

**CHARACTERIZATION AND THE CORROSION BEHAVIOR  
OF THE BIORESORBABLE MG-1CA ALLOY**

*Olga Borisovna Kulyasova*<sup>1, 2a</sup>, *Ganjina Dastambuevna Khudododova*<sup>1, 2</sup>,  
*Grigory Sergeevich Dyakonov*<sup>2</sup>, *Julia Vladimirovna Bazhenova*<sup>1, 2</sup>, *Ruslan Zufarovich Valiev*<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Ufa State Aviation Technical University, K. Marx str. 12, Ufa, 450008, Russia

<sup>2</sup> Bashkir State University, Z. Validy str. 32, Ufa, 450076, Russia

<sup>a</sup> elokbox@mail.ru

**ABSTRACT**

In recent years, the field of magnesium-based biomaterials has become popular again, owing to advances in technologies that improve corrosion control. This paper presents a comprehensive study of the effect of severe plastic deformation (SPD) on the corrosion behavior of a bioresorbable magnesium alloy in Ringer's solution. This alloy was studied in three states: the initial homogenized state, the SPD-processed state, and the state after SPD processing and subsequent annealing at 250 °C. It is shown that SPD processing leads to a very strong grain refinement in the alloy to an average grain size of about 210 nm, but the corrosion resistance values of the SPD-processed samples differ significantly from those in the homogenized state (by an order of magnitude). Using the SEM method, the surface of the samples was analyzed after exposure in Ringer's saline solution. It can be seen from the surface structure that in the homogenized state a large corrosion pit emerges at the site of the eutectics and is the result of microgalvanic corrosion caused by the  $\alpha$ -Mg-Mg<sub>2</sub>Ca interaction. For the surface of the HPT-processed sample, which demonstrated the best corrosion resistance, characteristic is the formation of specific grooves on the surface, as well as small pits in the places where the Mg<sub>2</sub>Ca particles were located. The conducted precision studies by TEM and XRD show that such a difference in the corrosion behavior is due to the difference in the morphology and origin of the nanosized particles of second phases, as well as in the use of the electrochemical properties of the "particle –  $\alpha$ -Mg" pair.

**KEYWORDS**

Ultrafine-grained structure; severe plastic deformation; thermal annealing; corrosion.

**ХАРАКТЕРИСТИКА И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО СПЛАВА МГ-1СА**

*Ольга Борисовна Кулясова*<sup>1, 2a</sup>, *Ганджина Дастамбueвна Худододова*<sup>1, 2</sup>,  
*Григорий Сергеевич Дьяконов*<sup>2</sup>, *Юлия Владимировна Баженова*<sup>1, 2</sup>,  
*Руслан Зуфарович Валиев*<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия, 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет, Россия, 450076, г. Уфа, ул. 3. Валиди, 32

<sup>a</sup> elokbox@mail.ru

## АННОТАЦИЯ

В последние годы область биоматериалов на основе магния вновь стала популярной, благодаря прогрессу в технологиях, позволяющих улучшить контроль над коррозией. В данной работе представлено комплексное исследование влияния обработки интенсивной пластической деформации (ИПД) на коррозионное поведение в растворе Рингера биорезорбируемого магниевых сплава. Сплав исследовали в трех состояниях – исходное гомогенизированное состояние, состояние после ИПД и состояние после ИПД и дополнительного отжига при 250 °С. Показано, что ИПД обработка приводит к очень сильному измельчению зерна в сплавах до среднего размера зерна около 210 нм, однако значения коррозионной стойкости образцов после ИПД обработки существенно отличаются от гомогенизированного состояния (на порядок). Методом РЭМ в работе проанализирована поверхность образцов после вылеживания в физиологическом растворе Рингера. Из структуры поверхности видно, что в гомогенизированном состоянии крупная коррозионная яма возникает на месте эвтектики и является результатом микрогальванической коррозии, вызванной взаимодействием  $\alpha$ -Mg-Mg<sub>2</sub>Ca. На поверхности ИПДК образца, который продемонстрировал наилучшую коррозионную стойкость, характерно образование на поверхности специфических ручейков, а также мелких ямок в местах, где находились частицы Mg<sub>2</sub>Ca. Проведенные прецизионные исследования методами ПЭМ и РСА показывают, что такая разница в коррозионном поведении обусловлена разницей в морфологии и происхождении наноразмерных частиц вторых фаз, а также в использовании электрохимических свойств пары «частица –  $\alpha$ -Mg».

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Ультрамелкозернистая структура; интенсивная пластическая деформация; термический отжиг; коррозионная стойкость.

