

УДК 669.721.5

Д.А. Волков¹, А.А. Леонов¹, И.Ю. Мухина¹, З.П. Уридия¹**ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-35-43

Рассмотрены материалы зарубежных и отечественных публикаций в области развития направления по разработке материалов и изготовлению имплантатов для медицины, в частности для нужд ортопедии.

Свойствами, наиболее близкими к натуральной кости, среди всех биоразлагаемых материалов обладают сплавы магния. Создание биоразлагаемых и биосовместимых имплантатов, которые бы оставались в организме лишь на ограниченный срок, необходимый для восстановления повреждения, – актуальная задача, решение которой обеспечивает расширение применения магниевых сплавов.

Рассмотрено влияние легирующих элементов на свойства магниевых сплавов (прочностные и коррозионные), приводятся методы создания покрытий, способствующих повышению коррозионной стойкости имплантатов из магниевых сплавов. Приведены нормы содержания элементов в организме человека, превышение которых может способствовать развитию отрицательного воздействия, для устранения которого необходимо решить задачу по оптимизации количества легирующих элементов в соответствии с нормами физиологической среды на участках имплантации и контроля процесса коррозии.

Ключевые слова: магниевые сплавы, легирование, механические свойства, защитные покрытия, биоразлагаемые имплантаты.

D.A. Volkov¹, A.A. Leonov¹, I.Yu. Mukhina¹, Z.P. Uridia¹**POTENTIAL APPLICATIONS
OF BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOYS (review)**

The article discusses the materials of foreign and domestic publications in the field of development biodegradable materials and the manufacture of implants for medicine, in particular for the needs of orthopedics.

Magnesium alloys possess the properties closest to natural bone among all biodegradable materials. The creation of biodegradable and biocompatible implants that would remain in the body only for a limited period of time that necessary to repair damage is an urgent task, the solution of which provides for the expansion of the use of magnesium alloys.

The article describes the effect of alloying elements on the properties of magnesium alloys (strength and corrosion), provides methods for creating coatings that contribute to improving the corrosion resistance of implants made from magnesium alloys. The standards for the content of elements in the human body are given, the excess of which can contribute to the development of negative effects for eliminating which, it is necessary to solve the problem of optimizing the number of alloying elements in accordance with the norms of the physiological environment in the areas of implantation and monitoring the corrosion process.

Keywords: magnesium alloys, alloying, mechanical properties, protective coatings, biodegradable implants.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Металлические ортопедические имплантаты широко используются для замены и/или регенерации поврежденных костных тканей. Металлические имплантаты обладают рядом весомых преимуществ перед полимерными и полимерно-керамическими композитами, применяемыми в тех же целях, за счет более высоких показателей механической и ударной прочности [1, 2]. Что касается металлических ортопедических имплантатов, то их условно можно классифицировать как постоянные (протезы коленного или тазобедренного сустава) и временные (или иначе – биоразлагаемые) имплантаты – винты, штифты и т. д. [3, 4]. В медицинской практике на протяжении многих лет в качестве постоянных имплантатов применялись такие материалы, как нержавеющая сталь, титан и сплав кобальт-хром, однако применение данных металлических сплавов имеет ряд существенных недостатков [5, 6].

Первая проблема обусловлена существенным различием в механических свойствах данных металлических сплавов и натуральных костей. Так, модуль упругости металлических сплавов значительно превосходит модуль упругости человеческой кости. В условиях внедрения имплантата в организм несоответствие механических свойств может привести к явлению, именуемому в медицине остеопенией, когда в результате снижения типичного напряжения, прилагаемого к кости, начинается процесс резорбции или, иными словами, снижения ее плотности [7, 8]. Для решения этой проблемы уже предложены методы по повышению пористости сплавов систем Co–Cr–Mo и Ti–6Al–4V, в целях приближения значения модуля упругости этих сплавов к модулю упругости натуральной кости. Помимо этого, предложен ряд методов, позволяющих получать требуемую пористую структуру за счет применения впрыска газов в расплав металла, применения спеченных металлических порошков или плазменного напыления. Однако развитие данных методов получения необходимой пористости материалов связано с рядом серьезных недостатков, таких как повышенная хрупкость, появление примесных фаз и ограниченные возможности контроля над формой, размером и распределением пористости имплантатов, что существенно ограничивает возможности применения пористых материалов.

Вторая существенная проблема, ограничивающая применение постоянных имплантатов, связана с коррозионными процессами, протекающими непосредственно в организме. Коррозионные процессы приводят к выделению ионов токсичных металлов (таких как хром, никель, кобальт), что может привести к нежелательным иммунным ответам и даже отторжению имплантата организмом.

