn, проведение горячей экструзии, с целью получения заготовок (прутков диаметром 20 мм), изучение структуры, механических и коррозионных свойств (in vitro, in vivo). Схема эксперимента первого этапа представлена на рисунке №8.

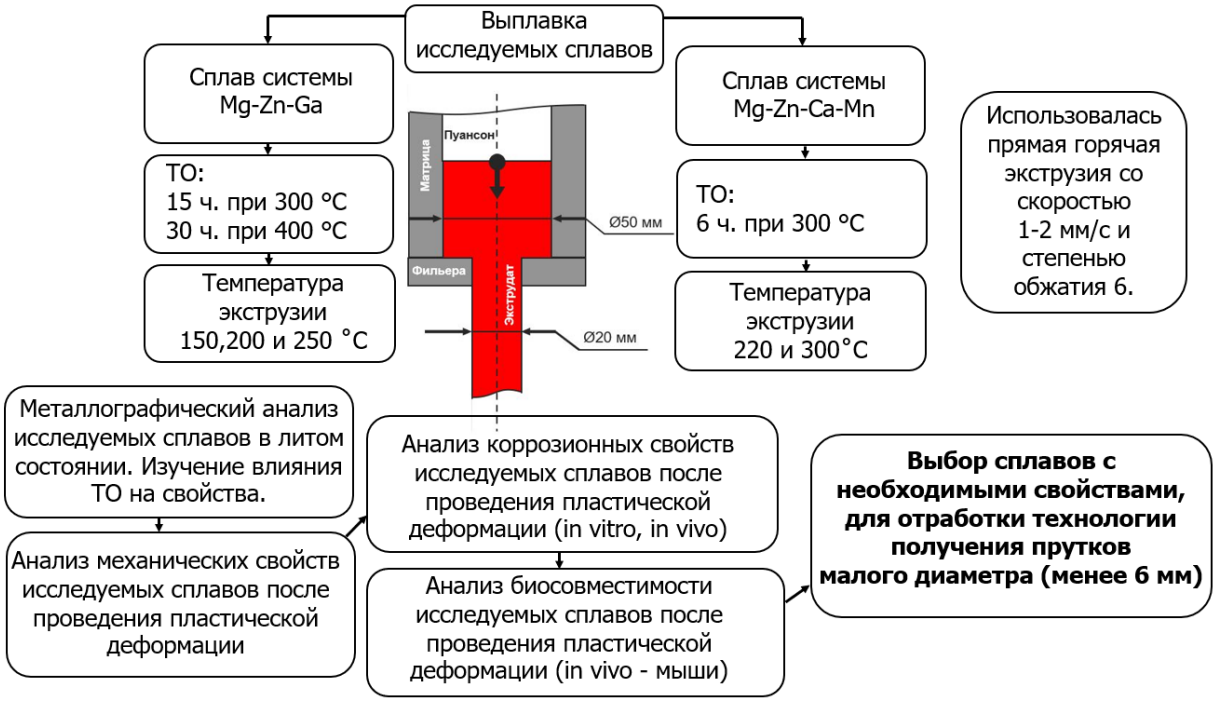


Рисунок 8 – Схема эксперимента (1 этап)

Второй этап работы заключается в проведении горячей экструзии (прутки диаметром 6 мм), волочения (прутки диаметром ~ 5, 4 и 3 мм) и ротационной ковки (прутки диаметром ~ 5 мм), изучение структуры, механических и коррозионных свойств (in vitro). Схема эксперимента представлена на рисунке №9.

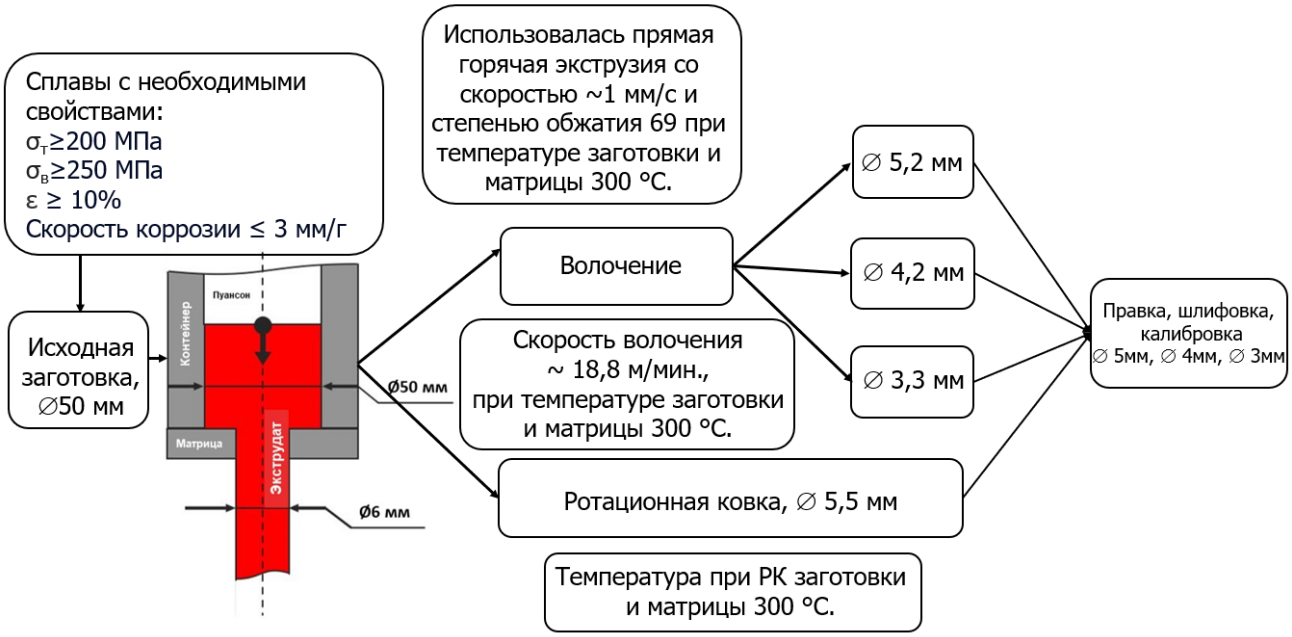


Рисунок 9 – Схема эксперимента (2 этап)

Система магниевых сплавов Mg-Zn-Ga

В качестве шихтовых материалов для приготовления сплавов использовались магний Мг98, цинк ЦВ0, галлий 6N (99,9999 %) и лигатура Mg–20 масс.% Y. Выплавку сплавов проводили в печи сопротивления в стальном тигле. Перед плавкой тигель окрашивали краской на основе нитрида бора. Для защиты расплава использовали защитную атмосферу смеси Ar +2 объемных процента SF_6. Перед плавкой поверхность шихтовых материалов зачищали с помощью корщётки с целью удаления загрязнений и оксидных плён. Готовый расплав продували аргоном в течение 3 минут, с последующей выдержкой в течение 10 минут. В форму из алюминиевого сплава, предварительно нагретую до 150 °С, заливали цилиндрические слитки диаметром 60 мм и высотой 200 мм [166]. Химический состав приготовленных сплавов определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на металлографических шлифах по трём областям площадью 1 мм^2, и он представлен в таблице 6.

Таблица 6 − Химический состав (масс.%) исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga

Сплав	Содержание элемента в (масс.%)			
	Mg	Zn	Ga	Y
MgZn4Ga4	Основа	4,16	4,11	-
MgZn4Ga4Y0,5	Основа	4,16	4,14	0,42
MgZn6,5Ga2	Основа	6,51	2,02	-
MgZn4Ga2	Основа	4,23	2,24	-
MgZn2Ga2	Основа	2,28	2,28	-

Система магниевых сплавов Mg-Zn-Ca-Mn

В качестве шихтовых материалов для приготовления сплавов использовались магний Мг98, цинк ЦВ0, марганец Мн998 и кальций дистиллированный. С целью снизить угар элементов и облегчить их введение в сплав были приготовлены лигатуры Mg–14 масс.% Ca и Mg–2,7 масс.% Mn. Выплавку сплавов проводили в печи сопротивления в графитовом тигле. Для защиты расплава использовали защитную атмосферу смеси Ar +2 объёмных процента SF_6. Перед плавкой поверхность шихтовых материалов зачищали с помощью корщётки с целью удаления загрязнений и оксидных плён. В форму из алюминиевого сплава, предварительно нагретую до 150 °C, заливали цилиндрические слитки диаметром 60 мм и высотой 200 мм. Были получены сплавы, содержащие 2 и 4 масс.% Zn и такие же сплавы с добавкой 1 масс.% Mn [5]. Химический состав приготовленных сплавов определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на металлографических шлифах по трём областям площадью 1 мм^2, и он представлен в таблице 7.

Таблица 7 − Химический состав (масс.%) исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn

Сплав	Содержание элемента в (масс.%)			
	Mg	Zn	Ca	Mn
MgZn2Ca0,7	Основа	1,86	0,80	-
MgZn4Ca0,7	Основа	3,91	0,61	-
MgZn2Mn1Ca0,7	Основа	2,19	0,77	1,03
MgZn4Mn1Ca0,7	Основа	3.94	0,67	0,98

2.3 Проведение термической обработки исследуемых сплавов

Влияние различных режимов термообработки на свойства сплавов системы Mg-Zn-Ga исследовали на прямоугольных слитках (20 мм на 150 мм на 270 мм), отлитых в графитовые изложницы. Слитки разрезали на бруски (20 мм на 150 мм на 20 мм), и одна поверхность каждого бруска была отшлифована. Затем проводили термообработку на твёрдый раствор (SSHT) при 300, 350, 400, 450 и 500 °C в течение 3, 8, 13, 18, 23, 28, 33, 38, 43 и 48 часов с последующей закалкой в воде. Последние две температуры термообработки на твёрдый раствор были применены только к сплаву MgZn2Ga2. Температуры термообработки на твёрдый раствор были выбраны на основе температур солидуса сплавов, измеренных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC, Setaram Labsys). Затем закаленные образцы старили при 150, 200 и

250 °C в течение 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 45 и 60 часов. Твердость по Бринеллю, электропроводность и количество интерметаллической фазы в микроструктуре сплава измеряли после каждого этапа термообработки.

2.4. Деформационная обработка исследуемых сплавов

2.4.1. Горячая экструзия (прутки 20 мм)

Слитки обрабатывали на токарном станке и получали цилиндрические шашки под прессование высотой 145 мм и диаметром 50 мм. Для гомогенизации сплавов системы Mg-Zn-Ga и растворения эвтектических фаз слитки термообрабатывали в течение 15 ч при температуре 300 °C и дополнительно в течение 30 ч. при температуре 400 °C. В работе использовалась прямая горячая экструзия со скоростью 1–2 мм/с и степенью обжатия 6 для двух систем исследования. Шашки и матрицу перед прессованием нагревали. Использовали три режима с температурами заготовок 150, 200 и 250 °C и матрицы 200, и 250 °C соответственно.

Для снятия термических напряжений и гомогенизации сплавы системы Mg-Zn-Mn-Ca термообрабатывали в течение 6 часов при температуре 350 °C. Перед прессованием шашки и матрицу нагревали до температур 220 или 300 °C. В результате были получены прессованные цилиндрические прутки диаметром 20 мм и длиной около 1 м для двух систем сплавов.

2.4.2. Горячая экструзия (прутки 6 мм)

После выплавки и термообработки полученные слитки обтачивали до диаметра 50 мм и обрезали прибыльную и донную части, после чего подвергали горячей экструзии через матрицу диаметром 6 мм (степень обжатия 69) со скоростью ~1-2 мм/с при температуре заготовки и матрицы 300 °C. Образцы после горячей экструзии были получены от 5 до 10 метров в длину и диаметром 6 мм.

2.4.3. Методика проведения волочения

На образцах после горячей экструзии диаметром 6 мм проводили волочения для уменьшения диаметра сечения прутков на цепном волочильном стане «Дельхаус»,

скорость протяжки через фильеры составляла 18,8 м/мин. Начальный диаметр заготовки составлял 6 мм, для волочения использовались фильеры с внутренним диаметром 5,7; 5,4; 5,2; 4,7; 4,2; 3,8; 3,5; 3,3 мм. После каждого прохода прутка через фильеру проводили выдержку в печи, при температуре 300 °С в течение 10 минут, для снятия напряжений после деформации. Для дальнейшего исследования были выбраны прутки после волочения диаметром 5,2; 4,2; и 3,3 мм соответственно.

2.4.4. Методика проведения ротационный ковки

Ротационную ковку заготовок начальной длиной 500 мм и диаметром 6 мм (после экструзии) проводили на ротационно-ковочной машине РКМ1 (В2129.01) (модернизированная двухбойковая) заготовки имели конечный диаметр 5,5 мм. при температуре 300 °С. Чтобы позволить более прямолинейную заготовку и равномерное распределение деформации по всей длине в работе использовалась валковая подача заготовок. После ковки осуществляли правку и шлифовку прутков до диаметра 5 мм.

2.5. Методика проведения металлографического анализа

На оптическом микроскопе Axio Observer D1m Carl Zeiss с помощью встроенной цифровой камеры и программного обеспечения Thixomet производили съемку изображения микроструктуры протравленных образцов при различных увеличениях: от х200 до х1000. Изображения структуры снимали в различных местах шлифов после чего производился качественный анализ, который включал анализ изменения характера микроструктуры по площади шлифа, выявление специфических особенностей микроструктуры и наличия неоднородностей микроструктуры в отдельных зонах.

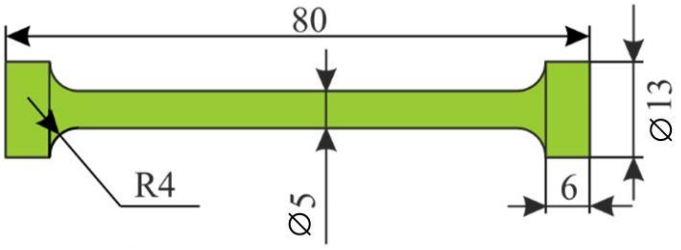
Для подсчета размера зерен, была выбрана программа Sizer. Использовали метод секущих ГОСТ 21073–75. Шлифы травили на зерно, с помощью раствора 11 % пикриновой кислоты, 11 % уксусной кислоты в 100 мл спирта. Далее на оптическом микроскопе было отснято более 10 изображения для каждого сплава. На каждом изображении выделялись границы зерен и рассчитывался размер зерна. Для достоверного определение величины зерна, расчет производят при таком увеличении, чтобы в поле зрения находилось целиком не менее (150–200) зерен [5].

Детальный анализ фазового состава включал электронно-микроскопическое исследование различных зон образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega SBH 3.

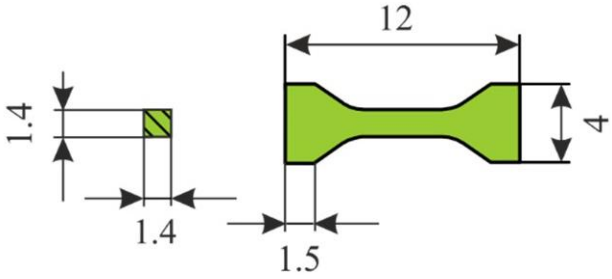
Для исследования влияния деформационной обработки на микроструктуру был проведен анализ EBSD (дифракция отражённых электронов) при помощи микроскопа Tescan SOLARIS FIB-SEM, интегрированным детектором EBSD Oxford Instruments. Для улучшения качества поверхности образцов дополнительно полировали на ионно-лучевой фрезерной системе Leica RES102 с использованием ионного луча напряжением 6 кВ и углом наклона 3° относительно поверхности образца в течение 1 часа. Индексирование линий Кикучи проводилось при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 30 нА, рабочем расстоянии 9 мм, размере шага 0,25 мкм и скорости сбора данных 2 Гц.

2.6. Методика проведения механических испытаний

Испытание на растяжение производились в соответствии с ГОСТ 1497–84. Испытания на растяжение для прутков диаметром 20 мм проводили на двух типах образцов. Первые представляли собой стандартные цилиндрические образцы диаметром 5 мм (рисунок 10 а). На этих образцах определяли свойства в продольном направлении. Также вырезали малые плоские образцы длиной 12 мм (рисунок 10 б), где плоскость образца была параллельна или перпендикулярна направлению экструзии для испытаний на растяжение в продольном и поперечном направлениях соответственно. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Instron 5569 [113].



а)



б)

а– большие; б – маленькие

Рисунок 10 – Образцы для механических испытаний

Испытания на сжатие проводили на прямоугольных образцах 3х3х6 мм^3,которые также вырезали для испытаний как в продольном, так и в поперечном направлениях.

Из деформированных прутков диаметром ~ 6, 5, 4 мм вытачивались образцы с диаметром рабочей области 3 мм, для образца после волочения до 3 мм вытачивался образец диаметром рабочей части 2 мм. Все образцы вырезались в направлении деформации.

Твердость по Бринеллю для двух систем сплавов измеряли с помощью универсального твердомера (Innovatest Nemesis 9001); индентор - шар (диаметр: 2,5 мм) для сплавов системы Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Mn-Ca нагрузка была одинаковая 62,5 кгс (≈61,3 кН) в течение 10-30 с.

Электропроводность сплавов измерялась бесконтактным вихретоковым измерителем (ВЭ-27НК «Сигма») в диапазоне измерений от 5,0 до 37,0 МСм/м.

2.7 Методика проведения коррозионных испытаний

2.7.1 Объёмный метод измерения выделения водорода

Коррозионные испытания по выделению водорода (газообразный водород) являются стандартной методикой, которая широко применяется для изучения коррозионного поведения магния и его сплавов. Метод включает в себя объемное измерение выделения газа H_2 из образца в процессе коррозии. Газ H_2, образующийся во время реакции коррозии, скапливается в бюретке и вытесняет раствор внутри бюретки. Коррозионную стойкость сплавов оценивали в растворе Хенкса по количеству выделившегося водорода, в течение 8 суток при температуре 36,6÷37,0 ºС.

Измерения проводили в стеклянных бюретках в термостате ВТ18-3 (Термекс, Россия). Схема погружения исследуемого образца представлена на рисунке 11. Во время измерений бюретки находились в покое. Образцы цилиндрической формы диаметром 15 мм и высотой 5 мм предварительно зачищались на шлифовальной бумаге с зернистостью 320. Для прутков малых диаметров (менее 6 мм) образцы также были цилиндрической формы диаметром от 3 до 6 мм и высотой от 5 до 50 мм. Площадь поверхности исследуемых образцов составила примерно 6 см^2. Такое соотношение считается достаточным для длительных коррозионных испытаний. В ходе испытаний с помощью бюретки измерялось количество выделившегося водорода. При этом 1 мл выделившегося водорода соответствует 1 мг прокорродировавшего магниевого сплава [167], [122], [168]. Потерю массы образца использовали для вычисления средней скорости коррозии в мм/г в соответствии со стандартом ASTM [168]. Для моделирования

физиологической жидкости человека использовалось 400 мл раствора Хенкса без фенолового красного (ПанЭко, Россия). Раствор Хенкса представляет собой раствор неорганических солей и глюкозы в очищенной воде, простерилизованный через фильтры с размером пор 0,22 мкм, pH от 6,8 до 7,2. Как правило, для приготовления 1 литра раствора Хенкса используют 800 мл бидистиллированной воды и последовательно растворяют 80 г NaCl, 4 г KCI, 1 г $MgSO_4$, 1 г MgCl, 0,6 г Na_2HPO_4, 0,6 г KH_2PO_4, 10 г глюкозы, 1,4 г $CaCl_2$. [113]

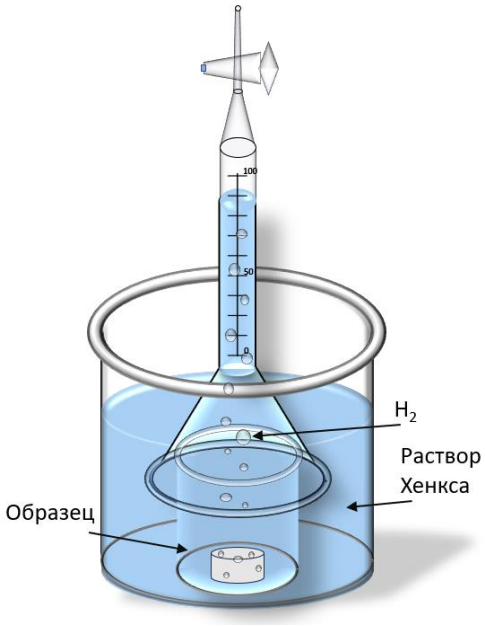


Рисунок 11 – Установка для коррозионных испытания

Далее раствор нагревался в термостате до физиологической температуры тела человека 36,6–37 ºС, измерялась начальные значения температуры и pH, pH-метром HI 83141 (HANNA Instruments, США). В раствор погружался фильтрующий тигель, с образцом предварительно обработанным спиртом для предотвращения размножения патогенных микроорганизмов. С помощью откачки воздуха уровень жидкости поднимался в бюретки до риски 100 мл, система закрывалась герметично для подержания стабильной температуры и стерильности. Измерения температуры, pH и объёма выделившегося водорода проводили в первый час через 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 минут, после 2 раза в сутки в течении 8 суток [113].

2.7.2. Электрохимический метод исследования коррозионностойкости

Электрохимические коррозионные испытания проводили с помощью системы потенциостат/гальваностат/FRA IPC Pro MF. В качестве среды для испытаний

использовали раствор Хенкса при температуре 37 °C. Использовалась трёхэлектродная система, где образец сплава являлся рабочим электродом. Открытая площадь образца, контактирующая с раствором, составляла 1 $см^2$. Платиновый и насыщенный каломельный электрод использовались в качестве противоэлектрода и электрода сравнения соответственно. Перед проведением электрохимических испытаний образцы сплава в течение 2 с выдерживали в водном растворе 0,3 масс.% HNO_3 и промывали в дистиллированной воде. Запись потенциодинамических поляризационных кривых начинали в катодной области (−2300 мВ) и заканчивали в анодной (−1000 мВ). Скорость сканирования составляла 1 мВ/с. Для каждого сплава и температуры экструзии записывали по 3 кривых. Плотность тока коррозии и коррозионный потенциал были определены по поляризационным кривым с использованием уравнения Тафеля. Средние значения тока коррозии использовали для вычисления скорости коррозии [169].

2.8. Методика анализа цитотоксичности и биосовместимости in vitro

Для определения цитотоксичности использовали метод культивирования клеток в соответствии с ISO 10993-5-2009. Образцы в виде дисков диаметром 15 мм и высотой 5 мм были получены путем электроэррозионной резки и последующей шлифовки с использованием абразивной бумаги SiC зернистостью 320. Кроме того, использовалась другая серия образцов, отобранных после иммерсионных коррозионных испытаний (погружение на 192 часа в раствор Хенкса). Перед процедурой получения экстракта образцы стерилизовали в сухожаре при 150 °C в течение 2 часов. Затем готовили экстракты путем выдержки образцов в клеточной среде Игла, модифицированной по методу Дульбекко (DMEM)/F12 (Sigma, США), в стандартных условиях культивирования клеток (37 °C и стерильная среда, 5 % CO_2) в течение 12, 24, 72, или 168 ч. Отношение объема клеточной среды к площади поверхности образца составляло 1 $мл/см^2$. Для измерения концентрации ионов Mg, Zn, Ca, Ga и Mn использовали микроволновый плазменный атомно-эмиссионный спектрометр 4200 (Agilent, США).

Клеточная линия остеосаркомы человека MG63 культивировалась в атмосфере 5 % CO_2 при 37 °C в среде DMEM/F12, содержащей 10 % бычьей сыворотки (Sigma, США), 1 % L-глутамин (Gibco, США) и 1 % антибиотиков (пенициллин и стрептомицин).

Цитотоксичность экстракта проверялась *in vitro* методом МТС-теста, суть которого заключается в том, что добавленный в лунку краситель (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2H-тетразолиум) ерерабатывается

клетками в формазановый продукт. Краситель и продукт имеют различную степень поглощения излучения с длиной волны 490 нм, поэтому, снимая показания на спектрофотометре, можно определить долю выживших клеток, как отношение коэффициентов поглощения образца к контролю ($A_{обр}/A_{контр} \cdot 100$ %).

Клетки MG63 высаживались в 96-луночные планшеты в концентрации 15000 на лунку. Их концентрацию определяли с помощью автоматического счетчика клеток (EVE, NanoEnTec Inc., Южная Корея). Через 24 ч клеточная среда в лунках была частично или полностью заменена экстрактом. Титрование проводили следующим образом: 100 %, 50 %, 25 % и 12,5 % клеточной среды заменяли экстрактом. Затем клетки инкубировали с экстрактом в течение 48 ч, а затем к ним добавляли краситель MTS. Клетки без экстракта использовали в качестве отрицательного контроля. Клетки, обработанные 20 % этанолом, использовали в качестве положительного контроля. Эксперименты проводили трижды [170].

2.9. Методика анализа биосовместимости in vivo (мыши)

В условиях вивария Кубанского Государственного Медицинского Университета (КубГМУ) было проведено экспериментальное исследование на лабораторных животных (крыса), заключающееся в установке имплантатов из магниевого сплава MnZn2Ga2 в бедренную кость животного с дальнейшим наблюдением в раннем послеоперационном периоде, рентгенологическим исследованием и гистологическим исследованием биоптата. В эксперименте использовались белые лабораторные крысы линии Wistar, обоих полов, возрастом от 6 месяцев, со средними показателями массы тела 340–400 гр.

Эксперимент на животных проводился в соответствии с протоколом, одобренного межвузовским этическим комитетом (№04 от 15.04.2021 г., №02–22 от 07.02.2022 г.), в соответствии с «Положением об юридических и этических принципах медико-биологических исследований» (бюллетень ВАК Минобразования России. 2002. №3. С. 77-75); «Правилами проведения работ с использованием экспериментальных животных» (Приложение к приказу Министерства здравоохранения СССР от 12.08.77 №755) и «Европейской конвенцией о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов или в иных научных целях» от 18 марта 1986 г. Операция проводилась под общим наркозом внутримышечной инъекцией Флексопрофен (VIC, Беларусь) 2,5% 10 мг на кг + Золетил 100 (Virbac, Франция) 20 мг на кг. Для местного обезболивания использовали Брилокаин 1:200000 (Ферейн, Россия). В условиях экспериментальной операционной с соблюдением правил асептики и антисептики производился разрез кожи

в области бедренной кости с наружной стороны и выделение кости. Каждому животному проведена установка 3 имплантатов в тело бедренной кости диаметром 1.3, 1.5, 1.7 мм, длиной 5 мм различных методов стерилизации (газовая, радиационная, автоклавирование). Рану послойно ушивали Vicryl 4-0 (Ethicon, США). Послеоперационная область обработана антибактериальным аэрозолем Террамицин (Zoetis, Германия).

Послеоперационная антибактериальная терапия проведена при помощи внутримышечной инъекции препаратом Конвения (Zoetis, Италия). Длительность эксперимента составила 6 месяцев. Всего в эксперименте было задействовано 6 животных.

ГЛАВА 3 ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ В ЛИТОМ СОСТОЯНИИ.

3.1. Фазовые диаграммы исследуемых сплавов системы Mg-Ga-Zn

В работе будут изучены магниевые сплавы системы Mg-Ga-Zn: MgZn4Ga4, MgZn4Ga4Y0,5, MgZn6,5Ga2, MgZn4Ga2 и MgZn2Ga2. Фазовая диаграмма состояния системы Mg-Ga-Zn практически неизвестна. В таблице 8 представлена информация о температурах ликвидуса и солидуса. Равновесное содержание фаз при комнатной температуре и температуры начала выделения вторичных фаз, рассчитанная с помощью программного обеспечения FactSage. Установлено, что увеличение содержания легирующих элементов приводит к снижению равновесных температур солидуса и ликвидуса. В соответствии с результатами расчетов микроструктура при комнатной температуре исследуемых сплавов должна состоять из α-Mg, Mg_5Ga_2 и $Mg_{12}Zn_{13}$ (также известная как MgZn). При добавлении Y выделяется фаза I (Mg_3Zn_6Y). Кроме того, для высоколегированных сплавов температура выделения фаз Mg_5Ga_2 и $Mg_{12}Zn_{13}$ и их доля при комнатной температуре выше, чем для их низколегированных сплавов. Это означает, что дисперсионное упрочнение должно быть больше для сплавов MgZn4Ga4, MgZn4Ga4Y0,5 и MgZn6,5Ga2.

Таблица – 8 Температура ликвидуса, солидуса и фазовый состав исследуемых сплавов системы Mg-Ga-Zn

Сплавы	$T_{лик.}$ (Шейла-Гулливера) (°C)	$T_{солид\ равн.}$ (°C)	Массовая доля эвтектической фазы (Шейла-Гулливера) (масс.%)	Равновесное содержание фаз при комн. температуре (масс.%)			Температура начала выделения вторичных фаз в равновесных условиях (°C)		
				Mg_5Ga_2	$Mg_{12}Zn_{13}$	I	Mg_5Ga_2	$Mg_{12}Zn_{13}$	I
MgZn4Ga4	624	370,5	9,82	7,5	5,41	–	266	258	–
MgZn4Ga4Y0,5	623	412	6,58	7,5	3,05	2,49	264	189	434
MgZn6,5Ga2	623	334	8,02	3,57	8,5	–	182	321	–
MgZn4Ga2	630	421	8,70	3,94	5,41	–	188	250	–
MgZn2Ga2	636	497	5,05	4,12	2,85	–	189,5	174	–

Было установлено, что что во всех исследуемых сплавов происходит тройной эвтектический переход $L \rightarrow \alpha\text{-}Mg + Mg_{12}Zn_{13} + Mg_5Ga_2$ при различных температурах в

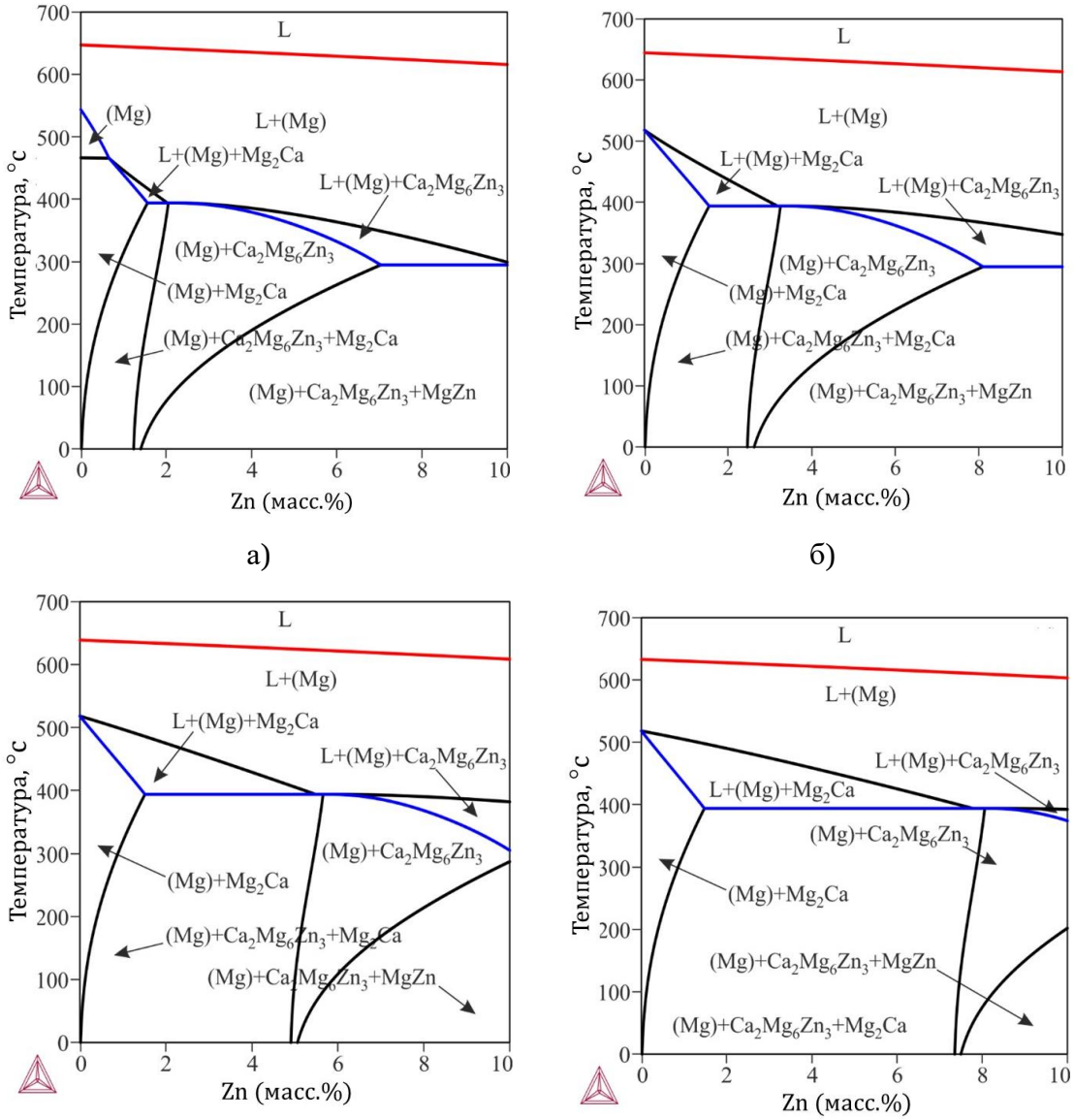
зависимости от химического состава сплавов. Также было выявлено, что присутствует высокая степень растворимости Zn и Ga в магниевых сплавах системы Mg–Zn–Ga.

3.2. Фазовые диаграммы исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn

Политермические сечения диаграмм состояния, графики изменения доли фаз, а также кривые неравновесной кристаллизации по модели Шейла-Гулливера были рассчитаны с использованием программы Thermo-Calc [171]. Была выбрана термодинамическая база TCMG4, разработанная Thermo-Calc Software, предназначенная для расчёта фазового состава и диаграмм состояния магниевых сплавов.

На рисунке 13 представлены политермические сечения тройной диаграммы состояния Mg-Zn-Ca-Mn при постоянном содержании кальция полученные с помощью программы Thermo-Calc. При расчёте было задано постоянное содержание кальция: 0,5; 1; 2 и 3 масс.% Для удобства на политермических сечениях линия ликвидуса показана красным цветом, а линия солидуса – синим. На рисунке 13а представлено политермическое сечение при постоянном содержании кальция 0,5 масс.% и переменном содержании цинка от 0 до 10 масс.% На политермическом сечении можно видеть две нонвариантные перитектические реакции и одну эвтектическую. Видно, что с увеличением содержания цинка температура ликвидуса сплавов снижается, но незначительно. Так в двойном сплаве Mg-0,5 масс.%. Ca температура ликвидуса составляет 650 °C, а при добавлении 10 масс%. цинка температура ликвидуса снижается до 615 °C. В части температуры солидуса, то наблюдается значительное её снижение с увеличением содержания цинка. Так в сплавах, содержащих до 0,6 масс.% Zn, кристаллизация завершается образованием магниевого твёрдого раствора (Mg). Далее при понижении температуры возможно выделение из него фазы Mg_2Ca при температуре ниже 466 °C и фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$ при температуре ниже 254 °C. В сплавах, содержащих от 0,6 до 2 масс.% Zn, после кристаллизации (Mg), из жидкости образуется фаза Mg_2Ca. При дальнейшем охлаждении в твёрдом состоянии из этого сплава должно происходить выделение фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$. Температура солидуса этих сплавов изменяется от 466 до 395 °C. При содержании цинка более 2 масс%. после образования (Mg) из жидкости кристаллизуется фаза $Ca_2Mg_6Zn_3$. При этом температура солидуса продолжает снижаться и доходит до 295 °C, что делает интервал кристаллизации сплавов более 300 °C. Сплавы в интервале концентраций 2–7 масс.% Zn интересны тем, что при их охлаждении в твёрдом состоянии должна выделяться фаза MgZn. Как видно, температура при которой начинается выделение фазы MgZn повышается с увеличением содержания цинка,

соответственно и доля фазы MgZn также должна повышаться. В сплавах, где содержание цинка более 7 масс.%, из жидкости по нонвариантной реакции образуется фаза MgZn [178].



а – 0,5 масс.% Ca; б –1 масс.% Ca; в – 2 масс.% Ca; г–3 масс.% Ca

Рисунок 13 – Политермические сечения диаграммы состояния Mg-Zn-Ca-Mn при постоянном содержании Ca, % мас. и переменном содержании 0-10 масс.% Zn

На рисунке 13б представлено политермическое сечение при постоянном содержании кальция 1 масс.% и переменном содержании цинка от 0 до 10 масс.%. Как видно температура ликвидуса сплавов остаётся неизменной вне зависимости от

содержания кальция. Увеличение содержание кальция на 0,5 масс.% приводит к тому, что фаза Mg_2Ca образуется из жидкости при содержаниях цинка от 0 до 3,2 масс.% Zn, то есть эта область значительно расширилась и при содержании кальция 1 масс.% невозможно получить сплав, который бы кристаллизовался как однофазный магниевый твёрдый раствор. В отношении области составов, где вслед за магниевым твёрдым раствором из жидкости образуется фаза $Ca_2Mg_6Zn_3$, то также наблюдается смещение её в область более высоких концентраций цинка. То есть образование фазы MgZn из жидкости по эвтектической реакции возможно только при содержании цинка более 8 масс.%. В отношении линии, которая показывает температуры и концентрации, при которых в твёрдом состоянии происходит формирование фазы MgZn, то эта область также смещается вправо. Это означает, что происходит выделение меньшего количества фазы MgZn при тех же содержаниях цинка, чем в случае со сплавами, содержащими 0,5 масс.% кальция. Поскольку температуры солидуса совпадают с температурами нонвариантных превращений, они практически не меняются.

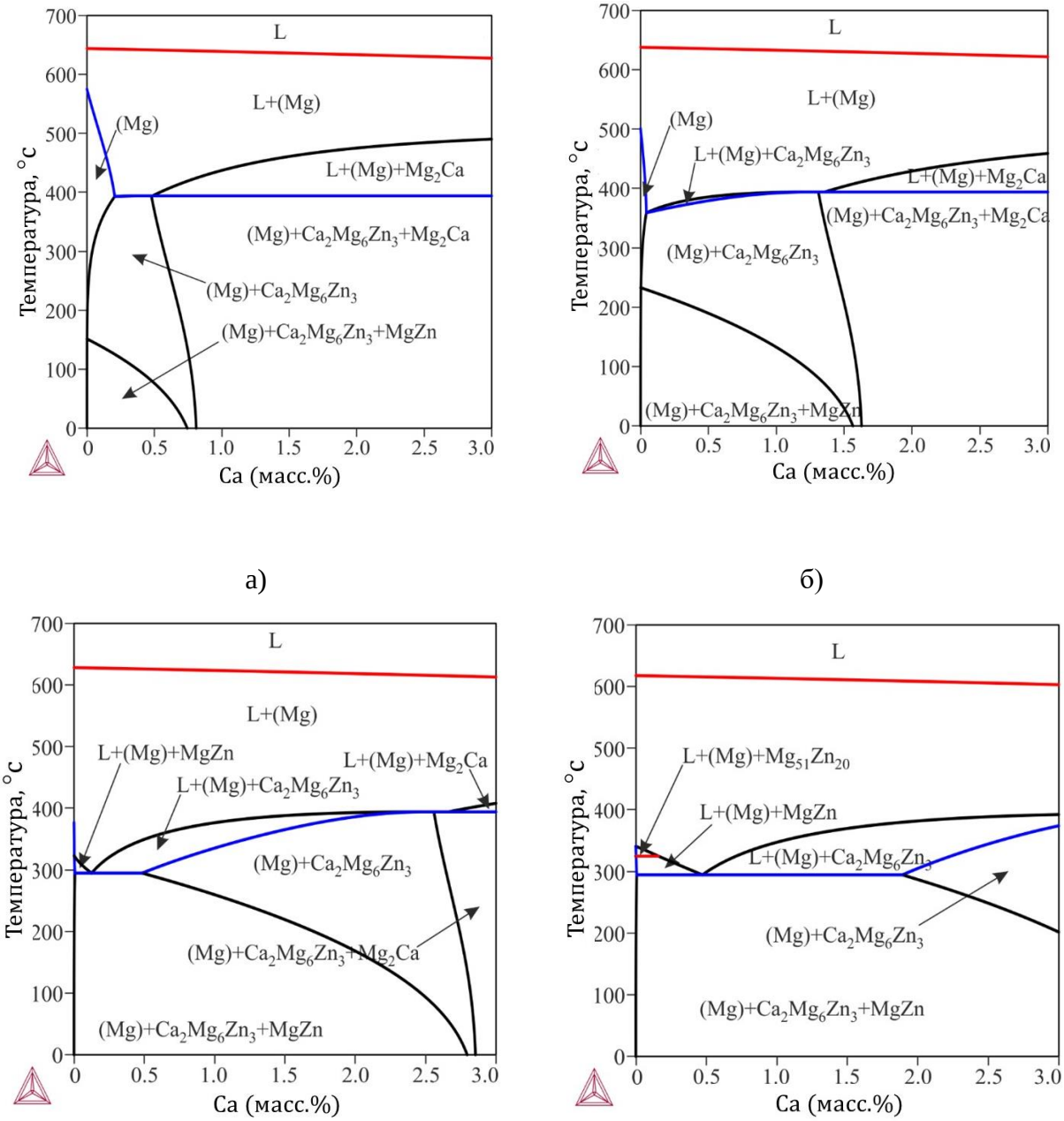
На рисунке 13в и 13г представлены политермические сечения при постоянном содержании кальция 2 и 3 масс.% соответственно и переменном содержании цинка от 0 до 10 масс.%. Видно, что дальнейшее увеличение содержания кальция приводит к смещению представленных на рисунке 13б и описанных ранее превращений вправо, к более высоким содержаниям цинка. Так при содержании кальция 2 масс.% сплавы, содержащие менее 5,4 масс.% цинка будут содержать в структуре фазу Mg_2Ca, а в сплавах с большим содержанием цинка из жидкости будет образовываться фаза $Ca_2Mg_6Zn_3$. Аналогичная точка, в которой происходит смена кристаллизующейся фазы с Mg_2Ca на $Ca_2Mg_6Zn_3$ при содержании кальция 3 масс.% , составляет 7,8 масс.% цинка.

На рисунке 14 представлены политермические сечения тройной диаграммы состояния Mg-Zn-Ca при постоянном содержании цинка. При расчёте было задано постоянное содержание цинка: 2; 4; 7 и 10 масс.%. Как и в случае с политермическими сечениями на рисунке 1 линия ликвидуса выделена красным цветом, а линия солидуса синим цветом. На рисунке 14а представлено политермическое сечение при постоянном содержании цинка 2 масс.%. и переменном содержании кальция от 0 до 3 масс.%. Сплавы, содержащие до 0,2 масс.% кальция, кристаллизуются как однофазные твёрдые растворы. Температура солидуса этих сплавов изменяется от 575 до 394 °С. В твёрдом состоянии возможно выделение фаз $Ca_2Mg_6Zn_3$ и MgZn. В сплавах, содержащих от 0,2 до 0,48 масс.% кальция, кристаллизация завершается образованием фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$. При дальнейшем понижении температуры, возможно образование фазы MgZn, но это происходит при очень низких температурах от 126 до 81 °С, поэтому образование этой

фазы в реальной структуре сплава маловероятно. У всех сплавов, содержащих более 0,2 масс.% Zn, наблюдается одинаковая температура солидуса 394 °С, что связано с очень узкой температурной областью протекания моновариантной реакции в интервале содержаний цинка от 0,2 до 0,48 масс.% цинка и протеканием нонвариантной реакции при содержаниях кальция более 0,48 масс.%. В части фазовых превращений в сплавах, содержащих от 0,48 до 3 масс.% кальция, то можно видеть, что после первичной кристаллизации магниевого твёрдого раствора из жидкости по моновариантной реакции сначала образуется фаза Mg_2Ca, а завершается кристаллизация образованием фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$. Для этих сплавов характерно отсутствие изменения фазового состава при понижении температуры ниже солидуса [178].

На рисунке 14б представлено политермическое сечение при постоянном содержании цинка 4 масс.% и переменном содержании кальция от 0 до 3 масс.%. Видно, что увеличение содержание цинка способствует сужению области концентраций, в которой сплавы кристаллизуются как однофазные и она составляет от 0 до 0,05 масс.% Ca. Также увеличение содержания цинка до 4 масс.% способствует расширению области концентраций, в которой из жидкости образуется фаза $Ca_2Mg_6Zn_3$ до 1,3 масс.% Ca. Ожидаемо увеличение содержания цинка приводит к повышению температуры образования фазы MgZn. Температура начала образования этой фазы при составляет 191 и 132 °С при содержании кальция 0,5 и 1 масс.% соответственно. В сплавах, содержащих более 1,3 масс.% кальция, после первичной кристаллизации магниевого твёрдого раствора из жидкости по моновариантной реакции сначала образуется фаза Mg_2Ca, а завершается кристаллизация образованием фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$. Для этих сплавов характерно отсутствие изменения фазового состава при понижении температуры ниже солидуса.

На рисунке 14в и 14г представлены политермические сечения при постоянном содержании цинка 7 и 10 масс.% соответственно, и переменном содержании кальция от 0 до 3 масс.%. Видно, что увеличение содержание цинка до этой концентрации приводит к снижению температуры солидуса сплавов до температуры 295 °С при малых содержаниях кальция, и соответственно к увеличению равновесного интервала кристаллизации до 300 °С и более. Также увеличение содержания цинка до 7-10 масс.% способствует образованию из жидкости фаз MgZn и $Mg_{51}Zn_{20}$. Высокие содержания цинка способствуют дальнейшему повышению температуры образования фазы MgZn.