### Введение

Среди современных биоразлагаемых металлов магний (Mg) и его сплавы наиболее перспективны при использовании в качестве различных типов устройств внутренней фиксации отломков в ортопедии [1–3]. Магний является основным элементом в организме человека, взрослый человек потребляет около 300–400 мг в день. Кроме того, Mg имеет модуль упругости и удельную плотность, близкие к человеческим костям [3, 4]. Однако слишком быстрое растворение магния в физиологической среде приводит к потере механической целостности, что затрудняет его клиническое применение [5]. В этой связи весьма важно контролировать скорость растворения магния. Как известно, коррозию магния можно описать как электрохимическую реакцию  $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2$  в водной среде с образованием гидроксида

магния и газообразного водорода [6]. Вместе с биохимическими реакциями, наличие циклических нагрузок может еще больше ускорить коррозию магния. Например, сердечно-сосудистый стент испытывает циклическую нагрузку за счет сердцебиения, а ортопедический имплантат испытывает нагрузку за счет ходьбы, бега и обычных движений тела [7, 8]. Механические свойства магниевых сплавов можно повысить легированием кальцием, т.к. этот легирующий элемент является важным элементом для человеческого организма, в особенности для кости [3, 9, 10]. Однако из-за небольшой растворимости Ca в Mg (0,82 вес.%) легирование приводит к формированию вторых фаз и изменяет механические и коррозионные свойства материала.

Особый интерес представляют исследования свойств данных Mg сплавов с ульт-

трамелкозернистой (УМЗ) структурой, где размер зерен в нанометрическом диапазоне получают методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [11–13]. Формирование УМЗ структуры значительно повышает механические свойства Mg сплавов. Однако влияние УМЗ структуры на коррозионные свойства неоднозначно, что связано с тем, что ИПД может значительно изменять фазовый состав сплавов [14]. В свою очередь морфология и природа вторичных фаз, сформированных при ИПД, существенно влияет на коррозионное поведение в Mg сплавах [15, 16].

В настоящей работе приведены исследования коррозионного поведения перспективного Mg сплава медицинского назначения Mg-1% вес.%Ca с УМЗ структурой, полученного интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК). Особое внимание уделено образованию в этих сплавах наноразмерных выделений 2-х фаз и их связи с коррозионными свойствами в растворе Рингера.

## 1. Материалы и методики

В качестве материала для исследований был выбран сплав Mg-1%Ca в литом состоянии. С целью выравнивания химического состава по объему образца и устранения последствий дендритной ликвации литые образцы были термически обработаны в муфельной печи Nabertherm при температуре 450 °C в течение 24 часов с охлаждением в воду. Это состояние было принято за исходное.

Для формирования УМЗ состояния исходные образцы подвергали деформационно-термической обработке. На первом этапе образцы были деформированы методом ИПДК на оригинальной установке СТРУДЖ – 200 при комнатной температуре. Для этого диски, диаметром 20 мм и толщиной 1 мм, подвергали кручению под давлением 6 ГПа со скоростью 1 об/мин. Количество оборотов при деформационной обработке было равно

10. На втором этапе образцы были выдержаны при температуре 250 °C в течение 1 часа с последующей закалкой в воду. Получение и проведение обработки сплавов подробно описано в работе [17].

Макроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Olympus GX51. Для выявления структуры образцы травили в растворе, содержащем 2,5 г пикриновой кислоты, 2,5 мл азотной кислоты, 5 мл воды и 50 мл этанола. Травление проводили от 10 сек до нескольких минут. Анализ микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 с ускоряющими напряжениями 10 кВ и 200 кВ соответственно. Тонкие фольги готовили методом двухсторонней струйной электрополировки на установке Тенупол-5 с использованием электролита следующего состава: азотная кислота – 30% и метанол – 70%. Полировку проводили при температуре –30 °C, и напряжении 8–14 В. Вследствие неоднородности деформации по радиусу образца при ИПДК, исследования структуры проводили на середине радиуса ИПДК образцов. Средний размер зерен был подсчитан методом секущих по ГОСТ 21073.3-75, на фотографиях структуры, полученных методами оптической микроскопии и РЭМ, минимальное количество зерен каждого состояния было равно 300. Средний размер зерен в образцах после деформационной обработки методом ИПДК рассчитывали по темнопольным изображениям, полученным методом ПЭМ. Расшифровка дифракционных картин, полученных при помощи ПЭМ, и расчет осей зон Z выполнялись по стандартной методике [18, 19].

Исследование коррозионной стойкости проводили известным гравиметрическим методом в соответствии с ASTM G1-03-E [20]. При его реализации образцы полностью погружали в раствор Рингера (состав: 8,6 г/л – NaCl; 0,3 г/л – KCl; 0,25 г/л – CaCl<sub>2</sub>, физраствор pH 7) и выдерживали при температуре

22 °С. Через каждые 24 часа образцы доставали из раствора и взвешивали на аналитических весах A&D GR-200, обеспечивающих точность измерения до 0,1 мг. Перед измерением массы с образцов удаляли продукты коррозии ( $Mg(OH)_2$ ) промыванием в ультразвуковой ванне в моющем растворе со следующим составом: 200 г  $CrO_3$ , 10 г  $AgNO_3$ , 20 г  $Va(NO_3)_2$  и 1000 мл  $H_2O$  [21], для оценки точной потери веса. Для каждого состояния брали как минимум 3 образца.