Значительные проблемы и ограничения, связанные с применением постоянных имплантатов, поставили перед учеными и исследователями задачу создания биоразлагаемых и биосовместимых имплантатов, которые бы оставались в организме лишь на ограниченный срок, необходимый для восстановления повреждения.

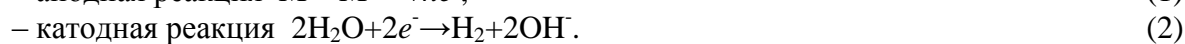
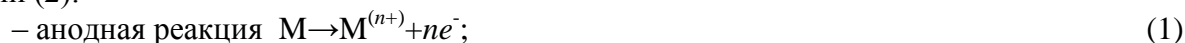
Свойствами, наиболее близкими к натуральной кости, среди всех биоразлагаемых материалов обладают сплавы магния. Модуль упругости магния ($E=41\text{--}45$ ГПа) и плотность ($d=1,74\text{--}1,84$ г/см³) сходны с аналогичными показателями кости ($E=15\text{--}25$ ГПа и $d=1,8\text{--}2,1$ г/см³). В табл. 1 приведено сравнение механических свойств материалов, применяемых в качестве имплантатов [9, 10].

Сравнение характеристик позволяет сделать вывод, что сплавы на основе магния обладают наиболее предпочтительным комплексом механических свойств (пределы прочности и текучести, плотность, модуль упругости), наиболее приближенным к показателям кости человека, относительно других биоразлагаемых материалов. Кроме того, ионы магния являются важной химической составляющей в процессе метаболизма человека (с потребностью порядка 250–300 мг/сут), что объясняет их естественное нахождение в костной ткани и, соответственно, сродство магниевых имплантатов к естественной химической среде организма.

Таблица 1

Механических свойств материалов, применяемых в качестве имплантатов					
Материал	Плотность, г/см ³	Предел текучести	Предел прочности	Относительное удлинение, %	Модуль упругости, ГПа
		МПа			
Кость	1,8–2,1	104–121	110–130	0,7–3	15–25
Биоразлагаемые материалы					
Чистый Mg	1,74–2,0	65–100	90–190	2–10	41–45
AZ31	1,78	185	263	15–23	45
AZ91	1,81	160	150	2,5–11	45
Fe–20Mn	7,73	420	700	8	207
Fe–35Mn	–	230	430	32	–
Zn–Al–Cu	5,79	171	210	1	90
Неразлагаемые материалы					
SS316L	7,9	190	490	40	200
Ti–6Al–4V	4,43	880	950	14	113,8
Ti–6Al–7Nb	4,52	800	900	10	105
Co–20Cr–15Ni–7Mo	7,8	240–450	450–960	50	195–230
Керамика	4	–	400–580	0,12	260–410

Однако есть и ограничения по использованию сплавов магния в качестве имплантатов. Одно из них – высокая коррозионная активность. Как известно, после контакта с жидкой биологической средой магний окисляется с образованием катионов по анодной реакции (где M – масса образца), соответствующей уравнению (1), генерируемые электроны расходуются на восстановление воды, соответствующее катодной реакции (2):



Эти реакции протекают по всей поверхности металла вследствие образования гальванических пар, обусловленного различием электрохимического потенциала между металлической матрицей, интерметаллидными фазами и органическими молекулами, адсорбированными на поверхности имплантата. Именно протеканием этих процессов и объясняется явление растворимости биоразлагаемого магния в биологической среде. Высокая коррозионная активность магниевых сплавов в физиологической среде помимо этого связана со значительным количеством растворенных в ней хлорид- и гидроксид-ионов, а также кислорода. Высокий электрохимический потенциал среды такого состава приводит к активной миграции ионов с поверхности металла во внешнюю среду.

Коррозионные процессы, протекающие в ходе разложения магния в организме, приводят к образованию пузырьков газообразного водорода, который быстро поглощается организмом и при попадании в кровь может вызвать эмболию, приводящую к летальному исходу. Установлено, что допустимая норма выделения H_2 , не приводящая к повреждениям организма человека, находится в пределах 0,01 мл/(см²·сут) [11]. Помимо этого, изменение pH в области, окружающей корродирующую поверхность, может негативно сказаться на процессе восстановления тканей.

Протекание коррозионных процессов имеет неравномерный характер. Интенсивность этих процессов непостоянна на всем протяжении использования протеза и, соответственно, требует тщательного изучения. В настоящее время имеются данные об исследовании коррозионных свойств ряда сплавов на основе магния в условиях их нахождения непосредственно в организме животного. Данные о скорости коррозии магния и его сплавов в условиях среды живого организма приведены в табл. 2 [12, 13].