а – 2 масс.% Zn; б –4 масс.% Zn; в – 7 масс.% Zn; г – 10 масс.% Zn

Рисунок 14 – Политермические сечения диаграммы состояния Mg-Zn-Ca-Mn при постоянном содержании масс.% Zn и переменном содержании 0–3 масс.% Ca

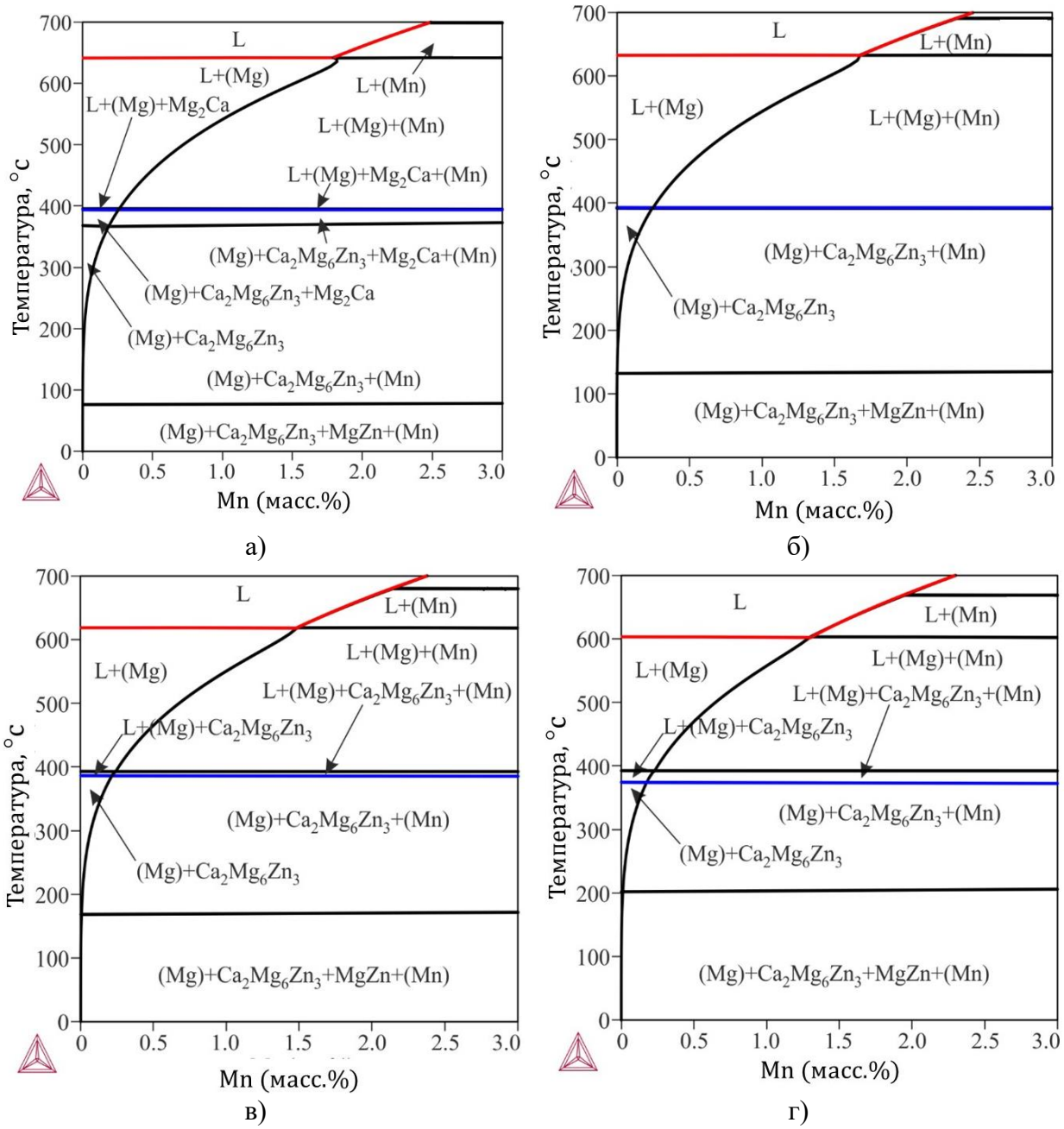
С целью оценить влияние марганца на структуру сплавов Mg-Zn-Ca-Mn были построены политермические сечения диаграммы Mg-Zn-Ca-Mn при различных постоянных содержаниях цинка, кальция, и переменном содержании марганца от 0 до 3 масс.%. На политермических сечениях линия ликвидуса обозначена красным цветом, а линия солидуса – синим. На рисунке 15а представлено политермическое сечение диаграммы Mg-Zn-Ca-Mn при постоянном содержании цинка 2 масс.% и кальция 0,5 масс.% и переменном содержании марганца от 0 до 3 масс.%. Кристаллизация сплавов,

содержащих до 0,2 масс.% Mn начинается с выпадения первичных кристаллов магниевого твёрдого раствора (Mg). Далее происходят все те же превращения что и в сплавах Mg-Zn-Ca не содержащих Mn, то есть образуются фазы Mg_2Ca и $Ca_2Mg_6Zn_3$. При охлаждении этих сплавов в твёрдом состоянии происходит выделение марганцевого твёрдого раствора (Mn). Температура начала его образования увеличивается с увеличением содержания марганца в сплаве. Температура солидуса всех сплавов, чьи составы лежат на данном политермическом сечении, составляет 394 °C. Сплавы, содержащие от 0,27 до 1,8 масс.% Mn, начинают кристаллизоваться с выпадения первичных кристаллов магниевого твёрдого раствора (Mg), далее по перитектической реакции образуются кристаллы марганцевого твёрдого раствора (Mn). Причём чем выше содержание марганца в сплаве, тем выше температура образования кристаллов марганцевого твёрдого раствора и больше их количество. Дальнейшие превращения ничем не отличаются от описанных выше сплавов, содержащих менее 0,27 масс.% Mn. В сплавах, содержащих более 1,8 масс.% марганца, кристаллизация начинается с образования первичных кристаллов (Mn), что приводит к повышению температуры ликвидуса. Так в сплавах, содержащих более 2,5 масс.% Mn, температура ликвидуса становится более 700 °C.

На рисунке 15б, 15в и 15г представлены политермические сечения диаграммы Mg-Zn-Ca-Mn при постоянном содержании цинка и кальция соответственно: б – 4 и 1 масс.%; в – 7 и 2 масс.%; г – 10 и 3 масс.%, и переменном содержании марганца от 0 до 3 масс.%. Видно, что изменение содержания цинка и кальция в сплавах не приводит к значительным изменениям в указанных политермических сечениях. Основное различие заключается в содержании марганца, при котором происходит первичная кристаллизация твёрдого раствора на основе марганца (Mn). Эта концентрация составляет 1,7; 1,5 и 1,3 масс.% Mn для политермических сечений указанная на рисунках 15б, 15в и 15г соответственно.

По результатам анализа можно выделить два перспективных сплава: Mg-2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca и Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca. Оба сплава имеют приемлемый интервал кристаллизации и содержат в своей структуре тройную фазу $Ca_2Mg_6Zn_3$. Более высокие содержания цинка приводят к чрезмерному увеличению интервала кристаллизации, а более высокие содержания кальция к образованию менее благоприятных фаз. Также были выбраны эти же сплавы, но с добавкой марганца в количестве 0,8 масс.%. При этих содержаниях марганца не наблюдается образования первичных кристаллов марганцевого твёрдого раствора (Mn), а доля тех же кристаллов, образующихся по перитектической реакции достаточно мала. Поэтому далее будет более

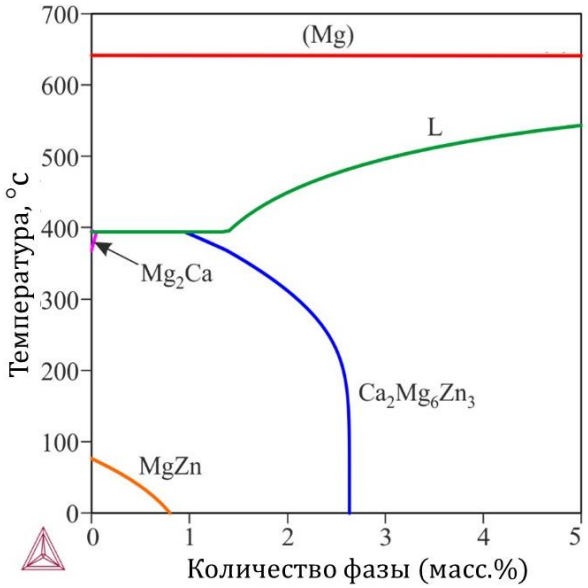
подробно рассмотрена равновесная и неравновесная кристаллизация выбранных сплавов [178].



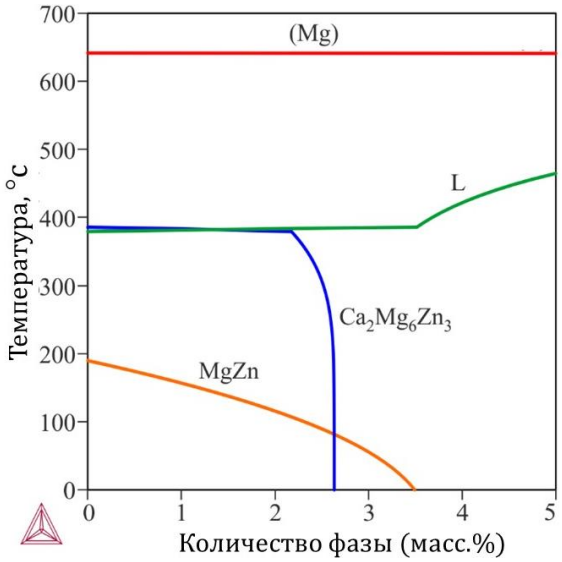
а –2 и 0,5 Zn и Ca масс.%; б – 4 и 1 Zn и Ca масс.%; в –7 и 2 Zn и Ca масс.%; г –10 и 3 Zn и Ca масс.%

Рисунок 15 – Политермические сечения диаграммы состояния Mg-Zn-Ca-Mn при постоянном содержании Zn и Ca и переменном содержании марганца 0-3 масс.%

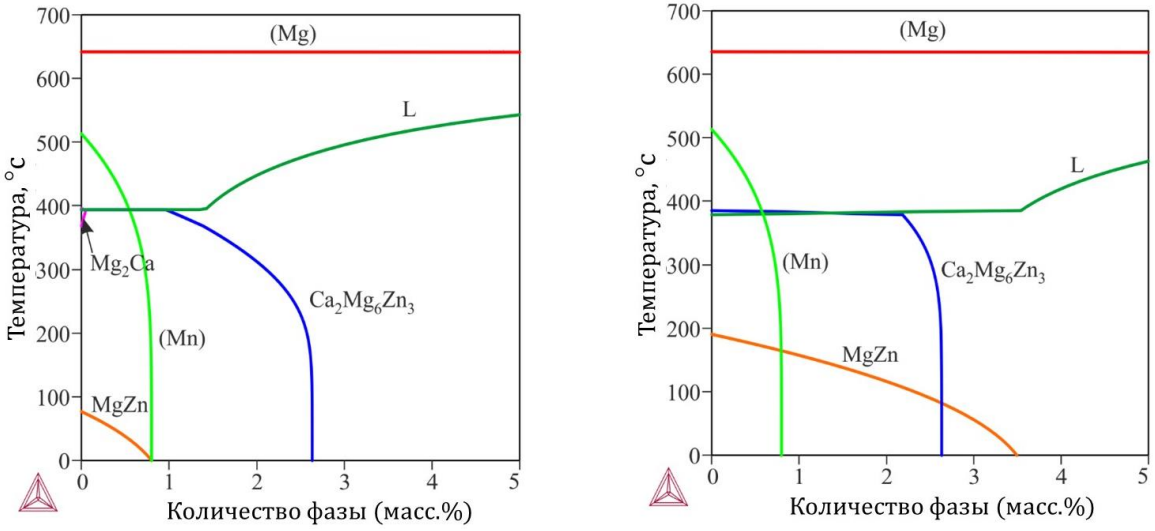
На рисунке 16а представлены кривые изменения массовой доли фаз, выраженные в процентах по массе, в сплаве Mg-2 масс.% Zn-0,5 масс.% Ca. Основную долю в сплаве составляют первичные кристаллы магниевого твёрдого раствора (Mg), но для удобства часть графика, где происходит первичная кристаллизация (5-100 %), не показана. Первичная кристаллизация сплава начинается при температуре 641 °C. Далее, при температуре 395 °C, происходит образование фазы Mg_2Ca в количестве 0,05 масс.% и фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$, количество которой составляет 0,97 масс.%. На этом кристаллизация сплава завершается. Дальнейшее понижение температуры приводит к полному исчезновению фазы Mg_2Ca при температуре 369 °C, а процентное содержание фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$ наоборот увеличивается. Так её доля при температуре 200 °C достигает 2,57 масс.% то есть становится в 2,5 раза больше, чем та, что образовалась при кристаллизации. Дальнейшее понижение температуры практически не приводит к изменению доли этой фазы. По всей видимости, в процессе термообработки или деформационной обработки возможно образование упрочняющих частиц фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$ или её прекурсоров. При температуре 77 °C происходит выделение фазы MgZn. Очевидно, что в реальных условиях это превращение реализовываться не будет.



а)



б)



в) г)

а – Mg-2 масс.% Zn-0,5 масс.% Ca; б – Mg-4 масс.% Zn-0,5 масс.% Ca; в – Mg-2 масс.% Zn-0,5 масс.% Ca-0,8 масс.% Mn; г – Mg-4 масс.% Zn-0,5 масс.% Ca-0,8 масс.% Mn

Рисунок 16 – Изменение равновесного содержания фаз в зависимости от температуры в сплавах системы Mg-Zn-Ca-Mn

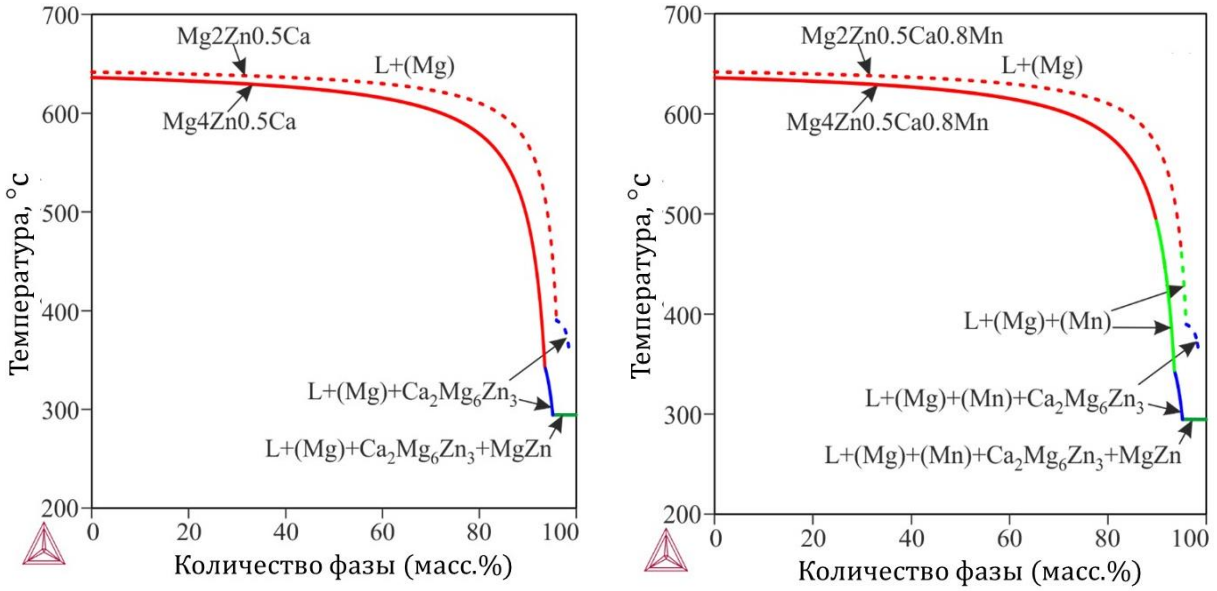
На рисунке 16б представлены кривые изменения массовой доли фаз, выраженные в процентах по массе, в сплаве Mg-4 масс.% Zn-0,5 масс.% Ca. Температура ликвидуса сплава также составляет 641 °C. В отличие от сплава с 2 масс.% Zn фаза Mg_2Ca в сплаве с 4 масс.% Zn не образуется. В интервале температур от 386 до 376 °C идёт образование фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$ из жидкости в количестве 2,17 масс.%. Это примерно в 2 раза больше, чем в сплаве, содержащем 2 масс.% Zn. Доля фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$ при температуре 200 °C достигает 2,62 масс.%, то есть увеличивается по сравнению с образовавшейся при кристаллизации на небольшую величину, поэтому в процессе деформационной обработки или термообработке нельзя рассчитывать на образование значимого количества частиц этой фазы. С увеличением содержания цинка в сплаве происходит увеличение температуры начала образования фазы MgZn до 190 °C. Доля фазы MgZn при температурах 150 и 100 °C составляет 1,18 и 2,31 масс.%, то есть упрочняющие частицы этой фазы или её прекурсоров (β_1', β_2', β) могут образоваться в сплаве [178].

На рисунке 16в и 16г представлены кривые изменения массовой доли фаз, выраженные в процентах по массе, в сплавах Mg – 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca – 0,8 масс.% Mn и Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca-0,8 масс.% Mn. Можно видеть, что количества фазовых составляющих и температуры их образования или исчезновения практически идентичны таковым для аналогичных сплавов без Mn. Единственным отличием является образование марганцевого твёрдого раствора (Mn) из жидкости в интервале температур от 513 до 395 °C. Доля (Mn), выделившегося при кристаллизации, составляет 0,54 масс.%. При дальнейшем охлаждении сплава доля твёрдого раствора на

основе (Mn) продолжает увеличиваться, но незначительно. Так доля (Mn) при температуре 200 °C составляет 0,8 масс.%. Полученные результаты идентичны для сплавов, содержащих 2 и 4 масс.% Zn.

На рисунке 17а представлены кривые неравновесной кристаллизации для сплавов Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca и Mg – 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca, рассчитанные по модели неравновесной кристаллизации Шейла-Гулливера. Видно, что неравновесная кристаллизация сплава с 2 масс.% Zn завершается образованием фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$, в отличие от равновесной кристаллизации, где также наблюдалось образование незначительного количества фазы Mg_2Ca (рисунок 16а). Температура неравновесного солидуса оказалась равна 364 °C, что немного ниже равновесного солидуса для этого сплава (395 °C). В сплаве, содержащем 4 масс.% Zn, разница между равновесной и неравновесной кристаллизацией более значительна. Так при неравновесной кристаллизации сплава Mg - 4 % Zn - 0,5 масс.% Ca происходит образование фазы MgZn по нонвариантной эвтектической реакции при температуре 295 °C. Доля этой эвтектики небольшая, но это обстоятельство следует учитывать при термообработке.

На рисунке 17б представлены кривые неравновесной кристаллизации для сплавов Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 0,8 масс.% Mn и Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 0,8 масс.% Mn. Они аналогичны описанным выше для сплавов, не содержащих марганец, включая доли фаз и температуры фазовых превращений. Единственным отличием является образование твёрдого раствора на основе марганца (Mn). Температурные интервалы кристаллизации фазы (Mn) несколько расширяются при неравновесной кристаллизации.



а) б)

а – Mg - 2 масс.% Zn-0,5 масс.% Ca; б – Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca

Рисунок 17 – Кривые неравновесной кристаллизации полученные по модели Шейла-Гулливера рассчитанные для сплавов

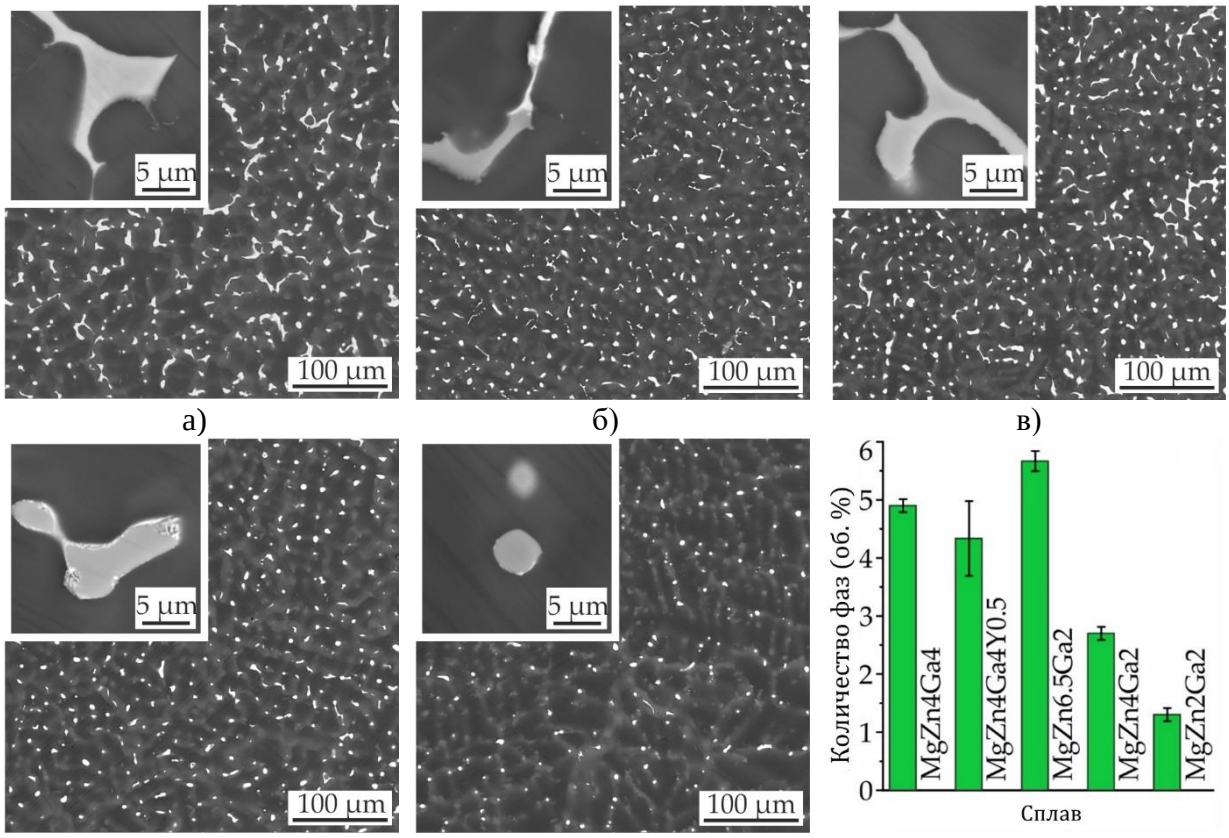
В результате было установлено, что присутствие марганца в исследуемых сплавах не приводит к негативным последствиям при их кристаллизации. В то же время марганец оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость сплавов магния [172] и способствует измельчению зерна сплава при деформации [173], поэтому присутствие марганца в сплаве приветствуется.

В работе были рассмотрены закономерности равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов с использованием программы Thermo-Calc и спрогнозирован вероятный фазовый и структурный состав сплавов в литом. На основании полученных результатов были выбраны наиболее перспективные сплавы, которые в дальнейшем были приготовлены. Установлено, что сплавы, содержащие от 2 до 4 масс.% Zn и около 0,5 масс.% Ca, будут состоять из магниевого твердого раствора с небольшим количеством эвтектики, а присутствие марганца в исследуемых сплавах не приводит к негативным последствиям при их кристаллизации.

3.3. Анализ структуры и свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga в литом состоянии

Микроструктуры исследованных литых сплавов показаны на рисунке 18 (а – д). В микроструктурах сплавов Mg–Zn–Ga обнаружены дендриты твердого раствора Mg (α-

Mg) и вырожденная эвтектика α-Mg с интерметаллическими фазами. Количество интерметаллических фаз в сплавах показано на рисунке 18 е. Минимальное и максимальное содержание интерметаллической фазы наблюдались для сплавов MgZn2Ga2 (1,3 об. %) и MgZn6,5Ga2 (5,7 об. %), соответственно. Можно видеть, что содержание интерметаллической фазы может быть увеличено за счет увеличения концентрации легирующих элементов в сплаве.



а – MgZn4Ga4; б – MgZn4Ga4Y0.5; в – MgZn6,5Ga2; г – MgZn4Ga2; д – MgZn2Ga2;
е – содержание интерметаллической фазы в литых сплавах

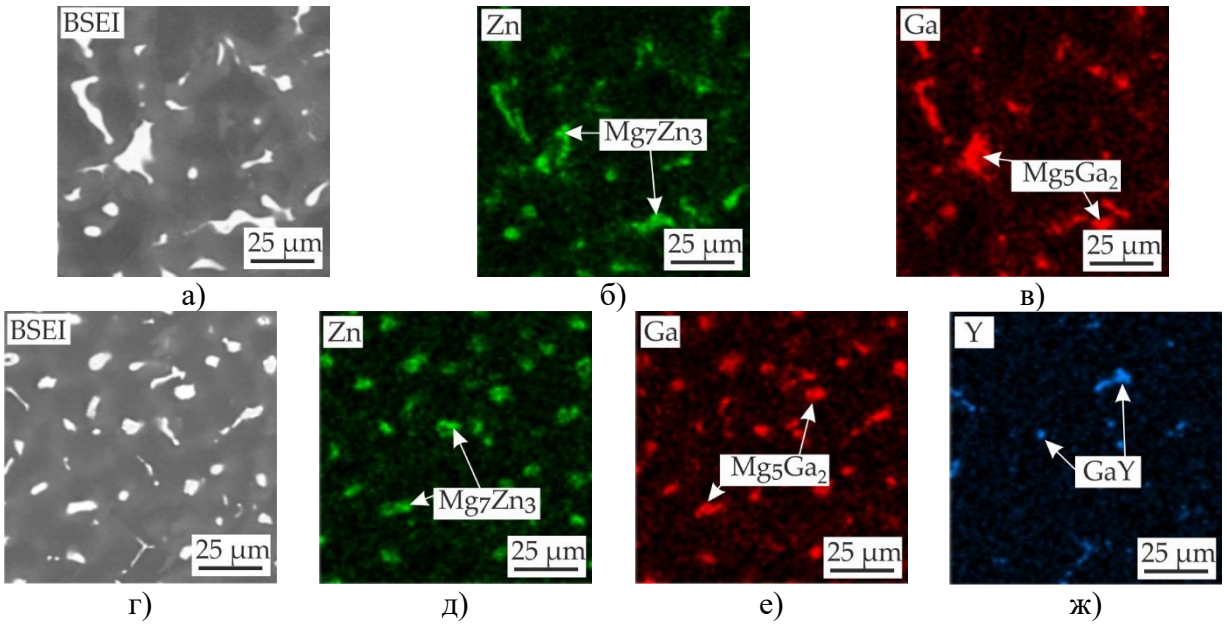
Рисунок 18 – Микроструктура сплавов в литом состоянии (SEM)

Микроструктура сплава, полученная с помощью детектора отражённых электронов (BSEI) и карты EDS для сплавов MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5 представлены на рисунке 19. Можно видеть, что эвтектика содержит фазы, богатые как Zn, так и Ga.

Таблица 9 – Результаты EDS-анализа высоколегированных сплавов Mg−Zn−Ga в литом состоянии

Сплав	Фаза	Концентрации элементов (ат.%)			
		Mg	Zn	Ga	Y
MgZn4Ga4	Mg_7Zn_3	Основа	14,9±1,9	9,3±2,1	–
	Mg_5Ga_2	Основа	5,7±0,7	20,3±0,7	–

MgZn4Ga4Y0.5	Mg_7Zn_3	Основа	16,7±2,8	10,1±2,7	–
	Mg_5Ga_2	Основа	7,2±1,1	19,5±1,9	–
	GaY	Основа	14,3±2,2	31,5±2,4	25,6±3,5
MgZn6.5Ga2	Mg_7Zn_3	Основа	19,8±0,9	4,2±0,6	–



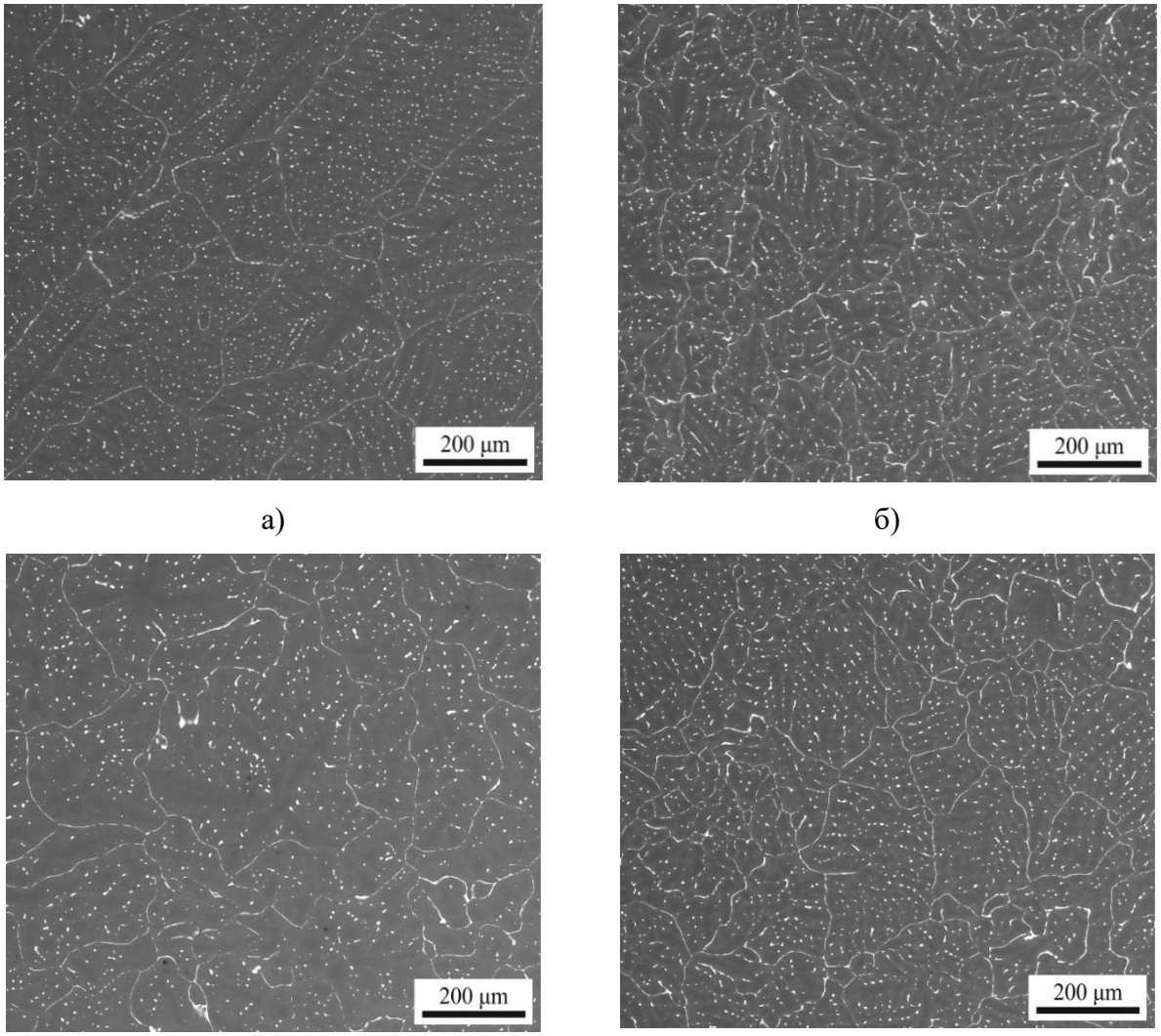
а – карта распределения EDS в сплаве MgZn4Ga4;
б-в – распределение Zn и Ga в сплаве MgZn4Ga4;
г – карта распределения EDS в сплаве MgZn4Ga4Y0,5 в литом состоянии;
д-ж – распределение Zn, Ga и Y в сплаве MgZn4Ga4Y0,5 в литом состоянии
Рисунок 19 – Микроструктура BSEI

Количественный EDS-анализ интерметаллических эвтектических фаз (таблица 9) показал, что богатой Ga фазой является Mg_5Ga_2 с небольшим количеством Zn [174], [175]. При этом, фаза, богатая цинком, скорее всего Mg_7Zn_3, и в этой фазе также было обнаружено небольшое количество Ga [176]. Добавление Y способствовало образованию эвтектической интерметаллической фазы, обогащенной Y (рисунок 19 ж) с атомным соотношением Ga/Y, близким к 1/1 (таблица 9), что означает, что это фаза GaY в соответствии с фазовой диаграммой [177]. Таким образом, обнаруженные в MgZn4Ga4 фазы являются типичными для сплавов Mg−Zn−Ga, и были обнаружены в них ранее.

3.4. Анализ структуры и свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn в литом состоянии

На рисунке 20 представлена микроструктура выплавленных сплавов. Видно, что для различных сплавов она выглядит одинаково и представляет собой дендритные кристаллы магниевого твёрдого раствора и эвтектику, находящуюся между ветвями дендритов [178].

На рисунке 20, а-с представлены микроструктура и карты распределения Zn и Ca в сплаве Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca. Видно, что эвтектические фазы в данном случае являются вырожденными. Основной эвтектической фазой является $Ca_2Mg_6Zn_3$, что подтверждает результаты расчётов фазового состава в программе Thermo-Calc. Она отображается на картах распределения как цинка, так и кальция.



а) б)

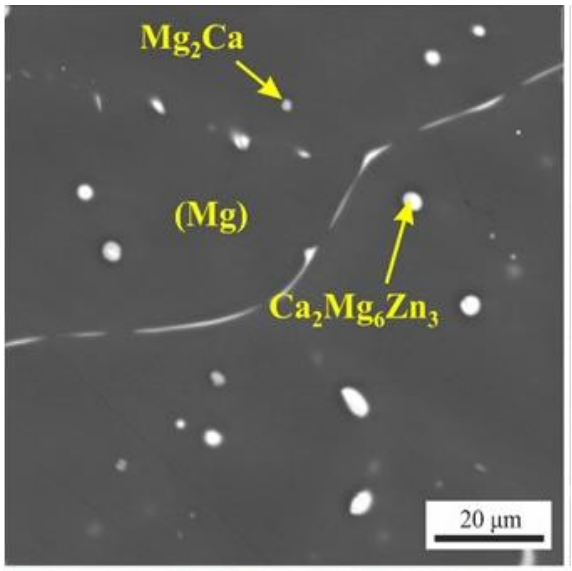
в) г)

а – MgZn2Ca0,5; б – MgZn4Ca0,5; в – Mg Zn2Ca0,5Mn1; г – MgZn4Ca0,5Mn1
Рисунок 20 – Микроструктура сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn в литом состоянии

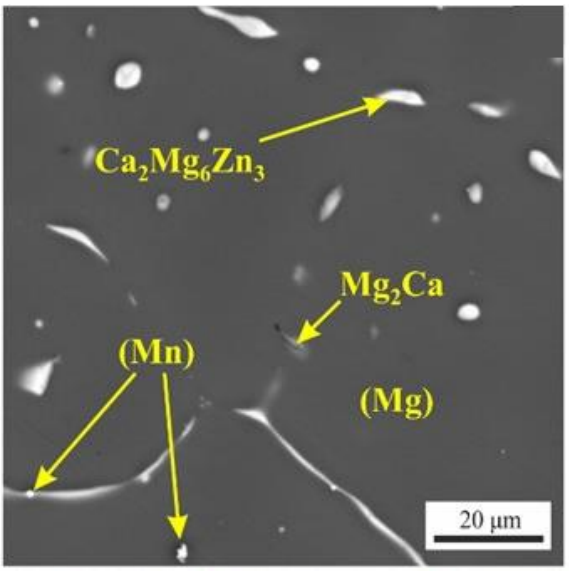
Также в структуре сплава присутствует незначительное количество фазы, которая не содержит в своём составе цинк. В соответствии с результатами расчёта фазового состава это может быть фаза Mg_2Ca.

На рисунке 21б-ж представлены микроструктура и карты распределения Zn и Ca в сплаве Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn. Видно, что основной эвтектической фазой также является $Ca_2Mg_6Zn_3$. Фаза Mg_2Ca также обнаруживается в

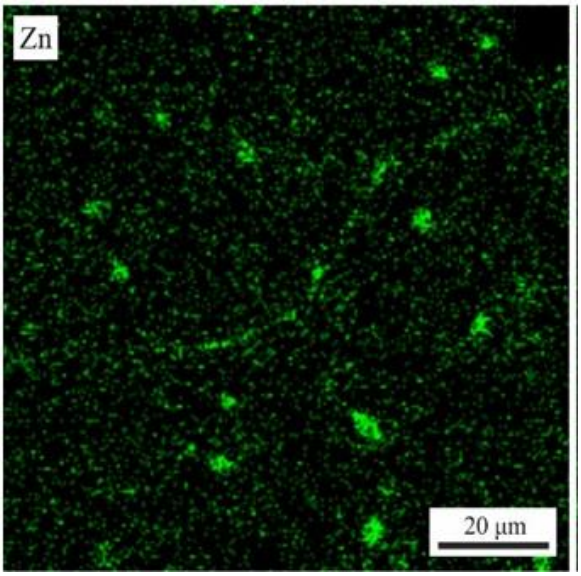
структуре сплава. Отличительной особенностью сплавов, содержащих в своём составе марганец, является наличие частиц твёрдого раствора марганца (Mn), что видно из карты распределения марганца (рисунок 21ж). Доля этой фазы также невелика, как и фазы Mg_2Ca. Это может свидетельствовать о том, что марганец должен быть сосредоточен в магниевом твёрдом растворе (Mg). Фаза MgZn, предсказанная расчётом фазового состава, в структуре сплавов не обнаружена [178].



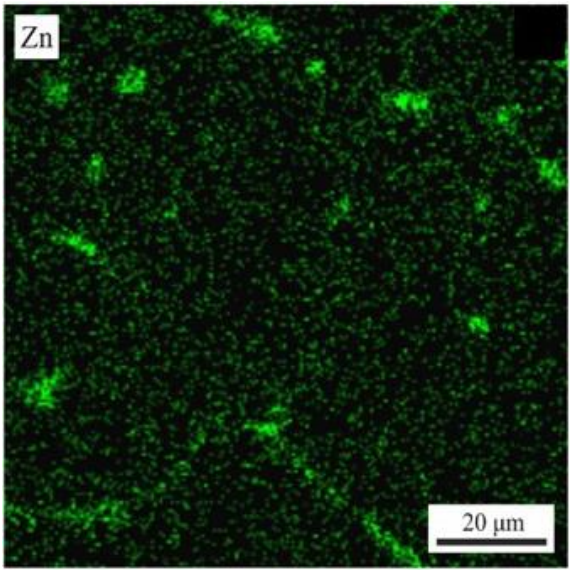
а)



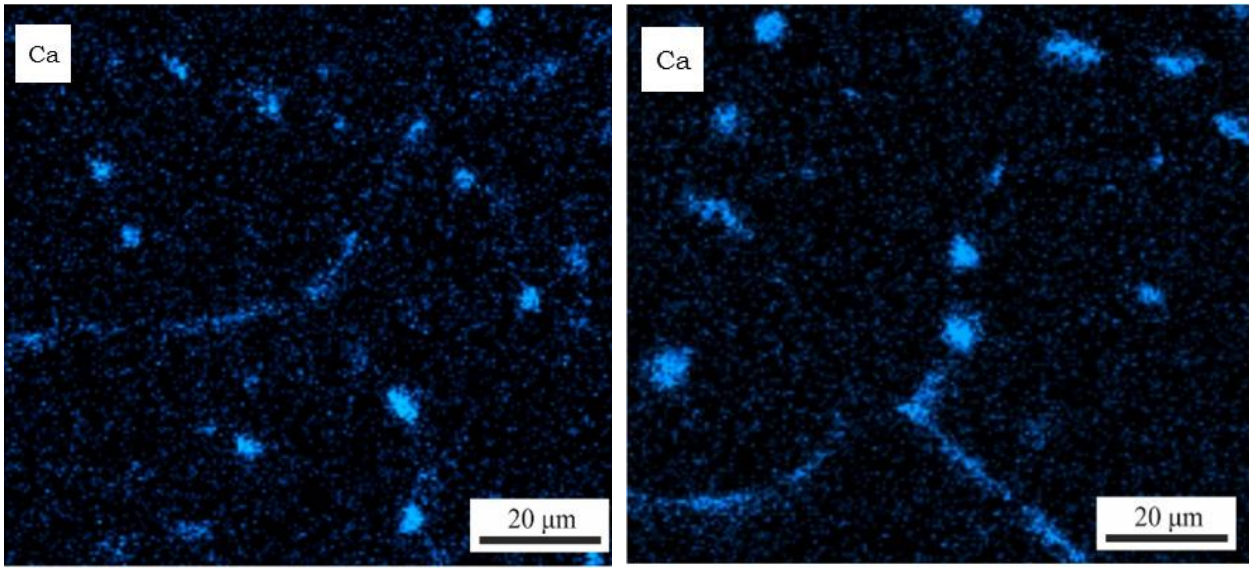
б)



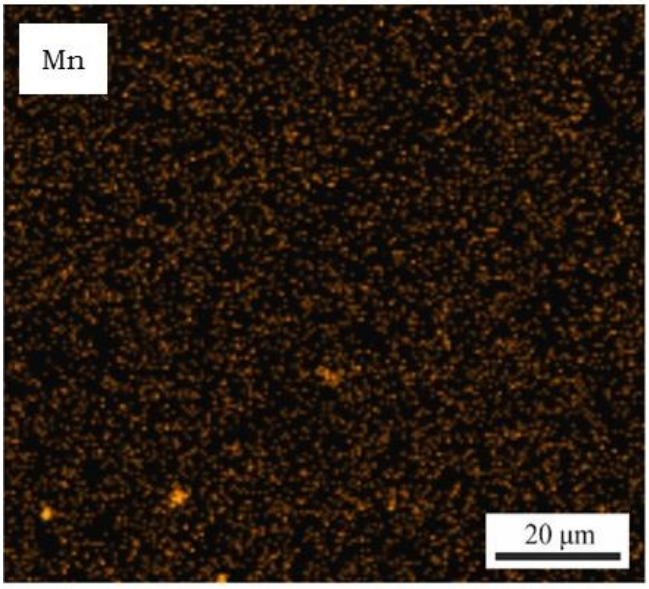
в)



г)



д) е)

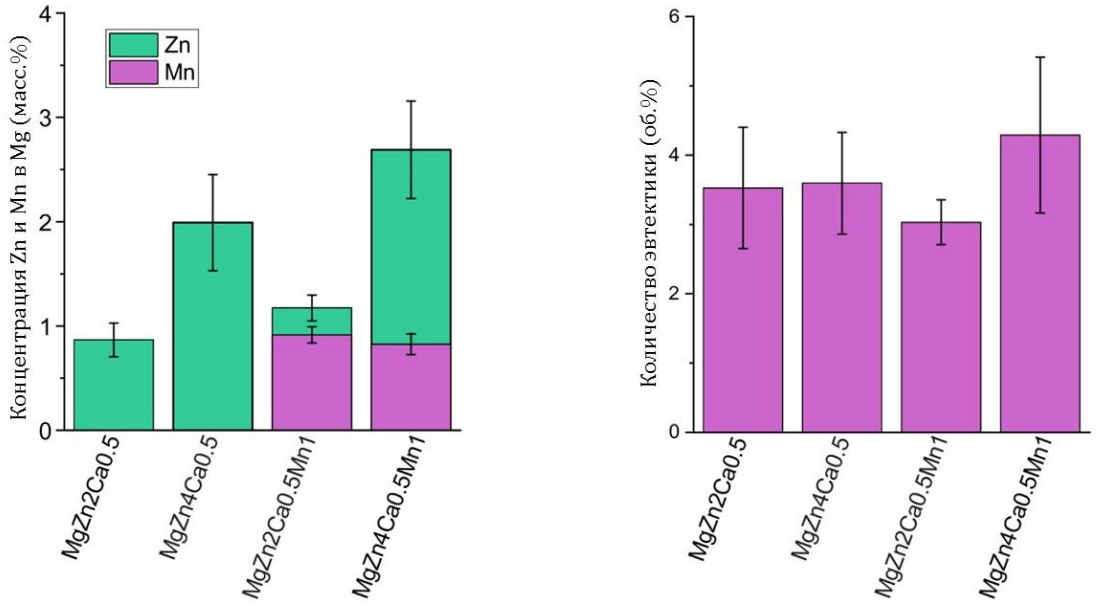


ж)

в,г – содержание масс.% Zn; д,е – содержание масс.% Ca; д –а содержание масс.% Mn
Рисунок 21 – Карты распределения легирующих элементов по результатам энергодисперсионного микроанализа в сплавах MgZn2Ca0,5 и MgZn2Ca0,5Mn1

На рисунке 21а представлено содержание цинка и марганца в магниевом твёрдом растворе сплавов: Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca; Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca; Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn; Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn, определённое с помощью микрорентгеноспектрального анализа. В сплаве Mg - 2 масс.% % Zn - 0,5 масс.% % Ca содержание цинка в магниевом твёрдом растворе составляет 0,9 масс.% При увеличении содержания цинка в сплаве до 4 масс.% (сплав Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca) содержание цинка в магниевом твёрдом растворе увеличивается до 2 масс.%. Таким образом, содержание цинка в магниевом

твёрдом растворе примерно в два раза меньше чем в сплаве. Остальной цинк идет на образование эвтектической фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$. Содержание цинка и марганца в сплаве Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn составляет 1,2 и 0,9 масс.% соответственно. То есть марганец практически полностью входит в магниевый твёрдый раствор, и должен способствовать его упрочнению. Аналогичная ситуация наблюдается и для сплава Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn, где содержание цинка и марганца составляет 2,7 и 0,8 масс.% соответственно. Из результатов следует, что добавка марганца способствует увеличению содержанию цинка в магниевом твёрдом растворе сплавов, содержащих в своём составе 4 масс.% Zn. Следует отметить, что в этих сплавах цинк сильно ликвирует по дендритной ячейке в связи с чем наблюдается значительный разброс концентраций, на что указывает большой доверительный интервал (рисунок 22) для содержания цинка в этих сплавах.