Скорость коррозии  $CR$  мм/год рассчитывали согласно ASTM G3-63592 по формуле:

$$CR = \frac{87,6(M_0 - M_1)}{St\rho}, \quad (1)$$

где  $CR$  – скорость коррозии, (мм/год);  $S$  – площадь поверхности образца,  $cm^2$ ;  $M_0$  – исходная масса (мг);  $M_1$  – масса после погружения (мг);  $t$  – время выдержки, ч;  $\rho$  – плотность металла,  $g/cm^3$ .

Потеря массы в % была рассчитана по формуле:

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

где  $ML$  – потеря массы в %;  $M_0$  – исходная масса, мг;  $M_1$  – масса после погружения, мг.










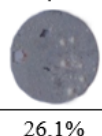


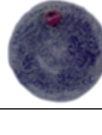




## 2. Результаты исследований

### 2.1. Исследование коррозионного поведения гравиметрическим методом.

Результаты коррозионных испытаний по потере массы гравиметрическим мето-

дом сплава Mg-1%Ca показаны на рис. 1, 2 и в табл. 1. Полированные образцы погружали в раствор Рингера с последующим изучением потери массы. Через 24 ч на поверхности всех образцов Mg-1Ca образовались продукты коррозии в виде белого налета. Видно, что микроямки (на фотографиях рис. 1 – это мелкие белые точки) образуются на поверхности всех состояний сплава Mg-1Ca (гомогенизированное, ИПДК и ИПДК + ТО250 °С). Однако увеличение длительности выдержки образцов Mg-1Ca в растворе Рингера (начиная с 4-х суток и далее) привело к большим различиям в состоянии поверхности. Гомогенизированный образец после 4 суток выдержки в растворе Рингера потерял свою целостность (рис. 1), а его вес уменьшился практически в два раза (табл. 1). Образцы после ИПДК и ИПДК + ТО250 °С после 4 суток выдержки в растворе Рингера оставались целыми и имели на поверхности белый налет.

Результаты показали, что образцы после ИПДК продемонстрировали лучшую коррозионную стойкость. Даже после 32 дней выдерживания в растворе Рингера они потеряли только треть веса (рис. 1, 3 табл. 1), скорость коррозии на 32 день выдержки составила 0,54 мм/год (табл. 1). Образцы после ИПДК + ТО250 °С продемонстрировали хорошую коррозионную стойкость, скорость коррозии на 32 день выдержки составила 0,67 мм/год, однако это чуть хуже, чем у образцов после ИПДК (рис. 1).

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

**Рис. 1.** Вид образцов сплава Mg-1%Ca в гомогенизированном, ИПДК и ИПДК + ТО250 °С – состояниях во время коррозионных испытаний в растворе Рингера, длительность выдержки образцов от 1 до 32 суток (оптические фотографии,  $\times 1$ )

**Fig. 1.** View of samples of Mg-1% Ca alloy in homogenized, HPT and HPT + TO250 °C states during corrosion tests in Ringer's solution, exposure time of samples from 1 to 32 days (optical photographs,  $\times 1$ )

**Таблица 1.** Потеря массы (Mass loss, %) и скорость коррозии (CR, mm/y) Mg-1%Ca во время коррозионных испытаний в растворе Рингера

**Table 1.** Mass loss (ML, %) and corrosion rate (CR, mm/y) of Mg-1%Ca during corrosion testing in Ringer's solution

Время выдержки, (день)	Потеря массы, (%)			Скорость коррозии, (mm/y)		
	Гомоген.	ИПДК	ИПДК + ТО250 °С	Гомоген.	ИПДК	ИПДК + ТО250 °С
1	7,4	1,6	2,5	4,54	1,04	1,74
4	45,4	7,1	7,1	7	1,13	1,22
7	57,3	8,7	10,2	5	0,8	0,98
14		13,6	15,8		0,62	0,77
20		17	19,4		0,54	0,66
28		23	24,1		0,69	0,58
32		26,4	28,1		0,57	0,67

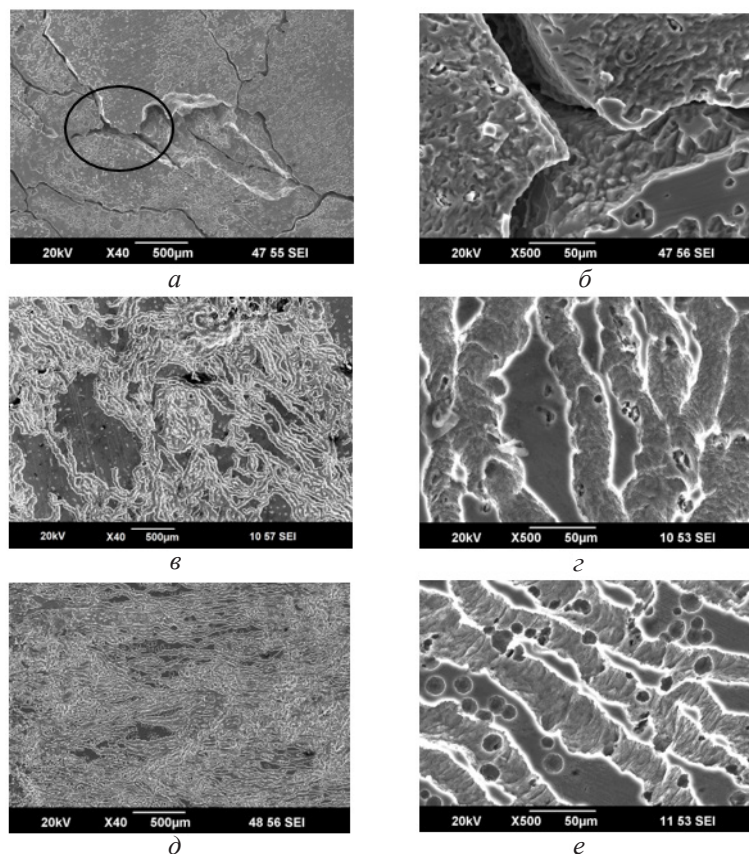
При помощи растровой электронной микроскопии исследована поверхность образцов Mg-1Ca после выдержки в растворе Рингера. Образцы перед исследованием поверхности были промыты химическим реактивом для удаления продуктов коррозии.

