

**CORROSION RESISTANCE OF BIORESORBABLE MAGNESIUM ALLOY
GRADE MA14 SUBJECTED TO ECAP-CONFORM**

Rashid Nailevich Asfandiyarov^{1, 2a}, *Denis Alekseevich Aksenov*^{1, 2},
Maria Andreevna Shishkunova^{1, 2}, *Arseniy Eliseevich Sharipov*¹

¹ Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi str., Ufa 450076 Russia

² Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ural Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, 71 Oktyabrya pr., Ufa 450054 Russia

^a a.r.n@list.ru

ABSTRACT

The current task in the field of medical materials science is the creation of materials suitable for the fabrication of bioresorbable implants. The prospect of such applications is justified by the high biocompatibility of magnesium with living tissues and physiological environments, as well as its ability to gradually dissolve during the bone fusion process, releasing non-toxic corrosion products. However, magnesium and its alloys are characterized by low mechanical and corrosion properties, limiting their widespread use as implant materials. One possible way to overcome this problem is through thermomechanical processing using the principles of severe plastic deformation. The crucial factor in implementing this approach is the processing technology. In this study, the influence of technological parameters of the Equal Channel Angular Pressing by Conform scheme (ECAP-Conform) on the corrosion properties of magnesium alloy MA14 was analyzed. During the research, experiments were conducted on the ECAP-Conform setup with variations in the number of cycles and processing temperature. The results of gravimetric corrosion tests showed that 4 cycles of ECAP-Conform (mode 2) with a stepwise reduction in the deformation processing temperature from 400 to 250 °C contribute to the formation of the most corrosion-resistant (among the tested modes) structural state with an average grain size of $9 \pm 2 \mu\text{m}$ in a physiological Ringer's solution environment.

KEYWORDS

Magnesium alloys; corrosion resistance; ECAP-Conform; corrosion tests.

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО МАГНИЕВОГО
СПЛАВА МАРКИ МА14, ПОДВЕРГНУТОГО РКУП-КОНФОРМ**

Рашид Наилевич Асфандияров^{1, 2a}, *Денис Алексеевич Аксенов*^{1, 2},
Мария Андреевна Шишкунова^{1, 2}, *Арсений Елисеевич Шарипов*¹

¹ Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Россия, 450054, Уфа, пр. Октября, 71

^a a.r.n@list.ru

АННОТАЦИЯ

Актуальной задачей медицинского материаловедения является создание материалов, подходящих для изготовления из них биорезорбируемых имплантатов. Перспективность такого применения обусловлена высокой биосовместимостью магния с живыми тканями и физиологическими средами, а также его способностью постепенно растворяться в процессе сращивания костей с высвобождением нетоксичных продуктов коррозии. Однако магний и его сплавы характеризуются низкими механическими и коррозионными свойствами, что ограничивает их широкое использование в качестве материалов для имплантатов. Один из возможных способов преодоления указанной проблемы заключается в проведении термомеханической обработки с использованием принципов интенсивной пластической деформации. При осуществлении данного подхода решающее значение имеет технологический режим обработки. В данном исследовании было проанализировано влияние технологических параметров метода равноканального углового прессования по схеме Конформ (РКУП-Конформ) на коррозионные свойства магниевых сплавов МА14. В ходе исследования были проведены эксперименты на установке РКУП-Конформ с изменением количества циклов и температуры обработки. Результаты гравиметрических коррозионных испытаний показали, что 4 цикла РКУП-К (режим 2) со ступенчатым снижением температуры деформационной обработки с 400 до 250 °С способствуют формированию наиболее стойкого к коррозии (среди испытанных режимов) в физиологической среде раствора Рингера структурного состояния со средним размером зерна 9 ± 2 мкм.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Магниевые сплавы; сопротивление коррозии; РКУП-Конформ; коррозионные испытания.