а) б)

а – концентрация Zn и Mn в магниевом твёрдом растворе (Mg); б – доля эвтектических фаз

Рисунок 22 – концентрация легирующих элементов и количество эвтектики в исследуемых сплавах системы Mg-Zn-Ca-Mn

На рисунке 22, б представлена объёмная доля эвтектики в сплавах: Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca; Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca; Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn; Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn определённое по снимкам микроструктуры с помощью программы JMicroVision.

Было установлено, что объёмная доля эвтектики составляет 3,5; 3,6; 3 и 4,3 об. % для сплавов Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca; Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca; Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn и Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn соответственно. С учётом достаточно широких доверительных интервалов можно считать, что доля эвтектики в сплавах близка. В соответствии с результатами расчётов в программе Thermo-Calc доля эвтектики должна быть пропорциональна содержанию цинка в сплаве, то есть в сплавах с содержанием цинка 4 масс.% её должно быть в два раза больше.

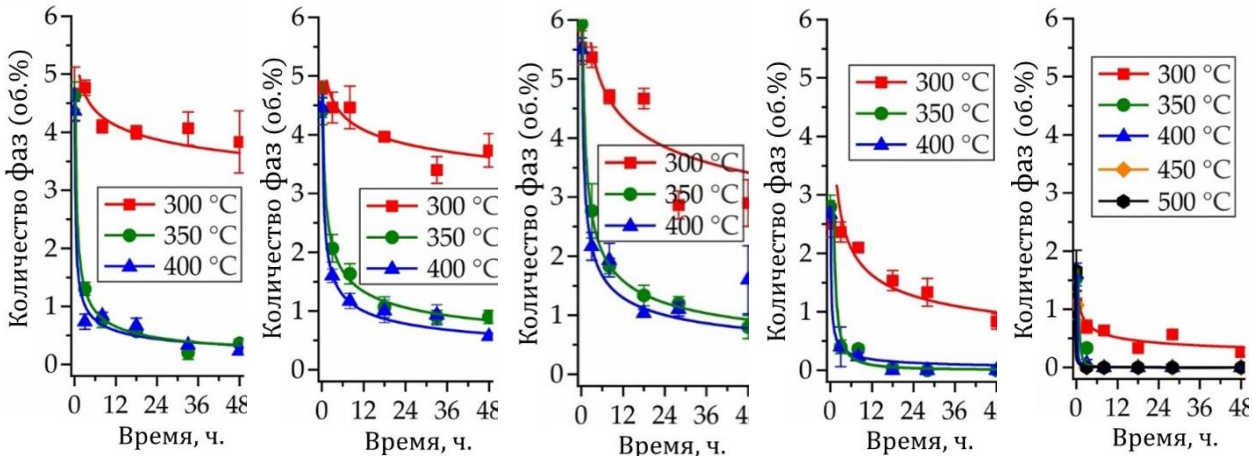
3.5. Возможность повышения механических свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga с помощью проведения термической обработки

Магний, галлий и цинк имеют следующие атомные радиусы 0,160, 0,135 и 0,137 нм [179]. Поскольку атом цинка и галлия имеют практически одинаковые атомные радиусы меньшие чем у атомов магния они имеют одинаковое упрочняющее влияние на магний [120]. Галлий имеет высокую способность к упрочнению магниевых сплавов [120], [180]. Лю с соавторами использовал термообработку сплава Mg – 5,5 масс.% Ga заключающуюся в изотермической выдержке при 375 °C в течение 12 часов с последующей закалкой и последующем старении при 225 °C в течение 128 часов. Предел прочности, предел текучести и относительное удлинение при испытаниях на растяжение сплава оказались близкими к 200 МПа, 150 МПа и 5 % соответственно [180]. Упрочняющие частицы фазы Mg_5Ga_2 были обнаружены в микроструктуре сплава с использованием просвечивающей электронной микроскопии. В литом состоянии сплав Mg – 4 масс.% Ga имеет предел прочности на растяжение 188 МПа, предел текучести при растяжении 66 МПа и относительное удлинение 7,2 % [122]. Механические свойства сплава Mg – 3,5 масс.% Ga в литом состоянии следующие: предел прочности при растяжении 156 МПа, предел текучести 61 МПа и относительное удлинение 6 % [120]. После горячего прессования свойства сплава Mg – 3,5 масс.% Ga следующие: предел прочности при растяжении 245 МПа, предел текучести при растяжении 158 МПа и относительное удлинение 16 % [120]. Таким образом, сплавы Mg – Ga – Zn могут упрочняться как за счёт термообработки, так и за счёт обработки давлением.

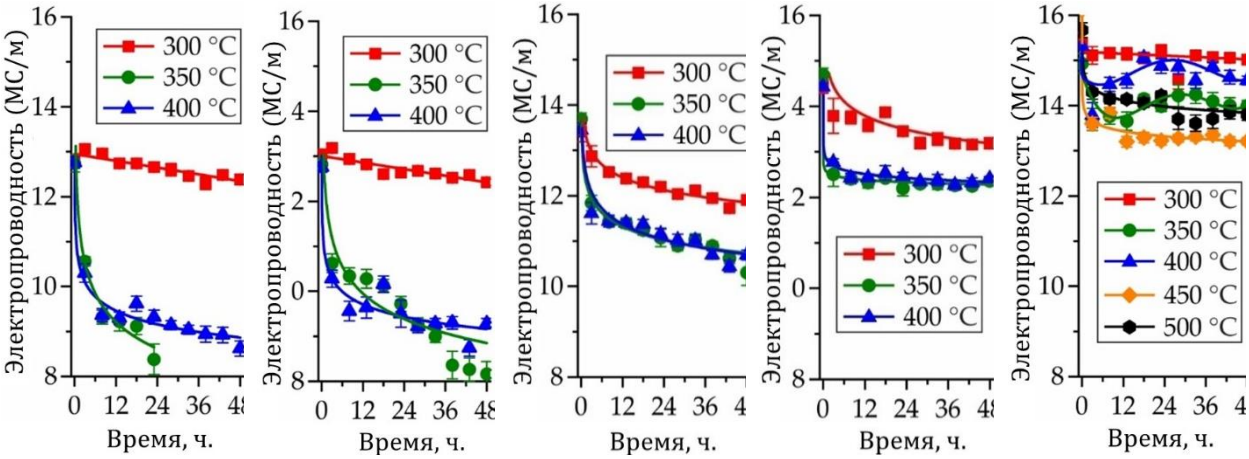
Влияние температуры и времени термообработки на твёрдый раствор на содержание интерметаллической фазы (Mg_7Zn_3, Mg_5Ga_2 и GaY) и электропроводность сплавов Mg–Zn–Ga показано на рисунке 23. Уменьшение количества интерметаллической фазы было примерно одинаковым при 350 и 400 °C, причем

уменьшение соответствовало максимальному уменьшению количества интерметаллической фазы. После 48 ч термообработки на твёрдый растовр при вышеуказанных температурах в микроструктурах сплавов осталось менее 1 об. % интерметаллических фаз. При 300 °C термообработка была менее эффективной, особенно для сплавов MgZn4Ga4, MgZn4Ga4Y0,5 и MgZn6,5Zn2; примерно 3,5 об. % интерметаллических фаз осталось в микроструктуре этих трех образцов сплава после 48 ч ТО. Полное растворение интерметаллической фазы и однофазная микроструктура α-Mg наблюдались в сплавах MgZn4Ga2 и MgZn2Ga2 после термообработки на твёрдый раствор.

Изменение электропроводности во время термообработки на твёрдый раствор хорошо коррелирует с измеренным количеством интерметаллических фаз (рисунок 23). Максимальное снижение электропроводности наблюдалось при температурах термообработки 350 и 400 °C. Уменьшение электропроводности во время термообработки на твёрдый растовр связано с увеличением содержания Zn и Ga в α-Mg, поскольку эти растворенные элементы действуют как барьеры, препятствующие свободному пробегу электронов и фононов. На основании измерений электропроводности максимальное упрочнение твердого раствора может наблюдаться в сплавах MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5 с самой низкой электропроводностью, равной примерно 9 МСм/м и максимальной долей растворенных элементов в α-Mg. Для сплава MgZn2Ga2 электропроводность увеличивалась, когда термообработка на твёрдый раствор проводилась при 350 и 400 °C. Возможно это происходит из-за формирования упрочняющих частиц в структуре сплава. В связи с этим, температура термообработки на твёрдый раствор для этого сплава должна быть выше. Основываясь на этих наблюдениях, термообработку на твёрдый раствор в течение 18 часов при 450 °C применяли для сплава MgZn2Ga2, а режим термообработки включающий 18 часов при 350 °C применяли к другим исследуемым сплавам.



а) б) в) г) д)

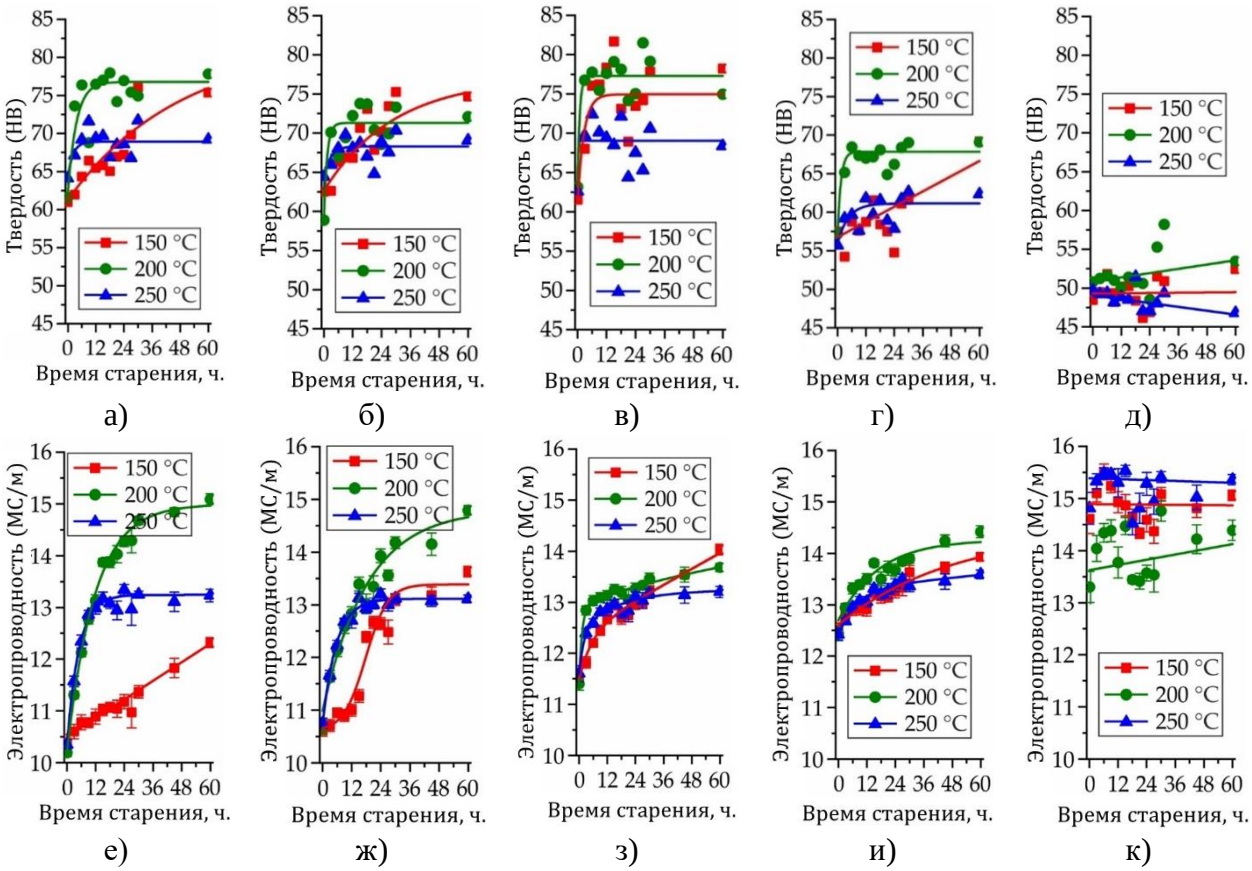


е) ж) з) и) к)

а-д – доля интерметаллических фаз (Mg_7Zn_3, Mg_5Ga_2 и GaY);
е-к – электропроводность сплавов системы Mg–Zn–Ga;
а, е – MgZn4Ga4; б, ж – MgZn4Ga4Y0,5; в,з – MgZn6,5Ga2;
г, и – MgZn4Ga2; д, к – MgZn2Ga2

Рисунок 23 – Колличество интерметаллидной фазы и электропроводность при различном времени термообработки на твёрдый раствор

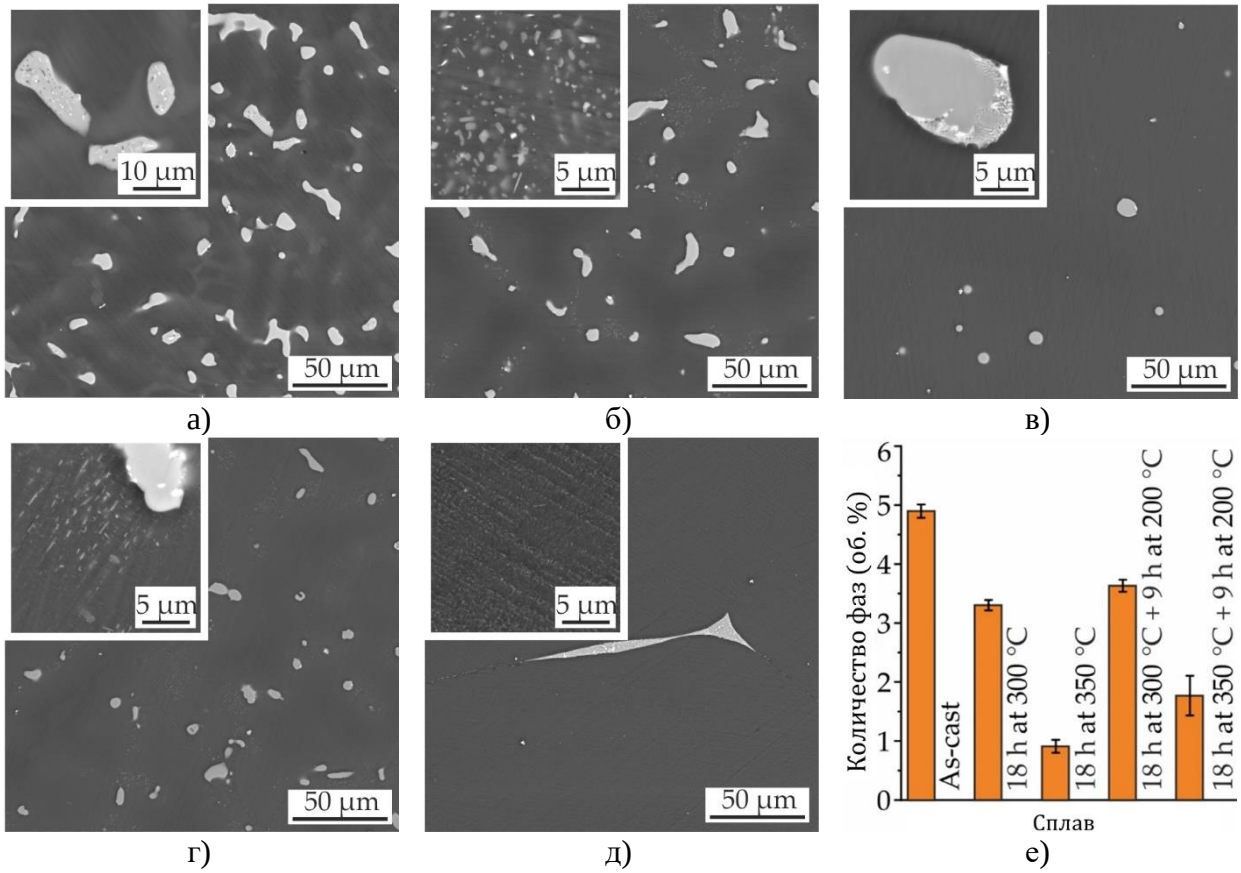
Влияние температуры и времени старения на твердость и электропроводность сплавов Mg–Zn–Ga показано на рисунке 24. Перед старением сплавы подвергали термообработке на твёрдый раствор в течение 18 ч при 350 °C (при 450 °C для сплава MgZn2Ga2), а затем проводили закалку, с последующим охлаждением в воде. Далее образцы сплава выдерживались при температурах 150, 200 и 250 °C. Результаты показали, что все сплавы, за исключением MgZn2Ga2, демонстрируют изменение твердости и электропроводности в процессе старения. Твердость и электропроводность увеличились из-за образования частиц богатых Zn и Ga во время старения. При температуре старения 200 °C твердость и электропроводность увеличились на 18 HB и 5 МСм/м соответственно, по сравнению с показателями полученными после термообработки на твёрдый раствор. При более низкой температуре старения (150 °C) для большинства сплавов требовалось более длительное время старения (до 60 часов), чтобы достичь оптимальных значений твердости, которые достигались в течение 9 часов старения при 200 °C. Старение при 250 °C привело к более низким значениям твердости и электропроводности, чем те, которые были получены при старении при 200 °C. Эти различия наблюдались, вероятно, из-за образования частиц большего размера при 250 °C однако при наиболее перспективной температуре старения 200 °C в течение 9 часов, старение было признано достаточным для обеспечения почти максимальной твердости.



а-д – твердость по Бринеллю; е-к – электропроводность;
а, е – MgZn4Ga4; б, ж – MgZn4Ga4Y0,5; в, з – MgZn6,5Ga2; е, и – MgZn4Ga2;
д, к – MgZn2Ga2 во время термообработки при различных температурах (18 ч при 450 °C для сплава MgZn2Ga2 и 18 ч при температуре 350 °C для других сплавов)
Рисунок 24 – Твёрдость по Бринеллю и электропрводность сплавов системы Mg–Zn–Ga после термообработки на твёрдый раствор

Для сплавов MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5 были выбраны следующие режимы термической обработки: Т4, т.е. 18 часов термообработки на твёрдый раствор при 300 °C или 350 °C с закалкой в воде, и Т6, т.е. 18 часов термообработки на твёрдый раствор при 300 °C или 350 °C с закалкой в воде и 9 часов старения при 200 °C. Эти два сплава были выбраны по причине того, что они являются высоколегированными и имели более высокие показатели твердости после термической обработки, чем другие исследованные сплавы. На рисунке 25 представлены микроструктуры и количество интерметаллических фаз Mg_7Zn_3 и Mg_5Ga_2 для сплава MgZn4Ga4 в литом состоянии, и в термообработанном сотоянии (режимы термической обработки: Т4 и Т6). Из графиков видно, что когда температура термообработки на твёрдый раствор составила 300 °C, количество интерметаллических фаз в сплаве несколько уменьшалось. Кроме того, этот режим термообработки привел к образованию частиц упрочняющих фаз на границах

дендритных ячеек, которые богаты Zn и Ga из-за дендритной микроликвации (рисунок 25б).



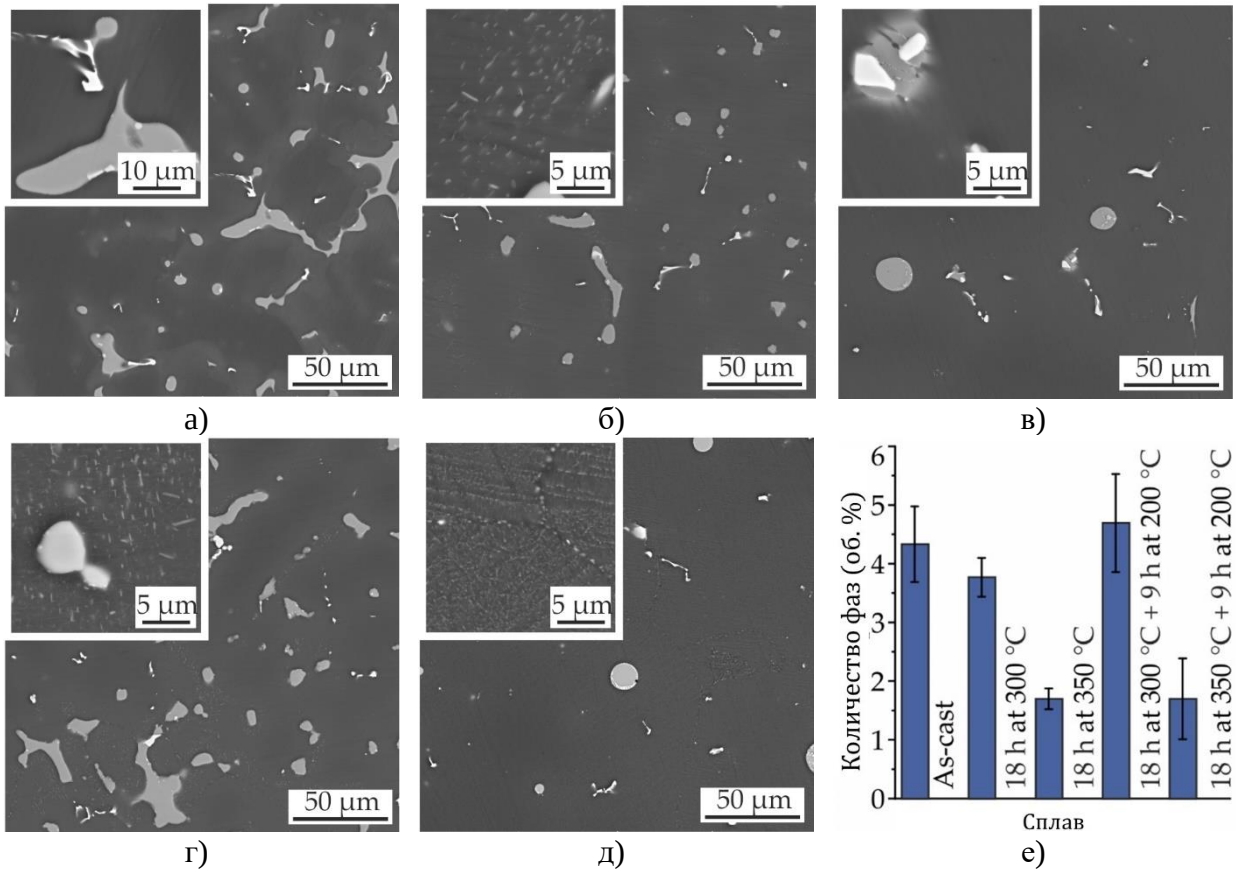
а – литое состояние; б – после термической обработки (режим Т4) 18 часов при 300 °С;
в – после термтческой обработки (режим Т4) 18 часов при 350 °С;
г – после термтческой обработки (режим Т6) 18 часов при 300 °С и 9 часов при 200 °С;
д – после термической обработки (режим Т6) 350 °С и 9 часов при 200 °С;
е – количество интерметаллических фаз (Mg_7Zn_3 и Mg_5Ga_2)

Рисунок 25 – Микроструктура сплава MgZn4Ga4 в литом состоянии и после термической обработки

Термообработка на твёрдый раствор при 350 °С была более эффективной, поскольку количество интерметаллических фаз после этой термической обработки составляло менее 1 об. %, и в этом случае интерметаллические фазы были частично сфероидизированы. Старение при 200 °С после термообработки на твёрдый раствор при 300 °С оказало незначительное влияние на микроструктуру сплава, о чём свидетельствует микроструктура сплава полученная с помощью SEM (рисунке 25е). Однако при старении после термообработки на твёрдый раствор при температуре 350 °С образовывались упрочняющие частицы небольшого размера в α-Mg.

На рисунке 26 представлена микроструктура и количество фаз для сплава MgZn4Ga4Y0,5 в литом состоянии и после термической обработки (режимы Т4 и Т6).

Влияние термической обработки на микроструктуру MgZn4Ga4Y0,5 оказалось схожим с тем, что наблюдалось для сплава MgZn4Ga4. Единственным отличием было наличие фазы GaY которая не растворилась во время термообработки на твёрдый раствор.



а) б) в)

г) д) е)

а – литое состояние; б – после термической обработки (режим Т4) 18 часов при 300 °С;
в – после термической обработки (режим Т4) 18 часов при 350 °С;
г – после термической обработки (режим Т6) 18 часов при 300 °С и 9 часов при 200 °С);
д – после термической обработки (режим Т6) 18 часов при 350 °С и 9 часов при 200 °С);
е – количество интерметаллических фаз (Mg_7Zn_3, Mg_5Ga_2 и GaY)

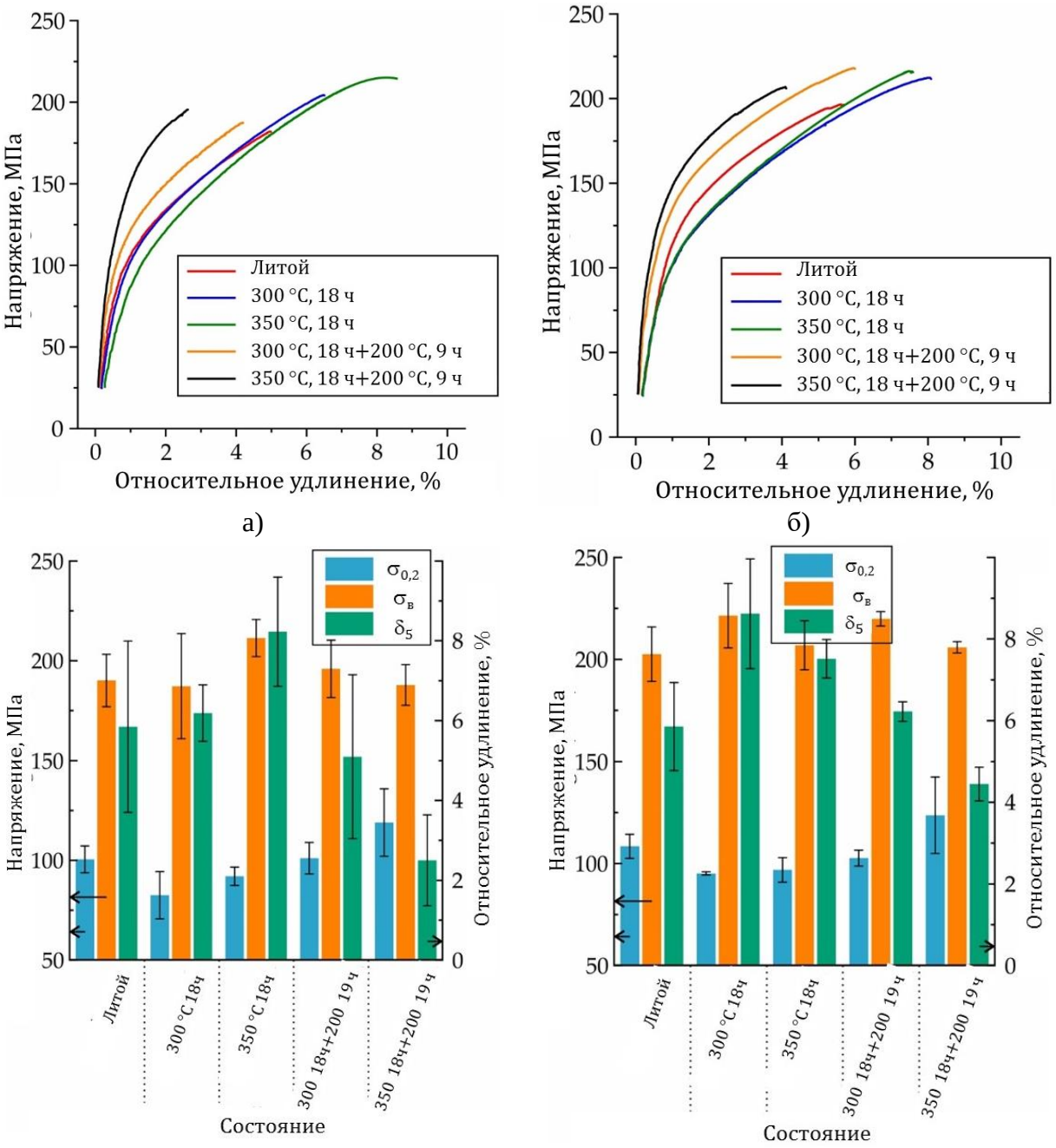
Рисунок 26 – Микроструктура сплава MgZn4Ga4Y0,5 в литом состоянии и после термической обработки

На рисунке 27 представлены кривые напряжение-деформация и механические свойства сплавов MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5 в литом состоянии, а также после термической обработки (режим Т4 и Т6). Для обоих сплавов наблюдалась одинаковая тенденция к снижению их предела текучести, и такая же тенденция к увеличению относительного удлинения после термообработки на твёрдый раствор. Однако изменение свойств, вызванное термообработкой на твёрдый растовр, было незначительным, и удлинение увеличилось всего на 2 %. Старение при 200 °С после термообработки на твёрдый раствор, особенно когда температура этой термообработки

составляла 350 °C, приводило к увеличению предела текучести и уменьшению удлинения из–за образования упрочняющих частиц на основе интерметаллидов содержащих Ga и Zn, наблюдаемых при металлографическом анализе. Кроме того, предел прочности при растяжении для сплавов MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5 практически не изменился после термической обработки, и соответствующие значения оставались близкими к 200 МПа для обоих сплавов во всех состояниях.

Известно, что сплав для применения в костных имплантатах должен обладать относительным удлинением, близким к 10 % [181], [72], и низкой скоростью коррозии, чтобы обеспечить достаточное время биодеградации для заживления переломов костей. Учитывая эти практические требования, для исследуемых сплавов был выбран режим термической обработки Т4 продолжительностью 18 ч термообработки на твёрдый раствор при 350 °C (450 °C для MgZn2Ga2). Эта термическая обработка обеспечивает максимальное относительное удлинение и минимальное количество интерметаллических фаз, которые могут действовать как катоды по отношению к α-Mg в процессе коррозии.

На рисунке 28 представлена микроструктура и количество интерметаллических фаз в сплавах системы Mg–Zn–Ga после 18 ч термообработки на твёрдый раствор при 350 °C (450 °C для MgZn2Ga2) и закалки в воде. Микроструктуры сплавов MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5 были проанализированы ранее (рисунки 25 и 26 соответственно), и было установлено, что количество интерметаллических фаз в этих сплавах составляет 0,9 и 1,3 об.% соответственно. Для сплава MgZn6,5Ga2 с максимальным содержанием Zn сфероидизация интерметаллических фаз не наблюдалась (рисунок 28в). Кроме того, остаточное содержание интерметаллических фаз в сплаве после темической обработки Т4 было максимальным (2,1 об. %) в сравнении с другими исследованными сплавами. В то же время, количество интерметаллических фаз в сплавах MgZn4Ga2 и MgZn2Ga2 было близко к нулю после термической обработки по режиму Т4 (рисунок 28г,и,д), и для этих сплавов можно ожидать низкую скорость коррозии.



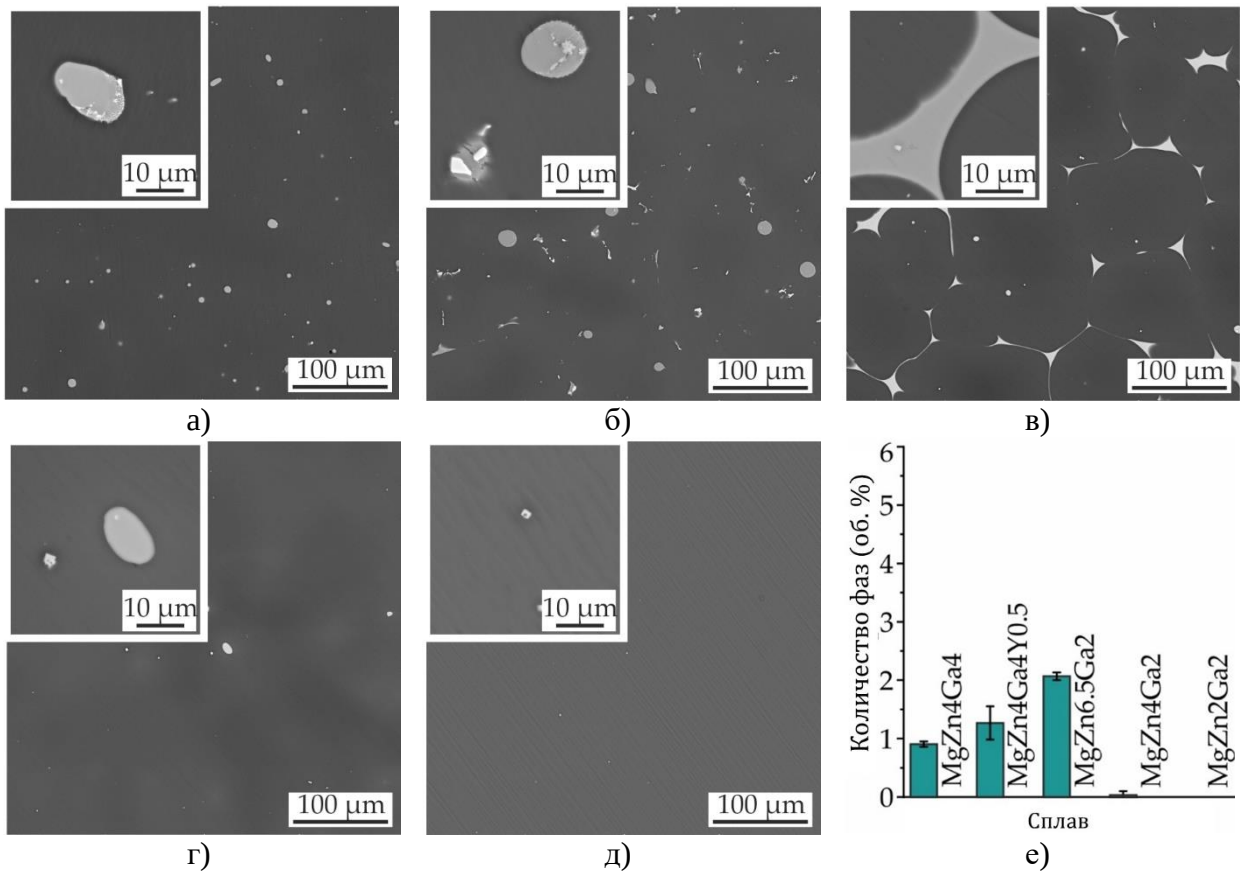
а, б – кривые напряжение-деформация в литом состоянии и после термической обработки;

в, г –YS-предел текучести, UTS-предел прочности при растяжении, El-относительное удлинение;

а, в – прочностные характеристики для сплава MgZn4Ga4;

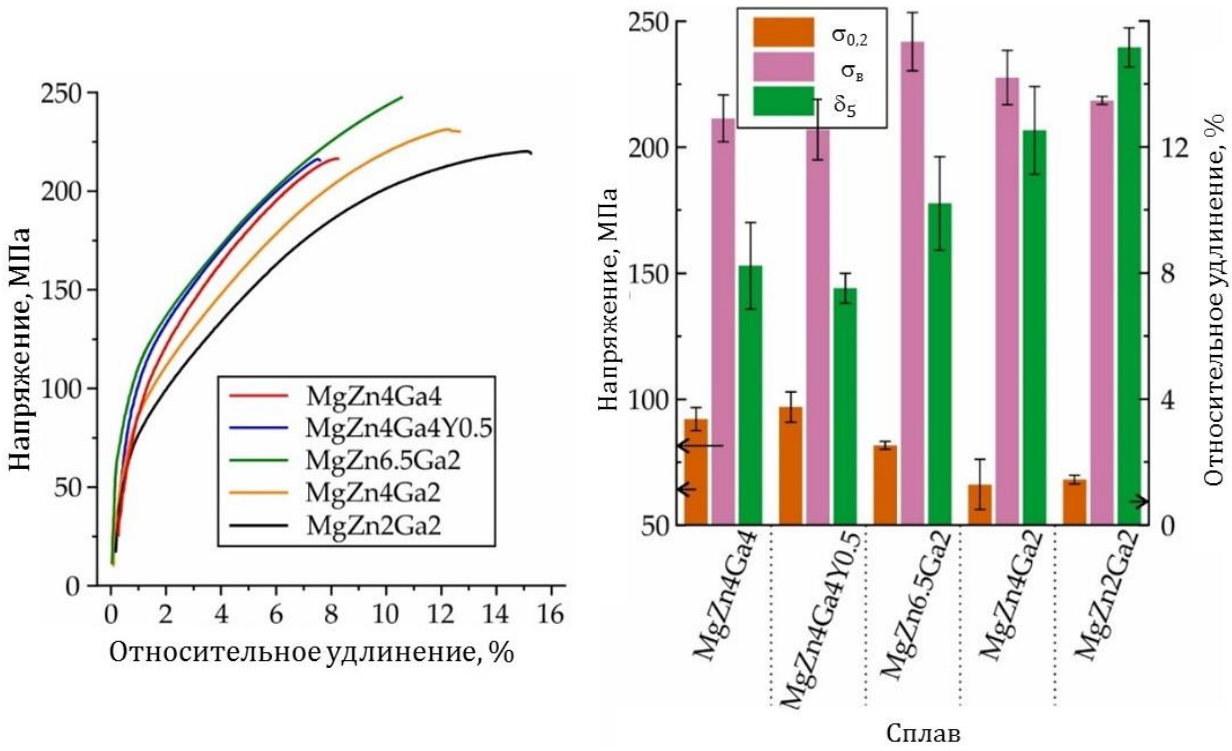
г, д – прочностные характеристики для сплава MgZn4Ga4Y0,5

Рисунок 27 – Механические свойства сплавов MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5



а – для сплава MgZn4Ga4; б – MgZn4Ga4Y0,5; в – MgZn6,5Ga2, г – MgZn4Ga2; д - MgZn2Ga2; е – Количество интерметаллических фаз: (Mg_7Zn_3, Mg_5Ga_2 и GaY)
Рисунок 28 – Микроструктура полученная с помощью СЭМ для сплавов после термической обработки по режиму Т4

Кривые напряжение–деформация и механические свойства, полученные для сплавов Mg–Zn–Ga после 18 часов термообработки на твёрдый раствор при 350 °C (450 °C для MgZn2Ga2) и последующей закалки в воде, представлены на рисунке 29. Одинаковые механические свойства наблюдались для сплавов MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5. Это означает, что добавление Y не оказало влияния на механические свойства сплава MgZn4Ga4. Сплав MgZn6,5Ga2 показал более низкий предел текучести, более высокий процент удлинения и предел прочности равен 242 МПа, что было максимальным по отношению к другим исследованным сплавам. Уменьшение содержания Zn в сплавах (MgZn4Ga2 и MgZn2Ga2) снизило предел текучести и предел прочности, но при этом увеличило относительное удлинение. Как показано на рисунке 28, эти сплавы имели однофазную микроструктуру α-Mg, и свойства при растяжении этих сплавов полностью определяются эффектом упрочнения Zn и Ga твердого раствора α-Mg [182].

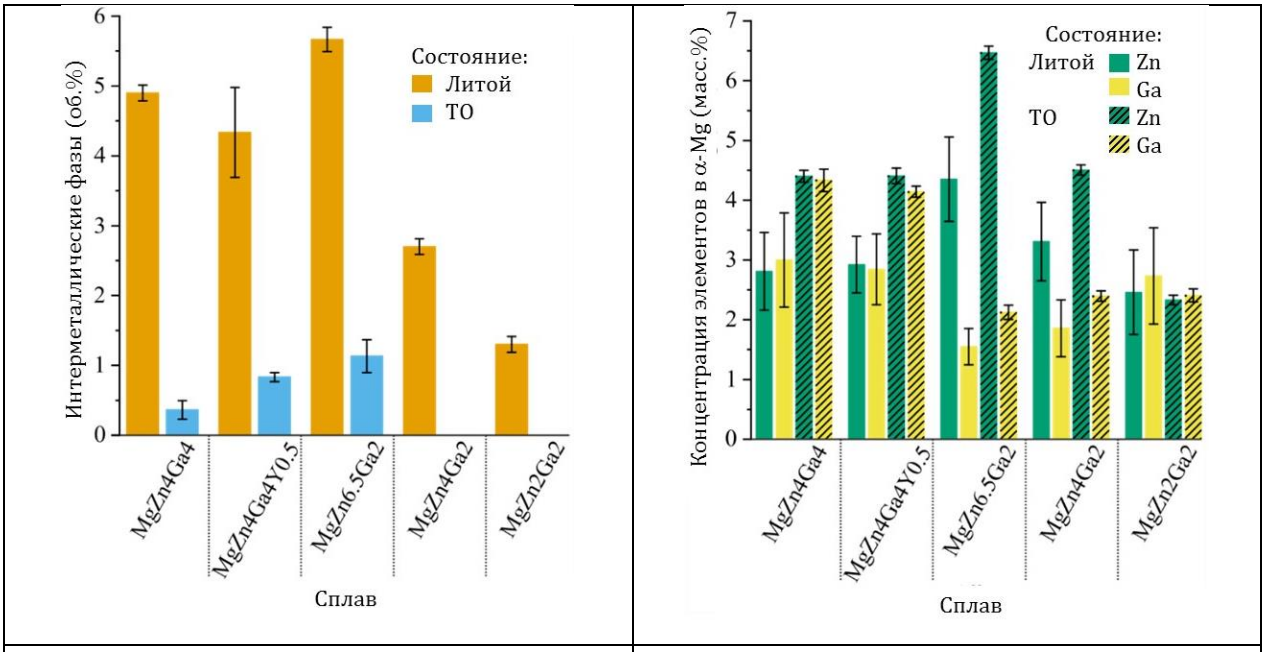


а) б)

а – кривые напряжение–деформация; б –YS-предел текучести, UTS-предел прочности при растяжении, El-относительное удлинение при разрушении для сплава Mg-Zn–Ga после термической обработки (режим Т4)

Риуснок 29 –Механические свойства сплавов системы Mg-Zn–Ga

Результаты исследования показали, что термообработка на твёрдый раствор эффективна для растворения интерметаллической фазы, и для сплавов MgZn4Ga2 и MgZn2Ga2 после неё наблюдалась однофазная микроструктура состоящая только из твёрдого раствора на основе магния (α-Mg). Влияние Ga на упрочнение α-Mg не было изучено, однако для Zn наблюдалось упрочнение твердого раствора 20 МПа/мас. % [183]. Было установлено, что обогащение α-Mg Zn и Ga и растворение интерметаллических фаз уменьшает предел текучести и увеличивает относительное удлинение по сравнению со свойствами, полученными для образцов в литом состоянии. Это указывает на то, что упрочняющее действие Ga в α-Mg незначительно. Возможная причина связана с незначительным искажением решетки α-Mg и маленькой разницы между атомными радиусами Ga и Mg [179]. В результате старения после термообработки на твёрдый раствор предел текучести немного увеличился, а относительное удлинение сильно уменьшилось. Общее влияние старения на механические свойства исследуемых сплавов было незначительным, из-за низкого влияния выделений упрочняющих фаз богатых Zn и Ga [175]-[176]. Следовательно, добавление Y к сплаву MgZn4Ga4 не повлияло на восприимчивость сплава к термической обработке и на механические свойства.



а) б)

а – суммарная доля интерметаллических фаз (Mg_7Zn_3, Mg_5Ga_2 и GaY);
б – содержание Zn и Ga в твердом растворе α-Mg для сплавов Mg–Zn–Ga в литом состоянии и в условиях ТО

Рисунок 30 – Суммарная доля интерметаллических фаз и содержание Zn и Ga в твердом растворе α-Mg для сплавов Mg–Zn–Ga

Содержание Zn и Ga в α-Mg литых и термически обработанных сплавов Mg–Zn–Ga, полученных с помощью ЭДС-анализа, показано на рис. 30б. Для литейных сплавов измерялись средние значения содержания элементов на краях и в сердцевине дендрита, и из-за высокой дендритной ликвации наблюдается большой разброс результатов. После термической обработки разброс результатов ниже из-за близкого содержания каждого элемента в α-Mg и снижения дендритной ликвации. Как и ожидалось, содержание Zn и Ga в твердом растворе α-Mg после термической обработки близко к содержанию этих элементов в сплаве. Это согласуется с практически полным растворением интерметаллидных фаз в сплавах (рисунок 30а). Содержание Y в α-Mg для сплава MgZn4Ga4Y0,5 до и после ТО составляло около 0,05 масс.% и показано на рисунке 30б.