Было установлено, что уже на 1 день выдерживания в растворе Рингера для гомогенизированного состояния Mg-1Ca характерно формирование глубоких ям и бороздок в местах, где находилась эвтектика (рис. 2, а). Эвтектика в сплавах Mg-1Ca представляет собой частицы Mg<sub>2</sub>Ca, окруженные обедненным твердым раствором магния. Согласно литературным данным, пара  $\alpha$ -Mg-Mg<sub>2</sub>Ca обладает высокой электрохимической активностью [21, 22]. Из структуры поверхности видно, что каждая крупная коррозионная яма

возникает на месте эвтектики и является результатом микрогальванической коррозии, вызванной взаимодействием  $\alpha$ -Mg-Mg<sub>2</sub>Ca [23]. Прилегающая к бороздкам поверхность также покрыта мелкими ямками, что говорит об одновременном интенсивном корродировании как эвтектики, так и матрицы (рис. 2, б).

Для образца после ИПДК, который продемонстрировал наилучшую коррозионную стойкость, характерно образование на поверхности специфических ручейков, а также мелких ямок (рис. 2, в, г) в местах, где вероятно находились частицы Mg<sub>2</sub>Ca.

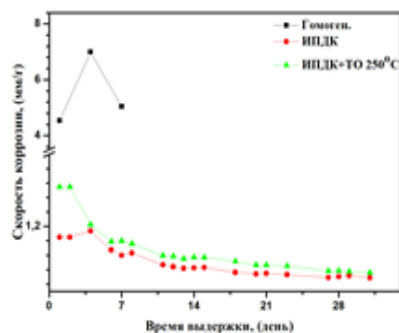
Поверхность образцов ИПДК + ТО250 °С имела более высокую плотность ручейков и более крупные ямки, по сравнению с образцом ИПДК (рис. 2, д, е).



**Рис. 2.** Структура поверхности образцов Mg-1%Ca: *а, б – в гомогенизированном состоянии; в, з – после ИПДК; д, е – после ИПДК и дополнительной ТО 250 °С, после 1 дня выдержки в растворе Рингера*

**Fig. 2.** Surface structure of Mg-1% Ca samples: *а, б – in a homogenized state; в, з – after HPT; д, е – after HPT and additional heat treatment at 250°C, after 1 day exposure in Ringer’s solution*

В целом результаты исследования поверхности образцов хорошо согласуются с результатами по скорости коррозии образцов в различных состояниях (рис. 3). Видно, что гомогенизированные образцы, начиная с первых дней эксперимента подвергались интенсивной коррозии, тогда как скорость коррозии в образцах после ИПДК и ИПДК + ТО250 °С была в несколько раз ниже. Во всех случаях с увеличением продолжительности выдержки образцов в растворе Рингера наблюдали снижение скорости коррозии. Вероятнее всего это связано как с постепенным торможением процесса за счет образования продуктов коррозии на поверхности, так и затуханием окислительно-восстановительной реакции между частицами и твердым раствором.