Скорость коррозии магния и магниевых сплавов при имплантации

Сплавы на основе Mg	Срок имплантации, сут	Скорость коррозии, мм/год	Испытуемое животное
Чистый Mg	14	0,390	Кролик
	21	0,210	
	30	1,00	
	60	0,70	
AZ31	7	0,335	Крыса
	14	0,335	
	21	0,223	
Mg-0,8Ca	7	0,312	Крыса
	14	0,430	
	21	0,351	
	60	0,020	

Проблема корреляции между скоростью коррозии сплавов на основе магния и объемом выделяемого водорода в настоящее время требует дальнейшего изучения. Уже предложены варианты решения представленных ранее проблем путем достижения более высоких коррозионных свойств магниевых сплавов посредством оптимизации состава и микроструктуры металла, а также с помощью нанесения защитных антикоррозионных покрытий. Основная задача антикоррозионного покрытия – сдержать процесс коррозии магниевых сплавов на срок, достаточный для восстановления повреждения костной ткани человека, так как иначе имплантат просто растворится и не произведет должного эффекта. Скорость восстановления тканей является индивидуальной для каждого отдельно взятого организма, в связи с чем вопрос применения покрытий также требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии изготовления деформированных полуфабрикатов и фасонных отливок из магниевых и алюминиевых сплавов («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Влияние легирования на механические и коррозионные свойства

Биоразлагаемые сплавы на основе магния разделяют на четыре группы:

- 1 – чистый магний;
- 2 – сплавы системы Mg–Al;
- 3 – сплавы системы Mg–PЗМ;
- 4 – сплавы системы Mg–Zn.

Рассмотрим влияние легирующих элементов на свойства магниевых сплавов [15–17]. В качестве легирующего элемента Al повышает механические и коррозионные свойства магниевых сплавов – содержание Al в пределах 1,0–7,5% (по массе) приводит к значительному снижению размера зерна [18]. Как правило, Al частично растворяется в Mg-твердом растворе и выделяется в виде вторичной фазы $Mg_{17}Al_{12}$ по границам зерна. Литые сплавы системы Mg–Al имеют матрицу, состоящую из α -Mg и β -фазы, в основном состоящей из $Mg_{17}Al_{12}$, но также возможно присутствие фаз FeAl и Fe_2Al_5 в зависимости от содержания примеси железа. В присутствии электролита эти фазы демонстрируют различные электродные потенциалы. Инертная природа фазы $Mg_{17}Al_{12}$ сама по себе действует в качестве коррозионного барьера. Предполагается также, что в случае высокой объемной доли β -фазы и ее распределения по границам зерен она, окружая α -Mg матрицу, может послужить барьером для коррозионных процессов.

Нормальное содержание Al в организме человека составляет порядка 300 г. Избыточное количество может привести к накоплению Al в костной ткани, уменьшению жизнеспособности остеокластов – клеток, регулирующих количество костной ткани в организме.

Кальций (Ca) способствует рафинированию вредных примесей в магниевых сплавах и вместе с тем способствует уменьшению скорости роста зерна при содержании до 0,5% (по массе) [19]. Повышение содержания Ca в сплаве приводит к образованию фазы Mg_2Ca , выделяющейся по границам зерен. Хрупкая фаза Mg_2Ca снижает пластичность сплавов системы Mg–Ca и, помимо этого, ее большое объемное содержание приводит к снижению коррозионных свойств сплава за счет образования микрогальванических ячеек. Поэтому можно сделать вывод, что увеличение концентрации Ca выше 1% (по массе) нецелесообразно.

В организме человека Ca способствует контролю гормонов и гомеостаза крови, участвует в процессе сокращения мышц и служит регулятором высвобождения нейромедиаторов. Нарушение установленного значения в 0,919–0,933 мг/л в крови человека может привести к появлению камней в почках, сердечной недостаточности, а также к редкому заболеванию – гипопартериозу, приводящему к патологии кожных покровов, деформации хрусталика и замедлению роста у детей.

Марганец (Mn) часто используется как легирующая добавка в магниевых сплавах [20]. Повышение концентрации Mn вплоть до 0,4% (по массе) приводит к уменьшению размера зерна в сплавах группы Mg–Al–Mn. Помимо этого, Mn повышает коррозионную стойкость алюминийсодержащих сплавов – за счет превращения Fe и прочих примесей в безвредные интерметаллические соединения β -Mn(Fe). Однако чрезмерное добавление Mn приводит к снижению коррозионной стойкости сплава из-за образования марганецсодержащего интерметаллида Mn_5Al_8 . Нормальное содержание Mn в организме человека 12 г, он служит в качестве активатора различных ферментов, но превышение нормального значения может привести к нарушению работы системы опорно-двигательного аппарата.