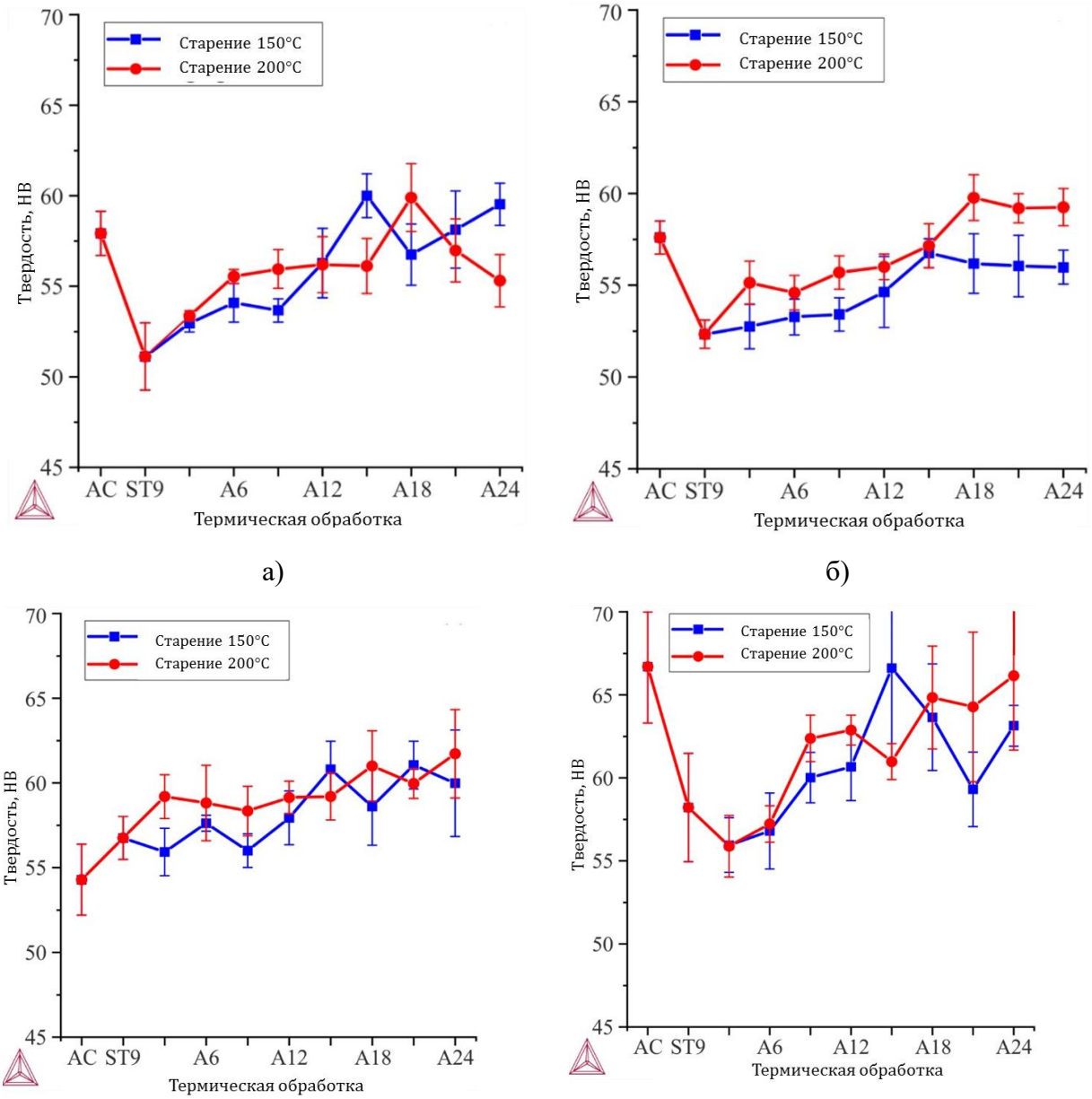
В результате исследования влияния термичской обработки на свойства установлено следующее, режим Т4 включающий в себя термообработку на твёрдый растовор в течение 18 ч при 350 °С (450 °С для сплава MgZn2Ga2) с последующей закалкой в воде была оптимальной для исследуемых сплавов, поскольку эта термообработка позволила достичь высокого относительного удлинения. После термообработки на твёрдый раствор низколегированные сплавы системы Mg–Zn–Ga показали более высокие значения относительного удлинения, чем высоколегированные сплавы, что связано с отсутствием хрупких интерметаллических фаз. Кроме того, предел

текучести был выше для высоколегированных сплавов, чем для их низколегированных аналогов из-за твердорастворного упрочнения, вызванного высоким содержанием Ga и Zn в фазе α-Mg. Также было обнаружено, что интерметаллические фазы в микроструктуре высоколегированных сплавов MgZn4Ga4 и MgZn4Ga4Y0,5 сфероидизировались после термической обработки по режиму Т4. Сфероидизация улучшила механические свойства сплавов. Сочетание предела текучести, предела прочности, и относительного удлинения наблюдаемое в сплаве MgZn6,5Ga2, может быть объяснено высоким содержанием Zn что обеспечивает хорошее твердорастворное упрочнение [183].

3.6. Возможность повышения механических свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn с помощью проведения термической обработки

На рисунке 9 представлены значения твёрдости по Бринеллю для исследованных сплавов: в литом состоянии (AC); после изотермической выдержки при температуре 380 °C в течение 9 часов и закалки на воздухе (ST9); и после старения при температуре 150 или 200 °C в течении 3-24 часов (A3-A24). Из рисунка 31а видно, что в литом состоянии твёрдость сплава Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca составляет 57,9 HB. Изотермическая выдержка с последующей закалкой приводит к снижению твёрдости до 51,1 HB. Это может быть связано с растворением эвтектических фаз в магниевом твёрдом растворе. Старение при 150 и 200 °C приводит лишь к незначительному увеличению твёрдости (до 55–60 HB), то есть твёрдость возвращается к уровню литого сплава. Явного максимума твёрдости не наблюдается, что может свидетельствовать о том, что дальнейшая выдержка может приводить к увеличению твёрдости. Но скорее всего рост твёрдости также будет незначительным. Аналогичный график был получен для сплава Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca (рисунок 31б). В отличие от графика для сплава с 2 масс.% Zn здесь видно, что твёрдость несколько выше при температуре старения 200 °C. Максимальное значение твёрдости составляет 60 HB, что практически совпадает с твёрдостью сплава в литом состоянии (57,6 HB). На рисунке 31в представлены зависимости изменения твёрдости сплава Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn. Твёрдость сплава в литом состоянии составляет 54,3 HB, то есть немного ниже, чем у рассмотренных ранее. Изотермическая выдержка с последующей закалкой в данном случае не приводит к снижению твёрдости, и она составляет 56,8 HB. Это может

быть связано с изначально более высокой твёрдостью магниевого твёрдого раствора из-за присутствия марганца в составе сплава. Старение, как и в случае рассмотренных ранее сплавов, не приводит к значимому увеличению твёрдости. Для сплава Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn (рисунок 31г) наблюдаются аналогичные приведённым на рисунке 30б зависимости, но значение твёрдости в этом случае максимально и достигает 65 HB в литом состоянии. Но, к сожалению, закалка и старение данного сплава, как и других сплавов не приводят к заметному увеличению твёрдости.



а – Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca; б – Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca; в – Mg - 2 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn; г – Mg - 4 масс.% Zn - 0,5 масс.% Ca - 1 масс.% Mn

Рисунок 31 – Твёрдость сплавов в литом состоянии и после различных режимов термообработки

По результатам термической обработки было установлено, то обработка, заключавшаяся в изотермической выдержке при температуре 380 °C в течение 9 часов и закалке на воздухе с последующим старением при температуре 150 или 200 °C в течении 3-24 часов (А3-А24), показала, что твердость сплава относительно литого состояния падает после закалки и практически не увеличивается в результате старения, что говорит о невозможности термического упрочнения данных сплавов.

3.7. Выводы по главе 3:

Из проведенного исследования можно сделать выводы:

1. Были разработаны пять сплавов системы Mg-Zn-Ga: MgZn4Ga4; MgZn4Ga4Y0,5; MgZn6,5Ga2; MgZn4Ga2 и MgZn2Ga2. В соответствии с результатами расчетов микроструктура исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga состоит из α-Mg, Mg_5Ga_2 и $Mg_{12}Zn_{13}$ (также известная как MgZn). При добавлении Y выделяется фаза I (Mg_3Zn_6Y). Кроме того, для высоколегированных сплавов температура выделения фаз Mg_5Ga_2 и $Mg_{12}Zn_{13}$ и их доля при комнатной температуре выше, чем для низколегированных сплавов. Было установлено, что что во всех исследуемых сплавов происходит тройное эвтектическое превращение $L \rightarrow \alpha\text{-}Mg + Mg_{12}Zn_{13} + Mg_5Ga_2$.

2. По результатам анализа тройной диаграммы Mg-Zn-Ca были выбраны два перспективных сплава: MgZn20,5Ca и MgZn4Ca0,5. Оба сплава имеют приемлемый интервал кристаллизации и содержат в своей структуре тройную фазу $Ca_2Mg_6Zn_3$. Установлено, что структура этих сплавов в литом состоянии состоит из дендритов магниевого твердого раствора, по границам ветвей которых сосредоточены эвтектические фазы, состоящие в основном из интерметаллида $Ca_2Mg_6Zn_3$ и небольшого количества хрупкой фазы Mg_2Ca. Добавление до 1 % Mn в эти сплавы не оказывает негативного воздействия на ход кристаллизации и фазовый состав сплавов. Были приготовлены сплавы (% мас.) Mg - 2 % Zn - 0,5 % Ca, Mg - 4 % Zn - 0,5 % Ca; Mg - 2 % Zn - 0,5 % Ca - 1 % Mn; Mg - 4 % Zn - 0,5 % Ca - 1 % Mn. Установлено, что их фазовый состав соответствует расчетному. Измеренное содержание цинка в магниевом твёрдом растворе примерно в два раза меньше чем в сплаве. Остальной цинк идет на образование эвтектической фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$. Марганец также находится в твёрдом растворе и способствует повышению растворимости цинка в магнии.

3. Рассмотрено влияние режима термообработки на объемную долю эвтектики, электропроводность и твердость сплавов системы Mg–Zn–Ga с целью определить температуры под закалку и старение, а также время выдержки сплавов.

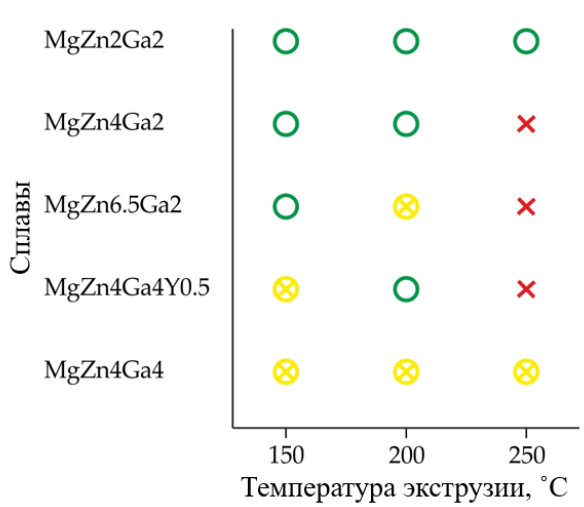
Установлен оптимальный режим термообработки для сплавов Mg–Zn–Ga, состоящий из изотермической выдержки при 350 °C в течение 18 часов с последующей закалкой в воде. Сплавы MgZn6,5Ga2, MgZn4Ga2 и MgZn2Ga2 показали достаточные свойства при растяжении: предел прочности от 185 до 242 МПа, предел текучести от 80 до 97 МПа, относительное удлинение от 10 до 15 %.

4. Термическая обработка, заключавшаяся в изотермической выдержке при температуре 380 °C в течение 9 часов и закалке на воздухе с последующим старением при температуре 150 или 200 °C в течении 3-24 часов (А3-А24), показала, что твердость сплава относительно литого состояния падает после закалки и практически не увеличивается в результате старения, что говорит о невозможности термического упрочнения сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn. Однако, их прочность можно повысить за счет пластической деформации, например, горячей экструзией, волочением и др.

ГЛАВА 4. МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОСЛЕ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ (ПРУТКИ 20 ММ). АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ

4.1 Сравнительный анализ микроструктуры исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga после горячей экструзии

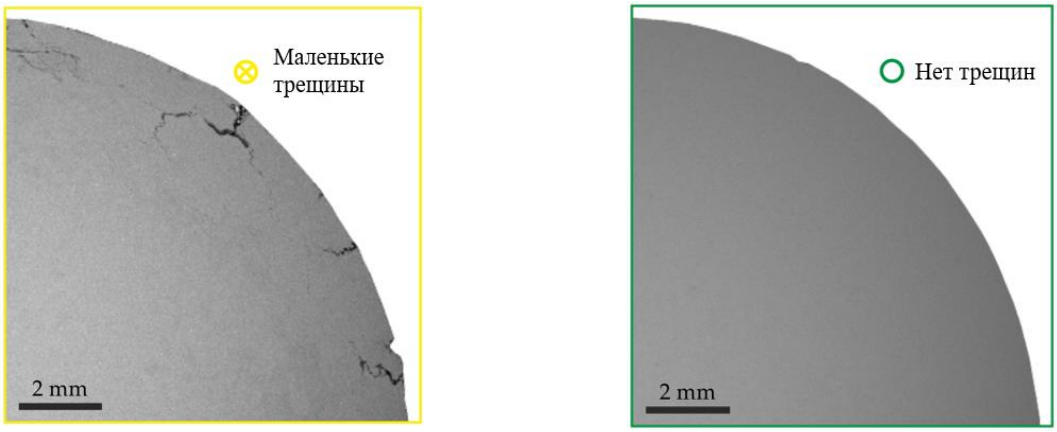
Качество прессованных прутков (диаметр 20 мм) показано на рисунке 32. По дефектности прутки были разделены на три группы: прутки с крупными радиальными трещинами, видимыми невооруженным глазом (рисунок 32б), прутки с поверхностными трещинами глубиной 1–2 мм (рисунок 32в); и прутки хорошего качества без видимых трещин на поверхности (рисунок 32г). Повышение содержания легирующих элементов и температуры прессования снижало качество прутков. Во время экструзии энергия деформации преобразуется в тепло, тем самым повышая температуру заготовки выше температуры экструзии. Если температура заготовки близка к температуре солидуса, возможно образование трещин. Поэтому остаточная эвтектическая составляющая в высоколегированных сплавах, плавящаяся при прессовании при 250 °C, приводит к образованию трещин.



а)



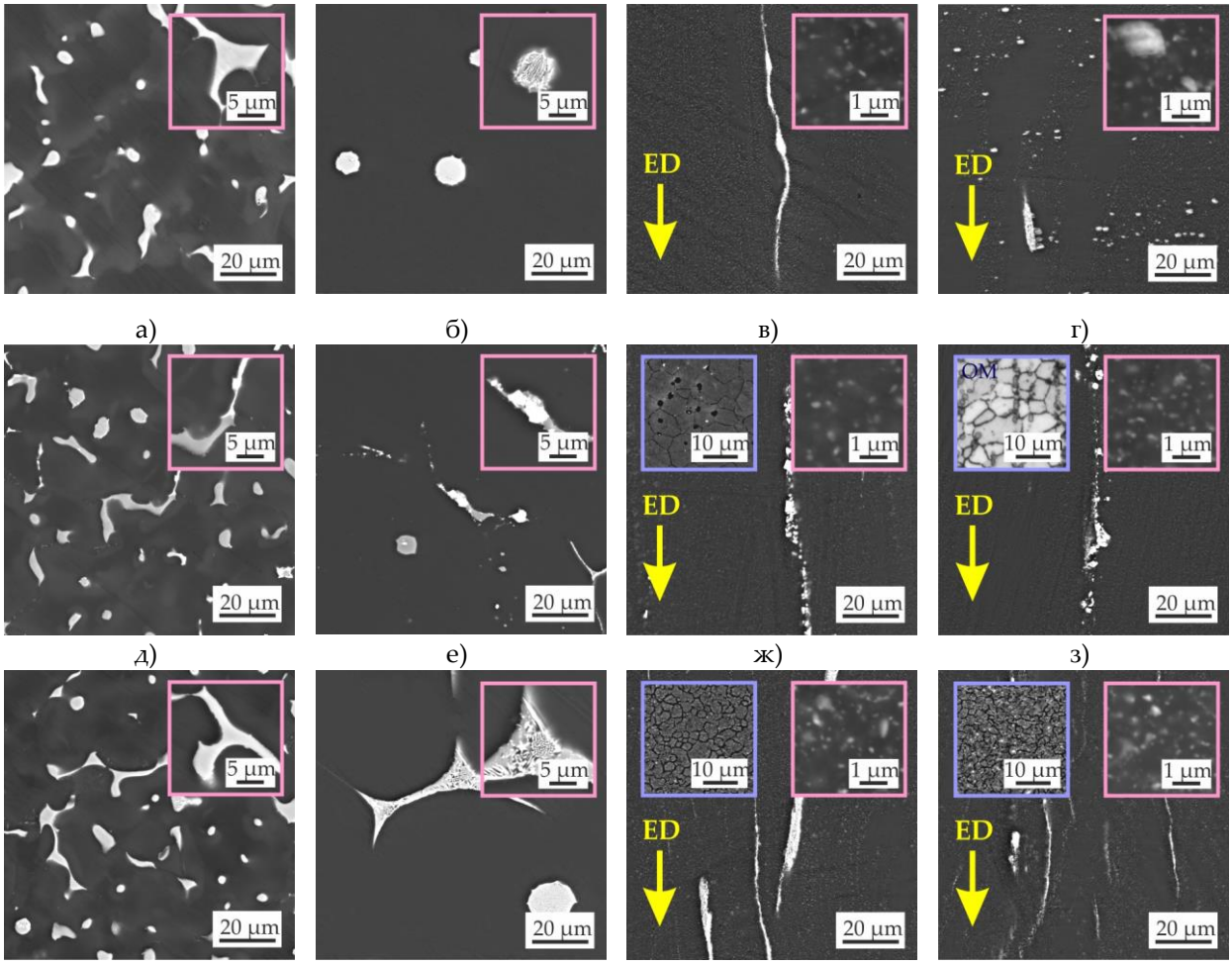
б)



в) г)

а – график поверхности образцов; б – большие трещины; в – маленькие трещины; г – отсутствие трещин

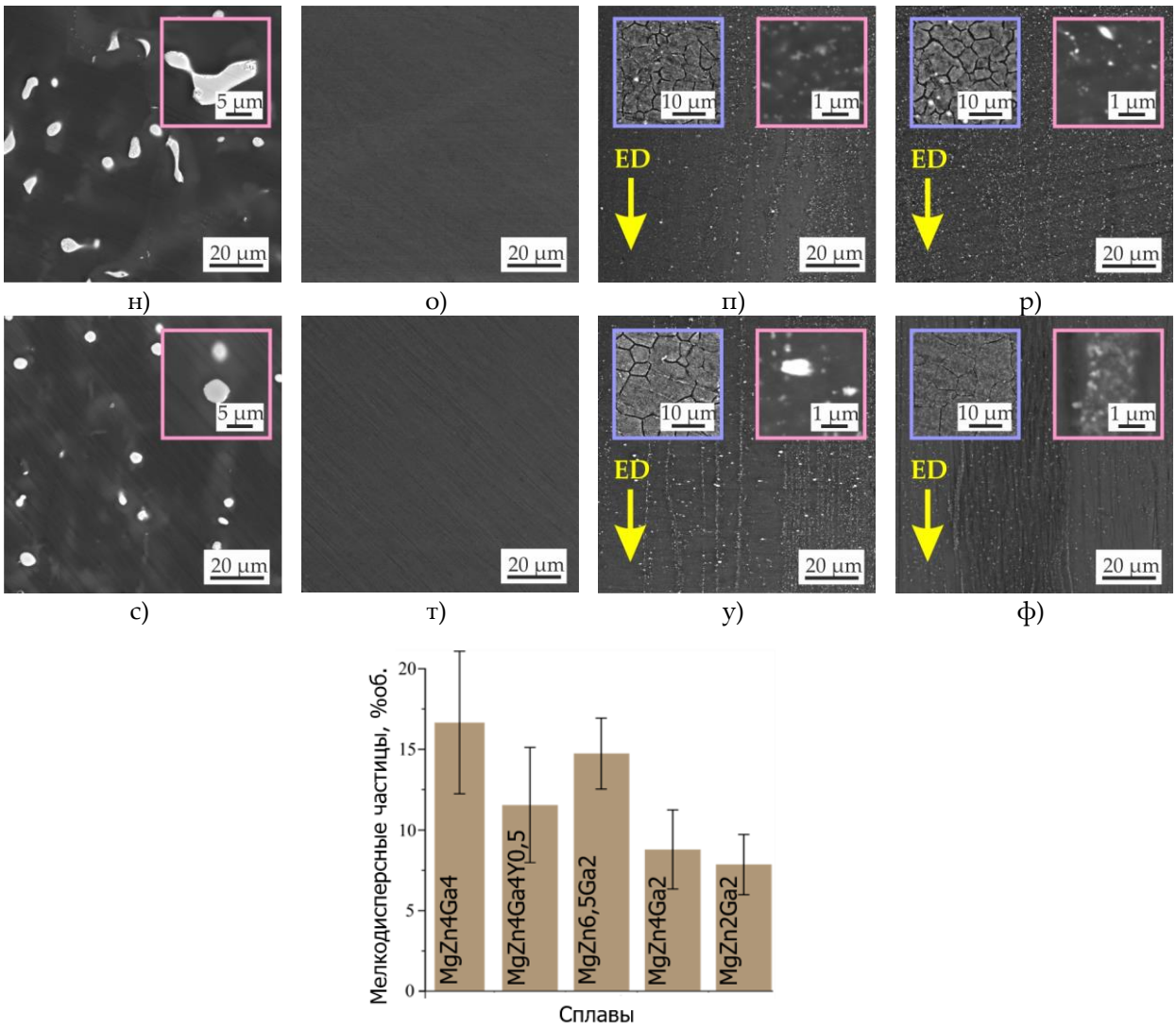
Рисунок 32 – Поверхность прутков сплавов системы Mg–Zn–Ga в зависимости от химического состава сплава и температуры экструзии.



а) б) в) г)

д) е) ж) з)

и) к) л) м)



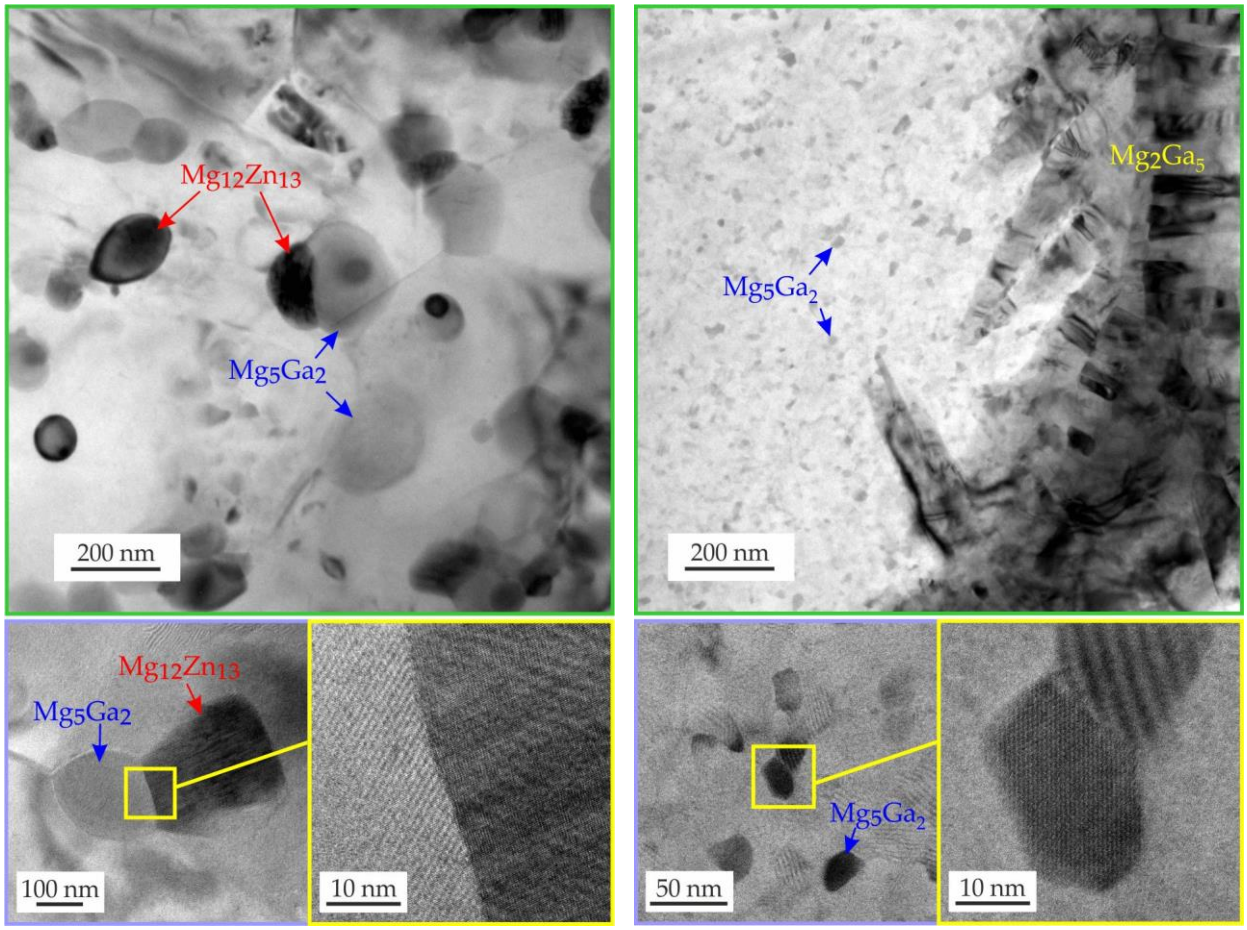
а – г сплав MgZn4Ga4; д – з сплав MgZn4Ga4Y0,5; и – м сплав MgZn6,5Ga2; н – р сплав MgZn4Ga2; с – ф сплав MgZn2Ga2; а,д,и,н,с сплавы в литом состоянии; б, е, к, о, т – после ТО в течение 15 ч при 300 °С + 30 ч при 400 °С; в,ж,л,п,у – горячая экструзия 150 °С; г,з,м,р,ф – горячая экструзия 200 °С; х – количество упрочняющих фаз после горячей экструзии. На вставках с розовыми прямоугольниками показаны изображения с большим увеличением, а на вставках в синих прямоугольниках показана микроструктура после травления (только для экструдированных сплавов)

Рисунок 33 – Микроструктура сплавов системы Mg-Zn-Ga

Микроструктура сплавов системы Mg–Zn–Ga, экструдированных при 150 °С и 200 °С, показана на рисунке 33. Сплавы, экструдированные при 250 °С, имели одинаковую микроструктуру. По результатам металлографического анализа было установлено, что упрочняющие частицы, выделившиеся после горячей экструзии, вытянулись вдоль направления горячей экструзии.

Единственным сплавом, в котором не наблюдаются крупные упрочняющие частицы, является MgZn2Ga2, стоит отметить, что сплав после ТО имеет однофазную микроструктуру. На вставках на рисунке 33 справа показаны микроструктуры

экструдированных сплавов при большом увеличении. В высоколегированных сплавах доля упрочняющих частиц была выше, что объясняется более высоким содержанием Zn и Ga в α-Mg для указанных сплавов после термической обработки.

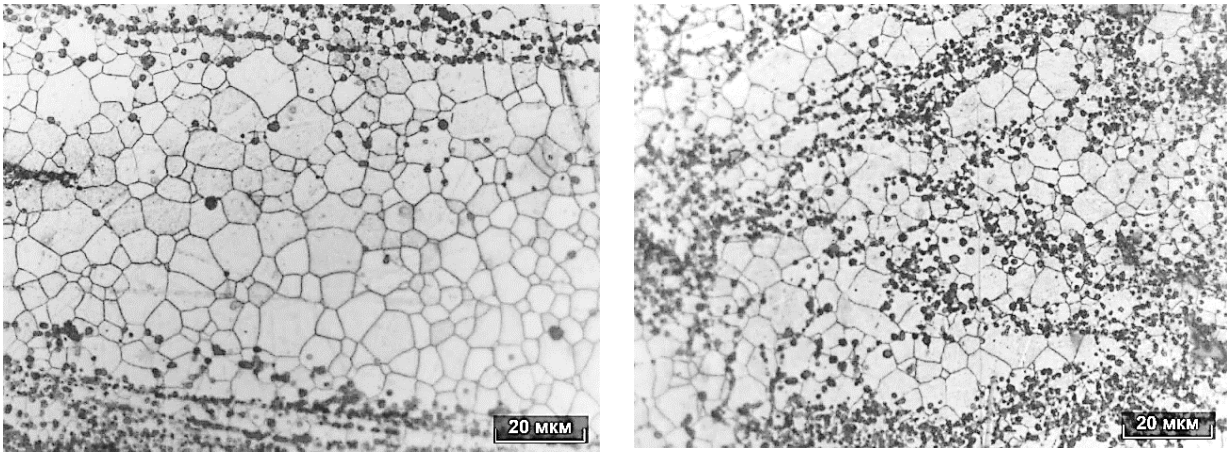


а) б)

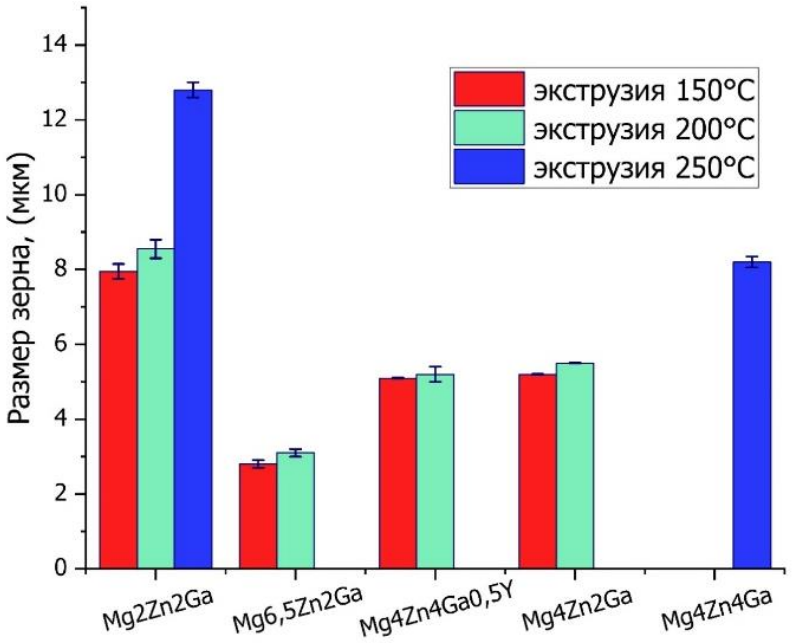
а – сплав MgZn4Ga4 экструдированный при 200 °С;
б – сплав MgZn2Ga2, экструдированный при 150 °С
Рисунок 34 – Микроструктура исследуемых сплавов после экструзии (ПЭМ)

Микроструктура сплавов системы Mg–Zn–Ga полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа представлена на рисунке 34. В сплаве MgZn4Ga4, экструдированного при 200 °С, наблюдалось большое количество дисперсных частиц сферической формы диаметром 100–200 нм (рисунок 34). Установлено, что дисперсоиды (упрочняющие частицы) в основном находятся на границах зерен. По результатам ЭДС состав дисперсионных частиц близок к фазам Mg_5Ga_2 и MgZn. На рисунке 34б и 34в показана граница раздела выделений фаз Mg_5Ga_2 и MgZn. Образование MgZn вместо Mg_7Zn_3 при горячей экструзии соответствует фазовой диаграмме Mg–Zn.

Большинство упрочняющих частиц имеют размер 20–50 нм и состав близок к фазе Mg_5Ga_2. Однако наблюдаются и крупные частицы размером до 1 мкм по составу, близкому к фазе Mg_2Ga_5 или MgGa, но их объемная доля невелика.



а) б)



в)

а – микроструктура в продольном направлении экструзии;
б – микроструктура в поперечном направлении экструзии;
в – рассчитанный размер зерен
Рисунок 35 – Микроструктура сплаваMg2Zn2Ga при температуре экструзии 200 ˚С (ОМ) и размер зерен исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga

Было установлено, что увеличение содержания Zn с 2 до 6,5 мас.% приводит к уменьшению размера зерна в три раза. Галлий практически не влияет на размер зерен. Фазы Mg_5Ga_2 и $Mg_{12}Zn_{13}$ (т.е. MgZn) динамически выделяются во

время экструзии и могут выступать в качестве препятствий для роста зерен. Было установлено, что фаза $Mg_{12}Zn_{13}$ более эффективна для формирования мелкозернистой структуры.

4.2. Анализ механических свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga после горячей экструзии

Механические свойства при растяжении, полученные на стандартных цилиндрических образцах после экструзии (прутки 20 мм) при температурах 150, 200 и 250 °C представлены на рисунке 35 (а – л).

Для высоколегированных сплавов (MgZn4Ga4, MgZn4Ga4Y0,5, MgZn6,5Ga2) предел текучести при растяжении рисунок 35а,г увеличивается при повышении температуры экструзии от 150 до 200 °C. Было установлено, что мелкозернистая структура и наличие упрочняющих частиц $Mg_{12}Zn_{13}$ and Mg_5Ga_2 повышает временное сопротивление разрушению.

Для низколегированных сплавов (MgZn4Ga2 и MgZn2Ga2) разницы в показателях предела текучести между сплавами, экструдированными при 150 и 200 °C, не наблюдалось. Повышение температуры экструзии до 250 °C привело к снижению предела текучести, возможно это связано размером зерен. При температуре экструзии 250 °C практически все сплавы имеют большое зерно (13 мкм). Установлено, при температуре экструзии 150 °C сплав, содержащий 4 масс.% Zn и 4 масс.% Ga обладает высокими значениями предела текучести 260 МПа и временным сопротивлением 340 МПа соответственно. Однако при увеличении температуры экструзии до 200°C сплав обладает низким относительным удлинением – 7%.

Минимальные показатели по пределу текучести и временному сопротивлению обладает сплав, содержащий 2 масс.% Zn и масс.% Ga, что составляет 150 МПа и 260 МПа соответственно. При температуре экструзии 150 °C данный сплав облает максимальным показателем относительного удлинения 18%.

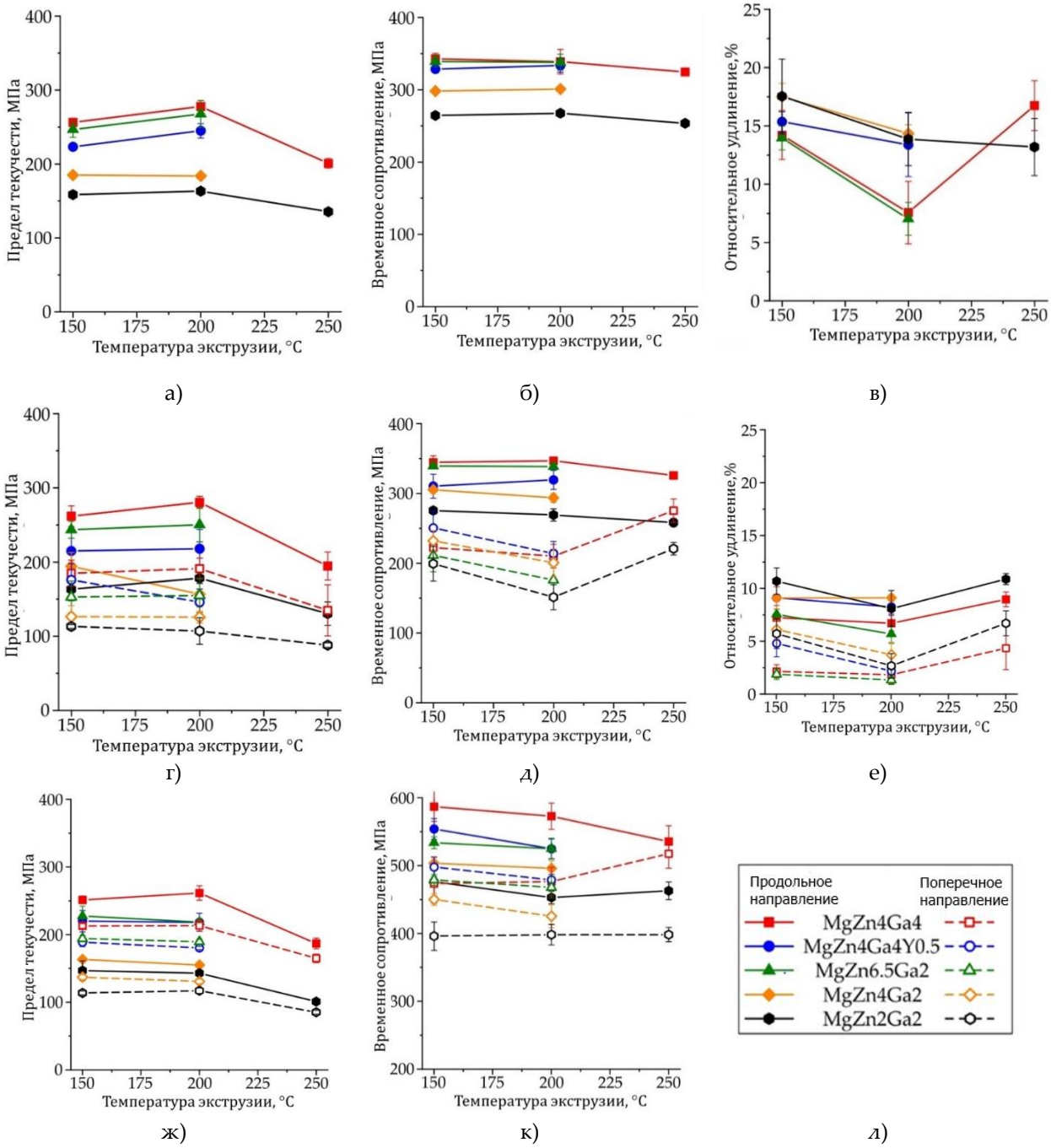


Рисунок 35 – механические свойства исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga после горячей экструзии

Чтобы сравнить свойства в различных направлениях относительно оси экструзии были проведены испытания на растяжение на малых образцах. Механические свойства при растяжении, полученные на малых плоских образцах после экструзии при температурах 150, 200 и 250 °C в продольном и поперечном направлениях представлены на рисунке 35 (г – к). В целом результаты испытаний на растяжение, полученные на малых образцах, вырезанных в продольном направлении достаточно близки к полученным на стандартных цилиндрических образцах. Единственное различие было обнаружено в результатах относительного удлинения. На малых образцах относительное

удлинение получились ниже. Максимальное удлинение для сплава MgZn2Ga2 составило 12%.

Таким образом, благоприятными механическими свойствами для биорезорбируемых материалов, при температуре экструзии 150°C обладает сплав MgZn2Ga2 (предел текучести 159 МПа, временное сопротивление разрушению 265 МПа и относительное удлинение 18 %).

4.3. Анализ микроструктуры исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn после горячей экструзии

На рисунке 36 представлена поверхность прутков. Установлено, что температура экструзии 220 и 300 °C подходит для сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn. При данных температурах больших и маленьких трещин не образуется.

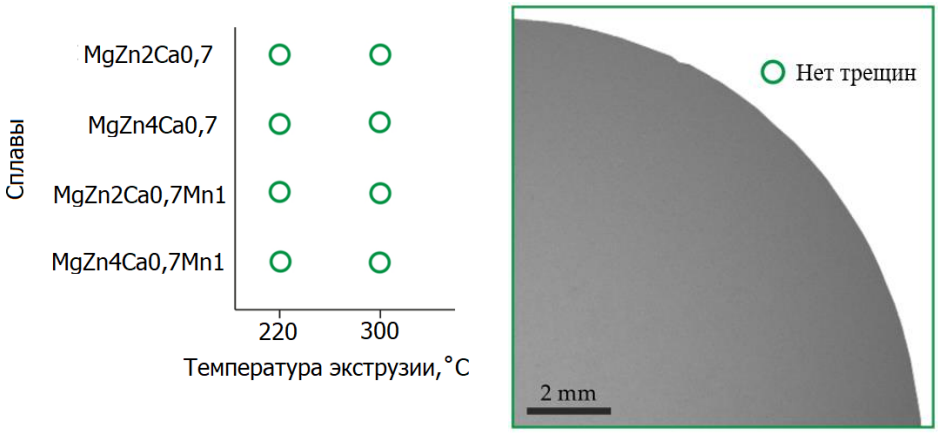


Рисунок 36 – Поверхность прутков сплавов системы Mg–Zn–Ca-Mn в зависимости от химического состава сплава и температуры экструзии

Микроструктура сплавов в продольном и поперечном направлениях после горячей экструзии при температурах 220 и 300 °C представлена на рисунке 37. Направление оси экструзии показано на микроструктурах в продольном направлении стрелкой. Видно, что микроструктура в продольном направлении отличается тем, что эвтектические фазы вытягиваются в строчки по направлению экструзии. Большая часть микроструктуры занята рекристаллизованными зёрнами, но также имеются участки с вытянутым деформированным зерном. Важно отметить, что доля нерекристаллизованных зёрен выше после экструзии при низких температурах деформации 220 °C.

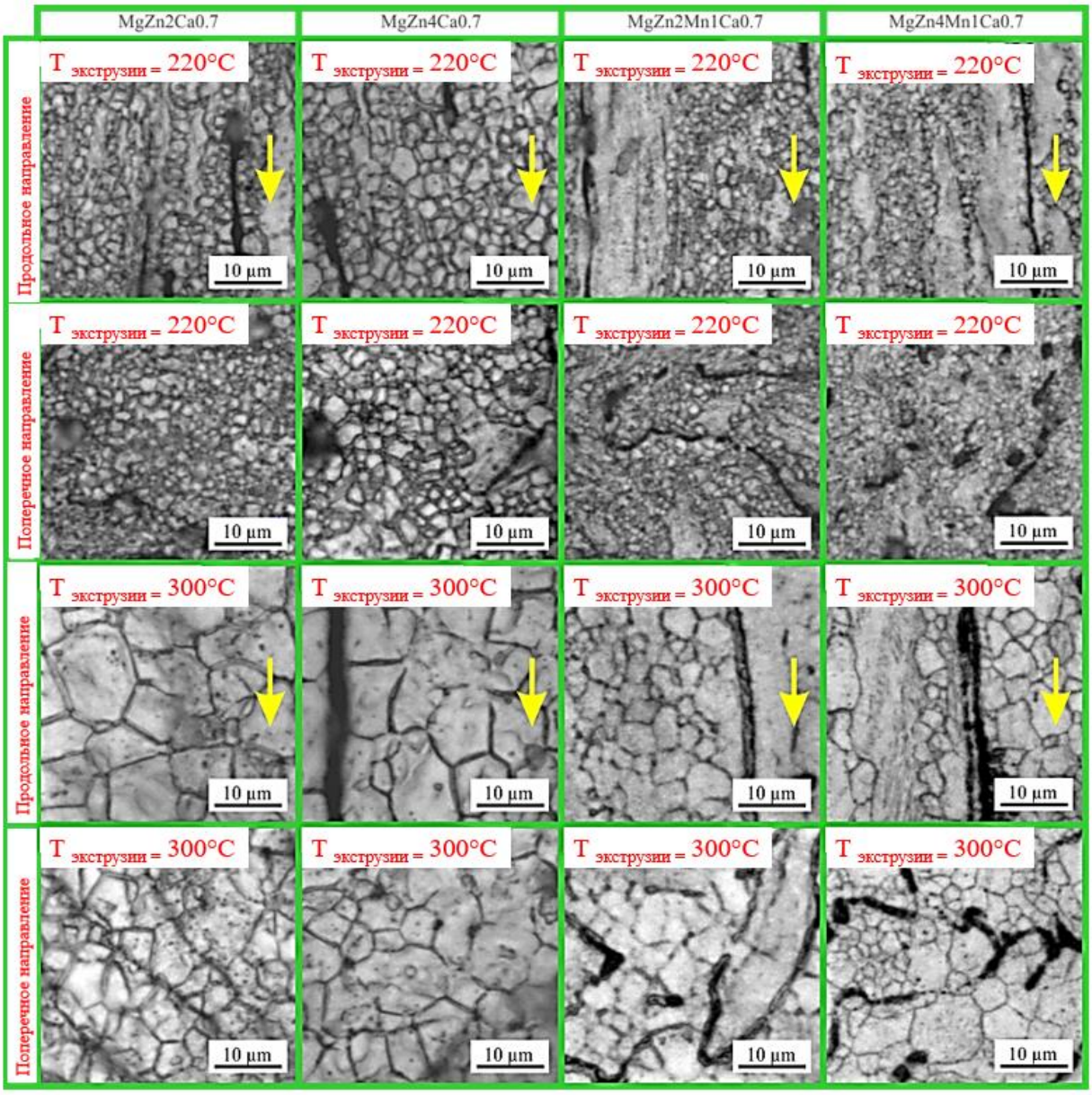
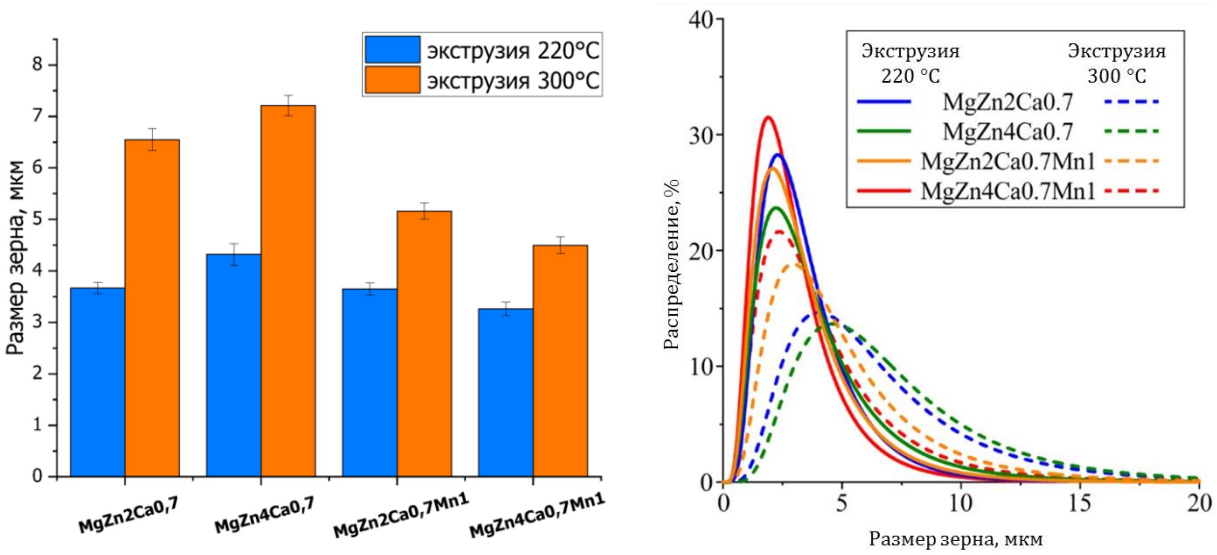


Рисунок 37 – микроструктура сплавов Mg – Zn – Ca – Mn после горячей экструзии при температурах 220 и 300 °C в продольном и поперечном направлениях

Размер зерна сплавов Mg – Zn – Ca – Mn в зависимости от температуры экструзии представлен на рисунке 38а. Видно, что для всех сплавов размер зерна меньше при температуре экструзии 220 °C. Для сплавов, содержащих в своём составе Mn разница между размером зерна, полученным после экструзии при различных температурах меньше чем для сплавов, не содержащих марганца. Это свидетельствует о том, что добавка марганца препятствует росту зерна при рекристаллизации. По отношению частоты распределения зёрен по размерам то оно соответствует логнормальному распределению (рисунок 38б).