**Рис. 3.** Скорость коррозии образцов сплава Mg-1%Ca при выдержке в растворе Рингера длительностью от 1 до 32 суток

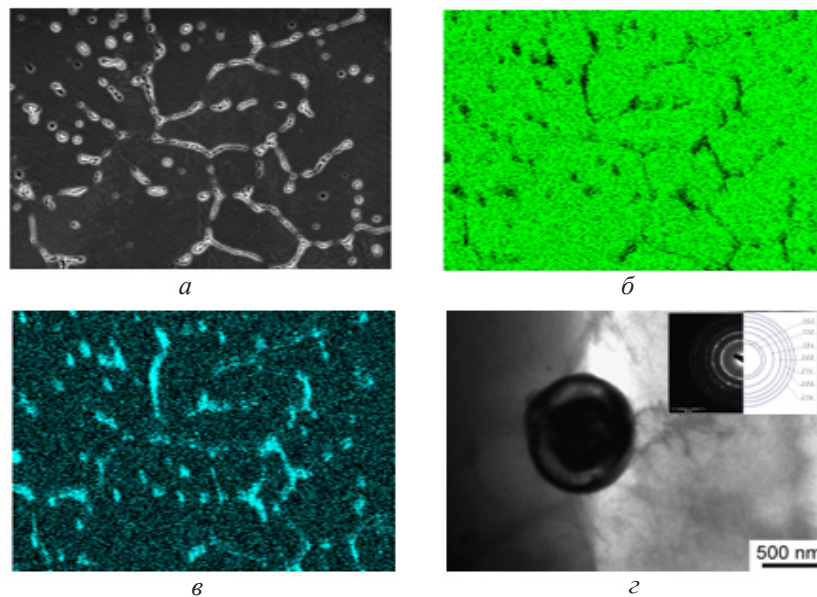
**Fig. 3.** Corrosion rate of Mg-1%Ca alloy specimens during soaking in Ringer’s solution for a period of 1 to 32 days

## 2.2. Результаты микроструктурных исследований.

Структура сплава Mg-1%Ca в гомогенизированном состоянии представляет собой твердый раствор ( $\alpha$ -Mg) с выделением эвтектики ( $\alpha$ -Mg + Mg<sub>2</sub>Ca) по границам зерен и внутри зерен округлой формы (рис. 4). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия позволила установить, что в сплаве кальций присутствует как в эвтектике, так и в  $\alpha$ -матрице, причем в эвтектике видно большее содержание Ca, чем в матрице (рис. 4, б, в). Средний размер зерна составляет 42 мкм, наблюдаются крупные зерна размером около 200 мкм. Объемная доля эвтектики составила 5,8%. Также в структуре были обнаружены частицы Mg<sub>2</sub>Ca глобулярной формы размером 600 нм (рис. 4, г).

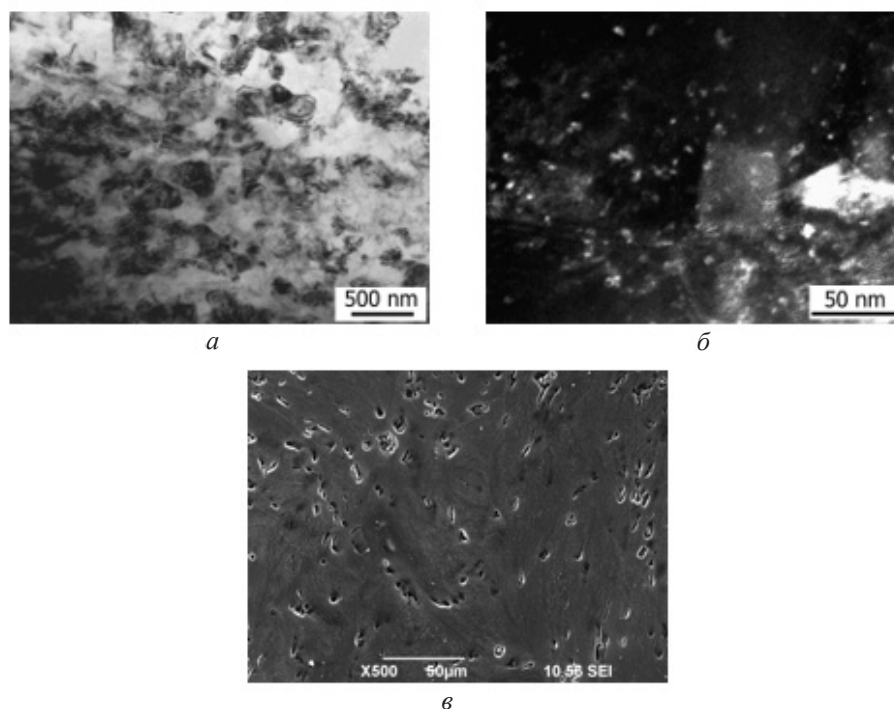
Исследование методом ПЭМ показало, что ИПДК обработка приводит к силь-

ному измельчению зерна, средний размер зерна составляет 210 нм (рис. 5, а). Дифракционный контраст на светлопольных и темнопольных изображениях свидетельствует о наличии в конструкции высоких внутренних напряжений, вызванных большими сдвиговыми деформациями при высоких давлениях. В ультрамелкозернистой структуре обнаружены дисперсные частицы Mg<sub>2</sub>Ca круглой формы размером около 5 нм. В темном поле частицы Mg<sub>2</sub>Ca видны как белые точки (рис. 5, б). По РЭМ изображениям можно сделать вывод, что в результате деформации сдвигом в процессе ИПД произошло дробление эвтектики с уменьшением ее объемной доли до 4,1%, вероятнее всего произошло частичное ее растворение в твердом растворе в условиях ИПД (рис. 5, в).