Введение

Магний и его сплавы широко распространены в различных областях промышленности, отличаются легкостью, довольно высокими удельными жесткостью и прочностью, хорошо обрабатываются резанием, обладают хорошей виброустойчивостью [1, 2]. Отдельной сферой применения для магниевых материалов является медицина, а именно биорезорбируемые имплантаты. Примером такого применения является применение специальных биорезорбируемых пластин и винтов при сращивании сложных переломов. Во-первых, отпадает необходимость в повторном хирургическом вмешательстве после того, как срастет перелом, во-вторых, положительную роль в восстановлении пациента будет играть постепенное нагружение заживающей кости или сустава по мере растворения имплантата. В особенности та-

кие методики лечения актуальны в детской травматологии, в условиях активного роста организма пациента.

Применение магния и его сплавов при изготовлении биорезорбируемых имплантатов определяется подходящим для этого комплексом свойств: магний имеет близкие к человеческой кости плотность ($1,738 \text{ г/см}^3$) и модуль упругости (41–45 ГПа), обладает хорошей трещиностойкостью и вязкостью, а также низким электродным потенциалом $E = -2,37 \text{ В}$, что позволяет ему довольно быстро растворяться в физиологических средах [3–8]. Магний в чистом виде не подходит для изготовления имплантатов, так как не отвечает требованиям прочности, пластичности и коррозионной стойкости [8–10]. Сплав магния с безопасными для человека элементами, такими как Zn, Zr, Ca и др., обладает более высоким комплексом механических характе-

ристик. Однако в рамках создания и развития новых конструкций и решений в области имплантатов требования к материалу изготовления постоянно повышаются. В этом случае применение дополнительной термомеханической обработки может позволить достичь еще более высокого комплекса свойств и, соответственно, появляется возможность для разработки более миниатюрных и более конструктивно совершенных имплантатов.

Классическая схема промышленной обработки магниевых сплавов в основе имеет процесс многоциклового прокатки с понижением температуры [11]. Однако стоит отметить, что подобная схема обработки ведет к формированию большой протяженности границ деформированных зерен, которые в совокупности с высокой плотностью дислокаций, вероятно, окажут негативное влияние на коррозионную стойкость готовых изделий [12–14].

С научной точки зрения представляет интерес применение при обработке магниевых сплавов деформационно-термической обработки, основанной на принципах интенсивной пластической деформации (ИПД). Одним из наиболее приближенных к промышленному применению является метод равноканального углового прессования по схеме «Конформ». Однако необходимо отметить, что магниевые сплавы имеют ГПУ кристаллическую решетку и, соответственно, ограниченное количество плоскостей скольжения, зависящих от условий обработки [15]. Для увеличения возможных плоскостей скольжения необходимо повышение температуры деформационной обработки. Однако это естественным образом снизит уровень получаемых прочностных свойств. Также известно, что основными механизмами измельчения структуры в рассматриваемых магниевых сплавах являются динамическая рекристаллизация, двойникование и дислокационное скольжение с эволюцией субструктуры, зависящие от времени, таким образом, повышенная скорость обработки

оказывает существенное влияние на формирование итогового структурного состояния, которое, в свою очередь, оказывает заметное влияние на сопротивление коррозии готового изделия.

Данная работа посвящена исследованию влияния РКУП-Конформ на коррозионные свойства образцов из сплава марки МА14.

1. Материалы и методика исследования

В качестве материала для исследований использовался магниевый сплав системы Mg-Zn-Zr с составом Mg-6,5Zn-1,3Zr (вес., %), российская марка сплава – МА14.

Исходное структурное состояние получено методом длительного отжига при температуре 400 ± 10 °С, в течение 24 часов, проведенного в камерной печи SNOL 8,2/1100 в воздушной среде. Охлаждение осуществлялось на воздухе. После термообработки заготовки были подготовлены для обработки на установке РКУП-Конформ – обточены на токарном станке до диаметра 12,5 мм, длина при этом составила 150 мм.