а) б)

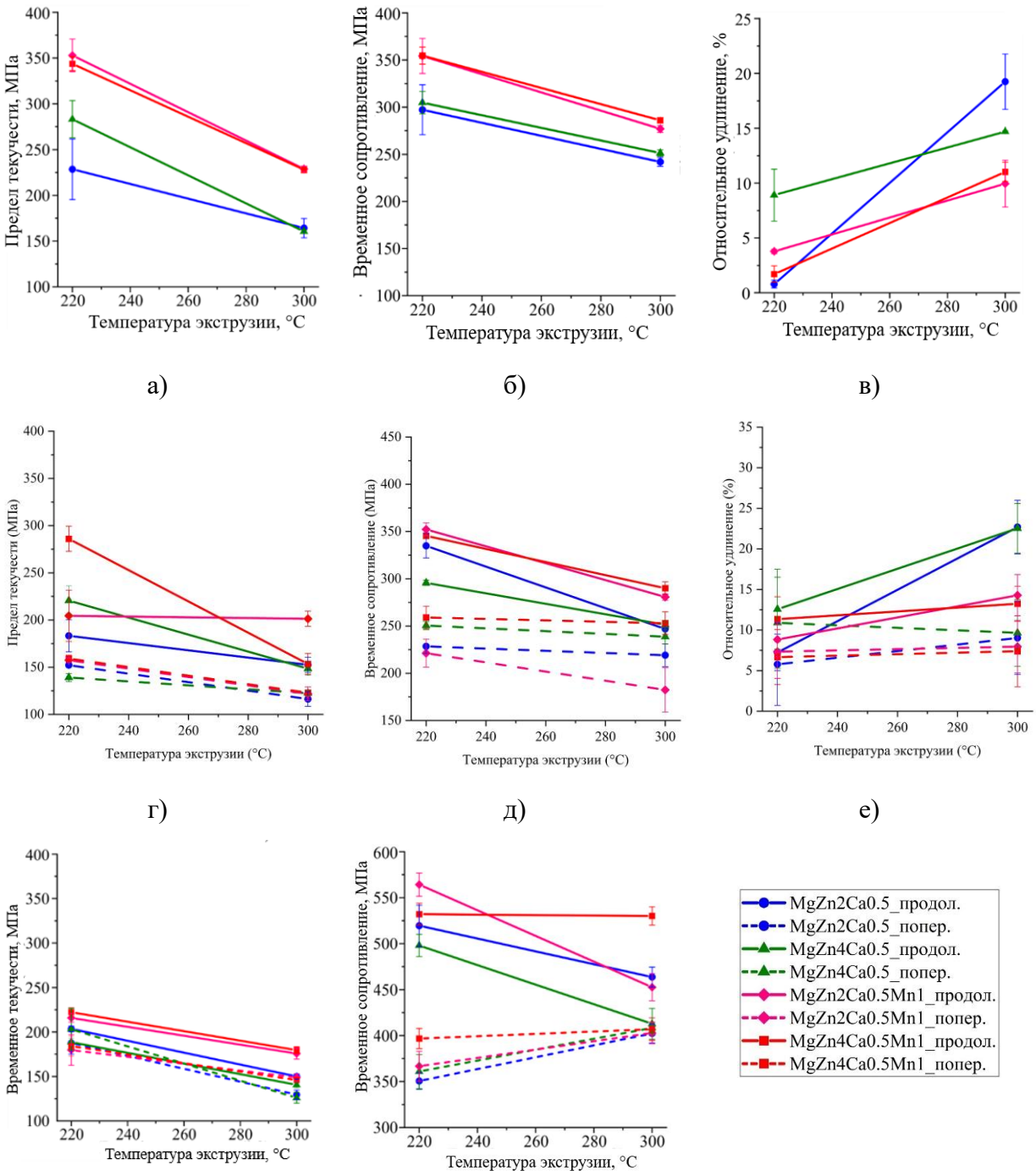
а – размер зерен; б – распределение зёрен по размерам
Рисунок 38 – Сплавы системы Mg – Zn – Ca – Mn после горячей экструзии при температурах 220 и 300 °C

Графики распределения примерно схожи для всех сплавов после экструзии при температуре 220 °C. В части образцов экструдированных при температуре 300 °C то здесь имеется значительная разница между образцами, содержащими и не содержащими Mn. Для сплавов, не содержащих Mn интервал возможных размеров зерна значительно больше.

4.4. Анализ механических свойств исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn после горячей экструзии

Механические свойства при растяжении, полученные на стандартных цилиндрических образцах после экструзии при температурах 220 и 300 °C представлены на рисунке 39 (а – з). Видно, что для всех сплавов при температуре экструзии 220 °C характерен высокий предел текучести и предел прочности при растяжении и низкое относительное удлинение и наоборот при температуре экструзии 300 °C характерны низкие значения предела текучести и предела прочности и высокие значения относительного удлинения. В части влияния состава сплава на прочностные свойства то видно, что увеличение содержания цинка с 2 до 4 масс.% не приводит к значительному изменению прочности. В то же время сплавы, содержащие добавку марганца, имеют более высокие значения предела текучести и прочности при растяжении, а также

меньшую величину относительного удлинения в сравнении со сплавами без добавки марганца.



а-в - полученные на стандартных цилиндрических образцах на разрыв; г-е - на малых образцах на разрыв; ж-з на малых образцах на сжатие

Свойства: а-ж - предел текучести на разрыв; б-з - предел прочности на разрыв; в-е - относительное удлинение; ж - предел текучести при сжатии; з - предел прочности при сжатии

Рисунок 39 – Механические свойства сплавов Mg – Zn – Ca – Mn

Чтобы сравнить свойства в различных направлениях относительно оси экструзии, были проведены испытания на растяжение на малых образцах. Механические свойства при растяжении, полученные на малых плоских образцах после экструзии при температурах 220 и 300 °С в продольном и поперечном направлениях представлены на рисунке 11 a – c. В целом результаты испытаний на растяжение, полученные на малых образцах, вырезанных в продольном направлении достаточно близки к полученным на стандартных цилиндрических образцах. Значительные различия наблюдаются только для одного сплава – MgZn2Ca0,7Mn1. Следует учитывать, что результаты, полученные на стандартных цилиндрических образцах, заслуживают большего доверия, так как для них наблюдается хорошая воспроизводимость. В части малых образцов, то для них характерен значительный разброс полученных результатов. Небольшое значение доверительного интервала в данном случае получали за счёт испытания большого числа образцов от 6 до 12. Видно, что для всех сплавов предел текучести при растяжении, предел прочности при растяжении и относительное удлинение полученные на образцах, вырезанных перпендикулярно оси экструзии (поперечных) ниже, чем на вырезанных параллельно оси экструзии (продольных). При этом предел текучести и относительное удлинение в поперечном направлении совпадает для всех сплавов (исключение составляет относительное удлинение сплава MgZn4Ca0,7 после экструзии при температуре 220 °С). Также следует отметить, что для поперечных образцов разница свойств, полученных для образцов после экструзии при различных температурах, значительно меньше, чем для продольных образцов, но всё равно, направление изменения свойств остаётся тем же. То есть для низкой температуры экструзии характерны более высокие значения прочности, а для высокой температуры экструзии большее удлинение. Интересно, что предел прочности в поперечном направлении оказался выше для сплавов, не содержащих марганца. Для стандартных цилиндрических и малых образцов, вырезанных в продольном направлении предел прочности выше для сплавов, содержащих в своём составе марганец.

Механические свойства при сжатии, полученные на прямоугольных образцах 6x3x3 мм^3 после экструзии при температурах 220 и 300 °С представлены на рисунке 11, g – h. Видно, что предел текучести при испытаниях на сжатие оказался значительно ниже, чем предел текучести при испытаниях на растяжение. Максимальные значения предела текучести при сжатии были получены для сплавов, содержащих Mn на образцах, вырезанных в продольном направлении. Предел текучести для сплавов, не содержащих Mn, оказался практически одинаков для образцов, вырезанных в продольном и поперечном направлениях. В части влияния температуры экструзии, то, как и в случае

испытаний на растяжение, можно наблюдать снижение предела текучести при сжатии с повышением температуры экструзии. Предел прочности образцов при испытаниях на сжатие ожидаемо оказался выше, чем при испытаниях на растяжение. Максимальные значения предела прочности при сжатии были получены для образцов из сплавов, содержащих в своём составе Mn. Интересным выглядит влияние температуры экструзии на предел прочности при сжатии. Так при температуре экструзии 300 °С предел прочности при сжатии получился ниже, чем при температуре экструзии 220 °С в случае испытания на образцах, вырезанных в продольном направлении, и, наоборот, прочность была выше для образцов полученных экструзией при 300 °С вырезанных в поперечном направлении.

4.5. Выводы по главе 4

1. Было установлено, что оптимальная температура горячей экструзии для сплавов системы Mg-Zn-Ga, обеспечивающая изготовление прутков без трещин, составляет 150 и 200 °С;

2. Установлено, что сплавы системы Mg-Zn-Ga упрочняются в основном за счет добавления легирующих элементов и за счет интенсивной пластической деформации. После горячей экструзии (прутки 20 мм) были достигнуты: при температуре экструзии 150 °С: предел текучести при растяжении от 150 до 260 МПа, временное сопротивление разрушению от 260 до 350 МПа, относительное удлинение от 14 до 18 %. При температуре экструзии 200 °С: предел текучести при растяжении от 150 до 280 МПа, временное сопротивление разрушению от 260 до 350 МПа, относительное удлинение от 7 до 15 %. При температуре экструзии 250 °С: предел текучести при растяжении от 130 до 200 МПа, временное сопротивление разрушению от 250 до 330 МПа, относительное удлинение от 13 до 17 %. Добавление цинка способствует измельчению размера зерен, галлий и иттрий практически на размер зерна не повлиял. Таким образом, благоприятными механическими свойствами обладает сплав MgZn2Ga2 (предел текучести 159 МПа, временное сопротивление разрушению 265 МПа и относительное удлинение 18 %).

3. Было установлено, что оптимальная температура горячей экструзии для сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn, обеспечивающая изготовление прутков без трещин, составляет 220 и 300 °С;

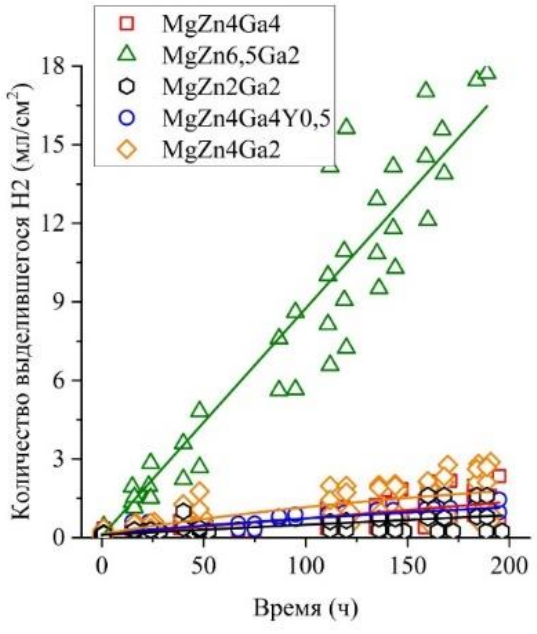
4. Установлено, что сплавы системы Mg-Zn-Ca-Mn упрочняются в основном за счет интенсивной пластической деформации. После горячей экструзии были

достигнуты: предел текучести при растяжении при 220 °C от 225 до 350 МПа, и при 300 °C от 170 до 240 МПа; временное сопротивление разрушению при растяжении, 220 °C составляет от 300 до 360 МПа, и 300 °C от 240 до 300 МПа; и относительное удлинение 220 °C от 1 до 9 %, и при 300 °C от 8 до 19 %. Присутствие марганца способствует уменьшению размера рекристаллизованного зерна и несколько улучшает прочностные свойства сплавов. Таким образом, благоприятными механическими свойствами обладает сплав MgZn2Ca0,7Mn1 (предел текучести 229 МПа, временное сопротивление разрушению 278 МПа и относительное удлинение 10 %).

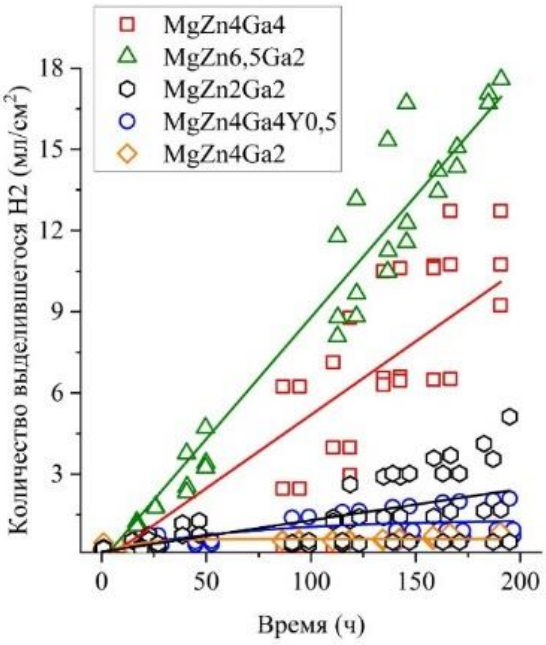
ГЛАВА 5 АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ (ПРУТКИ 20 ММ) НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ (IN VITRO)

5.1. Влияние горячей экструзии на коррозионные свойства сплавов системы Mg-Zn-Ga

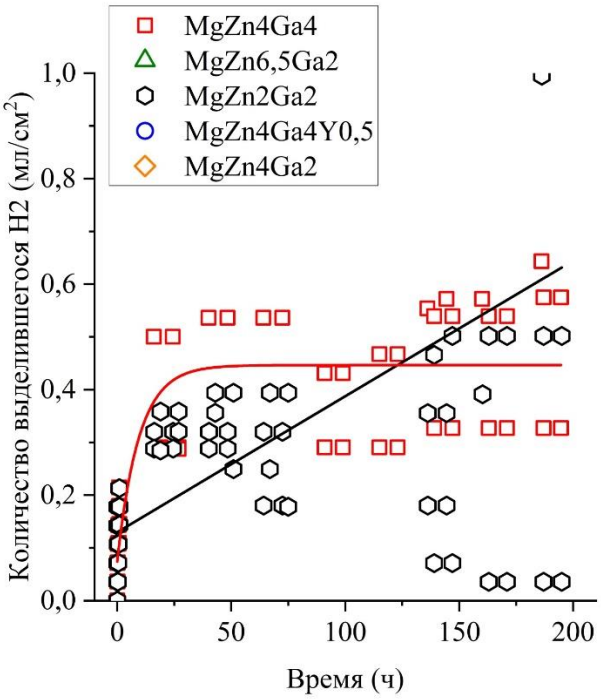
На рисунке 40 представлено количество выделившегося водорода при выдержке сплавов Mg–Zn–Ga в течение 192 ч при 37 °C в растворе Хенкса. Видно, что первоначально имеет место высокая скорость коррозии, но с течением времени она несколько замедляется. Также следует отметить большой разброс данных между образцами.



а)



б)



в)

а – температура экструзии 150 °С; б – температура экструзии 200 °С;
в – температура экструзии 250 °С
Рисунок 40 – Количество выделившегося водорода при выдержке сплавов системы Mg–Zn–Ga после экструзии в течение 192 ч при 37 °С в растворе Хенкса

Суммарное количество выделившегося в ходе испытаний водорода было использовано доля вычисления скорости коррозии (глубинного показателя). Скорость коррозии сплавов Mg–Zn–Ga, полученная с помощью длительных испытаний в растворе Хенкса при 37 °С в зависимости от температуры экструзии, представлена на рисунке 8. Можно видеть, что почти для всех сплавов, экструдированных при температуре 150 °С, наблюдается близкая скорость коррозии 0,4–0,6 мм/год. Исключением является сплав MgZn6,5Ga2, для которого скорость коррозии примерно в 10 раз больше и составляет 6,5 мм/г. Повышение температуры экструзии до 200 °С приводит к увеличению скорости коррозии для большинства сплавов. Так для сплавов MgZn4Ga4, MgZn4Ga4Y0,5 и MgZn2Ga2 скорость коррозии составила 2,8; 1,1 и 1,9 мм/г. Для сплава MgZn6,5Ga2 скорость коррозии снизилась до 4,8 мм/год, но с учётом доверительного интервала можно считать, что она осталась практически неизменной. Самая низкая скорость коррозии была получена для сплава MgZn4Ga2 экструдированного при 200 °С и составила всего 0,2 мм/г. Результаты коррозионных испытаний после экструзии при 250 °С были получены лишь для двух сплавов MgZn4Ga4 и MgZn2Ga2. Поверхность прутков

из остальных сплавов после экструзии при этой температуре была в кольцевых трещинах. Скорость коррозии для сплавов MgZn4Ga4 и MgZn2Ga2 после экструзии при 250 °C составила 1,2 и 0,7 мм/г. То есть немного снизилась по сравнению со скоростями коррозии, полученными для тех же сплавов после экструзии при 200 °C.

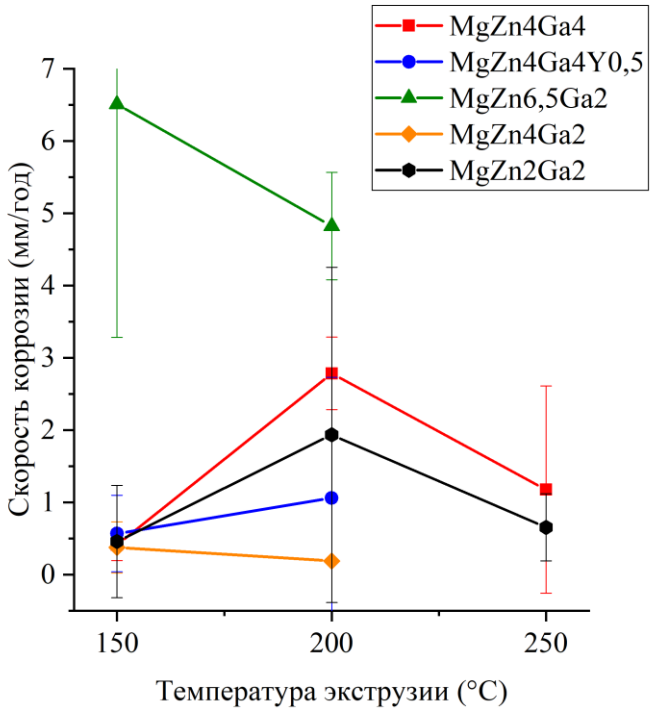
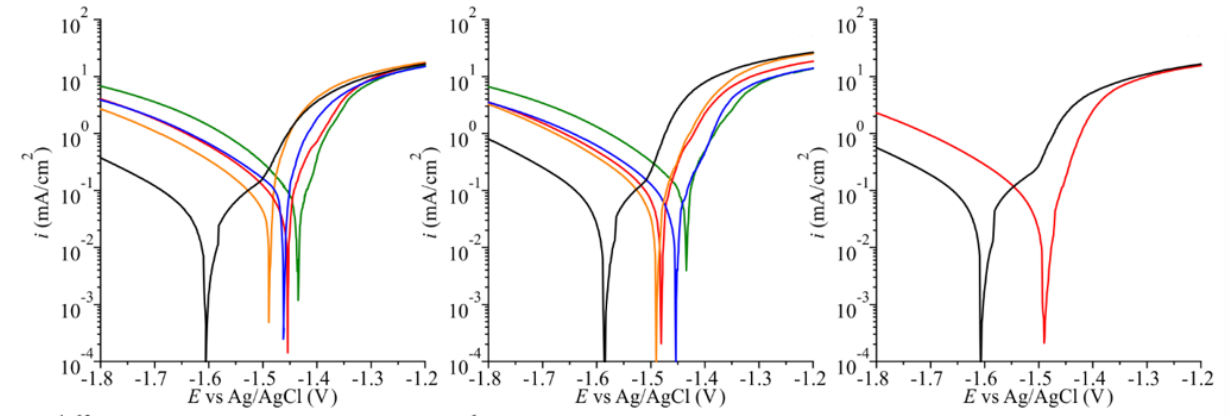
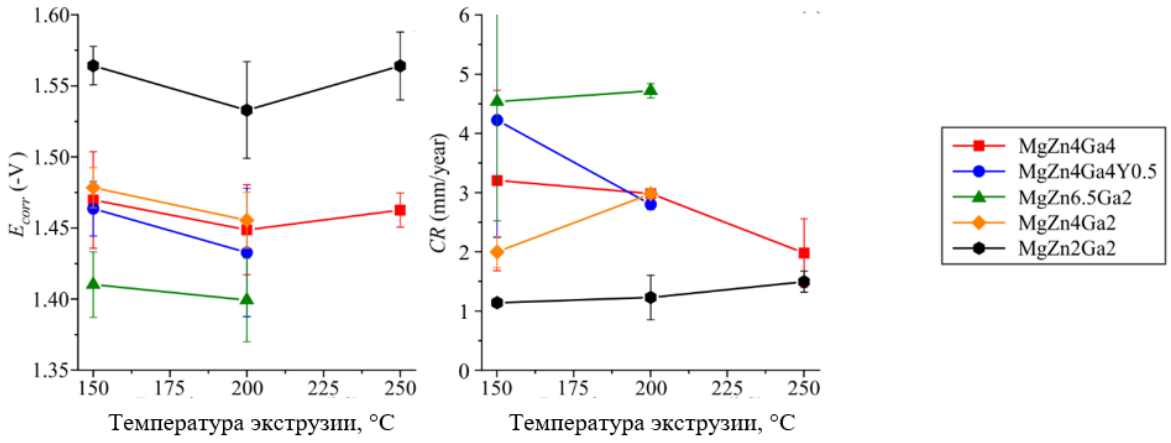


Рисунок 41 – Скорость коррозии сплавов Mg–Zn–Ga полученная с помощью длительных испытаний в растворе Хенкса при 37 °C в зависимости от температуры экструзии



а) б) в)



г) д)

а – температура экструзии 150°С; б – температура экструзии 200°С;
в – температура экструзии 250°С; г - коррозионный потенциал;
д – скорость коррозии (мм/г)

Рисунок 41 – Поляризационные кривые, полученные для сплавов системы Mg–Zn–Ga, в растворе Хенкса при 37 °С

Поляризационные кривые, полученные для экструдированных образцов сплавов Mg-Zn-Ga представлены на рисунке 41. Можно видеть, что скорость коррозии, полученная с помощью электрохимических исследований в несколько раз выше, чем скорость, полученная для тех же сплавов с помощью длительный коррозионных испытаний, за одним исключением сплава MgZn6,5Ga2. Более низкие скорости коррозии, полученные в результате длительный коррозионных испытаний, можно объяснить отсутствием защитной плёнки продуктов коррозии. В соответствии с результатами электрохимических испытаний, можно отметить, что температура экструзии мало влияет на скорость коррозии сплавов. Также наблюдается корреляция между скоростью коррозии и коррозионным потенциалом.

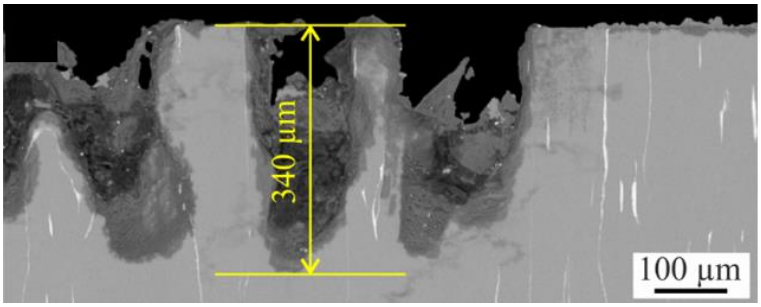
В ходе исследования установлено, что скорость коррозии сплавов Mg-Zn-Ga зависит не только от состава сплава, но и от температуры экструзии. Как было указано Чангом, сплав для биорезорбируемых имплантатов, используемых в остеосинтезе, должен иметь скорость коррозии в имитаторе жидкости тела (SBF) при 37 °С менее 0,5 мм/г.; прочности более 200 МПа и относительное удлинение более 10 % [72]. По результатам исследования установлено, что сплав MgZn2Ga2, экструдированный при 150 °С, обладает самой минимальной скоростью коррозии и составляет 0,2 мм/г. В сочетании с высокими (требуемыми) механическими характеристиками, такими как временное сопротивление 265 МПа, предел текучести 159 МПа и относительное удлинение 18 %, этот сплав можно рекомендовать в качестве материала для

изготовления биорезорбируемых имплантатов, предназначенных для восстановления и фиксации костей. К тому же сплав MgZn2Ga2 дополнительно обладает терапевтическим эффектом за счёт наличия в нём галлия, что делает его еще больше перспективнее.

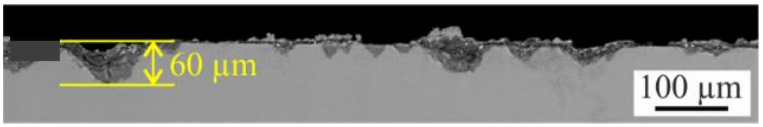
5.2. Анализ поверхности исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga после коррозионных испытаний

На рисунке 42 представлены микроструктуры слоев продуктов коррозии, сформированных на сплавах MgZn6,5Ga2 и MgZn2Ga2, экструдированных при 150 °C, после длительных испытаний в растворе Хенкса и инкубации в клеточной среде DMEM/F12. На поверхности сплава MgZn6,5Ga2 обладающий самой высокой скоростью коррозии, после коррозионных испытаний образовываются глубокие питтинги размером до 340 мкм. На поверхности MgZn2Ga2, с самой низкой скоростью коррозии также образуются питтинги, но размеры не превышают 60 мкм. На поверхности сплава MgZn2Ga2 после 168 ч инкубации в среде DMEM/F12 также наблюдались крупные точечные дефекты, размер которых составил около 120 мкм.

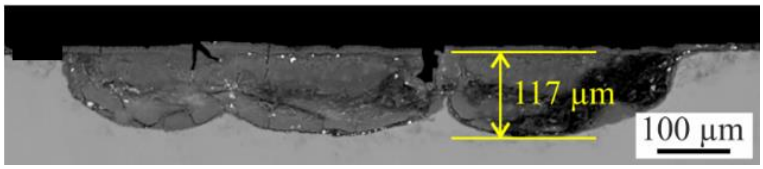
Различия в механизме коррозии заключается в составе продуктов коррозии, образцы после коррозии содержат различное содержание Ca и P в растворах DMEM/F12 и Хенкса. Однако необходимо учитывать, что скорость коррозии в клеточной среде DMEM/F12 была выше, чем при проведении коррозионных испытаний в растворе Хенкса.



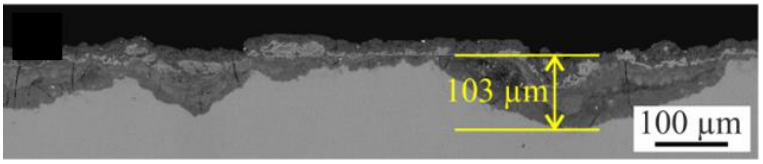
а)



б)



в)



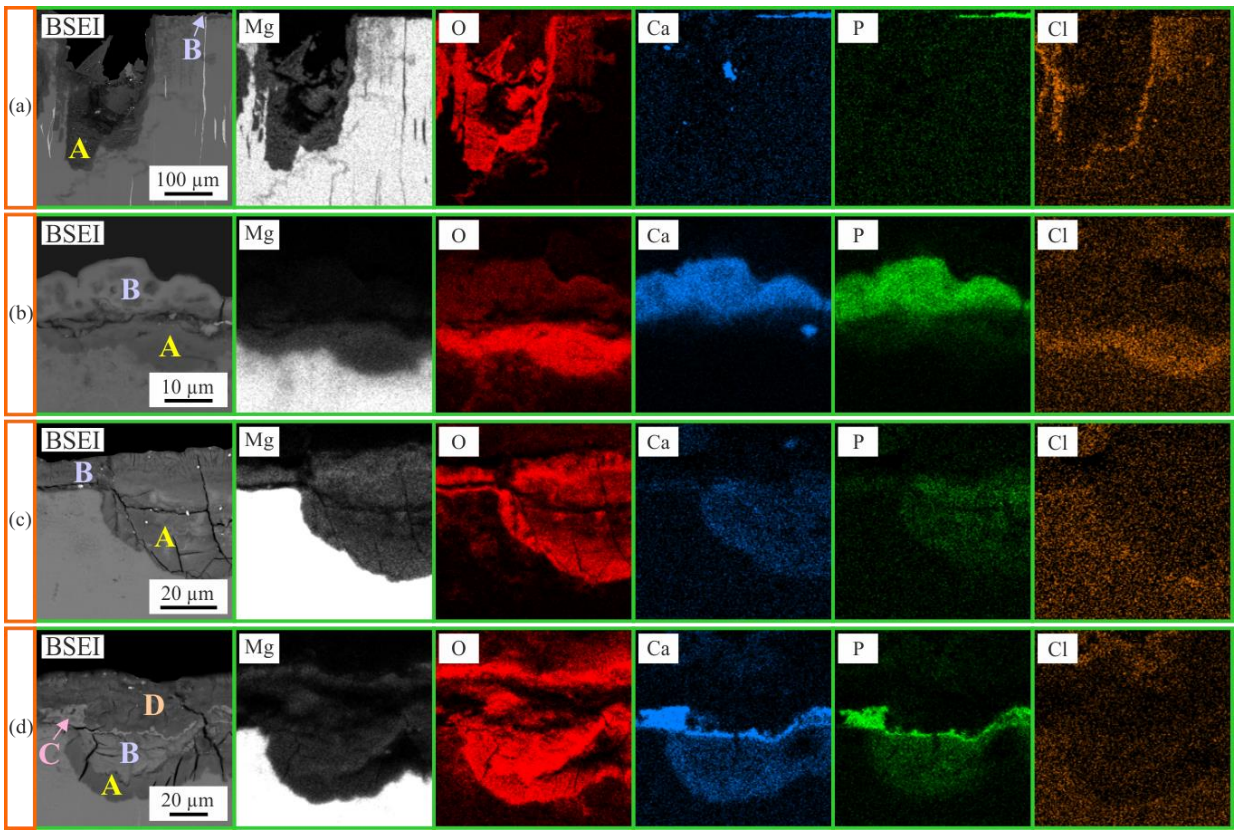
г)

а – Микроструктура поперечного сечения MgZn6,5Ga2; б,в,г – сплава MgZn2Ga2; экструдированных при 150 °С, после: а,б – после 192-часового испытания на коррозионную погружение в растворе Хенкса при 37 °С; в – 168-часовая инкубация в клеточной среде DMEM/F12 при 37 °С и в стерильной среде с 5% CO2; г – 192-часовое испытание на иммерсионную коррозию в растворе Хенкса при 37 °С + 168-часовая инкубация в клеточной среде DMEM/F12 при 37 °С и стерильной среде с 5% CO_2.

Рисунок 42 Микроструктура поперечного сечения MgZn6,5Ga2 и MgZn2Ga2

На рисунке 42 показаны микроструктура и ЭДС-карты слоев продуктов коррозии, образовавшихся на поверхностях сплавах MgZn6,5Ga2 и MgZn2Ga2, экструдированных при 150 °С, после длительных испытаний в растворе Хенкса и инкубации в клеточной среде DMEM. Химический состав участков, обозначенных на рисунке 42 буквами А, Б, С и D, представлен в таблице 10.

После длительных коррозионных испытаний на поверхности сплавов MgZn6,5Ga2 и MgZn2Ga2 присутствуют область с наличием $Mg(OH)_2$ – обозначена буквой А, и область - $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ обозначена буквой В [184]. На поверхности образца, который находился в среде DMEM для приготовления экстракта также наблюдается $Mg(OH)_2$, и $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ В случае когда образец сплава MgZn2Ga2 после испытания на коррозионную коррозию погружением в раствор Хенкса и дальнейшей инкубации в DMEM/F12 можно увидеть четыре различные области.



а-б – после 192-часового испытания на коррозионную погружение в растворе Хенкса при 37 °C; в – 168-часовая инкубация в клеточной среде DMEM/F12 при 37 °C и в стерильной среде с 5% CO_2; г – 192-часовое испытание на иммерсионную коррозию в растворе Хенкса при 37 °C + 168-часовая инкубация в клеточной среде DMEM/F12 при 37 °C и стерильной среде с 5% CO_2.

Рисунок – 43 ЭДС карты – распределение Mg, O, Ca, P и Cl в (а) MgZn6,5Ga2 и (б, в, г) MgZn2Ga2, экструдированных при 150 °C

Области А и Б соответствуют областям, состоящим из $Mg(OH)_2$, между ними наблюдается небольшая разница по содержанию Ca и P. По отношению поверхностного слоя продуктов коррозии, то он состоит из тонкого слоя $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ обозначается буквой (С) и более толстого слоя $Mg(OH)_2$. Возможно, зоны В и С образовались в ходе коррозионных испытаний, а участки А и D образовались при приготовлении экстракта.

Таблица 10 - Химический состав продуктов коррозии на поверхности магниевых сплавов

Исследуемый образец	Область **	O*, %	Mg, %	Zn, %	Ga, %	P, %	Ca, %	Cl, %
Сплав MgZn6,5Ga2 экструдированный при 150°C, после выдержки в растворе Хенкса в течение 192 ч. при 37 °C	A	62,5	35,5	0,7	0,2	0	0	0,1
	B	71,4	6,0	0,1	0	10,3	11,3	0
Сплав MgZn2Ga2	A	70,6	24,4	0,5	0,5	1,4	0,4	0,9

экструдированный при 150°C, после выдержки в растворе Хенкса в течение 192 ч. при 37 °C	B	71,2	4,9	0	0	10,8	12,3	0,1
Сплав MgZn2Ga2 экструдированный при 150°C, после 168-часовой инкубации в клеточной среде DMEM/F12 37 °C, стерильная среда, 5 % CO_2)	A	64,5	28,8	1,0	0,3	1,8	1,9	0,1
	B	66,2	31,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0
Сплав MgZn2Ga2 экструдированный при 150°C, после выдержки в растворе Хенкса в течение 192 ч. при 37 °C + после 168-часовой инкубации в клеточной среде DMEM/F12 37 °C, стерильная среда, 5 % CO_2)	A	64,3	24,9	2,4	1,5	1,7	4,5	0
	B	65,3	25,2	1,1	1,0	3,6	2,3	0,2
	C	69,6	12,6	0,1	0,1	9,3	7,6	0
	D	54,3	36,8	0,9	0,7	0,9	1,2	0,2

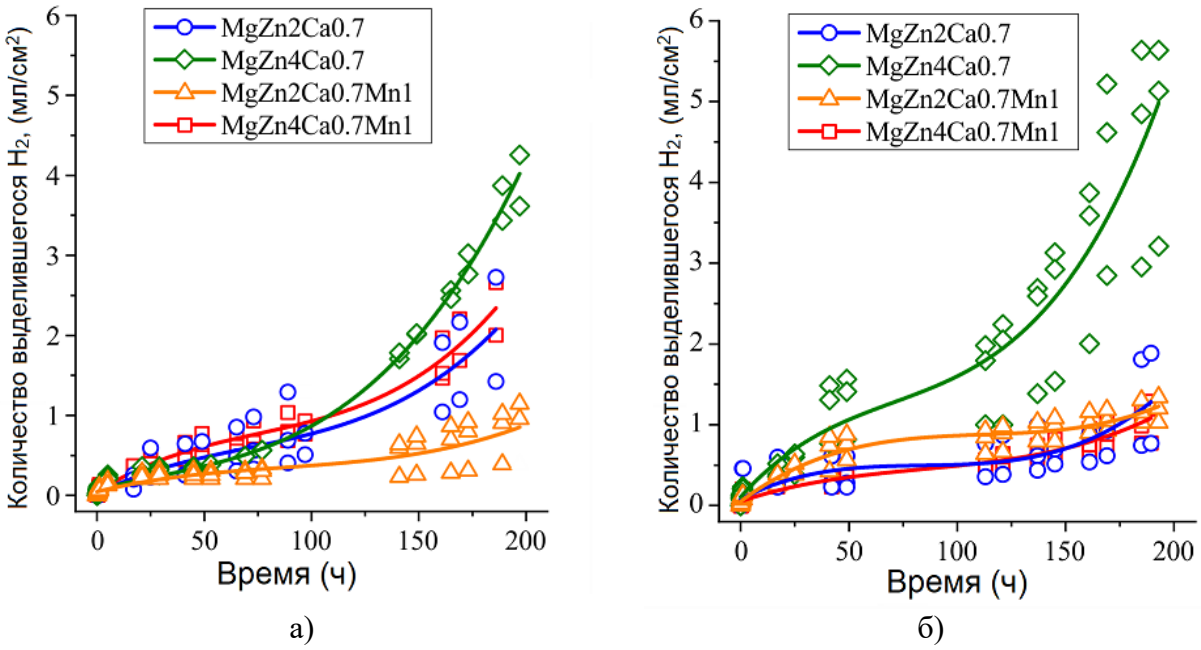
* Концентрация указана в атомных процентах
** A,B,C, D - области указаны на рисунке 43

Известно, что образование продуктов коррозии $Mg(OH)_2$ и $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ на поверхности имплантата способствует высокой активности остеобластов [185]. Марко и др. сравнили коррозионное поведение различных магниевых сплавов в фосфатно-солевом буфере (PBS) и DMEM. В работе было установлено, что в PBS заметна явная разница между скоростью коррозии, однако в DMEM существенной разницы нет [186]. В [186] также установлено, что при коррозии в DMEM на поверхности образцов сплава образуется слой $(Mg,Ca)CO_3$.

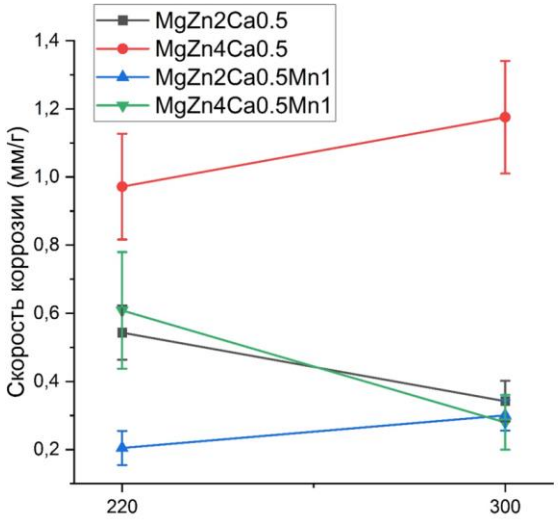
5.3. Влияние горячей экструзии на коррозионные свойства сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn

Скорость коррозии магниевых сплавов, используемых в качестве биорезорбируемых имплантатов, очень важна, так как высокая скорость биокоррозии способна привести к образованию костной мозоли, препятствует прикреплению остеоцитов к поверхности имплантата, а также способствует быстрой потере целостности имплантата [181]. Медицинская практика предполагает полную деградацию биорезорбируемого имплантата в течение 2-3 месяцев. При малой скорости коррозии выделение водорода не приводит к проблемам и количество костной ткани на поверхности имплантата растёт. Результаты длительных коррозионных испытаний сплавов Mg–Zn–Ca–Mn после экструзии при 220 или 300 °C в растворе Хенкса

представлены на рисунке 44. Можно видеть, что скорость коррозии увеличивается после 100 часов испытаний. Это является допустимым для имплантатов, так как в первую неделю после имплантации количество выделяющегося водорода должно быть минимальным в связи с высокой вероятности воспаления. Краус с соавторами показали, что допустимое количество водорода, отводимое через ткани крысы, составляет 0,13 мл в сутки при площади поверхности имплантата 0,44 см^2 [181]. Тогда при площади имплантата 1 см^2 допустимый объём водорода составит 0,295 мл/см^2.



а) б)



в)

а – температура экструзии 220 °С; в – температура экструзии 300 °С;
в – скорость коррозии

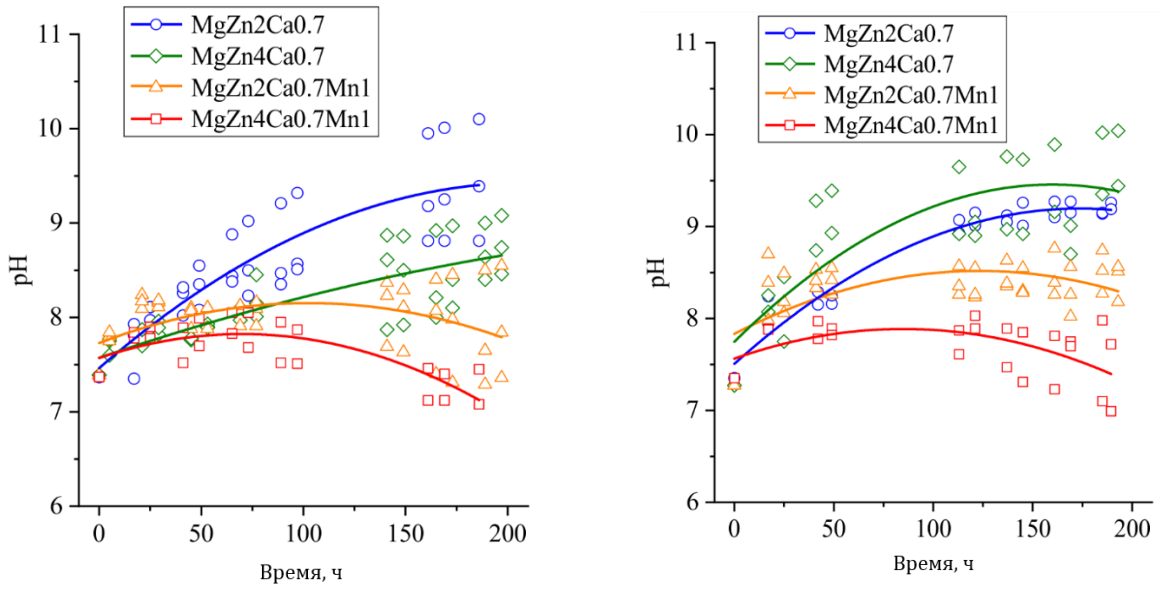
Рисунок 44 – Скорость коррозии и количество выделившегося водорода при выдержке сплавов системы Mg-Zn-Ca-(Mn) в течение 192 ч при 37 °С в растворе Хенкса

На основе данных, представленных на рисунке 44, была рассчитана средняя скорость коррозии с использованием стандартной методики [169]. Средняя скорость коррозии сплавов Mg–Zn–Ca–Mn после экструзии при 220 и 300 °C представлена на рисунке 44в. Максимальная скорость коррозии 0,97 и 1,18 мм/г. наблюдается для сплава MgZn4Ca0,7 после экструзии при 220 и 300 °C соответственно. В части влияния состава сплавов на скорость коррозии, то, как можно видеть, добавка марганца снижает скорость коррозии, а увеличение содержания Zn наоборот, её увеличивает. Наименьшая скорость коррозии 0,20 и 0,30 мм/г. наблюдается для сплава MgZn2Ca0,7Mn1 после экструзии при 220 и 300 °C соответственно. Известно, что уменьшение размера зерна способствует увеличению сопротивления коррозии [187], но в соответствии с полученными нами результатами значительной разницы скорости коррозии при экструзии и 220 °C и 300 °C не наблюдается. Фаза Mg_2Ca является анодом по отношению к α-Mg, а фаза $Ca_2Mg_6Zn_3$ выступает в качестве катода в паре с α-Mg. Это приводит к тому, что фаза Mg_2Ca преимущественно растворяется, находясь в паре с α-Mg, а фаза $Ca_2Mg_6Zn_3$ наоборот, способна временно блокировать локальную коррозию [188]. Тяжело сопоставить значения скорости коррозии, полученные в различных работах, так как условия приготовления сплавов, шихтовые материалы и, как следствие, содержание примесей в них различается [189]. Однако можно видеть, что сплавы Mg–Zn–Ca–Mn, содержащие приблизительно 2 масс.% Zn имеют самую низкую скорость коррозии. В структуре таких сплавов присутствует обе фазы Mg_2Ca и $Ca_2Mg_6Zn_3$. Жанг с соавторами предположили, что фаза Mg_2Ca растворяется в коррозионной среде, что приводит к увеличению содержания в ней кальция и должно способствовать образованию кальцийсодержащей защитной плены [190].