**Рис. 4.** Микроструктура сплава Mg-1%Ca в гомогенизированном состоянии и поэлементное картирование микроструктуры сплава: а – типовая структура (РЭМ); б, в – поэлементарное картирование микроструктуры: распределение химических элементов Mg (б); Ca (в); Частица Mg<sub>2</sub>Ca глобулярной формы с соответствующей дифракционной картиной на вставке (ПЭМ) (г)

**Fig. 4.** Microstructure of the Mg-1%Ca alloy in the homogenized condition and element-by-element mapping of the alloy microstructure: а – typical structure (SEM); б, в – element-by-element mapping of the microstructure: distribution of chemical elements Mg (б); Ca (в); Mg<sub>2</sub>Ca particle of a globular shape with the corresponding diffraction pattern in the insert (TEM) (г)



**Fig. 5.** Структура сплава Mg-1Ca после ИПД:  
*a* – светлопольное изображение; *б* – вид частиц  $Mg_2Ca$  в темнопольном изображении;  
*в* – вид раздробленной эвтектики в РЭМ.

**Fig. 5.** Structure of the Mg-1Ca alloy after HPT processing:  
*a* – bright-field image; *б* – view of  $Mg_2Ca$  particles in the dark field image;  
*в* – view of the fragmented eutectic in SEM

Микроструктурный анализ сплава Mg-1%Ca после ИПД и термообработки (ТО) при 250 °С показал увеличение среднего размера зерен и частиц (рис. 6, *a*, *б*). Объемная доля эвтектики после ИПД + ТО при 250 °С составляет 5,1%. По РЭМ и ПЭМ изображениям средний размер зерна составляет 1,4 мкм. Исследование методом ПЭМ выявило низкую плотность дислокаций. В структуре обнаружены частицы со средним размером около 70 нм, имеющие преимущественно глобулярную форму (рис. 6, *б*). Можно предположить, что после термической обработки ИПДК образцов произошла коагуляция мелкодисперсных частиц  $Mg_2Ca$  в результате распада пересыщенного твердого раствора, образовавшегося в результате ИПДК. Рентгеноструктурный

анализ подтверждает наличие второй фазы  $Mg_2Ca$  (табл. 2). Параметр решетки чистого Mg меньше, чем параметр решетки образцов сплава Mg-1%Ca, что указывает на некоторое растворение Ca в решетке Mg. После обработки ИПД наблюдается еще больший рост параметров решетки, что можно объяснить дальнейшим растворением Ca в решетке Mg при обработке ИПД. Объемная доля нерастворенных частиц в образцах, обработанных ИПД, составляет 4,1% (таблица 1). Последующий отжиг приводит к выделению фазы  $Mg_2Ca$  в результате распада пересыщенного твердого раствора, образовавшегося в результате интенсивной пластической деформации и, соответственно, ее объемная доля увеличивается до 5,1%.



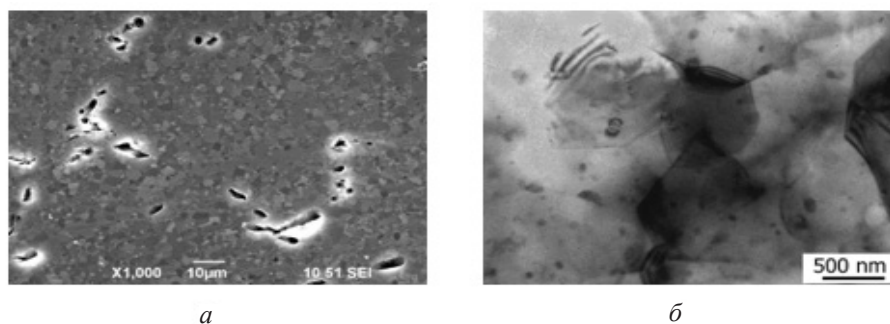


Рис. 6. Изображение структуры Mg-1Ca после ИПД + ТО при 250 °С:  
а – СЭМ; б – ТЕМ

Fig. 6. Image of the Mg-1Ca structure after HPT + HT at 250 °C:  
а – SEM; б – TEM

Таблица 2. Значения параметров решетки  $a$  и  $c$  и объемной доли  $Mg_2Ca$  сплава Mg-1%Ca в различных состояниях  
Table 2. Values of lattice parameters  $a$  and  $c$  and volume fraction of  $Mg_2Ca$  of the Mg-1%Ca alloy in various states

Состояние сплава Mg-1%Ca	Параметр решетки, А	Объемная доля $Mg_2Ca$ , %
Гомогенизированный	$a = 3,2116 \pm 0,00004$ $c = 5,2115 \pm 0,00007$	$5,8 \pm 0,3$
Гомогенизированный + ИПД	$a = 3,21183 \pm 0,00004$ $c = 5,21197 \pm 0,00006$	$4,1 \pm 0,2$
Гомогенизированный + ИПД + ИПДК + ТО250 °С	$a = 3,21039 \pm 0,00006$ $c = 5,21148 \pm 0,00009$	$5,1 \pm 0,3$

### 3. Дискуссия

В этой работе была проанализирована взаимосвязь между структурой, полученной при ИПД, и коррозионными свойствами магниевого сплава Mg-1Ca.