Режим деформационной обработки выбирался исходя из предварительных исследований. Использовалась установка РКУП-Конформ с квадратным сечением рабочего канала 12×12 мм и углом пересечения каналов 120° , таким образом, накопленная степень деформации за 1 цикл обработки составляла $\sim 0,7$, линейная скорость деформирования 58 мм/сек, маршрут Вс. Исходная заготовка перед деформированием нагревалась в камерной печи до необходимой температуры (с выдержкой в течение 20 мин), оснастка нагревалась до температуры образца. Деформирование проведено по трем режимам:

1. Температура 350 ± 10 °С, 2 цикла деформирования;
2. Температура 350 ± 10 °С, 2 цикла деформирования + температура 250 ± 10 °С, 2 цикла деформирования;
3. Температура 350 ± 10 °С, 2 цикла деформирования + температура 250 ± 10 °С, 2 цикла деформирования + температура 150 ± 10 °С, 2 цикла деформирования.

Оценку коррозионных свойств гравиметрическим методом проводили в соответствии с ASTM G1-03-E. Предварительно образцы были подвергнуты шлифовке на абразивной бумаге с зернистостью 4000 (<3 мкм). Подготовленные образцы полностью погружали в физиологический раствор Рингера следующего состава: 8,6 г/л NaCl, 0,3 г/л KCl, 0,25 г/л CaCl₂, pH 7 и выдерживали при температуре 36,6±0,2 °С. Для массового измерения образцы извлекали из раствора на первые и пятые сутки и взвешивали на аналитических весах AND EJ-123 (точность измерения до 0,1 мг). Перед проводимым измерением массы для повышения точности определения потери веса продукты коррозии Mg(OH)₂ удалялись из образцов промывкой в ультразвуковой ванне. В качестве раствора для промывки использовали раствор следующего состава: 200 г-CrO₃, 10 г-AgNO₃, 20 г-Ba(NO₃)₂ и 1000 мл H₂O. Для каждого состояния было испытано не менее 3-х образцов.

Скорость коррозии CR (мм/год) высчитывалась согласно формуле [ASTM G1]: $Corrosion\ Rate = (K \cdot W) / (A \cdot T \cdot D)$, где $K = 8,76 \cdot 10^4$, W – потеря массы в граммах;

A – площадь в см²; T – время испытания в часах; D – плотность (1,8 г/см³).

Исследования методом световой микроскопии проведены на микроскопе Olympus GX51 с фотомикрографической системой DP71 для получения цифровых изображений и программным обеспечением для анализа изображений; использовались увеличения ×5–×100 (Центр коллективного пользования «НАНОТЕХ», Уфимский университет науки и технологий).

На рис. 1 представлены образцы, подготовленные к гравиметрическим коррозионным испытаниям. Испытания проводились на круглых (сплошных) образцах.

2. Результаты и обсуждение

Коррозионная стойкость является одной из важнейших оцениваемых характеристик при выборе материала для изготовления имплантатов и в целом зависит от структурного состояния материала. Анализ структуры при помощи светового микроскопа позволил установить, что с увеличением степени деформации происходит уменьшение среднего размера зерна в сплаве MA14 (рис. 2).