В ходе длительных испытаний измеряли pH раствора, результаты представлены на рисунке 45. Исходное значение pH для раствора Хенкса, измеренное перед испытаниями, составило 7,4. Можно видеть, что в ходе коррозионных испытаний для сплавов MgZn2Ca0,7 и MgZn4Ca0,7 после экструзии при 220 °C pH повышался до 9,4 и 8,7 соответственно. Аналогичные изменения наблюдается для этих же сплавов, экструдированных при температуре 300 °C. В этом случае в конце испытаний pH становится более 9. Причина увеличения pH в данном случае заключается в увеличении количества $(OH)^-$ ионов в коррозионной среде и такое изменение pH является обычным при коррозии магниевых сплавов. Совершенно другое, нестандартное изменение pH раствора наблюдается при коррозии исследуемых сплавов, содержащих марганец. Можно видеть, что при коррозии образцов из сплавов MgZn2Ca0,7Mn1 и MgZn4Ca0,7Mn1, экструдированных при 220 °C, pH сначала увеличивается до 8,2 и 7,8

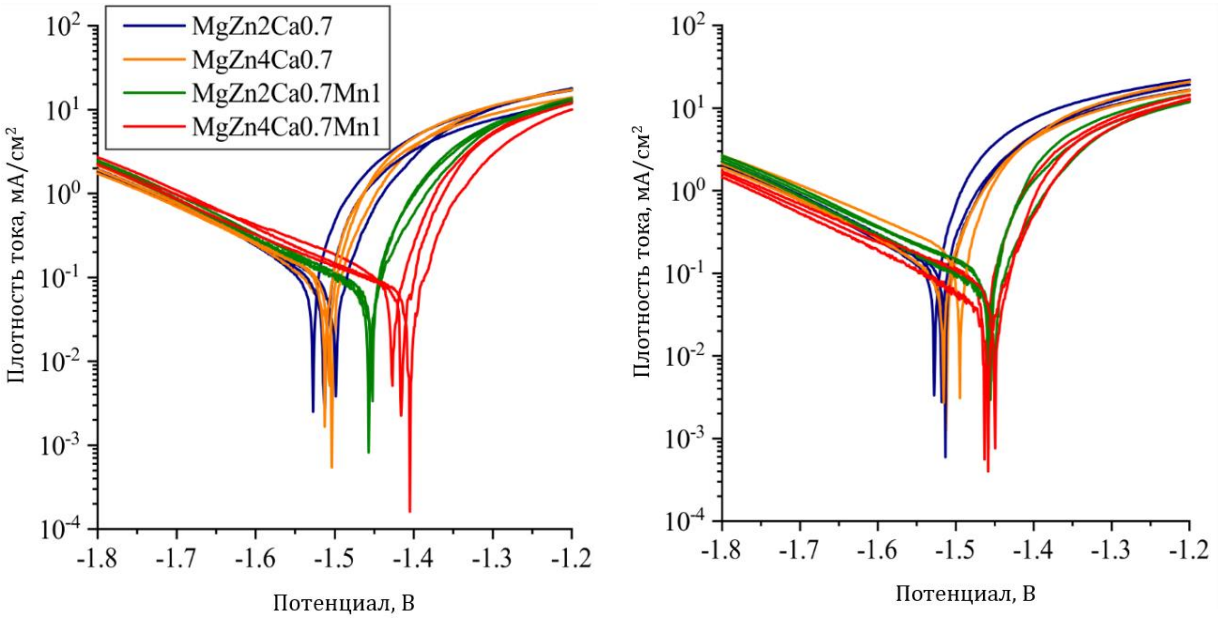
соответственно. После того, как достигаются указанные выше пиковые значения pH, происходит снижение до 7,8 и 7,1 соответственно. Интересно отметить, что снижение pH коррозионной среды наблюдается только для сплавов с низкой скоростью коррозии. Вообще связь между скоростью коррозии и pH хорошо известна [134], [191], [192], [193], [187]. Снижение pH раствора в ходе коррозионных испытаний магниевых сплавов также было обнаружено в ряде работ [194]-[195]. Марко и др предположил, что возможной причиной понижения pH является загрязненная микроорганизмами коррозионная среда. В свою очередь эти микроорганизмы могут окислять среду. Однако в таком случае снижение pH в сплавах не должно быть связано со скоростью коррозии. В составе раствора Хенкса содержатся KH_2PO_4 и Na_2HPO_4, распад которых в ходе образования фосфоросодержащего защитного слоя может повлечь снижение pH [196]. Известно, что в ходе образования гидроксиапатита из брушита ($CaHPO_4$) кислотные фосфат ионы переходят в коррозионную среду, что приводит к снижению pH [197]. Также нельзя исключать возникновение градиента pH в коррозионной среде и невозможности прямого измерения pH на границе образец сплава-коррозионная среда в экспериментальной ячейке.

Известно, что высокий (щелочной) pH оказывает вредное влияние на процессы заживления мускульной и костной ткани, а также приводит к гемолизу. В противоположность этому близкий к нейтральному pH раствора, полученный в ходе коррозии сплавов с добавкой марганца, может способствовать повышению выживаемости и пролиферации клеток [198]. Также известно, что при испытаниях in vivo в тканях, контактирующих с имплантатом, pH снижается в связи со вторичным ацидозом, причиной которого является метаболические и восстановительные процессы после хирургического вмешательства.



а – температура экструзии 220 °С; б– температура экструзии 300 °С
Рисунок 45 – Изменение pH в ходе выдержки образцов из сплава Mg–Zn–Ca–Mn в растворе Хенкса при температуре 37 °С

Поляризационные кривые, полученные для экструдированных образцов сплавов Mg–Zn–Ca–Mn представлены на рисунке 46. Можно видеть, что температура экструзии не оказывает значительного влияния на ход поляризационных кривых. Для сплавов MgZn2Ca0,7 и MgZn4Ca0,7 потенциал коррозии составил примерно -1,50 В. Сплавы с добавкой марганца имеют более положительной потенциал коррозии примерно минус 1,44 В. При этом сплав MgZn4Ca0,7Mn1 имеет самый электроположительный потенциал коррозии минус 1,41 В. С учётом доверительного интервала (±0,02 В) можно утверждать, что содержание цинка в сплаве не влияет на потенциал коррозии, а добавка марганца приводит к положительному смещению коррозионного потенциала примерно плюс 0,06 В. Такое влияние марганца было обнаружено ранее [199].В части влияния цинка, то в предыдущих работах было показано, что увеличение его содержания должно приводить к отрицательному смещению потенциала коррозии [191], [200], [188]. Можно видеть, что катодная часть поляризационной кривой, которая показывает кинетику выделения водорода, примерно одинакова для всех сплавов. По отношению анодной части поляризационной кривой, показывающей кинетику растворения магния, то этот процесс кинетически более расторможен для сплавов, не содержащих марганца.

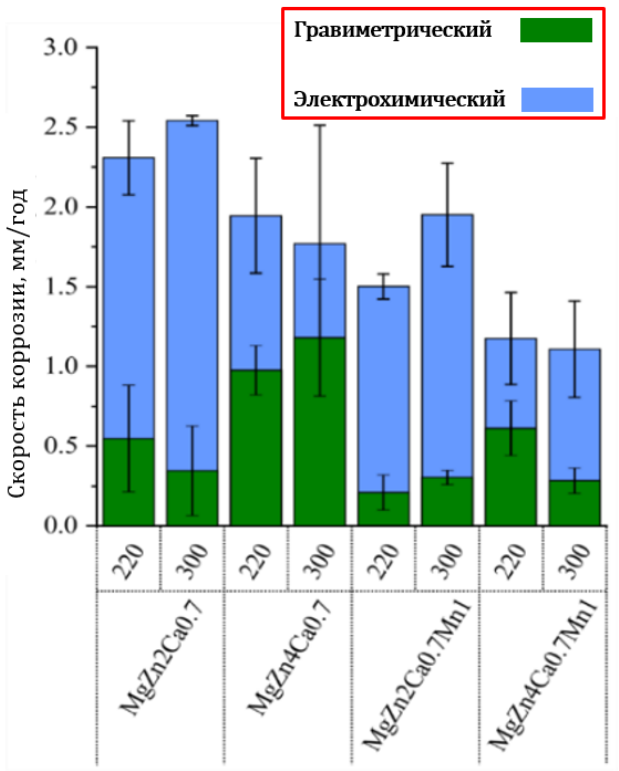


а – температура экструзии 220 °С; б – температура экструзии 300 °С
Рисунок 46 – Поляризационные кривые, полученные для сплавов Mg–Zn–Ca–Mn в растворе Хенкса при 37 °С

Значения скорости коррозии, вычисленные с использованием поляризационных кривых по закону Тафеля, также представлены на рисунке 46. Можно видеть, что скорость коррозии, полученная с помощью электрохимических исследований в 1,5-7 раз выше, чем полученная для тех же сплавов с помощью длительный коррозионных испытаний (рисунок 47). В связи с тем, что поверхность магниевых сплавов была активирована перед электрохимическими испытаниями, этот эффект можно объяснить отсутствием плёнки продуктов коррозии. Она не оказывала влияния на скорость коррозии при электрохимических испытаниях, в отличие от длительных коррозионных испытаний, где процесс коррозии был кинетически ослаблен за счёт защитного действия пленки продуктов коррозии. Как и в случае длительных коррозионных испытаний, электрохимические исследования также показывают отсутствие влияния температуры экструзии на скорость коррозии. В соответствии с результатами электрохимических испытаний минимальная скорость коррозии была получена для сплавов с добавкой марганца, что также соответствует результатам длительных коррозионных испытаний. В части влияния Zn на скорость коррозии, то можно видеть, что сплавы, содержащие 4 масс.% Zn корродируют с меньшей скоростью, чем сплавы с 2 масс.% Zn. Аналогичное соотношение скоростей коррозии наблюдается и для сплавов, содержащих марганец. Следует отметить, что эти результаты не совпадают с полученными в ходе длительных

коррозионных испытаний, где минимальная скорость коррозии была получена для сплава с 2 масс.% Zn.

Известно, что электрохимические испытания – разновидность коррозионного экспресс теста, который даёт лишь представления о скорости коррозии на том промежутке времени, когда тест проводился. Также следует учитывать, что для магниевых сплавов при проведении электрохимических испытаний наблюдается так называемый отрицательный разностный эффект [Negative Difference Effect] (NDE) [167], [181], [201]. В связи с вышесказанным результаты длительных коррозионных испытаний следует использовать для оценки реальной скорости коррозии исследуемых сплавов. В то же время анализ поляризационных кривых позволил выявить более значительное влияние состава и морфологии слоя продуктов коррозии на коррозионную стойкость, чем компонентный и фазовый состав исследованных сплавов. Например, сплавы MgZn4Ca0,7 и MgZn4Ca0,7Mn1 содержат примерно одинаковое количество фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$ (2,8 объемных процента), которая является катодом по отношению к другим структурным компонентам сплава, однако, скорость коррозии указанных сплавов значительно различается. Марганец, входящий в состав сплавов MgZn2Ca0,7Mn1 и MgZn4Ca0,7Mn1, возможно способствует образованию защитных плёнок типа конверсионных покрытий, предположительно взаимодействующих с фосфатами в растворе Хенкса. Это должно способствовать значительному торможению анодного процесса электрохимической коррозии. Это можно видеть из поляризационных кривых, на которых наблюдается положительное смещение потенциала коррозии (рисунок 46). Может происходить как торможение анодной электрохимической реакции $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ (перенапряжение), так и затруднение перехода катионов Mg^{2+} в раствор (концентрационная поляризация).



а – температура экструзии 220 °С; б – температура экструзии 300 °С
Рисунок 47 –Скорость коррозии (длительные и электрохимические испытания)

Как уже ранее сообщалось, что достаточными свойствами материала для изготовления биорезорбируемых имплантатов, предназначенных для остеосинтеза, являются следующие: скорость коррозии в имитаторе жидкости тела (SBF) при 37 °С менее 0,5 мм/г.; прочность более 200 МПа и относительное удлинение более 10 % [9]. В соответствии с результатами, представленными в этой работе, можно сделать заключение о том, что сплав MgZn2Ca0,7Mn1 после экструзии при 300 °С соответствует этим требованиям и может быть рекомендован как материал для изготовления биорезорбируемых имплантатов, предназначенных для восстановления и фиксации костей.

5.4. Анализ поверхности исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn после коррозионных испытаний

Внешний вид образцов из экструдированных сплавов Mg-Zn-Ca-Mn после коррозионных испытаний в растворе Хенкса при 37 °С в течение 192 ч представлен на рисунке 48. Можно видеть, что для всех образцов начальная цилиндрическая форма не нарушилась, что подтверждает низкую скорость коррозии. Также следует отметить, что практически все продукты коррозии без специальной обработки удалились с

поверхности образцов. Малое количество коррозионных поражений (раковин) в образцах сплавов, содержащих марганец также подтверждает результаты коррозионных испытаний.

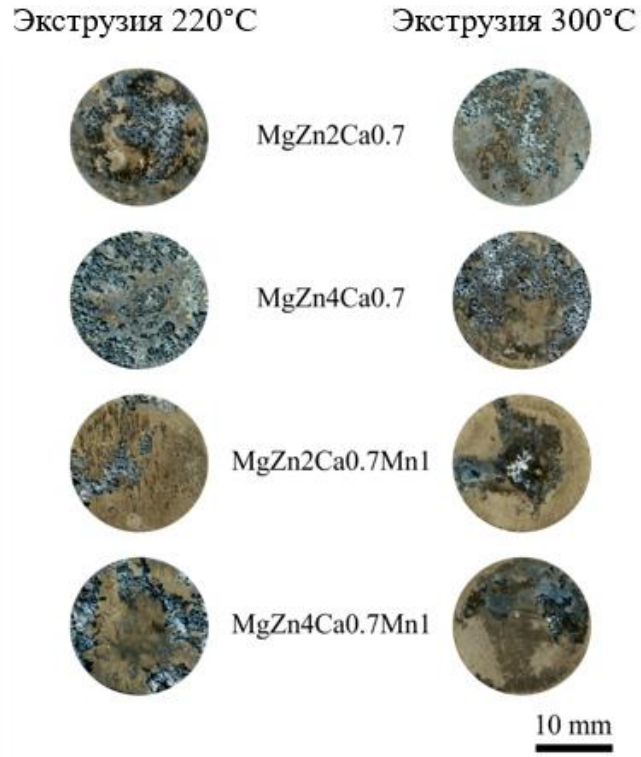
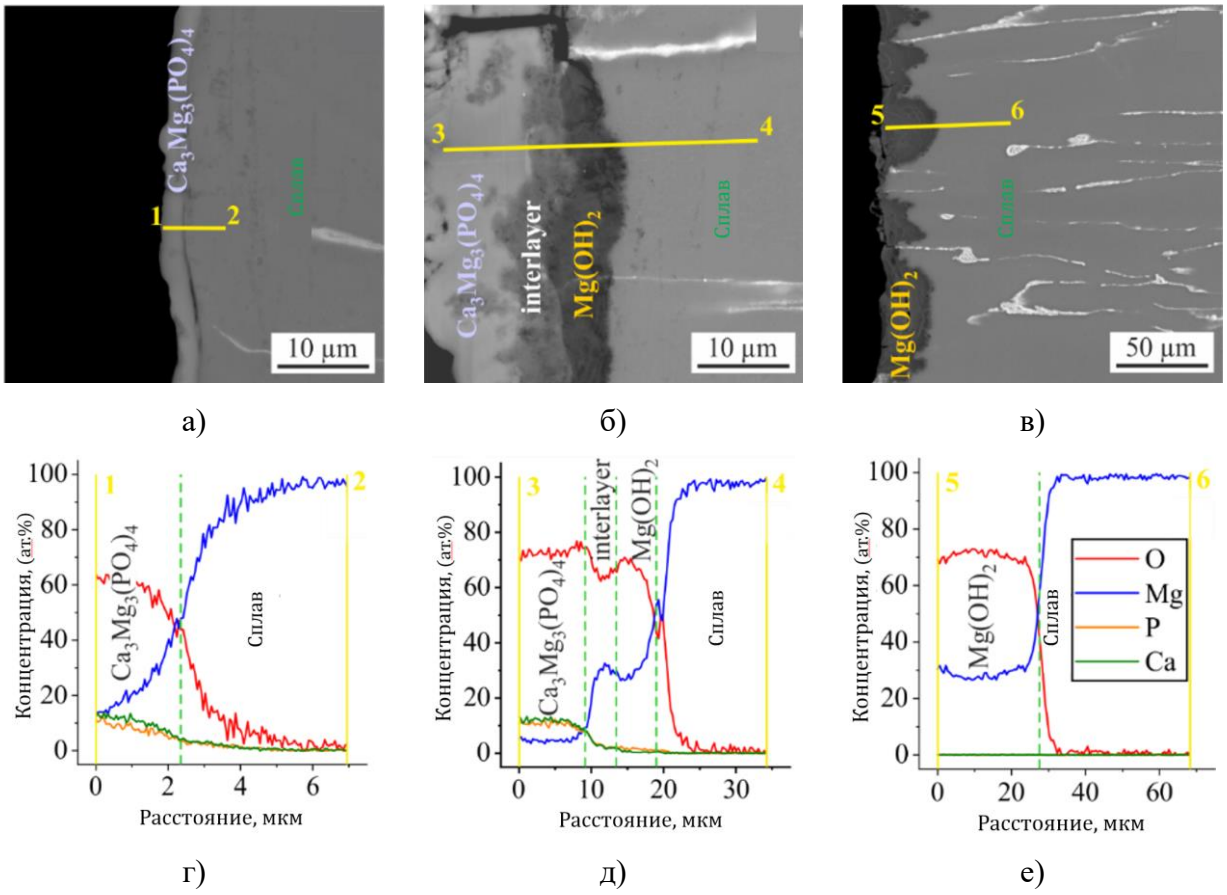


Рисунок 48 – Внешний вид образцов из сплавов Mg-Zn-Ca-Mn после коррозионных испытаний в растворе Хенкса при 37 °С в течение 192 ч

Раствор Хенкса содержит все физиологические неорганические соли в концентрациях, соответствующих их содержанию в человеческом организме [167]. Это позволяет предположить, что продукты коррозии, полученные в ходе коррозионных испытаний, должны быть схожими по составу с полученными в ходе испытаний in vivo и поэтому необходимо проанализировать состав продуктов коррозии. На рисунке 49, представлена микроструктура и профиль распределения элементов в слое продуктов коррозии образца из сплава MgZn2Ca0,7Mn1 экструдированного при 220 °С после длительных коррозионных испытаний (8 суток) в растворе Хенкса при 37 °С. Ранее было показано, что именно для этого сплава была получена минимальная скорость коррозии 0,2 мм/г. Наибольшая часть площади поверхности образца покрыта тонким слоем толщиной 2,5 мкм. По результатам микрорентгеноспектрального анализа основу слоя составляет кислород О (64 атомных процента), также в слое содержатся примерно в одинаковых количествах Mg, Ca и P (12, 12 и 11 атомных процента соответственно).

Полученные результаты и литературные данные позволяют предположить, что полученный слой представляет собой пассивирующий слой $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$, который обычно образуется на поверхности магниевых сплавов после коррозии в растворе Хенкса [202].

Также на поверхности образца MgZn2Ca0.7Mn1 имеются области, представленные на рисунке 48. Судя по фазовому контрасту, можно выделить три слоя продуктов коррозии. Внешний слой представляет ранее описанный пассивирующий слой $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$. При этом внутренний слой, который прилегает к поверхности сплава в соответствии с результатами микрорентгеноспектрального анализа, состоит из 64 атомных процента. O и 33 атомных процента. Mg, и по всей видимости представляет собой $Mg(OH)_2$. Между указанными слоями имеется промежуточный слой, который имеет промежуточный состав между $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ и $Mg(OH)_2$. На рисунке 49 в,е представлена микроструктура и профиль распределения элементов в слое продуктов коррозии образца из сплава MgZn4Ca0,7, экструдированного при 220 °C после длительных коррозионных испытаний в растворе Хенкса при 37 °C. Скорость коррозии для данного образца была максимальной. Как можно видеть, большая часть поверхности образца покрыта глубокими коррозионными раковинами, образовавшимися между участками фазы $Ca_2Mg_6Zn_3$, являющимися катодными по отношению к α-Mg. По результатам микрорентгеноспектрального анализа показано, что слой продуктов коррозии практически полностью состоит из фазы $Mg(OH)_2$, но в некоторых местах с внешней стороны можно обнаружить фрагменты слоя $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$. Возможная причина отсутствия пассивирующего слоя на поверхности образца является его разрушение и отрыв из-за роста большого количества фазы $Mg(OH)_2$. Таким образом, можно видеть, что коррозия в сплавах, содержащих и не содержащих марганец, протекает неодинаково. Эта разница также отвечает за снижение pH, когда корродируют сплавы, содержащие марганец.



а, б – микроструктура MgZn2Ca0,7Mn1; в – микроструктура MgZn4Ca0,7;
г,д – профиль распределения элементов MgZn2Ca0,7Mn1;
е – профиль распределения элементов MgZn4Ca0,7
Рисунок 49 – Микроструктура и профили распределения элементов в области границы раздела сплав/продукты коррозии после коррозионных испытаний в течение 192 ч в растворе Хенкса при 37 °С для образцов из сплавов и MgZn4Ca0,7 экструдированных при 220 °С

Обычно механизм коррозии магниевых сплавов в различных растворах, имитирующих жидкости организма, предполагает первоначальное формирование слоя $Mg(OH)_2$, а фосфатный пассивирующий слой формируется после. Полученные в данной работы результаты показывают, что первоначально происходит формирование пассивирующего слоя $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$. Известно, что наличие марганца в сплаве приводит к повышению стабильности плёнок продуктов коррозии. Это подтверждается измерением глубины проникновения хлорид ионов, которая снижается при добавлении марганца за счёт формирования оксидов MnO_2 и MnO [199]. В нашей работе марганец не был обнаружен в продуктах коррозии, но его значительное влияние на скорость коррозии было отчётливо показано.

Следует сказать несколько слов о фазовом составе продуктов коррозии. Во всех работах указывается, что обязательно происходит образование фазы $Mg(OH)_2$. Известно,

что фаза $Mg(OH)_2$ является растворимой, нетоксичной, увеличивающей активность остеобластов, а также снижающей количество остеокластов в ходе роста кости [203]. В части других соединений, формирующихся в ходе коррозии в растворах имитаторах жидкостей организма, то к ним относятся гидроксиапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) [191], [138], [192], [187]; $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ [35], [46]; Mg апатит [204] и другие фосфаты: $Ca_4O(PO_4)_2$; $CaP_3(OH)\cdot 2H_2O$; $Ca_3(PO_4)_2$. Проблема точной идентификации продуктов коррозии с помощью рентгенофазового анализа заключается в близости углов дифракционных пиков гидроксиапатита и фосфатов кальция. Было сделано предположение о том, что в ходе коррозии изучаемых сплавов формировалось именно соединение $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$, поскольку соотношение Ca/P лучше соответствует этому соединению, чем гидроксиапатиту. В любом случае Витте с соавторами показали, что слой содержащего магний фосфата кальция на поверхности имплантата способствует улучшению остеокондукции и остеоиндукции [38].

Была изучена скорость коррозии сплавов Mg-Zn-Ca-Mn в состоянии после горячей экструзии и показано, что скорость коррозии в растворе Хенкса не зависит от температуры экструзии. В то же время добавка марганца приводит к значительному снижению скорости коррозии сплава. Также было обнаружено, что при коррозии сплавов, содержащих марганец, характерно первоначальное увеличение pH с достижением максимального значения и последующим снижением pH. По всей видимости, существует некоторая связь между скоростью коррозии и подобным изменением pH раствора в ходе коррозии. Сплавы содержащие 2 масс.% Zn, в структуре которых имеются фазы Mg_2Ca и $Ca_2Mg_6Zn_3$, имеют меньшую скорость коррозии, чем сплавы с 4 масс.% Zn, содержащие только фазу $Ca_2Mg_6Zn_3$.

5.5. Выводы по главе 5

1. Скорость коррозии сплавов Mg-Zn-Ga зависит не только от состава сплава, но и от температуры экструзии. При увеличении температуры экструзии увеличивается и скорость коррозии. Скорость коррозии сплава MgZn2Ga, экструдированного при 150 °C, составляет 0,2 мм/г., что в совокупности с высокими механическими свойствами (временным сопротивлением при разрушении при растяжении 265 МПа, пределом текучести 159 и относительным удлинением 18 %) позволяет рекомендовать его в качестве материала для изготовления биорезорбируемых имплантатов, предназначенных для восстановления и фиксации костей. Этот сплав дополнительно обладает терапевтическим эффектом за счёт наличия в нём галлия, что делает его перспективнее.

2. Была изучена скорость коррозии сплавов Mg-Zn-Ca-Mn в состоянии после горячей экструзии и показано, что скорость коррозии в растворе Хенкса не зависит от температуры экструзии. В то же время добавка марганца приводит к значительному снижению скорости коррозии сплава. Также было обнаружено, что при коррозии сплавов, содержащих марганец, характерно первоначальное увеличение pH с достижением максимального значения и последующим снижением pH. По всей видимости, существует некоторая связь между скоростью коррозии и подобным изменением pH раствора в ходе коррозии. Сплавы содержащие 2 масс.% Zn, в структуре которых имеются фазы Mg_2Ca и $Ca_2Mg_6Zn_3$, имеют меньшую скорость коррозии, чем сплавы с 4 массовых процентов. Zn, содержащие только фазу $Ca_2Mg_6Zn_3$. Таким образом, сплав Mg–2 масс.%. Zn–0,7 масс.% Ca–1 масс.% Mn после экструзии при температуре 300 °C имеет благоприятное сочетания коррозионных (скорость коррозии 0,3 мм/г.) и механических свойств (предел прочности 278 МПа; предел текучести 229 МПа и относительное удлинение 10 %), позволяет рекомендовать его в качестве материала для изготовления биорезорбируемых имплантатов, предназначенных для восстановления и фиксации костей.

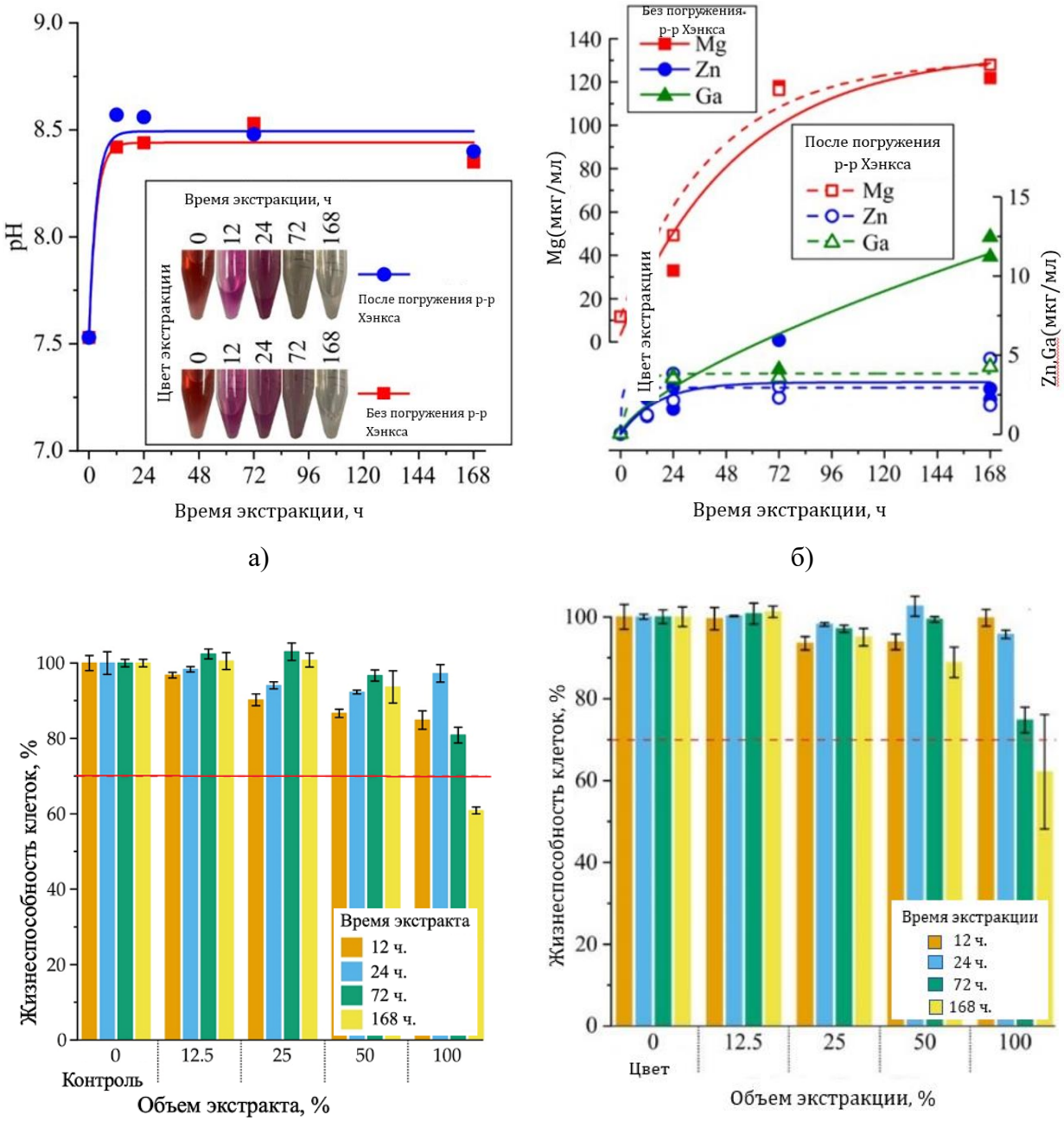
3. По результатам электрохимических испытаний было выявлено, что скорость коррозии для двух систем исследуемых сплавов, полученная с помощью электрохимических исследований в 1,5-7 раз выше, чем полученная для тех же сплавов с помощью длительный коррозионных испытаний. В связи с тем, что поверхность магниевых сплавов была активирована перед электрохимическими испытаниями, этот эффект можно объяснить отсутствием плёнки продуктов коррозии. Она не оказывала влияния на скорость коррозии при электрохимических испытаниях, в отличие от длительных коррозионных испытаний, где процесс коррозии был кинетически ослаблен за счёт защитного действия пленки продуктов коррозии.

4. По результатам микрорентгеноспектрального анализа двух систем исследуемых сплавов было установлено, что слой продуктов коррозии практически полностью состоит из фазы $Mg(OH)_2$, но в некоторых местах с внешней стороны можно обнаружить фрагменты слоя $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$.

ГЛАВА 6 АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ГОРЯЧЕЙ ЭКСТРУЗИИ НА БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ИССЛЕДУЕМЫХ СПЛАВОВ (IN VITRO, IN VIVO).

6.1. Исследование цитотоксичности магниевого сплава MgZn2Ga2 (in vitro)

Влияние времени экстракции на pH и цвет экстракта представлено на рисунке 50а. После первых 12 ч экстракции pH увеличился с 7,5 до 8,5 и оставался постоянным при дальнейшем увеличении времени инкубации образцов в экстракте. При этом цвет экстракта изменился с красного на цвет фуксии из-за наличия в DMEM индикатора фенолового красного. Впоследствии среда стала прозрачной, возможно, из-за увеличения концентрации ионов металлов. Погружение образцов в раствор Хенкса перед процессом экстракции не влияло на pH в ходе испытаний на цитотоксичность. Влияние времени экстракции на концентрацию Mg, Zn и Ga в экстракте представлено на рисунок 50б. Через 72 часа экстрации концентрация Mg достигла 120 мкг/мл и в дальнейшем не изменялась. Содержание Zn и Ga было ниже чем Mg, и через 24 часа как для Zn, так и для Ga наблюдалась постоянная концентрация примерно 3,5 мкг/мл. Нормальный уровень Mg и Zn в сыворотке крови составляет от 11,7 до 25,8 и от 0,8 до 1,1 мкг/мл соответственно, что ниже, чем в экстрактах [205], [66]. Высокое содержание Ga (> 10 мкг/мл) наблюдалось через 168 часов экстракции. В случае когда использовались образцы после коррозионных испытаний в растворе Хенкса, содержание Ga было ниже. Возможно, причина высокого содержания галлия в первом случае заключается в высокой ошибке метода при анализе низких концентраций элементов. В работе [122] было показано, что концентрация Ga 0,64 мкг/мл не вызывает цитотоксичности после 48 ч инкубации. Однако через 5 дней инкубации жизнеспособность клеток остеосаркомы U-2 была близка к фенольному контролю .



а – изменение pH и цвета экстракта в зависимости от времени выдержки;
б – концентрация Mg, Zn и Ga в клеточной среде DMEM/F12 в зависимости от времени выдержки для сплава MgZn2Ga2 экструдированного при температуре 150 °C;
в – влияние объема экстракта и времени выдержки на жизнеспособность клеток после 48 ч инкубации; г – влияние объема экстракта и времени выдержки на жизнеспособность клеток после 192 ч инкубации (образцы после выдержки в растворе Хенкса)
Рисунок 50 – Результаты цитотоксичности и биосовместимости

Влияние времени экстракции и доли экстракта на жизнеспособность клеток после 48 ч инкубации с образцами из сплава MgZn2Ga2, экструдированными при 150 °C, представлено на рисунок 48в. Использование 100 % экстракта снижает жизнеспособность клеток до 60 %. Снижение жизнеспособности клеток может быть

связано с высоким pH экстракта, а также высокой концентрацией ионов Mg [66]. После разбавления жизнеспособность клеток составляла не менее 85 % при доле экстракта 50 %, 25 % и 12,5 %. Кроме того, жизнеспособность клеток увеличивалась с увеличением времени экстракции с 12 до 72 часов. Причина такого поведения неизвестна и требует дальнейшего исследования. Жизнеспособность клеток после 48 ч инкубации образцов сплава MgZn2Ga2, экструдированных при 150 °C, и образцов подвергнутых коррозионным испытаниям в растворе Хенкса, перед приготовлением экстракта, показана на рисунок 48г. Для образцов сплава, выдержанных в растворе Хенкса, существенных различий в жизнеспособности клеток по сравнению со свежеприготовленными образцами не наблюдалось. В целом сплав MgZn2Ga2, экструдированный при 150 °C, не показал цитотоксичности по отношению к клеткам MG63 согласно ISO 10993–5, поскольку снижение жизнеспособности клеток было не менее 70 %.

6.3. Исследование цитотоксичности MgZn2Ca0.7Mn1 (in vitro)

Для проведения испытаний на цитотоксичность был выбран сплав MgZn2Ca0.7Mn1 после экструзии при температуре 300 °C. Влияние времени экстракции и доли экстракта на жизнеспособность клеток после 48 ч представлено на рисунке 51. Можно видеть, что с увеличением содержания экстракта в клеточной среде количество выживших клеток продолжает расти. Жизнеспособность клеток снижается только при замене клеточной среды чистым экстрактом до 100 %, и достигает (78-80) %.

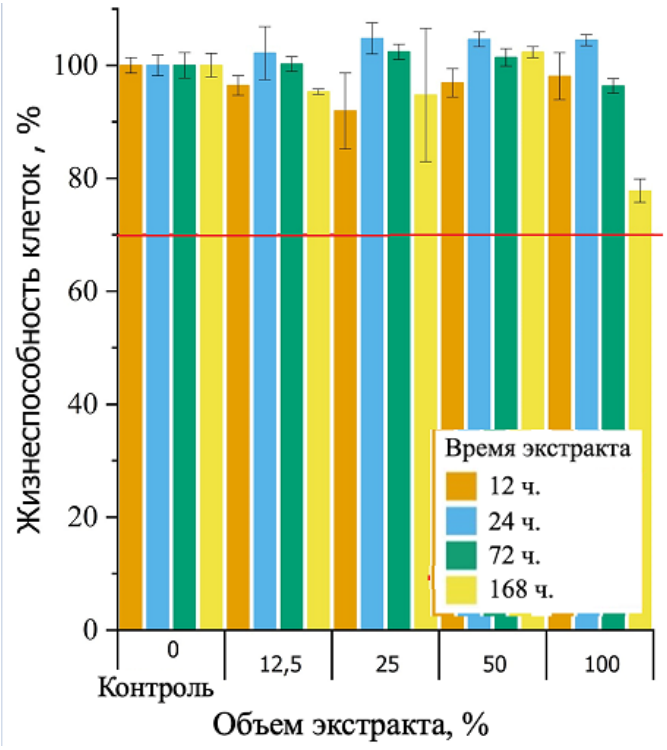


Рисунок 51– Влияние объема экстракта и времени выдержки на жизнеспособность клеток после 48 ч инкубации для сплава MgZn2Ca0,7Mn1

По результатам определения цитотоксичности выявлено, что MgZn2Ca0.7Mn1, экструдированный при 300°C, не показал значительной цитотоксичности по отношению к клеткам MG63 согласно ISO 10993–5, поскольку снижение жизнеспособности клеток было менее 30 %.

6.3. Исследование биосовместимости магниевого сплава MgZn2Ga2 (in vivo)

В условиях вивария Кубанского Государственного Медицинского Университета (КубГМУ) было проведено экспериментальное исследование на лабораторных животных (крыса), заключающееся в установке имплантатов из магниевого сплава MnZn2Ga2 в бедренную кость животного с дальнейшим наблюдением в раннем послеоперационном периоде, рентгенологическим исследованием и гистологическим исследованием биоптата. В эксперименте использовались белые лабораторные крысы линии Wistar обоих полов, возрастом от 6 месяцев, со средними показателями массы тела 340-400 гр.

Операция проводилась под общим наркозом внутримышечной инъекцией Флексопрофена (VIC, Беларусь) 2,5% 10 мг на кг + Золетила 100 (Virbac, Франция) 20 мг на кг. Для местного обезболивания использовали Брилокаин 1:200000 (Ферейн, Россия). В условиях экспериментальной операционной с соблюдением правил асептики и

антисептики производился разрез кожи в области бедренной кости с наружной стороны и выделение кости. Каждому животному проведена установка 3 имплантатов в тело бедренной кости диаметром 1,3; 1,5; 1,7 мм, длиной 5 мм различных методов стерилизации (газовая, радиационная, автоклавирование). Рану ушивали послойно Vicryl 4–0 (Ethicon, США). Послеоперационная область обработана антибактериальным аэрозолем Террамицин (Zoetis, Германия).

Послеоперационная антибактериальная терапия проведена при помощи внутримышечной инъекции препаратом Конвения (Zoetis, Италия). Длительность эксперимента составила 6 месяцев. Всего в эксперименте было задействовано 6 животных. В конце каждого периода исследования животные были выведены из эксперимента путем внутримышечной инъекции и передозировки препаратом Телазол (Zoetis, Испания). Затем произведен забор бедренной кости и внутренних органов животного (почки, печень, селезенка) для проведения дальнейшего рентгенологического и гистологического исследования. Отобранные для гистологического исследования образцы помещены в 10 % нейтральном растворе формалина. Перед выведением из эксперимента был произведен забор крови и мочи для определения концентрации ионов магния в сыворотке крови и маркеров воспаления. Выведение из эксперимента проводилось через 1 месяц, через 3 месяца и через 6 месяцев после операции. При выведении из эксперимента 1 животного через 1 месяц визуализирован патологический перелом бедренной кости и фрагменты, свободно лежащие в мягких тканях

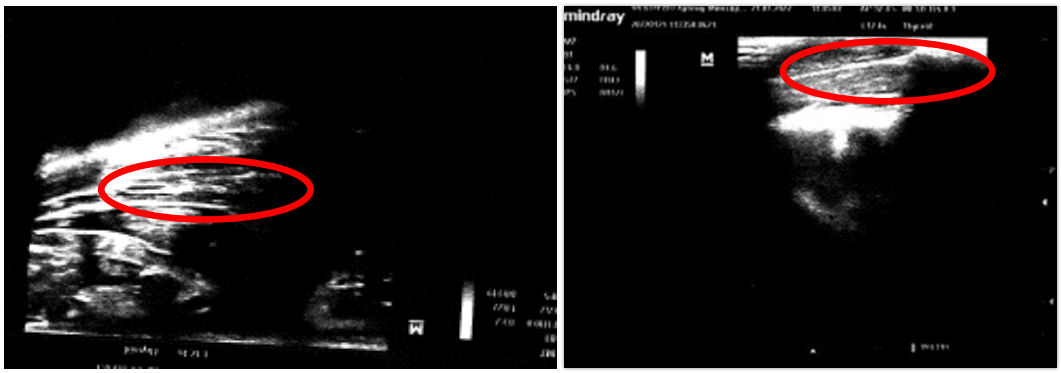
Осуществлялось ежедневное наблюдение за животными в раннем послеоперационном периоде для исследования общего состояния. В первые дни после операции визуализировались незначительный отек и гиперемия в послеоперационной области.

Все клинические признаки разрешились в течение 2 недель после операции. Часть животных полностью восстановили нагрузку на оперированную лапу. Другие клинические признаки местных воспалительных реакций не проявлялись в течение основного периода после имплантации. Кроме того, не определялись существенные газовые полости, которые можно было бы обнаружить путем наблюдения и пальпации. По результатам анализов крови и мочи не выявлено существенного отклонения от нормы.

Лабораторные анализы крыс через 1 месяц после установки биорезорбируемых имплантатов не показали значительных отклонений от референсных значений. Те отклонения показателей, которые определились были связаны со стрессовыми факторами при заборе крови и мочи у животных. Необходимо отметить, что по

представленным анализам не определяется воспалительного, аллергического или токсического компонента.

Перед выведением животного из эксперимента было проведено ультразвуковое исследование в области бедренной кости для оценки образования газовых полостей при биорезорбции магния. УЗ исследование было проведено на 7 сутки, 14 сутки, 1 месяц, 3 месяца и 6 месяцев после имплантации с применением аппарата Philips Affiniti 70 (Philips Healthcare, США) поверхностным датчиком (L 12-3). Была визуализирована газовая прослойка над областью установленных имплантатов через 3 и 6 месяцев (рисунок 52).



а) б)

а – через 3 месяца; б – через 6 месяцев

Рисунок 52 – Ультразвуковое исследование

На кафедре лучевой диагностики МГМСУ им. А.И. Евдокимова проводилась прицельная рентгенография и конусно-лучевая компьютерная томография (КЛКТ) биоптатов. Прицельная ренгенография проводилась при помощи дентального рентгеновского аппараат «FOCUS» Kavo (Германия). По данным прицельной рентгенографии фрагментов бедренной кости 1 крысы (выведенной через 1 месяц) визуализируются недеградированные имплантаты (рисунок 53 а). По данным прицельной рентгенографии бедренной кости через 3 и 6 месяцев имплантаты не визуализируются (рисунок 53 б - в).



а) б) в)

а – через 1 мес., б – через 3 мес., в – через 6 мес.
Рисунок 53– Рентгенография фрагментов бедренной кости 1 крысы

Для исследования биорезорбции имплантатов in vivo применялась компьютерная микрофокусная томография с использованием микрофокусного рентгеновского томографа (ЭЛТЕХ-Мед, Россия). На микроКТ визуализировалось небольшое снижение средней плотности имплантатов через 3 и 6 месяцев по сравнению с недеградированным имплантатом животного, выведенного через 1 месяц.

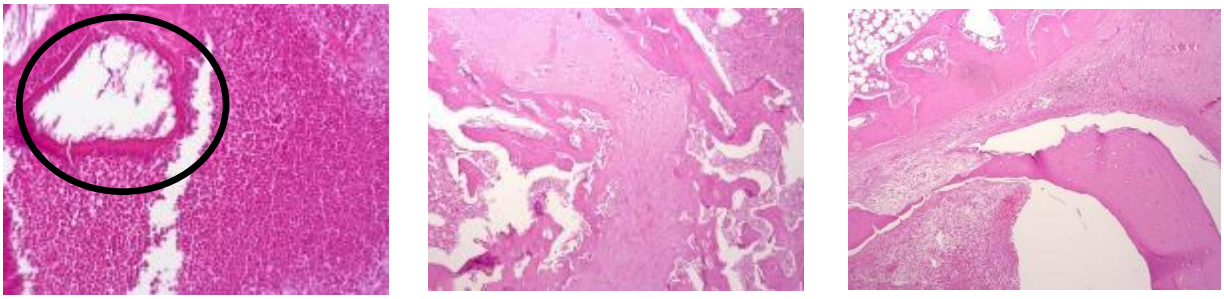
По данным микроКТ через 6 месяцев после операции визуализируются отверстия, сформированные для имплантатов, сами имплантаты не визуализируются. Скорость резорбции имплантатов отображена в таблице 11.

Таблица 11 – Оценка уровня биорезорбции имплантатов из магниевого сплава MgZn2Ga2

Образец	Диаметр, мм	Длина, мм	Резорбция, %
До установки	1,7, 1,7, 1,7	5	---
1 мес. после	1,46; 1,4; 1,36	4,6; 4; 4	17
3 мес. после	0,7; 1,0; 0,8	3,9; 3,7; 3,4	49
6 мес. после	Не визуализируется	Не визуализируется	100

Кроме того, в лаборатории на базе Клинического медицинского центра «Кусково» МГМСУ им. А.И. Евдокимова проведен гистологический анализ образцов костей от каждого животного. Окраска образцов гематоксилином и эозином. Через 1 месяц «ложе» имплантата четко прослеживается. В одном из участков определяется костный секвестр, заполненный плотным лейкоцитарным инфильтратом с остатками гомогенного эозинофильного вещества, перифокально определяется резорбция костной ткани с

выраженным фиброзом в межбалочном пространстве. В других участках костная ткань в области ложа не изменена (рисунок 54).



а б в

а – после 1 месяца, х50; б – после 3 месяцев, х50; в – после 6 месяцев, х200
Рисунок 54 – Гистологические изображения образцов «ложе» имплантата от каждого животного в различных участках

Через 3 месяца «ложе» имплантата прослеживается на всем протяжении и заполнено внутренней «костной мозолью», состоящей из наружного слоя волокнистой ткани с обилием остеогенных клеток и выраженным ангиоматозом среднего слоя хрящевой ткани и внутреннего слоя формирующихся костных балочек. Костная ткань в области ложа с фокусами незавершённого остеогенеза в виде формирования остеоида, наличие пролиферирующих остеобластов и повышенной клеточности в межбалочном пространстве. Воспалительная инфильтрация отсутствует (рисунок 54 б).

Через 6 месяцев «ложе» имплантата заполнено волокнистой фиброзной тканью с обилием капилляров и кольцевидной формы участком компактной зрелой кости. Воспалительная инфильтрация отсутствует (рисунок 54в).