Известно [21, 22], что частицы  $Mg_2Ca$  в системе Mg-1Ca обладают высокой электрохимической активностью. Результаты этой работы показали, что структурное состояние, а также изменение объемной доли и дисперсности частиц оказывает существенное влияние на коррозионное поведение магниевого сплава Mg-1Ca.

Коррозионная стойкость гомогенизированного сплава Mg-1Ca показала очень низкие значения. Уже на четвертые сутки образец разрушился и потерял почти половину массы. Как известно [23], в сплаве Mg-1Ca частица  $Mg_2Ca$  выступает в роли анода, а  $\alpha$ -Mg в роли катода. При окислительно-восстановительной реакции анод растворяется,

соответственно в системе Mg-1Ca частицы  $Mg_2Ca$  будут растворяться, а на поверхности образуется питтинговая коррозия. Подобные крупные коррозионные ямки в области эвтектики наблюдали на поверхности гомогенизированного состояния (рис. 3, а, б). Высокая электрохимическая активность пары  $\alpha$ -Mg- $Mg_2Ca$  способствовала интенсивной коррозии гомогенизированного Mg-1Ca, особенно на протяжении первых четырех суток, когда скорость коррозии возросла до 7 мм/год. В результате такой активной коррозии образец разрушился уже на четвертые сутки эксперимента.

Установлено, что эффективным методом повышения коррозионной стойкости сплава Mg-1Ca является создание особенного структурно-фазового состояния, полученного методом ИПДК. Такое состояние характеризуется равномерным распределением по объему измельченной эвтектики и ее ча-

стичным растворением в твердом растворе. Полученные данные подтверждают, что наилучшей коррозионной стойкостью обладает сплав Mg-1Ca после ИПД, а дополнительная термообработка приводит к некоторому ухудшению коррозионной стойкости.

В целом результаты экспериментов убедительно показывают, что, во-первых, крупные эвтектические прослойки, наблюдаемые в гомогенизированном состоянии сплава Mg-1Ca, снижают его коррозионную стойкость и являются центрами коррозии. Во-вторых, причиной хорошей коррозионной стойкости ИПДК образцов Mg-1Ca может быть изменение содержания Ca в твердом растворе при ИПД. Такое неравновесное состояние может привести к изменению разности потенциалов гальванической пары частицы  $Mg_2Ca$  – твердый раствор. Однако эта гипотеза требует детального исследования химического состава твердого раствора и выделившихся частиц на каждом этапе эксперимента, а также параллельного уточнения электрохимического потенциала частиц и твердого раствора. Эти задачи будут решаться в рамках следующей работы.

В поддержку приведенных выше утверждений можно привести результаты скорости коррозии сплава Mg-1Ca после ИПД + ТО. Видно, что скорость коррозии образцов ИПД + ТО значительно увеличилась по сравнению с ИПДК состоянием, особенно после 1 дня выдержки в растворе Рингера (рис. 3). На микроструктурном уровне отжиг ИПДК образца привел к увеличению размеров и объемной доли частиц  $Mg_2Ca$  с 4,1% в ИПД до 5,1% в ИПДК + ТО образцах. Увеличение количества частиц  $Mg_2Ca$  в образце ИПДК+ТО способствовало повышению скорости коррозии. К тому же стехиометрия твердого раствора после отжига приблизилась к равновесному состоянию и потенциалы гальванической пары  $Mg_2Ca$  – твердый раствор должны стремиться к начальному состоянию. Сочетание этих двух факторов привело к развитию коррозионных процессов в образце ИПД + ТО, по тем же механизмам, как это происхо-

дило в гомогенизированном образце сплава Mg-1Ca.

Исследования поверхности образцов сплава Mg-1Ca после коррозионных испытаний в растворе Рингера показывают общую закономерность. Во всех случаях хорошую коррозионную стойкость демонстрировали образцы, которые имели на поверхности специфические коррозионные ручейки и не имели глубоких коррозионных ям. Низкую коррозионную стойкость демонстрировали образцы, которые имели крупные очаги коррозии (гомогенизированный Mg-1Ca), что стимулировало развитие коррозии вглубь образца и разрушение образцов.

### Выводы

Установлено, что в гомогенизированном сплаве Mg-1Ca центрами коррозии являются эвтектические прослойки, содержащие частицы  $Mg_2Ca$ , и расположенные преимущественно в границах зерен. Поэтому коррозионное разрушение происходит с образования глубоких ям по механизму питтинговой коррозии со скоростью 7 мм/год (4 сутки эксперимента). Формирование при ИПД сплава Mg-1Ca особенного структурно-фазового состояния, которое характеризуется равномерным распределением по объему измельченной эвтектикой и ее частичным растворением в твердом растворе, обеспечивает снижение скорости коррозии почти в 7 раз, до 1,13 мм/год на 4 сутки эксперимента и 0,54 мм/год на 32 день эксперимента.