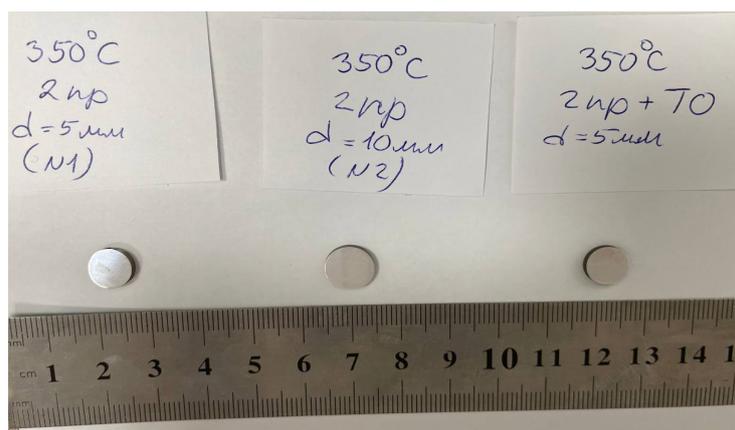


Рис. 1. Образцы, подготовленные к гравиметрическим коррозионным испытаниям

Fig. 1. Samples prepared for gravimetric corrosion tests

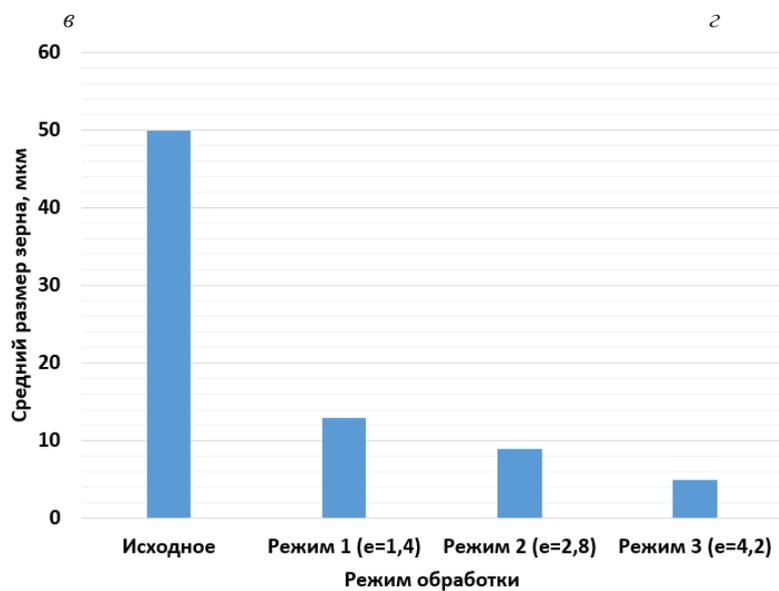
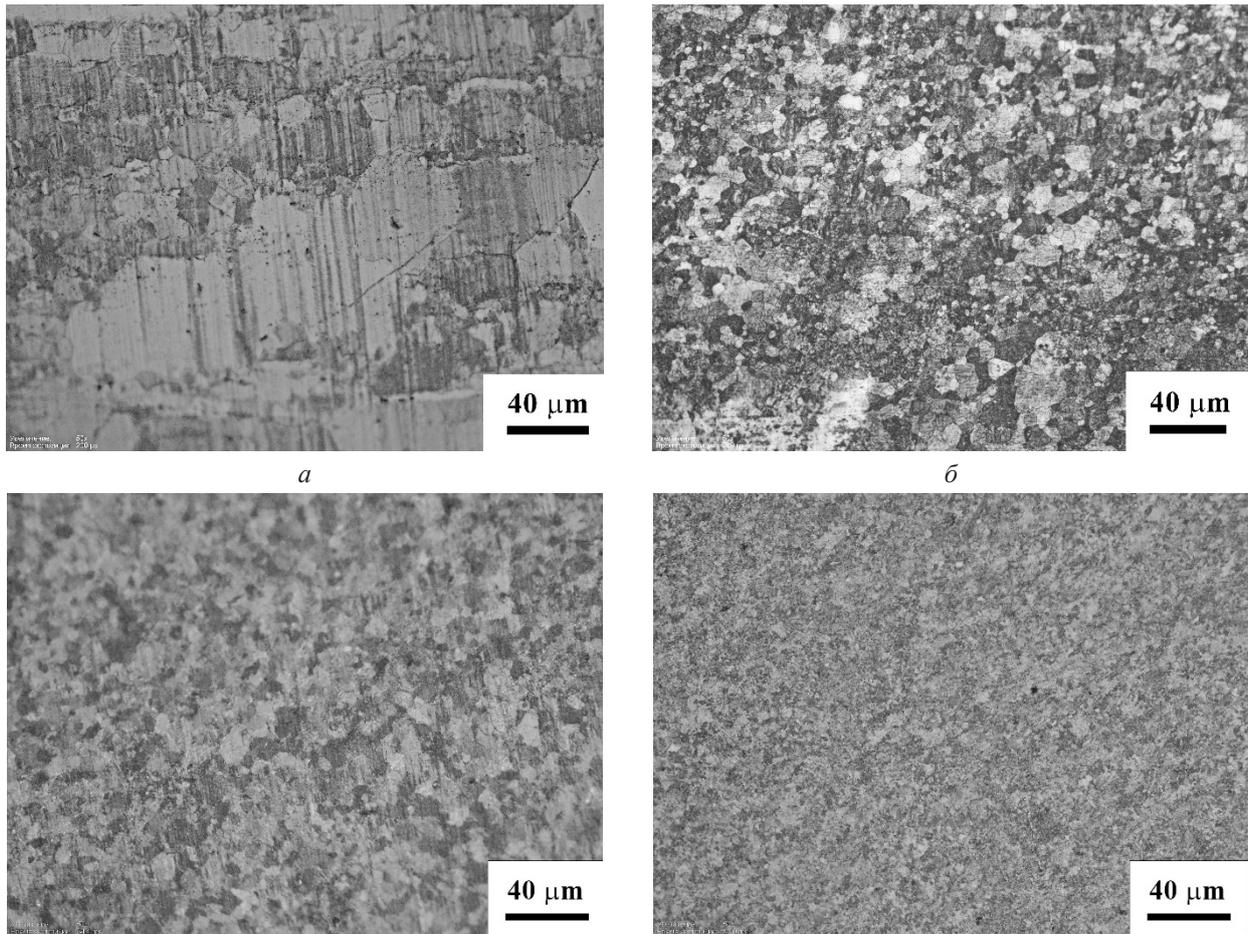