По результатам исследования биосовместимости было выявлено что имплантация пина из магниевого сплава MgZn2Ga2 не привела к значительным изменениям показателей крови, а также не привела к образованию значительных газовых полостей. Следует сделать вывод, что в рамках эксперимента *in vivo* достигнута высокая степень биосовместимости и остеокондуктивности имплантата MgZn2Ga2 без острых, подострых или хронических токсических эффектов [206].

6.4. Выводы по главе 6

1. По результатам цитотоксичности выявлено, сплав MgZn2Ga2 экструдированный при 150 °C, не проявил значительной цитотоксичности по отношению к клеткам MG63 ISO 10993–5. Высокая цитотоксичность была получена только для

экстракта без разбавления, а сама цитотоксичность в данном случае обусловлена высоким pH клеточной среды. Погружение образцов в раствор Хенкса перед приготовлением экстракта не влияло на цитотоксичность.

2. По результатам цитотоксичности выявлено, что MgZn2Ca0.7Mn1, экструдированный при 300°C, не показал значительной цитотоксичности по отношению к клеткам MG63 согласно ISO 10993–5, поскольку снижение жизнеспособности клеток было менее 30 %.

3. Исследование in vivo показало, что имплантация пина из магниевого сплава MgZn2Ga2 не привела к значительным изменениям показателей крови, а также не привела к образованию значительных газовых полостей. Следует сделать вывод, что в рамках эксперимента *in vivo* достигнута высокая степень биосовместимости и остеокондуктивности имплантата MgZn2Ga2 без острых, подострых или хронических токсических эффектов.

ГЛАВА 7 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛИБРОВАННЫХ ПРУТКОВ МАЛЫХ ДИАМЕТРОВ (МЕНЕЕ 6 ММ) С ПОМОЩЬЮ ПРОВЕДЕНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ

7.1. Анализ микроструктуры прутков после горячей экструзии, волочения и ротационной ковки

Как уже было сказано, что размер зерна существенно влияет на механические свойства магниевых сплавов из-за их высокого коэффициента Холла-Петча (~300 МПа•мкм$^{1/2}$) [4]. Для обеспечения мелкозернистой структуры и высоких механических свойств магниевых сплавов применяют различные методы, такие как горячая экструзия, горячая прокатка и др. виды. В то же время в работах, где разрабатываются биорезорбируемые магниевые сплавы, не анализируется технология изготовления имплантата в зависимости от его типа. Например, во многих работах биорезорбируемых пластины вырезают из экструдированных заготовок [207], [208], [209]. Выход продукции в этом случае чрезвычайно низок, и образуется большое количество отходов, что приводит к значительному негативному воздействию на окружающую среду.

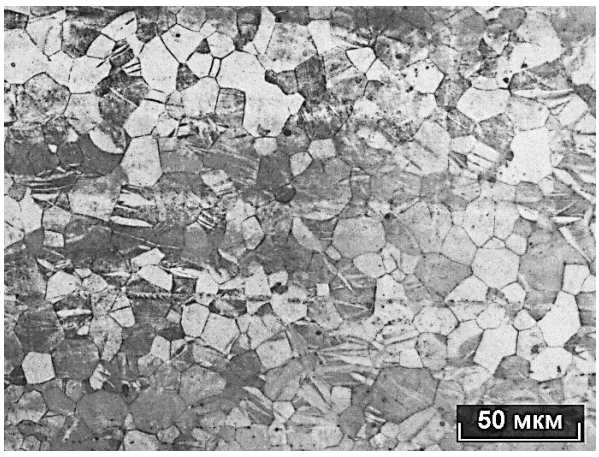
Номенклатура изделий из биорезорбируемых сплавов достаточно широка. Она включает в себя винты, пины, пластины, барьерные мембраны и др. Для разных типов изделий могут потребоваться заготовки различных диаметров. Так, например для изготовления винтов основные типоразмеры заготовок составляют ~ 3, 4 и 5 мм.

Получение заготовок малых диаметров методом экструзии является сложной задачей, так с увеличением разности между исходным диаметром заготовки и полученной прессованной заготовки необходимо большее давление прессования. Возможности прессового оборудования не безграничны и одним из выходов в таком случае может быть повышение температуры прессования, что в свою очередь может привести к формированию недостаточных прочностных свойств заготовки или получению дефектов структуры, связанных с оплавлением заготовки.

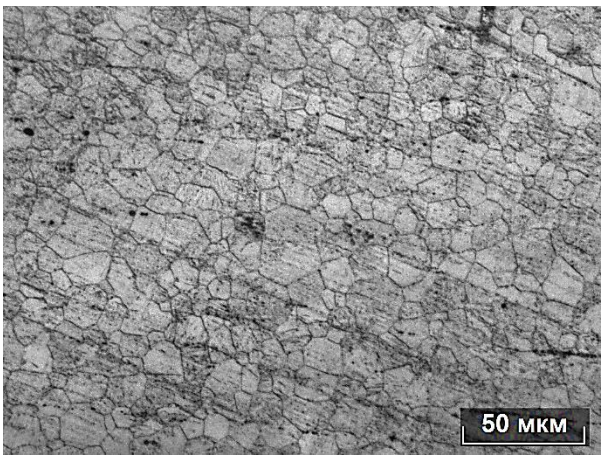
Задачей второго этапа работы является получение прутковых заготовок из сплавов MgGa2Zn2 и MgZn2Mn0,8Ca0,7 минимально возможных диаметров и изучение их свойств.

Учитывая, что магний имеет кристаллическую структуру ГПУ и относительно низкую энергию дефекта упаковки, добавление галлия дополнительно снижает энергию дефекта упаковки, что существенно облегчает образование двойников [210]. При

деформационной обработке при низких температурах и достаточно высоких скоростях деформации плотность дислокаций и концентрация напряжений существенно возрастают из-за плохой аккомодационной способности магния, что способствует зарождению двойников в области с высокой плотностью дислокаций. На рисунках 55–59 представлена микроструктура, полученная с помощью оптического микроскопа. Однако в процессе уменьшения диаметра прутка с 6 мм до 5,2 мм волочением (рисунок 57) степень деформации очень мала (e ~ 0,2%) и возможно критическая плотность дислокаций достигается не во всех зернах. Поэтому двойники деформации охватывают лишь часть зерен структуры. При увеличении степени деформации до e ~ 0,7%, что соответствует переходу от диаметра прутка 6 мм к диаметру 4,2 мм (рисунок 58) двойники деформации охватывают уже весь объем деформируемого образца. Напротив, в процессе уменьшения диаметра прутка с 6 мм до 5,5 мм (рисунок 56) методом ротационной ковки несмотря на то, что степень деформации близка к таковой для прутка того же диаметра, полученного волочением, процесс двойникования увеличивается, и двойники уже занимают весь объем деформированного образца. Это может быть связано с большими локальными деформациями сдвига, вызванными ротационной ковкой [211]. Это, в свою очередь, вызывает более интенсивное накопление дислокаций в структуре магниевого сплава и, как следствие, развитие двойникования.

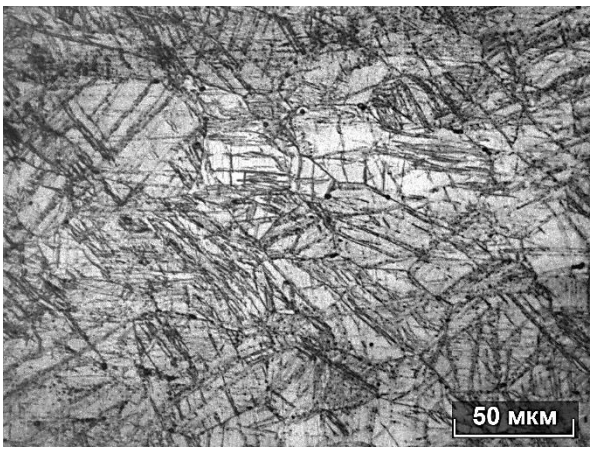


а)

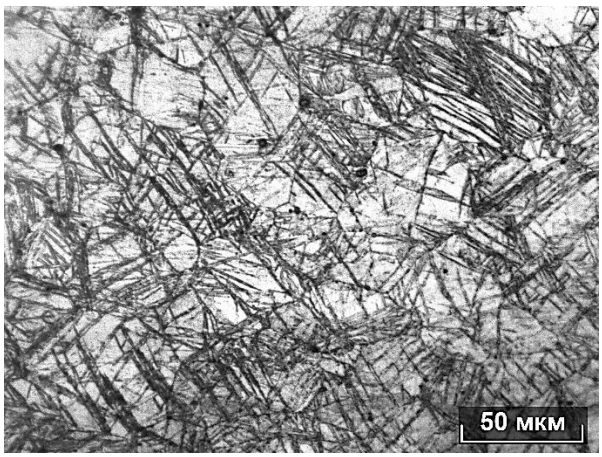


б)

а,б – микроструктура после горячей экструзии в продольном направлении экструзии
Рисунок 55 – Микроструктура сплава MgZn2Ga2 после горячей экструзии (6 мм)

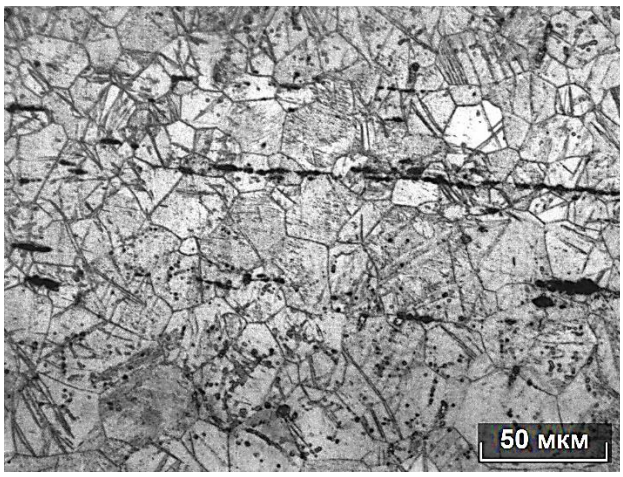


а)

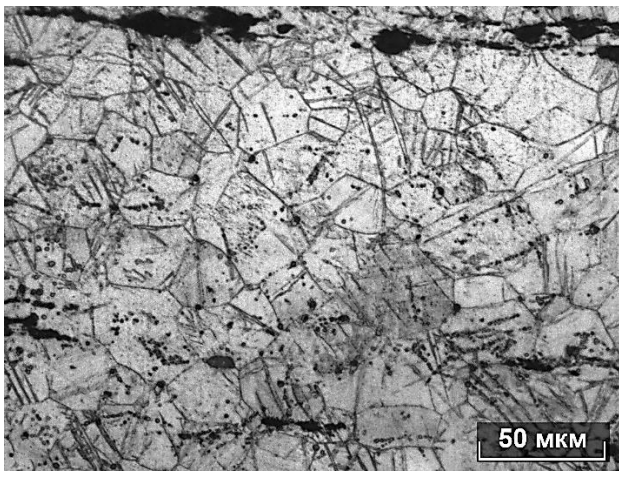


б)

а – микроструктура после ротационной ковки (РК) в продольном направлении;
б – микроструктура после ротационной ковки (РК) в поперечном направлении;
Рисунок 56 – Микроструктура сплава MgZn2Ga2 после ротационной ковки – (5,5 мм)

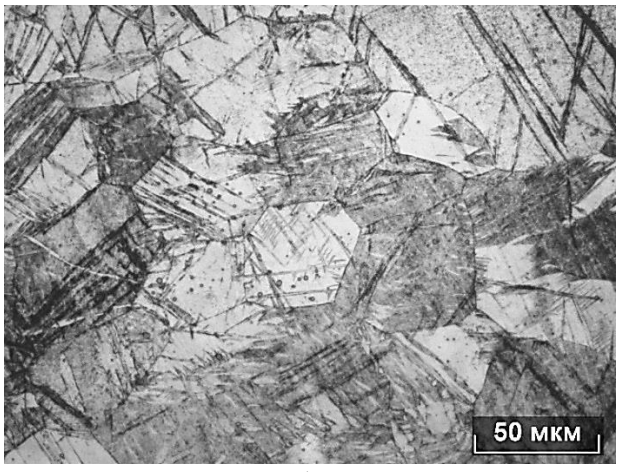


а)

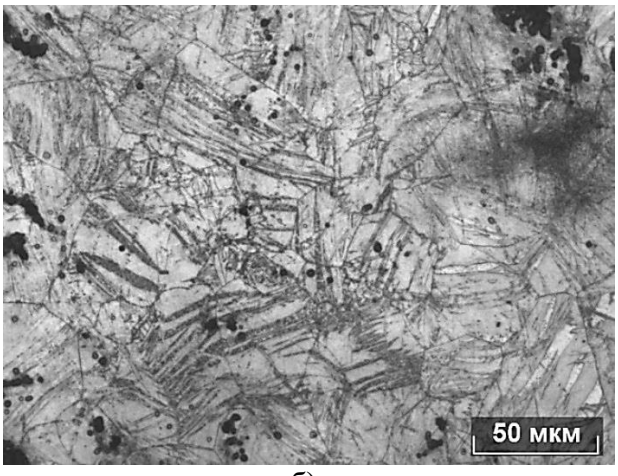


б)

а – микроструктура после волочения в продольном направлении;
б – микроструктура после волочения в поперечном направлении;
Рисунок 57 – Микроструктура сплава MgZn2Ga2 после волочения (5,2 мм)



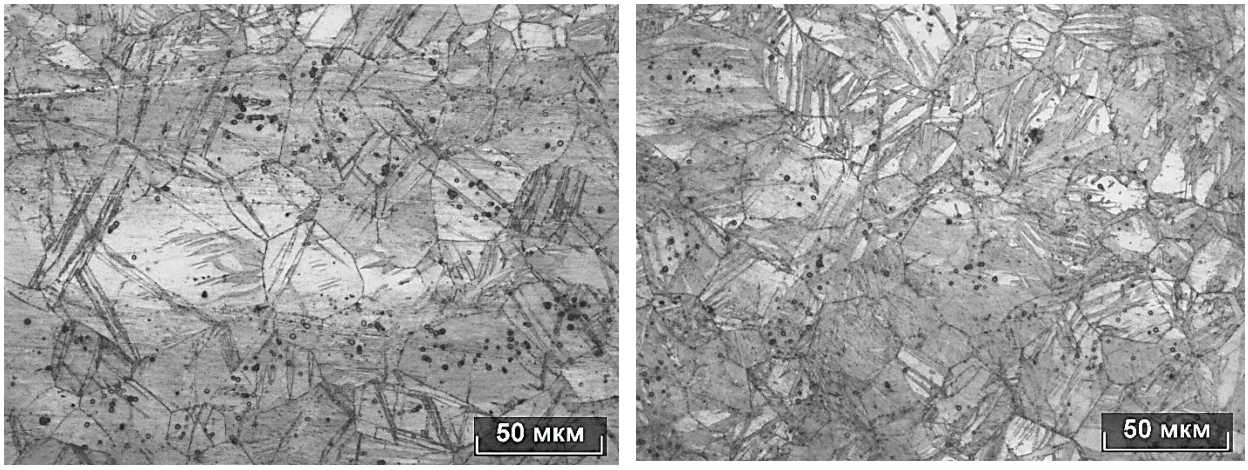
а)



б)

а – микроструктура после волочения в продольном направлении;

б – микроструктура после в поперечном направлении;
Рисунок 58 – Микроструктура сплава MgZn2Ga2 после волочения (4,2 мм)



а) б)

а – микроструктура после волочения в продольном направлении;
б – микроструктура после волочения в поперечном направлении;
Рисунок 59 – Микроструктура сплава MgZn2Ga2 после волочения (3,3 мм)

На рисунке 60 представлены показатели размера зерна для всех видов деформации. Для прутка после горячей экструзии (6 мм) микроструктура состоит из равноосных зерен, размер которых составил в среднем 11 мкм, что является самым минимальным значением среди выбранных видов деформации. Для прутка после ротационной ковки (5,5 мм) наблюдаются двойники деформации, зерна равноосные, средний размер составил 31 мкм.

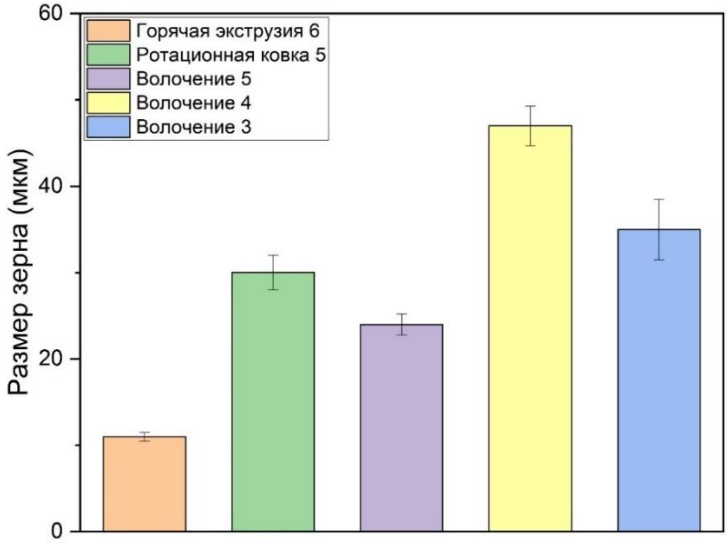
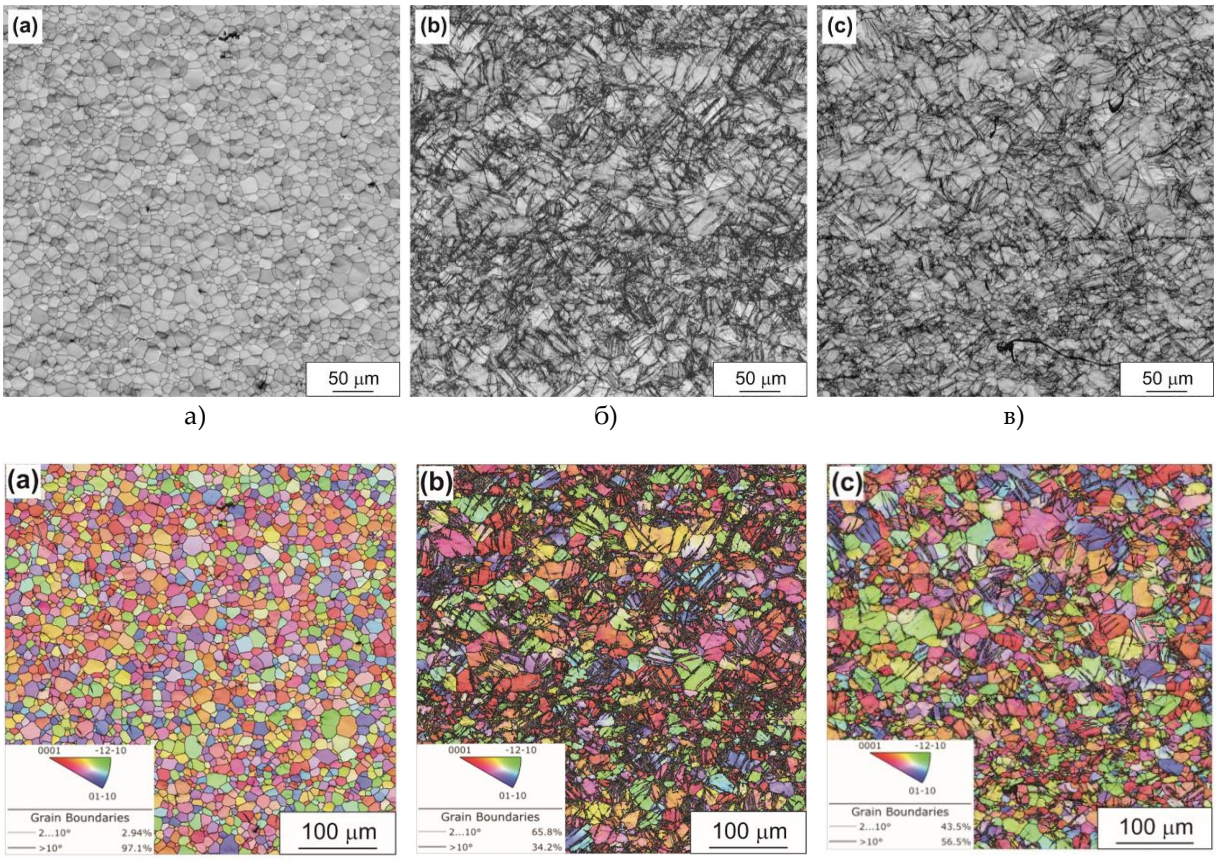


Рисунок 60 – Размер зерна магниевого сплава MgZn2Ga2 после различных видов деформации

После волочения у всех прутков наблюдаются равноосные зерна, размер зерен варьируется от 24 до 47 мкм. Максимальный размер зерна получился у прутка после волочения на диаметр 4 мм. При анализе микроструктуры было выявлено, что у прутка после волочения 4 и 3 мм присутствуют двойники деформации.

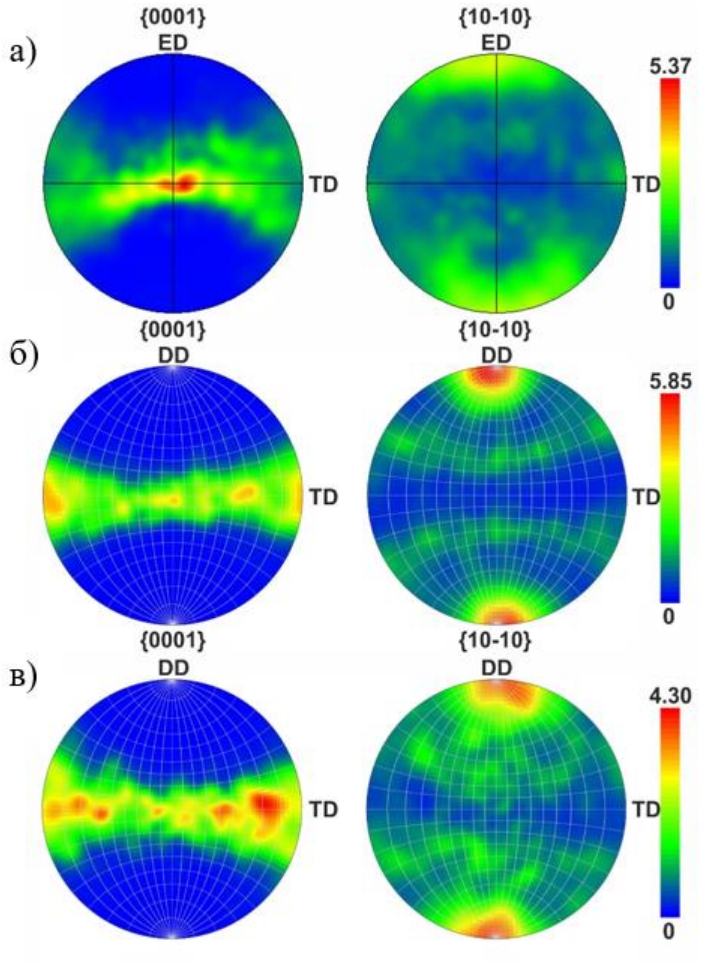
На рисунке 61 представлена структура, полученная с помощью EBSD анализа. Автоматический рассчитанный диапазон размера зерен составил 2–30 мкм, преобладающий составил 10–16 мкм, также представлены полюсные фигуры магниевого сплава MgZn2Ga2 после различных видов деформации (рисунок 62–63).

На основании автоматического рассчитанного диапазона, было установлено, что размер зерен прутков после волочения 4,2 мм и 3,3 мм увеличивался и составил 2–42 мкм и 2–52мкм соответственно. Преобладающий наименьший размер зерен после волочения 4,2 мм составил 2–15 мкм, возможно это связано с появлением большого количества двойников в структуре. При уменьшении диаметра прутка до 3,3 мм преобладающий размер зерна увеличивался до 6–16 мкм.



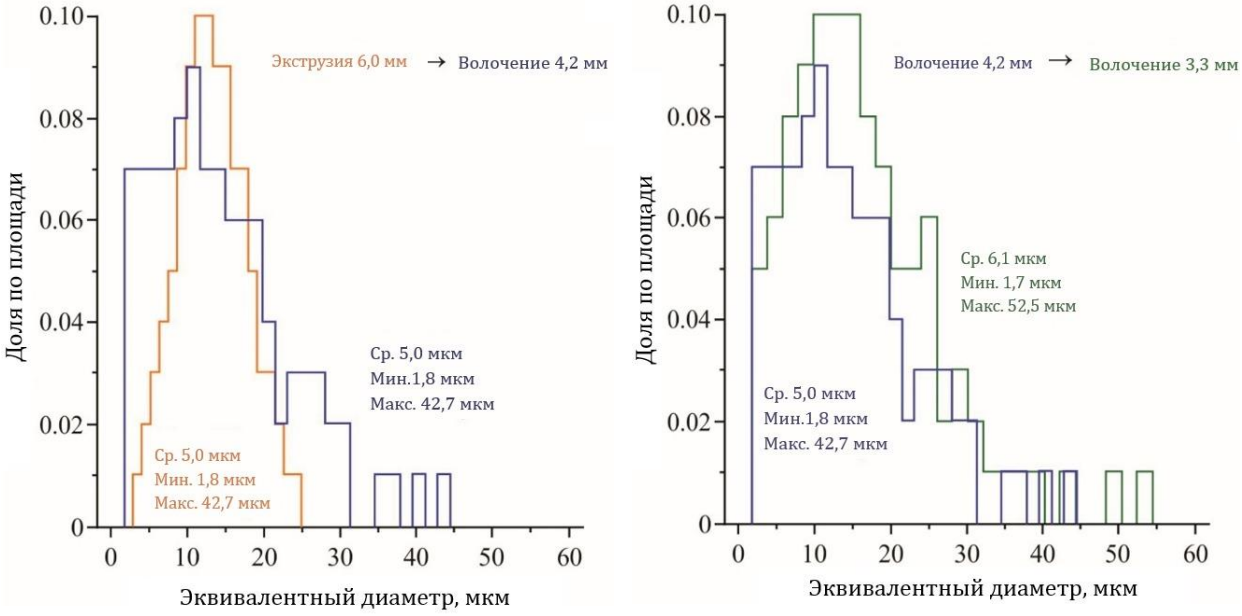
а – микроструктура после горячей экструзии (6 мм); б (b) – после волочения 4,2 м; в (c) – после волочения 3,3 мм

Рисунок 61 – Микроструктура сплава MfZn2Ga2 полученная с помощью EBSD (в продольном направлении деформации)



а – после горячей экструзии 6 мм; б – после волочения 4,2 мм;
в – после волочения 3,3 мм

Рисунок 62 Полюсные фигуры магниевого сплава после различных видов деформации



а) б)

а – после волочения 4,2 мм; б – после волочения 3,3 мм

Рисунок – 63 Гистограммы распределения зерен по размерам в магниевом сплаве после волочения

7.2. Анализ механических свойств прутков после горячей экструзии, волочения и ротационной ковки

Результаты механических испытаний после различных режимов горячей экструзии, ротационной ковки и волочения (6 → 3,3 мм) представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Механические свойства исследуемого сплава MgZn2Ga2

Вид деформации	d,мм	Предел текучести $\sigma_т$, МПа	Временное сопротивление $\sigma_в$, МПа	Относительное удлинение, %
Экструзия	6,0	128±24	261±5	22,0±3,9
Ротационная ковка	5,5	264±2	312±12	9,4±5,5
Волочение	5,2	240±4	269±2	7,2±0,5
Волочение	4,2	340±5	365±5	14,6±0,4
	3,3	261±7	307±3	12,0±0,3
Требуемые значения		>200	>250	>10,0

Согласно таблице 12 было установлено, что экструдированные образцы имеют наименьший предел текучести около 130 МПа, однако наибольшее относительное удлинение около 22%; при этом отношение $\sigma_в/\sigma_т$ = 2, что указывает на очень высокую склонность материала к деформационному упрочнению.

Получение прутка с помощью волочения до диаметра 5,2 мм приводит к увеличению предела текучести примерно в 2 раза, при этом временное сопротивление заметно не изменяется, а относительное удлинение уменьшается в 3 раза (рисунки 64-66). При этом склонность к деформационному упрочнению сильно ослабевает: отношение $\sigma_в/\sigma_т$ = 1,1. Учитывая, что при этом размер зерен в структуре сплава не изменяется, такое изменение механических свойств должно быть связано с увеличением плотности дислокаций и образованием двойников деформации в структуре сплава при волочении.

При уменьшении диаметра прутка до 4,2 мм с помощью волочения наблюдается одновременное увеличение прочности и относительного удлинения в исследуемом сплаве (рисунки 64-66)., что связано с появлением многочисленных двойников по всему объему образца. Известно, что границы двойников являются препятствием для дислокаций, способствующим деформационному упрочнению материала и повышению уровня прочности; однако при большой деформации границы двойников представляют собой преодолимый энергетический барьер для перемещения дислокаций, длина пробега

которых увеличивается, что вызывает увеличение пластичности (в данном случае относительного удлинения) [212].

Предел текучести и предел прочности при растяжении прутка диаметром 5,2 мм, полученного волочением, соответственно в 2,6 и 1,4 раза выше по сравнению с экструдированным сплавом, а относительное удлинение составляет две трети от экструдированного сплава. Сравнивая изменение механических свойств сплава после волочения при переходе от диаметра прутка 5,2 мм к диаметру 4,2 мм, прочность увеличивается в 1,4 раза, а относительное удлинение увеличивается в 2 раза (рисунки 64-66).

При дальнейшем уменьшении диаметра прутка до 3,3 мм наблюдается снижение предела текучести и временного сопротивления соответственно в 1,3 и 1,2 раза по сравнению с прутком диаметром 4,2 мм, полученным волочением, при этом относительная удлинение немного уменьшается. По сравнению с экструдированным сплавом предел текучести и предел прочности при растяжении выше в 2 и 1,2 раза соответственно, а относительное удлинение ниже в 1,8 раза (рисунки 64-66).

Сравнивая свойства прутков сопоставимого диаметра (5,2 и 5,5 мм), полученных волочением и ротационной ковкой соответственно, видно, что прочность сплава после ротационной ковки выше на 10–15 %; относительное удлинение также несколько выше, что объясняется большей долей двойников деформации в структуре сплава после ротационной ковки. В то же время пруток диаметром 5,5 мм, полученный ротационной ковкой, и пруток диаметром 3,3 мм, полученный волочением, имеют примерно одинаковый показатели механических свойств, которые можно объяснить сходством микроструктур (рисунки 64-66).

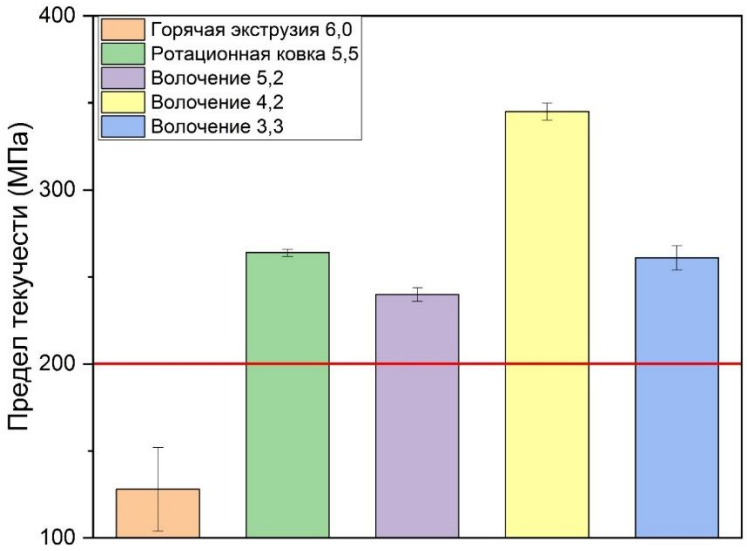


Рисунок 64 – Предел текучести магниевого сплава MgZn2Ga2 после различных видов деформации

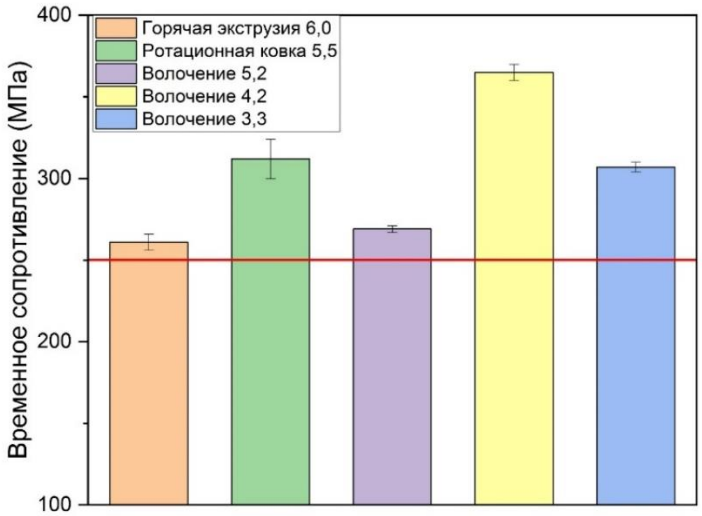


Рисунок 65 – Временное сопротивление магниевого сплава MgZn2Ga2 после различных видов деформации

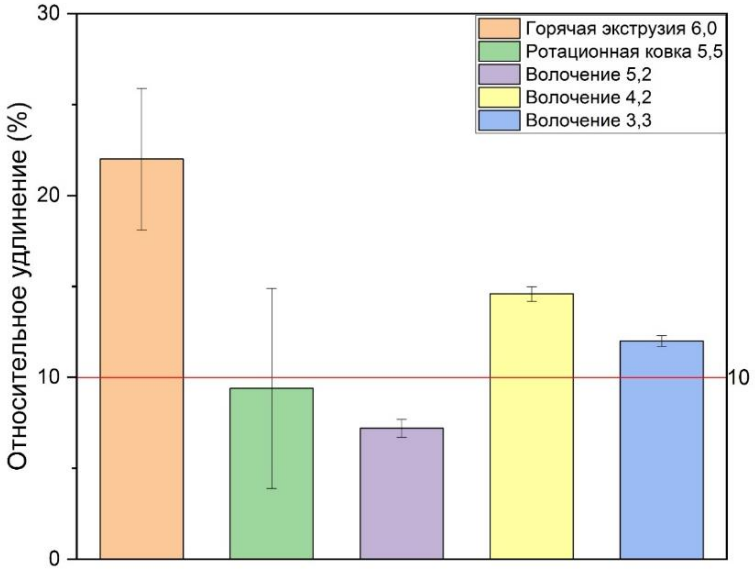


Рисунок 66 – Относительное удлинение магниевого сплава MgZn2Ga2 после различных видов деформации

Анализ механических свойств показал, что прутки полученные с помощью волочения (4,2 и 3,3 мм) полностью соответствует необходимым прочностным характеристикам, которые предъявляются к материалам медицинского назначения.

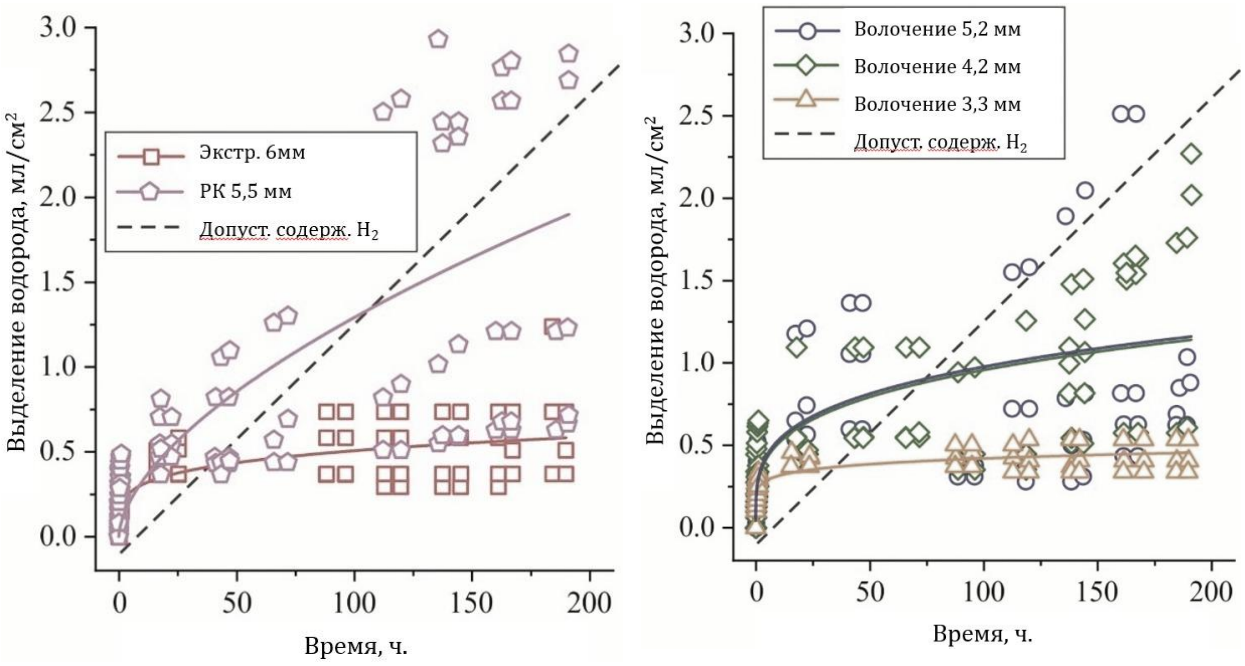
7.3. Анализ коррозионных свойств прутков после горячей экструзии, волочения и ротационной ковки.

По результатам коррозионных испытаний было выявлено, что для большинства образцов высокая скорость выделения водорода наблюдается в течение первых часов после погружения в раствор Хенкса. В дальнейшем количество водорода меняется незначительно за счет образования защитного слоя продуктов коррозии. Однако образцы после ротационной ковки и волочения снижения скорости выделения водорода после первых двух часов не продемонстрировали. Возможной причиной может являться подверженность питтинговой коррозии. Когда питтинговая полость начинает разрастаться, усложняется формирование защитного слоя, богатого Ca и P, что часто происходит при коррозии в среде Хенкса.

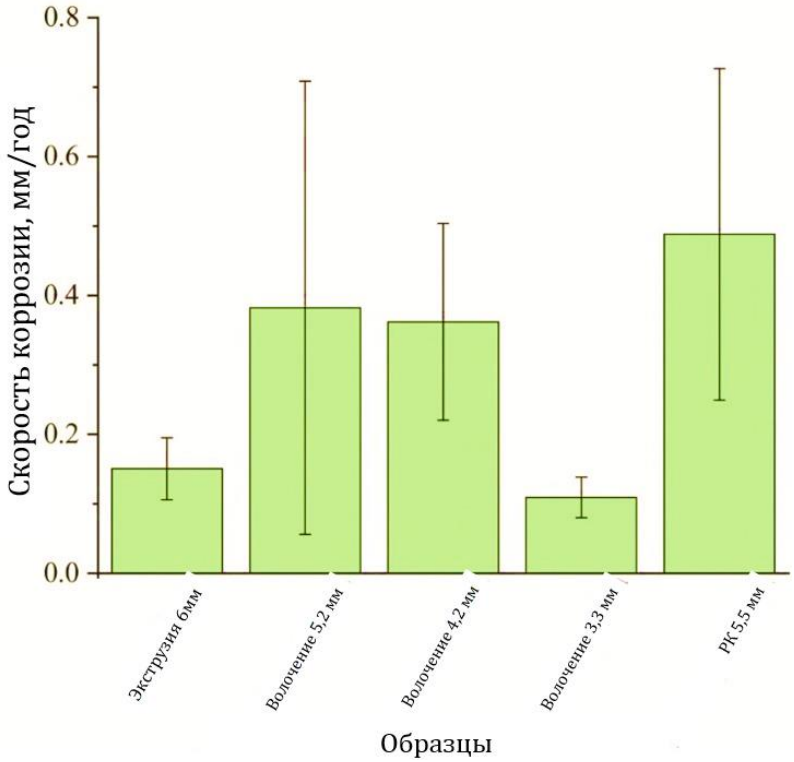
Объем водорода должен быть минимальным сразу после операции, чтобы избежать воспаления, соответственно скорость коррозии должна быть низкой, чтобы гарантировать, что выделение водорода не будет вредным для тканей человека. [137]. Краус и др. получили приемлемую суточную дозу водорода, которая может быть унесена тканями крысы, 0,295 мл/см^2 [181]. Этот уровень водорода показан на рисунке 67 а,б

пунктирной линией. Для всех исследованных образцов выделение водорода в первые 2 суток находится в неприемлемом диапазоне. Однако сплавы после экструзии 6 мм и волочения до 3,3 мм демонстрируют приемлемую скорость выделения водорода после 2 суток.

По результатам коррозионных испытаний было выявлено, минимальная скорость коррозии достигается при ротационной ковке и составляет 0,43 мм/г. Согласно полученным данным, было установлено, что пруток 3 мм (волочение) имеет самую низкую скорость коррозии, которая составляет 0,1 мм/год. Суммарное количество выделившегося в ходе испытаний водорода было использовано для вычисления скорости коррозии (глубинного показателя). Скорость коррозии сплава MgZn2Ga2 помощью длительных испытаний в растворе Хенкса при 37 °C в зависимости от видов деформации, представлена на рисунке 67.



а) б)



в)

Рисунок 67 – Коррозионные свойства магниевого сплава MgZn2Ga2 после различных видов деформации

В работе была изучена pH коррозионной среды в ходе длительного коррозионного испытания, поскольку скорость коррозии сплава связана с изменением pH коррозионной среды [35, 36]. Исходное значение pH раствора Хенкса перед коррозионным испытанием было близко к 7,4. Установлено, что в первые сутки коррозионных испытаний pH коррозионной среды повышался до 8, что можно объяснить выделением в коррозионную среду ионов $(OH)^-$ гидроксида. Дальнейшее погружение образцов в коррозионную среду обеспечивает снижение pH до 7,1 (среднее значение для всех образцов), что соответствует уменьшению скорости коррозии (рисунок 67). В некоторых случаях pH снижался до значений, близких к 6,5. Близкий к нейтральному pH коррозионной среды, полученный для исследуемых образцов сплава, может привести к улучшению жизнеспособности и пролиферации клеток.

Средняя скорость коррозии в растворе Хенкса сплава после горячей экструзии, ротационной ковки и волочения до различных диаметров представлена на рисунке 67 Наименьшие скорости коррозии 0,15 и 0,11 мм/год наблюдались для сплавов после экструзии 6 мм и волочения 3,3 мм соответственно. Было установлено, что сплав после волочения до диаметров 5,2 и 4,2 мм показал более высокие скорости коррозии в 3-4 раза (0,38 и 0,36 мм/год соответственно). Максимальная скорость коррозии 0,49 мм/год

наблюдается для сплава после ротационной ковки. Таким образом, волочение до диаметра 3,3 мм обеспечивает наилучшую коррозионную стойкость сплава MgZn2Ga2.

7.4. Выводы по главе 7

По результатам исследования влияния волочения и ротационной ковкой на структуру и механические свойства биорезорбируемого магниевого сплава MgZn2Ga2 (масс. %) было выявлено:

1. Оптимальная температура ротационной ковки и температура отжига между проходами волочения, обеспечивающая изготовление бездефектных прутков составляет 300 °C;

2. Лучший баланс прочности и пластичности сплава MgZn2Ga2 достигается после волочения до диаметра 4,2 мм, что объясняется образованием многочисленных двойниковых границ в структуре сплава;

3. Волочение до диаметра 3,3 мм или ротационная ковка до диаметра 5,5 мм обеспечивают одинаковое сочетание высокой прочности (260–310 МПа).

4. Волочение до диаметра 3,3 мм обеспечивает наименьшую скорость коррозии - 0,11 мм/год, однако волочение до диаметров 5,2 и 4,2 мм, а также ротационная ковка до диаметра 5,5 мм показали более высокую коррозию от 0,36 до 0,49 мм/год соответственно. Максимальная скорость коррозии 0,49 мм/год наблюдается для сплава после ротационной ковки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что микроструктура в литом состоянии исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ga состоит из α-Mg, Mg_5Ga_2 и $Mg_{12}Zn_{13}$. При добавлении Y выделяется фаза I (Mg_3Zn_6Y). Также было установлено, что микроструктура в литом состоянии исследуемых сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn состоит из дендритов α-Mg, $Ca_2Mg_6Zn_3$ и небольшого количества хрупкой фазы Mg_2Ca. Добавление до 1 % Mn в эти сплавы не оказывает воздействия на ход кристаллизации и фазовый состав сплавов.

2. Выявлено, что горячая экструзия (диаметр заготовок 20 мм) способствует измельчению зеренной структуры в сплавах MgZn2Ga2 и MgZn2Ca0,5Mn1. Установлено, что для сплава MgZn2Ga2 при температуре горячей экструзии от 150 до 200 °C происходит незначительный рост зерна (с 8 до 8,3 мкм), а повышение температуры экструзии до 250 °C приводит к аномальному росту зерна (до 13 мкм). Была выявлена зависимость размера зерна от температуры горячей экструзии для сплавов системы MgZn2Ca0,5Mn1. Увеличение температуры экструзии (до 300 °C) способствует увеличению размера зерна (с 3,5 до 5,2 мкм).

3. Доказано, что оптимальная температура экструзии для сплавов системы Mg-Zn-Ga составляет 150 °C, для сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn – 300 °C. С помощью рекомендованных режимов горячей экструзии для сплавов MgZn2Ga2 и MgZn2Ca0,7Mn1 достигаются необходимые высокие прочностные свойства: предел текучести – 159 и 229 МПа, временное сопротивление – 265 и 278 МПа, относительное удлинение – 18 и 10% и минимальные значения по скорости коррозии – 0,2 и 0,3 мм/г., соответственно.