Магниевый сплав Mg-1Ca продемонстрировал совершенно разные коррозионные свойства после ИПДК и ИПДК + ТО обработки. Сплав Mg-1Ca после ИПД показал наилучшую коррозионную стойкость, достаточную для использования в качестве материала для имплантата (требуемая скорость коррозии не более 1 мм/год). Предполагается, что морфологические параметры частиц, а также изменение разности потенциалов гальванических пар «частица–матрица» при переходе сплава в неравновесное состояние

могут влиять на активность механизмов коррозии. Данная гипотеза будет более детально рассмотрена в дальнейших исследованиях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective / Dwei Zhao et al. // *Biomaterials*. 2017. V. 112. P. 287–302. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2016.10.017.
2. In Vitro Osteocompatibility and Enhanced Biocorrosion Resistance of Diammonium Hydrogen Phosphate-Pretreated/Poly (ether imide) Coatings on Magnesium for Orthopedic Application / Y. Yuyun et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 29667–29680. DOI: 10.1021/acsmi.9b11073.
3. Zheng Y. *Magnesium Alloys As Degradable Biomaterials*. FL, USA, Boca Raton: CRC Press, 2015. P. 600. DOI: 10.1201/b18932.
4. Yin D. S., Zhang E. L., Zeng S. Y. Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2008. V. 18, No. 4. P. 763–768. DOI: 10.1016/S1003-6326(08)60131-4.
5. Wenjiang D. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation biomaterials // *Regenerative Biomaterials*. 2016. V. 3, Iss. 2. P. 79–86. DOI: 10.1093/rb/rbw003.
6. Song G., Atrens A. Understanding Magnesium Corrosion: A Framework for Improved Alloy Performance // *Adv. Eng. Mater.* 2003. V. 5, Iss. 12. P. 837–858. DOI: 10.1002/adem.200310405.
7. Raman R. S. K., Choudhary L. K. Cracking of magnesium-based biodegradable implant alloys under the combined action of stress and corrosive body fluid: a review // *Emerg. Mater. Res.* 2013. V. 2, Iss. 5. P. 219–228. DOI: 10.1680/emr.13.00033.
8. Choudhary L., Raman R. S. K. Magnesium alloys as body implants: Fracture mechanism under dynamic and static loadings in a physiological environment // *Acta Biomater.* 2012. V. 8, Iss. 2. P. 916–923. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.10.031.
9. Seong J. W., Kim W. J. Mg-Ca binary alloy sheets with Ca contents of  $\leq 1$  wt.% with high corrosion resistance and high toughness // *Corros. Sci.* 2015. V. 98. P. 372–381. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.05.068.
10. Time-sequential corrosion behaviour observation of micro-alloyed Mg<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.2</sub>Ca alloy via a quasi-in situ approach / Y. Jin et al. // *Corros. Sci.* 2019. V. 158. Article number 108096. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108096.
11. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progress in Materials Science*. 2000. V. 45, Iss. 2. P. 103–189. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00007-9.
12. Lowe T. C., Valiev R. Z. Frontiers of bulk nanostructured metals in biomedical applications // *Advanced Biomaterials and Biodevices*. Beverly: Wiley-Scrivener Publ., 2014. P. 1–52. DOI: 10.1002/9781118774052.ch1.
13. Enhancement of the Mechanical Properties of an Mg–Zn–Ca Alloy Using High-Pressure Torsion / O. B. Kulyasova et al. // *Advanced engineering materials*. 2015. V. 17, Iss. 12. P. 1738–1741. DOI: 10.1002/adem.201500176.
14. Valiev R. Z., Straumal B., Langdon T. G. Using severe plastic deformation to produce nanostructured materials with superior properties // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2022. V. 52. P. 357–382. DOI: 10.1146/annurev-matsci-081720-123248.
15. The microstructure and corrosion resistance of biological Mg–Zn–Ca alloy processed by high-pressure torsion and subsequently annealing / C. Zhang et al. // *J. Mater. Res.* 2017. V. 32. P. 1061–1072. DOI: 10.1557/jmr.2017.55.
16. Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg–Zn–Ca alloy processed by high pressure torsion / C. Z. Zhang et al. // *J. Mater. Des.* 2016. V. 96. P. 54–62. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.01.072.
17. Microstructure and Mechanical Properties of the UFG Magnesium Alloy Mg-1%Ca / O. B. Kulyasova et al. // *Materials Science Forum*. 2021. V. 1016. P. 768–773. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.768.
18. *Electron Microscopy of Thin Crystals* / P. Hirsch et al. New York: Butterworth/Heinemann, 1977. 558 p.
19. Fultz B., Howe J. M. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Berlin, Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2012. P. 748. DOI: 10.1007/978-3-662-04516-9.
20. ASTM G1-03. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International, 2003. P. 9. DOI: 10.1520/G0001-03R17E01.
21. Influence of Ca addition on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-2Zn alloy / H. X. Li et al. // *China Foundry*. 2018. V. 15. P. 363–371. DOI: 10.1007/s41230-018-7203-6.
22. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg-1Ca alloy / E. V. Parfenov et al. // *Corrosion Science*. 2020. V. 163. Article number 108303. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108303.
23. 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. V. 497, Iss. 1–2. P. 111–118. DOI: 10.1016/j.msea.2008.06.019.