Рис. 2. Структура сплава марки MA14 после РКУП-К:
a – исходное состояние; *б* – по режиму 1; *в* – по режиму 2; *г* – по режиму 3.
 Гистограмма распределения по размеру зерна (*δ*)

Fig. 2. Structure of MA14 alloy after ECAP-C:
a – initial state; *б* – according to regime 1; *в* – according to regime 2; *г* – according to regime 3.
 Histogram of grain size distribution (*δ*)

Можно отметить, что при высокой температуре деформации основным механизмом измельчения структуры является динамическая рекристаллизация. При дальнейшей деформации с понижением температуры, вероятно, активней проявляется роль двойникования и скольжения дислокаций, приводящих к развитию субзеренной структуры в теле деформированных исходных зерен. Другой структурной характеристикой сплава является концентрация твердого раствора и наличие в сплаве частиц вторых фаз. Оценить состояние твердого раствора можно при помощи электропроводности. Измерения показали, что деформация методом РКУП-К не приводит к изменениям электропроводности материала относительно исходного состояния, и величина его остается в рамках 31–32% IACS. Соответственно, нет предпосылок к тому, что изменения, связанные с концентрацией твердого раствора, и,

соответственно, изменение характеристик ансамбля частиц вторых фаз будут оказывать существенное влияние на изменение коррозионной стойкости деформированного методом РКУП-К сплава МА14.

Гравиметрический метод коррозионных испытаний в физиологическом растворе Рингера показал, что для большинства испытанных образцов относительная скорость коррозии с увеличением времени выдержки имеет тенденцию к снижению (табл. 1).

Таблица 1. Скорость коррозии, мм/год

Table 1. Corrosion rate, mm/year

Состояние/Дни	1	5	10
Исходное	9,2	9,71	7,76
Режим 1	12,55	13,88	10,65
Режим 2	9,04	8,46	6,68
Режим 3	31,02	12,16	9,18