4. Согласно результатам исследования цитотоксичности было выявлено, что сплавы MgZn2Ga2 и MgZn2Ca0,7Mn1 после горячей экструзии (диаметр заготовок 20 мм) обладают высокой степенью биосовместимостью в условиях in vitro (клеточная культура MG-63). Также было доказано, что сплав MgZn2Ga2 обладает высокой степенью биосовместимости, что подтверждается испытаниями in vivo (мелкие животные – крысы), где образец из данного сплава полностью резорбировался спустя 6 месяцев.

5. По результатам исследования влияния волочения и ротационной ковки на структуру и механические свойства биорезорбируемого магниевого сплава MgZn2Ga2 было выявлено, что оптимальная температура ротационной ковки и температура отжига между проходами волочения, обеспечивающая изготовление бездефектных прутков, составляет 300 °C. Установлено, что с помощью рекомендованного режима волочения (диаметр заготовок 3,3 мм) достигаются необходимые высокие прочностные свойства:

предел текучести – 261 МПа, временное сопротивление – 307 МПа, относительное удлинение – 12 % и минимальные значения по скорости коррозии – 0,11 мм/г.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Hang Zhou, Bing Liang, Haitao Jiang, Zhongliang Deng, Kexiao Yu, Magnesium-based biomaterials as emerging agents for bone repair and regeneration: from mechanism to application, Journal of Magnesium and Alloys

2 Wenyue Sun, Manlin Qi, Shi Cheng, Chunyan Li, Biao Dong, Lin Wang Gallium and gallium compounds: New insights into the ‘‘Trojan horse” strategy in medical applications, Materials & Design 227 (2023) 111704 Contents lists available at ScienceDirect Materials & Design

3 Alexei Vinogradov, Evgeniy Merson, Pavel Myagkikh, Mikhail Linderov, Alexandr Brilevsky, Dmitry Merson, Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System, Materials 2023, 16(3), 1324; https://doi.org/10.3390/ma16031324

4 Zhou R., Zheng Y.F. Characterization of modified magnesium and magnesium alloys for biomedical applications // Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications. – 2015. – V. 1 – P. 263-282.

5 Ли А.В. магистр. Диссертация: «Исследование биорезорбируемого сплава системы Mg-Cz-Zn-X медицинского назначения после различных видов деформации», 2019 г.

6 Richards A.M., Coleman N.W., Knight T.A., Belkoff S.M., Mears S.C. Bone Density and Cortical Thickness in Normal, Osteopenic, and Osteoporotic Sacra // J. Osteoporos. 2010. Vol. 2010. P. 504078.

7 Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Mg and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // Biomaterials. 2006. Vol. 27. P. 1728–1734.

8 S. Kamrani, C. Fleck Biometals, 32 (2019), pp. 185-193

9 H. S. Han, S. Loffredo, I. Jun, J. Edwards, Y. C. Kim, H. Seok, F. Witte, D. Mantovan i, S. Glyn-Jones Mater. Today, 23 (2019), pp. 57-71

10 D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, L. Qin Biomaterials, 112 (2017), pp. 287-302

11 F. Witte Acta Biomater., 6 (2010), pp. 1680-1692

12 A. Lambotte Bull. Mém. Soc. Nat. Chir., 28 (1932), pp. 1325-1334

13 F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer Lindenberg, C.J. Wirth, H. Windhagen Biomaterials, 26 (2005), pp. 3557-3563

14 J. Verbrugge La Press Med., 23 (1934), pp. 460-465

15 E.D. McBride J. Am. Med. Assoc., 27 (1938), pp. 2464-2467

16 S. Housh, B. Mikucki, A. Stevenson Vol. 2 Properties of Magnesium Alloys Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials ASM Handbook (1992), pp. 1424-1432

17 L. Xu, E. Zhang, D. Yin, S. Zeng, K. Yang J. Mater. Sci. Mater. Med., 19 (2008), pp. 1017-1025

18 L. Xu, F. Pan, G. Yu, L. Yang, E. Zhang, K. Yang Biomaterials, 30 (2009), pp. 1512-1523

19 M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias Biomaterials, 27 (9) (2006), pp. 1728-1734

20 M.S. Znamenskii Khirurgiia, 12 (1945), pp. 60-63

21 G.B. Stroganov, E.M. Savitsky, N.M. Tikhova, V.F. Terekhova, M.V. Volkov, K.M. Sivash, V.S. Borodkin, Magnesium-base alloys for use in bone surgery, US Patent no. 3 687 135 (1972).

22 F. Witte Acta Biomater., 23 (2015), pp. 28-40

23 J. Wang, H. Jiang, Y. Bi, J. Sun, M. Chen, D. Liu Mater. Sci. Eng. C, 55 (2015), pp. 556-561

24 H. Pan, H. Fu, B. Song, Y. Ren, C. Zhao, G. Qin Philos. Mag. Lett., 96 (7) (2016), pp. 249-255

25 J. Hofstetter, M. Becker, E. Martinelli, A.M. Weinberg, B. Mingler, H. Kilian, S. Po gatscher, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler JOM, 66 (2014), pp. 566-572

26 Y.L. Zhou, J. Liu, D.M. Luo, D.C. Chen Crystals, 8 (11) (2018), p. 427

27 Avedesian MM, Baker H (1999) ASM specialty handbook: magnesium and magnesium alloys. ASM International

28 T. Xu, Y. Yang, X. Peng, J. Song, F. Pan J. Magnes. Alloy., 7 (2019), pp. 536-544

29 The American Foundry Society Technical Dept Magnesium Alloys The American Foundry Society, Schaumburg, IL (2006)

30 A.M. Richards, W.C. Nathan, A.K. Trevor, M.B. Stephen, C. Simon J. Osteoporos., 2010 (2010), Article 504078

31 D. Williams Med. Device Technol., 17 (2006), pp. 9-10

32 H.Y. Lopez, D.A. Cortes-Hernandez, S. Escobedo, D. Mantovani Key Eng. Mater., 309–311 (2006), pp. 453-456

33 I.N. Popescu, R. Vidu, V. Bratu Sci. Bull. ``Valahia'' Univ., Mater. Mech., 15 (13) (2017),

34 H. Kuwahara, Y. Al-Abdullat, M. Ohta, S. Tsutsumi, K. Ikeuchi, N. Mazaki, *et al.* Mater. Sci. Forum, 350–351 (2000), pp. 349-358

35 Sojka J.E. Mg Supplementation and Osteoporosis // Nutr. Rev. 2009. Vol. 53. P. 71–74.

36 Zreiqat H., Howlett C.R., Zannettino A., Evans P., Schulze-Tanzil G., Knabe C., Shakibaei M. Mechanisms of Mg-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants // J. Biomed. Mater. Res. 2002. Vol. 62. P. 175–184.

37 Li S.-S., Li X.-M., Fan Y.-B. Mg based degradable biomaterials: A review // Front. Mater. Sci. 2014. Vol. 8. P. 200–218.

38 Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Lindenberg A., Wirth C.J., Windhagen H. In vivo corrosion of four Mg alloys and the associated bone response // Biomaterials. 2005. Vol. 26. P. 3557–3563.

39 Cha P.-R., Han H.-S., Yang G.-F., Kim Y.-C., Hong K.-H., Lee S.-C., Jung J.-Y., Ahn J.-P., Kim Y.-Y., Cho S.-Y., Byun J.Y., Lee K.-S., Yang S.-J., Seok H.-K. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases // Sci. Rep. 2013. Vol. 3. P. 2367.

40 M.M. Avedesian, H. Baker Magnesium and Magnesium Alloys ASM International, Materials Park, OH (1999)

41 R. Radha, D. Sreekanth J. Magnes. Alloy., 5 (2017), pp. 286-312

42 N.T. Kirkland, I. Kolbeinsson, T. Woodfield, G.J. Dias, M.P. Staiger Mater. Sci. Eng. B, 176 (2011), pp. 1666-1672

43 N.T. Kirkland, I. Kolbeinsson, G.J.Dias T.Woodfield, M.P. Staiger Int. J. Mod. Phys. B, 23 (2009), pp. 1002-1008

44 M. Pogorielov, E. Husak, A. Solodivnik, S. Zhdanov Interv. Med. Appl. Sci., 9 (1) (2017), pp. 27-38

45 H.F. Li, X.H. Xie, Y.F. Zheng, Y. Cong, F.Y. Zhou, K.J. Qiu, X. Wang, S.H. Chen, L. Huang, L. Tian, L Qin Sci. Rep., 5 (2015), p. 10719

46 G. Levy, E. Aghion Acta Biomater., 9 (10) (2013), pp. 8624-8630

47 G. Katarivas Levy, E. Aghion Adv. Eng. Mater., 18 (2015), pp. 269-276

48 A. Kafri, S. Ovadia, G. Yosafovich-Doitch, E. Aghion Ann. Biomed. Eng., 47 (2019), pp. 1400-1408

49 G. Katarivas Levy, A. Leon, A. Kafri, Y. Ventura, J.W. Drelich, J. Goldman, R. Vag o, E. Aghion J. Mater. Sci. Mater. Med., 28 (11) (2017), pp. 174-185

50 Nurettin Sezer, Zafer Evis, Said Murat Kayhan, Aydin Tahmasebifar, Muammer Koç , Review of magnesium-based biomaterials and their applications, Journal of Magnesium and Alloys, Volume 6, Issue 1, March 2018, Pages 23-43

51 Heiden, M.; Walker, E.; Stanciu, L. Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation—A Review. J. Biotechnol. Biomater. 2015, 5, 1–9.

52 Ishii, H., Kawarazaki, T. & Fujimura, Y. Fatigue in Binary Alloys of bcc Iron. Metall Mater Trans A 15, 679–691 (1984). https://doi.org/10.1007/BF02644199

53 Olga Rybalchenko, Natalia Anisimova, Natalia Martynenko, Georgy Rybalchenko, Mikhail Kiselevskiy, Natalia Tabachkova, Igor Shchetinin Arseniy Raab, Sergey Dobatkin, Structure Optimization of a Fe–Mn–Pd Alloy by Equal-Channel Angular Pressing for Biomedical Use, Materials 2023, 16(1), 45; https://doi.org/10.3390/ma16010045

54 Hermawan, H.; Purnama, A.; Dube, D.; Couet, J.; Mantovani, D. Fe-Mn alloys for metallic biodegradable stents: Degradation and cell viability studies. Acta Biomater. 2010, 6, 1852–1860.

55 Natalia Martynenko; Natalia Anisimova; Olga Rybalchenko; Mikhail Kiselevskiy; Georgy Rybalchenko; Natalia Tabachkova; Mark Zheleznyi; Diana Temralieva; Viacheslav Bazhenov; Andrey Koltygin; Andrey Sannikov; Sergey Dobatkin. Structure, Biodegradation, and In Vitro Bioactivity of Zn–1%Mg Alloy Strengthened by High-Pressure Torsion. Materials 2022, 15, 9073.

56 Shearier, E.R.; Bowen, P.K.; He, W.; Drelich, A.; Drelich, J.; Goldman, J.; Zhao, F. In vitro cytotoxicity, adhesion, and proliferation of human vascular cells exposed to zinc. ACS Biomater. Sci. Eng. 2016, 2, 634–642.

57 Bowen, P.K.; Guillory, R.J.; Shearier, E.R.; Seitz, J.-M.; Drelich, J.; Bocks, M.; Zhao, F.; Goldman, J. Metallic zinc exhibits optimal biocompatibility for bioabsorbable endovascular stents. Mater. Sci. Eng C Mater. Biol. Appl. 2015, 56, 467–472.

58 Li, L.; Jiao, H.; Liu, C.; Yang, L.; Suo, Y.; Zhang, R.; Liu, T.; Cui, J. Microstructures, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn alloys microalloyed with Al, Mn, Cu, Ag and Li elements. J. Mater. Sci. Technol. 2022,

59 G. Mani, M.D. Feldman, D. Patel, C.M. Agrawal Biomaterials, 28 (2007), pp. 1689-1710

60 M. Peuster, P. Wohlsein, M. Brügmann, M. Ehlerding, K. Seidler, C. Fink, H. Brauer , A. Fischer, G. Hausdorf Heart, 86 (2001), pp. 563-569

61 A. Purnama, H. Hermawan, J. Couet, D. Mantovani Acta Biomater., 6 (2010), pp. 1800-1807

62 J. Kubásek, D. Vojtěch, E. Jablonská, I. Pospíšilová, J. Lipov, T. Ruml Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl., 58 (2016), pp. 24-35

63 N.S. Murni, M.S. Dambatta, S.K. Yeap, G.R. Froemming, H. Hermawan Mater. Sci. Eng. C, 49 (2015), pp. 560-566

64 Uppal G., Thakur A., Chauhan A., Bala S. Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration – A review // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – P. 1-31.

65 Xin, Y. Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment / Y. Xin, K. Huo, H. Tao, G. Tang, P. K. Chu // Acta Biomaterialia. – 2008. – V. 4. – I. 6. – P. 2008-2015.

66 Witte, F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion / F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K. U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2008. – V. 12. – I. 5–6. – P. 63-72.

67 Yamamoto, A. Effect of inorganic salts, amino acids and proteins on the degradation of pure magnesium in vitro / A. Yamamoto, S. Hiromoto // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – V. 29. – I. 5. – P. 1559-1568

68 Akyüz, B. Influence of aluminum content on machinability of AS series cast magnesium alloys / B. Akyüz // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2014. – V. 24. – I. 11. – P. 3452-3458.

69 Zheng Y. F., Gu X. N., Witte F. Biodegradable metals // Materials Science and Engineering R. – 2014. – P. 1-34.

70 Sezer N., Evis Z., Kayhan S. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // Journal of Magnesium and Alloys. – 2018. – V. 6. – I. 1. – P. 23-43.

71 Staiger, M. P. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review / M. P. Staigera, A. M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – I. 9. – P. 1728–1734

72 Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // Acta Biomaterialia. – 2014. – V. 10. – I. 11. – P. 4561-4573.

73 Erinc M., Sillekens W.H., Mannens R.G.T.M. Applicability of existing magnesium alloys as biomedical implant materials // Magnesium Technology. – 2009. – P. 209-214.

74 J. Fischer, D. Pröfrock, N. Hort, R. Willumeit, F. Feyerabend Mater. Sci. Eng. B. Solid State Mater. Adv. Technol., 176 (2011), pp. 830-834

75 J. Wang, F. Witte, T. Xi, Y. Zheng, K. Yang, Y. Yang, D. Zhao, J. Meng, Y. Li, W. Li, K. Chan, L. Qin Acta Biomater., 21 (2015), pp. 237-249

76 T. Nguyen, D. Liew, H. Liu PLoS One, 8 (2013), p. e76547

77 S. Yoshizawa, A. Brown, A. Barchowsky, C. Sfeir Acta Biomater., 10 (2014), pp. 2834-2842

78 S. Zhang, X. Zhang, C. Zhao, J. Li, Y. Song, C. Xie, H. Tao, Y. Zhang, Y. He, Y. Jia ng, Y. Bian Acta Biomater., 6 (2) (2010), pp. 626-640

79 C. Liu, X. Fu, H. Pan, P. Wan, L. Wang, L. Tan, K. Wang, Y. Zhao, K. Yang, P. Chu Sci. Rep., 6 (2016), p. 27374

80 B. Kandala, G. Zhang, X. An, S. Pixley, V. Shanov Med. Res. Arch., 8 (3) (2020), p. 2067

81 B. Kandala, G. Zhang, T. Hopkins, X. An, S. Pixley, V. Shanov Appl. Sci., 9 (2019), p. 4503

82 J. Wang, L.Y. Cui, Y. Ren, Y. Zou, J. Ma, C. Wang, Z. Zheng, X. Chen, R. Zeng, Y. Zheng J. Mater. Sci. Technol., 47 (15) (2020), pp. 52-67

83 Z.Z. Yin, W. Qi, R. Zeng, C.D. Gu, S.K. Guan, Y. Zheng J. Magn. Alloy, 8 (1) (2020), pp. 42-56

84 S. Abdelrahman Pharmacol. Res., 47 (2003), pp. 189-194

85 E. Ghasali, A. Bordbar Khiabani, M. alizadeh, M. Mozafari, M. Niazmand, H. Kaze mzadeh, T. Ebadzadeh Mater. Chem. Phys., 225 (2019), pp. 331-339

86 E. Willbold, K. Kalla, I. Bartsch, K. Bobe, M.D. Brauneis, S. Remennik, D. Shechtm an, J. Nellesen, W. Tillmann, C. Vogt, F. Witte Acta Biomater., 9 (2013), pp. 8509-8517

87 T. Kraus, S.F. Fischerauer, A.C. Hänzi, P.J. Uggowitzer, A.M. Weinberg
Acta Biomater., 8 (3) (2012), pp. 1230-1238

88 A. Chaya, S. Yoshizawa, K. Verdelis, N. Myers, B. Costello, D.T. Chou, S. Pal, S. Maiti, P. Kumta, C. Sfeir Acta Biomater., 18 (2015), pp. 262-269

89 B. Acar, O. Kose, A. Turan, M. Unal, Y.A. Kati, F. Guler BioMed Res. Int. (2018), pp. 1-9

90 J.W. Lee, H.S. Han, K.J. Han, J. Park, H. Jeon, M.R. Ok, H.K. Seok, J.P. Ahn, K.E. Lee, D.H. Lee, S.J. Yang, S.Y. Cho, P.R. Cha, H. Kwon, T.H. Nam, J.H. Han, H.J. Rho, K.S. L ee, Y.C. Kim, D. Mantovani Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 113 (3) (2016), pp. 716-721

91 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 // BioMedical Engineering OnLine. – 2013. – V. 12. – I. 1. – № 62. – P. 1-10.

92 Biber, R. Magnesium-Based Absorbable Metal Screws for Intra-Articular Fracture Fixation / R. Biber, J. Pauser, M. Geßlein, H. J. Bail // Case Reports in Orthopedics. – 2016. – P. 1-4.

93 Aktan, C. Fixation of Small Osteochondral Fragments in a Comminuted Distal Humerus Fracture with Magnesium Bioabsorbable Screws: A Case Report / C. Aktan, M. Ertan, A. Turan, O. Kose // Cureus. – 2018. – V. 10. – I. 12. – P. 1-6.

94 Kirkland N.T. Magnesium biomaterials: Past, present and future // Corrosion Engineering Science and Technology. – 2012. – Vol. 47. – P. 322-328.

95 Yuen C.K., Ip W.Y. Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants // Acta Biomaterialia. – 2010. – Vol. 6. – P. 1808-1812.

96 Gu X., Zheng Y., Cheng Y. et. al. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys // Biomaterials. – 2009. – Vol. 30. – P. 484-498.

97 Li J.N., Cao P., Zhang X. N. et. al. In vitro degradation and cell attachment of a PLGA coated biodegradable Mg-6Zn based alloy // Journal of Materials Science. 2010. Vol. 45. P. 6038–6045.

98 Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte Mater. Sci. Eng., R., 77 (2014), pp. 1-34

99 A.C. Hänzi, I. Gerber, M. Schinhammer, J.R.F. Löffler, P.J. Uggowitzer Acta Biomater., 6 (5) (2010), pp. 1824-1833

100 K. Chiu, M. Wong, F. Cheng, H. Man Surf. Coat. Technol., 202 (3) (2007), pp. 590-598

101 P. Salunke, V. Shanov, F. Witte Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol., 176 (20) (2011), pp. 1711-1717

102 A. Bordbar-Khiabani, B. Yarmand, M. Mozafari Surf. Innov., 6 (2018), pp. 1-21

103 A. Bordbar-Khiabani, B. Yarmand, M. Mozafari Surf. Coat. Tech., 360 (2019), pp. 153-171

104 A. Bordbar-Khiabani, S. Ebrahimi, B. Yarmand Corros. Sci., 173 (2020), Article 108781

105 A. Bordbar-Khiabani, B. Yarmand, S. Sharifi-Asl, M. Mozafari Mater. Chem. Phys., 239 (2019), Article 122003

106 H. Wang, Y. Estrin, Z. Zuberova Mater. Lett., 62 (15) (2008), pp. 2476-2479

107 Y. Song, S. Zhang, J. Li, C. Zhao, X. Zhang Acta Biomater., 6 (5) (2010), pp. 1736-1742

108 Tempelman, E. Extrusion of Metals / E. Tempelman, H. Shercliff, B. N. van Eyben // Manufacturing and Design. – 2014. – P. 69-83.

109 Цеменко, В. Н. Механические свойства заготовок, полученных горячей экструзией магниевой стружки / В. Н. Цеменко, С. В. Ганин, М. Ю. Замоздра // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2018. – Т. 24. – № 4. – С. 169-184.

110 Dobatkin, S. Grain refinement, texture, and mechanical properties of a magnesium alloy after radial-shear rolling / S. Dobatkin, S. Galkin, Y. Estrin, V. Serebryany, M. Diez, N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Perezhogin // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 774. – P. 969-979.

111 Zhiming, D. Influence of Hot Extrusion Process on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Zn-Y-Zr Magnesium Alloy / D. Zhiming, W. Dayu, Z. Hongjuan // Rare Metal Materials and Engineering. – 2018. – V. 47. – I. 6. – P. 1655-1661.

112 Tan, M. Effects of Hot Extrusion and Heat Treatment on Mechanical Properties and Microstructures of AZ91 Magnesium Alloy / M. Tan, Z. Liu, G. Quan // Energy Procedia. – 2012. – V. 16. – P. 457-460.

113 Bazhenov, V. Gallium-containing magnesium alloy for potential use as temporary implants in osteosynthesis / V. Bazhenov, A. Koltygin, A. Komissarov, A. Li, V. Bautin, R. Khasenova, A. Anishchenko, A. Seferyan, J. Komissarova, Y. Estrin // Journal of Magnesium and Alloys. – 2020. – V. 8. – I. 2. – P. 352-363.

114 Радюченко, Ю.С. Ротационная ковка. Обработка деталей на ротационно-ковочных обжимных машинах / Ю.С. Радюченко. – М: МАШГИЗ, 1962. – 191 с

115 Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Серебряный В.Н., Горшенков М.В., Морозов М.М, Влияние ротационной ковки на структуру, текстуру и механические свойства промышленного магниевого сплава МА2-1 пч, текст научной статьи по специальности «технологии материалов»

116 Рудской А. И. Волочение: учеб. пособие / А. И. Рудской, В. А. Лунев, О. П. Шаболдо. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – 12 с.

117 Polmear, I. Magnesium Alloys / I. Polmear, D. Stjohn, J.-F. Nie, M. Qian // Light Alloys (Fifth Edition). – 2017. – P. 287-367.

118 Razzaghi, M. Unraveling the effects of Zn addition and hot extrusion process on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg–2Al magnesium alloy / M. Razzaghi, H. Mirzadeh, M. Emamy // Vacuum. – 2019. – V. 167. – P. 214-222.

119 Koç, E. Influence of zinc on the microstructure, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of magnesium-zinc binary alloys / E. Koç, M. B. Kannan, M. Ünal, E. Candan // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 648. – P. 291-296.

120 Kubásek J., Vojtiěch D. Structural and mechanical study on Mg–xLM (x = 0–5 wt.%, LM = Sn, Ga) alloys // International Journal of Materials Research. – 2016. – V. 107. – I. 5. – P. 459-471.

121 Huang W., Chen J., Yan H. et al. Microstructure, texture modification and mechanical anisotropy of high strain rate rolled Mg–Ga alloy sheets // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55. – P. 10242-10257.

122 Kubásek J., Vojtěch D., Lipov J., Ruml T. Structure, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity of biodegradable Mg–X (X = Sn, Ga, In) alloys // Materials Science and Engineering: C. – 2013. – V. 33. – I. 4. – P. 2421-2432.

123 Sillekens, W. H., Bormann, D. Biomedical applications of magnesium alloys // Advances in Wrought Magnesium Alloys. – 2012. – P. 427-454.

124 Fu Y., Wang H., Liu X., Hao, H. Effect of calcium addition on microstructure, casting fluidity and mechanical properties of Mg-Zn-Ce-Zr magnesium alloy // Journal of Rare Earths. – 2017. – V. 35. – I. 5. – P. 503-509.

125 Rad H. R. B., Idris M. H., Kadir M. R. A. Farahany S. Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca implant alloys // Materials & Design. – 2012. – V. 33. – P. 88-97.

126 Du W., Liu K., Ma K., Wang Z., Li S. Effects of trace Ca/Sn addition on corrosion behaviors of biodegradable Mg–4Zn–0.2Mn alloy // Journal of Magnesium and Alloys. – 2018. – V. 6. – I. 1. – P. 1-14.

127 Zhao, T. Effect of manganese on microstructure and properties of Mg-2Gd magnesium alloy / T. Zhao, Y. Hu, B. He, C. Zhang, T. Zheng, F. Pan // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – V. 765. – P. 1-10.

128 Yu, Z. Effect of high content of manganese on microstructure, texture and mechanical properties of magnesium alloy / Z. Yu, A. Tang, J. He, Z. Gao, J. She, J. Liu, F. Pan // Materials Characterization. – 2018. – V. 136. – P. 310-317.

129 Westengen, H. Magnesium: Alloying / H. Westengen, H. M. M. A. Rashed // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – 2016. – P. 1-6.

130 Sun, M. Effect of Zr on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Mg–10Gd–3Y magnesium alloy / M. Sun, G. Wu, W. Wang, W. Ding // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – V. 523. – I. 1–2. – P. 145-151.

131 Tekumalla, S. Mechanical Properties of Magnesium-Rare Earth Alloy Systems: A Review / S. Tekumalla, S. Seetharaman, A. Almajid, M. Gupta // Metals - Open Access Metallurgy Journa. – 2015. – P. 1-39.

132 Tong, G. Effect of rare earth additions on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloys / G. Tong, H. LIU, Y. LIU // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – V. 20. – P. 336-340.

133 Sun Y., Zhang B., Wang Y., Geng L., Jiao X. Preparation and characterization of a new biomedical Mg–Zn–Ca alloy // Mater. Design. 2012. Vol. 34. P. 58–64.

134 Fazel Anvari-Yazdi A., Tahermanesh K., Hadavi S.M., Talaei-Khozani T., Razmkhah M., Abed S.M., Mohtasebi M.S. Cytotoxicity assessment of adipose-derived mesenchymal stem cells on synthesized biodegradable Mg-Zn-Ca alloys // Mater. Sci. Eng., C. 2016. Vol. 69. P. 584–597.

135 Zhang B., Hou Y., Wang X., Wang Y., Geng L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions // Mater. Sci. Eng., C. 2011. Vol. 31. P. 1667–1673.

136 Guangling Song, Control of biodegradation of biocompatable magnesium alloys, Corrosion Science Volume 49, Issue 4, April 2007, Pages 1696-1701

137 Zhang, S.; Zhang, X.; Zhao, C.; Li, J.; Song, Y.; Xie, C.; Tao, H.; Zhang, Y.; He, Y.; Jiang, Y.; et al. Research on an Mg-Zn Alloy as a degradable biomaterial. Acta Biomater. 2010, 6, 626–640. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028.

138 Li, Z.; Gu, X.; Lou, S.; Zheng, Y. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone. Biomaterials 2008, 29, 1329–1344. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.021.

139 Gu, X.-N.; Zheng, Y.-F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. Front. Mater. Sci. China 2010, 4, 111–115. https://doi.org/10.1007/s11706-010-0024-1

140 Hamdy Ibrahim, N Shayesteh Moghaddam, Mohammad Elahinia, Mechanical and In Vitro Corrosion Properties of a Heat-Treated Mg-Zn-Ca-Mn Alloy as a Potential Bioresorbable Material, Ibrahim et al. Adv Metallurg Mater Eng 2017, 1(1):1-7, DOI: 10.36959/508/392 | Volume 1 | Issue 1

141 M.G. Jiang, C. Xu, T. Nakata, H. Yan, R.S. Chen, S. Kamado, Development of dilute Mg–Zn–Ca–Mn alloy with high performance via extrusion, Journal of Alloys and Compounds, Volume 668, 25 May 2016, Pages 13-21

142 Tong, L.B.; Zheng, M.Y.; Xu, S.W.; Kamado, S.; Du, Y.Z.; Hu, X.S.; Wu, K.; Gan, W.M.; Brokmeier, H.G.; Wang, G.J.; et al. Effect of Mn addition on microstructure, texture and mechanical properties of Mg–Zn–Ca alloy. Mater. Sci. Eng. A 2011, 528, 3741– 3747. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.037.

143 M.S. Dargusch, Z. Shi, H. Zhu, et al. Microstructure modification and corrosion resistance enhancement of die-cast Mg-Al-Re alloy by Sr alloying J. Magnes. Alloys, 9 (3) (2021), pp. 950-963

144 Y. Wen, Q. Liu, J. Wang, et al. Improving in vitro and in vivo corrosion resistance and biocompatibility of Mg-1Zn-1Sn alloys by microalloying with Sr Bioact. Mater., 6 (12) (2021), pp. 4654-4669

145 Q. Xie, A. Ma, J. Jiang, et al. Tailoring the corrosion behavior and mechanism of AZ31 magnesium alloys by different Ca contents for marine application Corros. Sci., 192 (2021), pp. 109842-109857

146 Y. Song, D. Liu, W. Tang, et al. Comparison of the corrosion behavior of AM60 Mg alloy with and without self-healing coating in atmospheric environment J. Magnes. Alloys, 9 (4) (2021), pp. 1220-1232

147 S.M. Baek, S.Y. Lee, J.C. Kim, et al. Role of trace additions of Mn and Y in improving the corrosion resistance of Mg–3Al–1Zn alloy Corros. Sci., 178 (2021), pp. 1-10

148 J. Kwon, S.M. Baek, H. Jung, et al. Role of microalloyed Sm in enhancing the corrosion resistance of hot-rolled Mg–8Sn–1Al–1Zn alloy Corros. Sci., 185 (2021), pp. 109425-109437

149 Y. Cai, H. Yan, M. Zhu, et al. High-temperature oxidation behavior and corrosion behavior of high strength Mg-xGd alloys with high Gd content Corros. Sci., 193 (2021), pp. 109872-109884

150 Y. Liu, W.L. Cheng, X.J. Gu, et al. Tailoring the microstructural characteristic and improving the corrosion resistance of extruded dilute Mg–0.5Bi–0.5Sn alloy by microalloying with Mn J. Magnes. Alloys,, 9 (5) (2021), pp. 1656-1668

151 V.E. Bazhenov, A.V. Li, A.A. Komissarov, et al. Microstructure and mechanical and corrosion properties of hot-extruded Mg–Zn–Ca–(Mn) biodegradable alloys J. Magnes. Alloys, 9 (4) (2021), pp. 1428-1442

152 X. Li, S. Liu, Y. Du Investigation on the corrosion resistance of the Mg-10Al-xMn alloys based on thermodynamic calculations Corros. Sci., 189 (2021), pp. 109631-109647

153 C. Cheng, Q. Le, D. Li, et al. Effect of Y on high-temperature oxidation behavior and products of AZ80 alloy Mater. Chem. Phys., 269 (2021), pp. 124732-124749

154 J. Wu, Y. Yuan, X. Yu, et al. The high-temperature oxidation resistance properties of magnesium alloys alloyed with Gd and Ca J. Mater. Sci., 56 (14) (2021), pp. 8745-8761

155 J. Xie, J. Zhang, Z. You, et al. Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying J. Magnes. Alloys, 9 (1) (2021), pp. 41-56

156 Čapek, J. ZnMg0.8Ca0.2 (wt%) biodegradable alloy – The influence of thermal treatment and extrusion on microstructural and mechanical characteristics / J. Čapek, J. Kubásek, J. Pinc , J. Maňák, O. Molnárová, J. Drahokoupil, M. Čavojský // Materials Characterization. – 2020. – V. 162. – P. 1-17.

157 Lin, J. Biodegradable ternary Zn–3Ge–0.5X (X=Cu, Mg, and Fe) alloys for orthopedic applications / J. Lin, X. Tong, Q. Sun, Y. Luan, D. Zhang, Z. Shi, K. Wang, J. Lin, Y. Li, M. Dargusch, C. Wen // Acta Biomaterialia. – 2020. – V. 115. – P. 432-446.

158 Sotoudeh Bagha, P. Characterization of nanostructured biodegradable Zn-Mn alloy synthesized by mechanical alloying / P. Sotoudeh Bagha, S. Khaleghpanah, S. Sheibani, M. Khakbiz, A. Zakeri // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 735. – P. 1319-1327.

159 Verron E., Masson M., Khoshniat S., Duplomb L., Wittrant Y., Baud'huin M., Badran Z., Bujoli B., Janvier P., Scimeca J.-C., Bouler J.-M., Guicheux J. Gallium modulates osteoclastic bone resorption in vitro without affecting osteoblasts // British journal of pharmacology. 2010. Vol. 159. P. 1681–1692.

160 Bernstein L.R. Mechanisms of Therapeutic Activity for Gallium // Pharmacological Reviews. 1998. Vol. 50. P. 665–682.

161 Warrell R.P. Jr., Skelos A., Alcock N.W., Bockman R.S. Gallium Nitrate for Acute Treatment of Cancer-related Hypercalcemia: Clinicopharmacological and Dose Response Analysis // Cancer Research. 1986. Vol. 46. P. 4208–4212.

162 Warrell R.P. Jr., Israel R., Frisone M., Snyder T., Gaynor J.J., Bockman R.S. Gallium Nitrate for Acute Treatment of Cancer-Related Hypercalcemia: A Randomized, Double-Blind Comparison to Calcitonin // Annals of Internal Medicine. 1988. Vol. 108. P. 669–674.

163 Warrell R.P. Jr., Bosco B., Weinerman S., Levine B., Lane J., Bockman R.S. Gallium Nitrate for Advanced Paget Disease of Bone: Effectiveness and Dose-Response Analysis // Annals of Internal Medicine. 1990. Vol. 113. P. 847–851.

164 Matkovic V., Apseloff G., Shepard D.R., Gerber N. Use of gallium to treat Paget's disease of bone: a pilot study // Lancet. 1990. Vol. 335. P. 72–75.

165 Niesvizky R. Gallium nitrate in multiple myeloma: prolonged survival in a cohort of patients with advanced-stage disease // Seminars in oncology. 2003. Vol. 30. P. 20–24.

166 Комиссаров А.А., Баженов В.Е., **Ли А.В.,** Колтыгин А.В., Ющук В.В., Плегунова С.В., Тен Д.В., Сазонов Ю.Б. Механические и коррозионные свойства сплавов системы Mg-Zn-Ga после горячей экструзии. Деформация и разрушение материалов. 2023. № 3. С. 6-12.

167 Kirkland N.T., Birbilis N., Staiger M.P. Assessing the corrosion of biodegradable Mg implants: A critical review of current methodologies and their limitations // Acta Biomater. 2012. Vol. 8. P. 925–936.

168 ASTM Standard, G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, 2011.

169 ASTM Standard, G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM International, West Conshohocken, 2015.

170 Bazhenov Viacheslav, Lyskovich Anastasia, **Li Anna**, Bautin Vasily, Komissarov Alexander, Koltygin Andrey, Bazlov Andrey, Tokar Alexey, Ten Denis, Mukhametshina Aigul, Effect of heat treatment on mechanical and corrosion properties of Mg–Zn–Ga biodegradable Mg alloys, Materials, Опубликована 18.12.2021., 14(24), 7847, https://doi.org/10.3390/ma14247847.

171 Thermo-Calc Software TCMG4 Magnesium alloys database version 4 (accessed May 1, 2019).

172 Cao, F., Song, G.-L., Atrens, A. Corrosion and passivation of magnesium alloys.// Corrosion Science. – 2016. – Vol. 111. – P. 835-845.

173 Robson, J.D., Henry, D.T., Davis, B., Particle effects on recrystallization in magnesium-manganese alloys: Particle pinning. Materials Science and Engineering: A – 2011. – Vol. 528. – P. 4239-4247.

174 Okamoto, H. Ga-Mg (Gallium-Magnesium). Journal of Phase Equilibria and Diffusion 2013, 34, 148. https://doi.org/10.1007/s11669-012-0151-8.

175 Kang, Y.B.; Jeong, J.; Oh, S.H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of Mg–Ga system and effect of low pressure on phase equilibria. Calphad 2014, 46, 168–175. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.04.002.

176 Predel, B. Mg-Zn (Magnesium-Zinc) in O. Madelung (ed.), Li-Mg – Nd-Zr. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology). vol. 5H; Springer: Berlin, Germany, 1997. https://doi.org/10.1007/10522884_2026

177 Okamoto, H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Al-Pt, As-U, C-Li, C-Mg, Cd-Nd, Co-Ta, Fe-Re, Ga-Y, La-Ni, O-V, P-Si, and Re-Zr. Journal of Phase Equilibria and Diffusion 2020, 41, 722–733. https://doi.org/10.1007/s11669-020-00839-9.

178 V.E.Bazhenov, A.V.Li, A.A.Komissarov, A.V. Koltygin, A. Tavolzhanskii, V.A. Bautin, O.O. Voropaeva, A.M.Mukhametshina, A.A.Tokar, Microstructure and mechanical and corrosion properties of hot-extruded Mg–Zn–Ca–(Mn) biodegradablealloys, , Journal of Magnesium and Alloys, Volume 9, Issue 4, 15 July 2021, Pages 1428-1442, https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.008.

179 Gale W.F., Totemeier T.C. Smithells Metals Reference Book (8th ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 2004, pp. 4.44–4.46.

180 Liu H., Qi G., Ma Y., Hao H., Jia F., Ji S., Zhang H., Zhang X. Microstructure and mechanical property of Mg–2.0Ga alloys // Materials Science and Engineering: A. 2009. Vol. 526. P. 7–10.

181 Kraus, T.; Fischerauer, S.F.; Hänzi, A.C.; Uggowitzer, P.J.; Löffler, J.F.; Weinberg, A.M. Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: In vivo studies of their

degradation and interaction with bone. Acta Biomaterialia 2012, 8, 1230–1238. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.008.

182 V. Bazhenov, A.Koltygin, A.Komissarov, **A.Li,** V.Bautin, R.Khasenova, A.Anishchenko, A.Seferyan, J.Komissarova, Y. Estrin «Gallium-containing magnesium alloy for potential use as temporary implants in osteosynthesis», Journal of Magnesium and Alloys, Volume 8, Issue 2, June 2020, Pages 352-363;

183 Hänzi, A.C.; Sologubenko, A.S.; Gunde, P.; Schinhammer, M.; Uggowitzer, P.J. Design considerations for achieving simultaneously high-strength and highly ductile magnesium alloys. Philosophical Magazine Letters 2012, 92, 417–427. https://doi.org/10.1080/09500839.2012.657701.

184 L. Yang, E. Zhang, Biocorrosion behaviour of magnesium alloy in different simulated fluids for biomedical application, Mater. Sci. Eng. C 29 (2009) 1691–1696. https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.01.014

185 C. Janning, E. Willbold, C. Vogt, J. Nellesen, A. Meyer-Lindenberg, H. Windhagen, F. Thorey, F. Witte, Magnesium hydroxide temporarily enhancing osteoblast activity and decreasing the osteoclast number in peri-implant bone remodelling, Acta Biomater. 6 (2010) 1861–1868.

186 I. Marco, F. Feyerabend, R. Willumeit-Römer, O. Van der Biest, Influence of Testing Environment on the Degradation Behaviour of Magnesium Alloys for Bioabsorbable Implants, in: TMS2015 Supplemental Proceedings, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2015, pp. 497–506.

187 Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable Orthopedic Mg-Calcium (MgCa) Alloys, Processing, and Corrosion Performance // Materials (Basel). 2012. Vol. 5. P. 135–155.

188 Zander D., Zumdick N.A. Influence of Ca and Zn on the microstructure and corrosion of biodegradable Mg–Ca–Zn alloys // Corros. Sci. 2015. Vol. 93. P. 222–233.

189 Hofstetter J., Becker M., Martinelli E., Weinberg A.M., Mingler B., Kilian H., Pogatscher S., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. High-Strength Low-Alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca Alloys with Excellent Biodegradation Performance // JOM. 2014. Vol. 66. P. 566–572.

190 Zhang E., Yang L. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg–Zn–Mn–Ca alloy for biomedical application // Mater. Sci. Eng., A. 2008. Vol. 497. P. 111–118.

191 Bakhsheshi-Rad H.R., Idris M.H., Abdul-Kadir M.R., Ourdjini A., Medraj M., Daroonparvar M., Hamzah E. Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg–Ca–Mn–Zn alloys compared with binary Mg–Ca alloys // Mater. Des. 2014. Vol. 53. P. 283–292.

192 Zhang Y., Li J., Li J. Effects of calcium addition on phase characteristics and corrosion behaviors of Mg-2Zn-0.2Mn-xCa in simulated body fluid // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 728. P. 37–46.

193 Jiang M.G., Xu C., Nakata T., Yan H., Chen R.S., Kamado S. High-speed extrusion of dilute Mg-Zn-Ca-Mn alloys and its effect on microstructure, texture and mechanical properties // Mater. Sci. Eng., A. 2016. Vol. 678. P. 329–338.

194 Marco I., Feyerabend F., Willumeit-Römer R., Van der Biest O. Degradation testing of Mg alloys in Dulbecco's modified eagle medium: Influence of medium sterilization // Mater. Sci. Eng., C. 2016. Vol. 62. P. 68–78.

195 Persaud-Sharma D., Budiansky N. In Vitro Degradation Behavior of Ternary Mg-Zn-Se and Mg-Zn-Cu Alloys as Biomaterials // J Biomim. Biomater. Tissue Eng. 2013. Vol. 18. P. 1–14.

196 Zhen Z., Xi T., Zheng Y. A review on in vitro corrosion performance test of biodegradable metallic materials // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. Vol. 23. P. 2283–2293.

197 Xu L., Zhang E., Yang K. Phosphating treatment and corrosion properties of Mg–Mn–Zn alloy for biomedical application // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2009. Vol. 20. P. 859–867.

198 Poitevin A.A., Viezzer C., Machado D.C., da Costa B.E.P., Figueiredo A.E., d'Avila D., Poli-de-Figueiredo C.E. Effect of standard and neutral-pH peritoneal dialysis solutions upon fibroblasts proliferation // J. Brasileiro de Nefrologia. 2014. Vol. 36. P. 150–154.

199 Cho D.H., Lee B.W., Park J.Y., Cho K.M., Park I.M. Effect of Mn addition on corrosion properties of biodegradable Mg-4Zn-0.5Ca-xMn alloys // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 695. P. 1166–1174.

200 Bakhsheshi-Rad H.R., Abdul-Kadir M.R., Idris M.H., Farahany S. Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg–0.5Ca–xZn alloys // Corros. Sci. 2012. Vol. 64. P. 184–197.

201 Persaud-Sharma D., McGoron A. Biodegradable Mg alloys: a review of material development and applications // J Biomim. Biomater. Tissue Eng. 2012. Vol. 12. P. 25–39.

202 Yang L., Zhang E. Biocorrosion behavior of Mg alloy in different simulated fluids for biomedical application // Mater. Sci. Eng., C. 2009. Vol. 29. P. 1691–1696.

203 Janning C., Willbold E., Vogt C., Nellesen J., Meyer-Lindenberg A., Windhagen H., Thorey F., Witte F. Mg hydroxide temporarily enhancing osteoblast activity and decreasing the osteoclast number in peri-implant bone remodelling // Acta Biomater. 2010. Vol. 6. P. 1861–1868.

204 Kuwahara H., Al-Abdullat Y., Mazaki N., Tsutsumi S., Aizawa T. Precipitation of Mg Apatite on Pure Mg Surface during Immersing in Hank's Solution // Mater. Trans. 2001. Vol. 42. P. 1317–1321.

205 . H.-S. Han, H.-K. Kim, Y.-C. Kim, H.-K. Seok, Y.-Y. Kim, Conventional and improved cytotoxicity test methods of newly developed biodegradable magnesium alloys, Met. Mater. Int. 21 (2015) 1108–1117. https://doi.org/10.1007/s12540-015-5069-3

206 An In Vivo Rat Study of Bioresorbable Mg-2Zn-2Ga Alloy Implants, Alexey Drobyshev, Zaira Gurganchova, Nikolay Redko, Alexander Komissarov, Viacheslav Bazhenov, Eugene S. Statnik, Iuliia A. Sadykova, Eugeny Sviridov, Alexey I. Salimon, Alexander M. Korsunsky, Oleg Zayratyants, Denis Ushmarov, Oleg Yanushevich, Bioengineering 2023, 10(2), 273; https://doi.org/10.3390/bioengineering10020273.

207 Васильев, Е.В. Кинетические особенности механизмов деформации магниевых сплавов при статическом и циклическом нагружении: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07: защищена 14.12.18 / Мерсон Дмитрий Львович. – Тольяти, 2018. – 125.

208 Dechent, W., Ketteler, M. Magnesium basics. Journa List, 2012, vol. 5, pp. 3-14. doi: 10.1093/ndtplus/sfr163.

209 Цветные металлы и сплавы: учебное пособие / Т.В. Мальцева, Н.Н. Озерец, А.В. Левина, Е.А. Ишина. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2019. – 176 с.

210 Rogachev, S.O.; Sundeev, R.V.; Andreev, V.A.; Andreev, N.V.; Tabachkova, N.Yu.; Korotkova, N.O. The Microstructure and Conductivity of Copper–Aluminum Composites Prepared by Rotary Swaging. Phys. Met. Metallogr. 2022, 123, 1193–1200. https://doi.org/10.1134/S0031918X22601640

211 Rogachev, S.O.; Sundeev, R.V.; Andreev, V.A.; Andreev, N.V.; Tabachkova, N.Yu.; Korotkova, N.O. The Microstructure and Conductivity of Copper–Aluminum Composites Prepared by Rotary Swaging. Phys. Met. Metallogr. 2022, 123, 1193–1200. https://doi.org/10.1134/S0031918X22601640

212 Liu, X.; Wan, Q.; Yang, H.; Zhu, B.; Wu, Y.; Liu, W.i; Tang, C. The Effect of Twins on Mechanical Properties and Microstructural Evolution in AZ31 Magnesium Alloy during High Speed Impact Loading. J. Mater. Eng. Perform. 2022, 31, 3208–3217. https://doi.org/10.1007/s11665-021-06384-x