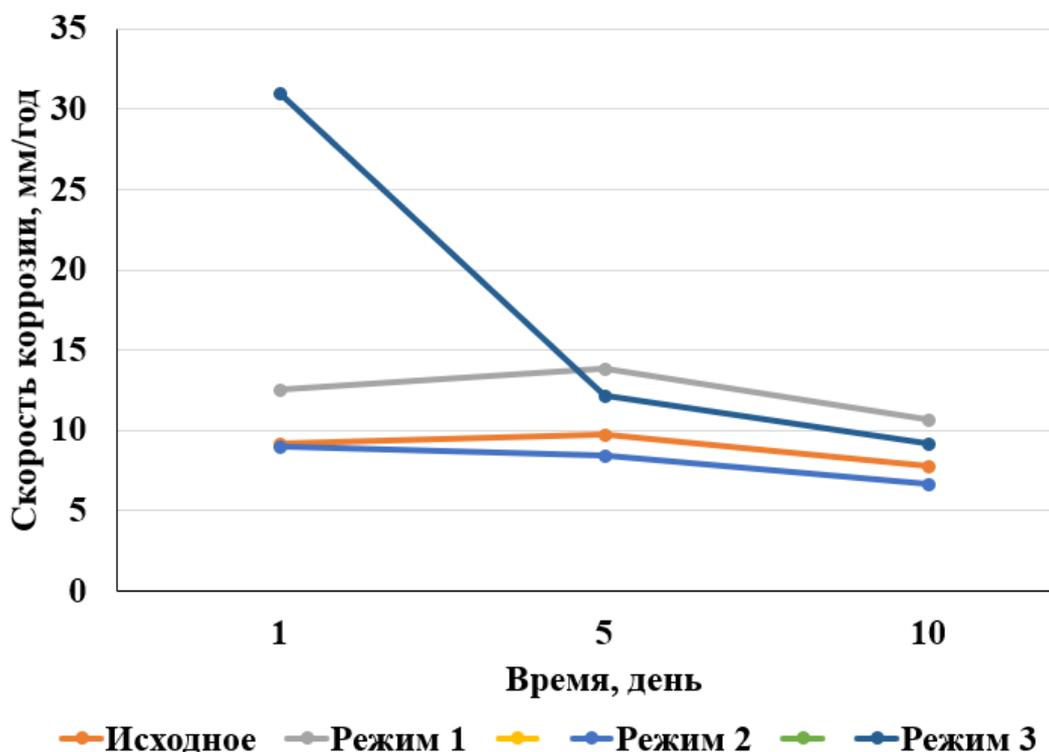


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии от времени выдержки при гравиметрических коррозионных испытаниях

Fig. 3. Dependence of corrosion rate on exposure time during gravimetric corrosion tests

Таблица 2. Изображение круглых образцов на разных этапах гравиметрических испытаний**Table 2.** Image of round samples at different stages of gravimetric tests

Состояние	0 дней	5 дней	10 дней
Исходное			
Режим 1			
Режим 2			
Режим 3			

Гравиметрическое исследование на коррозионную стойкость позволяет проследить за развитием коррозии на образцах. Как следует из эксперимента (табл. 2) и полученных графиков (рис. 3), наилучшей коррозионной стойкостью обладает образец после 4 циклов РКУП-К (режим 2). В первый день меньшей скоростью обладают исходный и образец, обработанный по режиму 2. После 5 дней наблюдается различная динамика для деформированных образцов. После 4 и 6 циклов (режимы 2 и 3 соответственно) вплоть до 10 дней наблюдается уменьшение скорости коррозии. Образец после 2 циклов (режим 1) после 5 дней демонстрирует наибольшую скорость коррозии среди деформированных образцов.

Изображение подверженных коррозии образцов свидетельствует о том, что коррозия начинается на поверхности образца, а не на его гранях. В данном случае критичным может являться состояние границ зерен, их протяженность, наличие в структуре анодных частиц, в данном случае $MgZn_2$.

Выводы

Исходя из результатов анализа гравиметрических коррозионных испытаний можно сделать вывод о том, что 4 цикла РКУП-К (режим 2) со ступенчатым снижением температуры деформационной обработки с 400 до 250 °С способствуют формированию наиболее стойкого к коррозии в физиологической среде раствора Рингера структурного состояния со средним размером зерна 9 ± 2 мкм. Из анализа литературы следует, что в условиях данных температур и приложенных внешних напряжений структура может характеризоваться зеренно-субзерненным типом и состоянием с твердым раствором легирующих элементов. Наличие в данном сплаве таких частиц, как $MgZn_2$ или Mg_4Zn_7 , будет приводить к повышению коррозии в силу катодного типа данных частиц, т.е. из-за более низких значений их химического потенциала происходит интенсификация коррозии матрицы материала в приграничных областях.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № 075-15-2022-549.

The research was carried out with financial support by grant of the President of the Russian Federation No. 075-15-2022-549.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulekci M. K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2008. V. 39. P. 851–865. DOI: 10.1007/s00170-007-1279-2.
2. Friedrich H., Schumann S. Research for a "new age of magnesium" in the automotive industry // *J. Mater. Process. Technol.* 2001. V. 117, Iss. 3. P. 276–281. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00780-4.
3. Li N., Zheng Y. Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2013. V. 29, Iss. 6. P. 489–502. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.02.005.
4. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // *Acta Biomater.* 2014. V. 10, Iss. 11. P. 4561–4573. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.07.005.
5. Gu X.-N., Zheng Y.-F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials // *Front. Mater. Sci. China.* 2010. V. 4. P. 111–115. DOI: 10.1007/s11706-010-0024-1.
6. Yamasaki Y., Yoshida Y., Okazaki M., Shimazu A., Kubo T., Akagawa Y., Uchida T. Action of FGMgCO₃Apollagen composite in promoting bone formation // *Biomaterials.* 2003. V. 24, Iss. 27. P. 4913–4920. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00414-9.
7. Zreiqat H., Howlett C. R., Zannettino A., Evans P., Schulze-Tanzil G., Knabe C., Shakibaei M. Mechanisms of magnesiumstimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants // *J. Biomed. Mater. Res.* 2002. V. 62, Iss. 2. P. 175–184. DOI: 10.1002/jbm.10270.
8. Aikin M. D., Shalomeev V. A., Tsvirko E. I. Bio-soluble magnesium-based alloy for medical purposes // *Metalozn. Obrobka Met.* 2019. V. 25, Iss. 4 (92). P. 38–46.
9. Ковалев К. С., Куньявская Т. М., Конкевич В. Ю., Маркушев М. В. Биорастворимые металлические материалы на основе магния для имплантатов // *Технология легких сплавов.* 2012. № 4. С. 56–62.
10. Виноградова А. Ю., Васильев Е. В., Линдеров М. Л., Мерсон Д. Л., Ржевская Е. О. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-Zn-Ca // *Вектор науки ТГУ.* 2015. № 4 (34). С. 18–24. DOI: 10.18323/2073-5073-2015-4-18-24.
11. Bohlen J., Kurz G., Yi S., Letzig D. Rolling of magnesium alloys. *Advances in Wrought Magnesium Alloys.* Sawston: Woodhead Publishing Limited, 2012. P. 346–375. DOI: 10.1016/B978-1-84569-968-0.50010-7.
12. Xin R., Li B., Li L., Liu Q. Influence of texture on corrosion rate of AZ31 Mg alloy in 3.5wt.% NaCl // *Materials & Design.* 2011. V. 32, No. 8–9. P. 4548–4552.
13. Zheng F., Chen H., Zhang Y., Wang W., Nie H. Microstructure evolution and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy tube by stagger spinning // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials.* 2022. V. 29. P. 1361–1372. DOI: 10.1007/s12613-021-2396-x.
14. Sun J., Zhao W., Yan P., Chen K., Jiao L., Qiu T., Wang X. Effect of Corrosive Medium and Surface Defect-Energy on Corrosion Behavior of Rolled ZK61M Alloy // *Materials.* 2022. V. 15 (12). Article number 4091. DOI: 10.3390/ma15124091.
15. Bryła K., Dutkiewicz J., Litynska-Dobrzynska L., Rokhlin L. L., Kurtyka P. Influence of number of ECAP passes on microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy // *Archives of Metallurgy and Materials.* 2012. V. 57 (3). P. 711–717. DOI: 10.2478/v10172-012-0077-5.