Добавление цинка (Zn) в качестве легирующего элемента приводит к образованию вторичных фаз уменьшающих размер зерна и повышающих механические свойства магниевых сплавов. Доказано, что добавление 3% (по массе) Zn в сплавы системы Mg–Zn–Mn приводит к образованию вторичной фазы Mg–Zn, которая в свою очередь, осаждаясь из магниевой матрицы, повышает прочностные характеристики благодаря механизму дисперсионного упрочнения [21, 22]. При увеличении содержания Zn свыше 5% (по массе) вторичная фаза Mg–Zn начинает выступать в качестве катода, тем самым ускоряя процесс коррозии матрицы α -Mg вокруг фаз Mg–Zn.

Цинк является важным элементом иммунной системы человека, его содержание в организме составляет 2 г, а превышение этого значения может привести к появлению судорог и проблем с желудочно-кишечным трактом.

Литий (Li) в качестве легирующего элемента приводит к изменению структуры решетки – от гексагональной плотноупакованной (ГПУ) к объемноцентрированной кубической (ОЦК). Следовательно, добавление этого элемента способствует повышению пластичности и технологичности магниевых сплавов. Помимо этого, за счет того, что Li является более активным металлом, чем Mg, его добавление приводит к значительному повышению коррозионной стойкости, но после добавления 9% (по массе) возникает обратный эффект.

Излишнее содержание лития может привести к нарушению работы почек и дыхательных функций.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обычно вводятся в магниевые сплавы в качестве лигатур с целью повышения прочностных характеристик при комнатной и повышенных температурах [23]. Так, иттрий (Y), обладая высокой растворимостью в твердом растворе, часто вводится в магниевые сплавы комплексно, вместе с другими РЗЭ, – для улучшения сопротивления ползучести и повышения длительной прочности. Помимо этого, РЗЭ образуют интерметаллические соединения с Mg и Al, имеющие ярко выраженное позитивное влияние на прочность и коррозионную стойкость магниевых сплавов. Так, в сплавах системы Mg–Al–Ce во время затвердевания образуются вторичные фазы Al–Ce, сегрегирующие по границам зерна и эффективно блокирующие скольжение дислокаций. Частицы Al–Ce также снижают скорость коррозии – при высоком содержании Ce в сплавах частицы $Al_{11}Ce_3$ образуют сеть, окружающую матрицу Mg и выступающую в качестве микрогальванического катода. Фаза Al–Ce проявляет пассивирующую способность в широком диапазоне pH, что замедляет коррозионные процессы в магниевых сплавах.

Достоверно известно, что стронций (Sr) является естественным остеотропным элементом и в очень малых количествах содержится в организме человека. Помимо этого, имеется ряд публикаций, доказывающих влияние стронция на процесс ремоделирования костной ткани, формирование и резорбцию кости.

Как показано ранее, выделяющиеся в результате процесса коррозии магниевых сплавов ионы в той или иной степени оказывают негативное влияние на организм человека. Условно их можно разделить на три группы: малотоксичные, такие как Mg, Ca, Li, Al, Zr и т. д.; умеренно токсичные элементы, например Y и пр., тяжелотоксичные – Ni, Cu и др. Очевидно, что при создании медицинских магниевых сплавов следует отдавать предпочтение легированию лишь малотоксичными и умеренно токсичными элементами, прибегая к использованию тяжелотоксичных лишь в пределах допустимой дозы для организма человека. Как правило, содержание любых токсичных элементов при низкой их концентрации не оказывает существенного воздействия на организм в целом и лишь при избыточном высвобождении приводит к неблагоприятным последствиям. Сам по себе магний, являющийся распространенным элементом в организме человека, имеет очень низкую токсичность. Следовательно, применение сплавов на основе Mg вполне оправдано, следует лишь решить задачу по оптимизации количества легирующих элементов в соответствии с нормами физиологической среды на участках имплантации для контроля процесса коррозии. Важно, чтобы биомедицинские имплантаты разрабатывались из соображений контроля локализованного высвобождения ионов металлов ниже пороговых значений, так как концентрация и интенсивность выделения различных ионов оказываются под влиянием множества факторов, таких как: доступное пространство между имплантатом и костной тканью; напряжения, возникающие между костью и имплантатом; изменение pH среды; местное кровоснабжение.

Одним из решений поставленной задачи могут стать биопокрытия, призванные замедлять процесс биодеградации, тем самым давая возможность контролировать выделение ионов металлов в организм человека.

Покрытия для имплантатов из магниевых сплавов

Одним из перспективных методов создания биопокрытий для имплантатов является метод микродугового оксидирования (МДО), который позволяет получать пористые, шероховатые и прочно сцепленные с подложкой покрытия из кальций-фосфатов (КФ) на поверхности сплавов [24]. Данный метод за счет изменения параметров процесса, таких как состав и концентрация электролита, позволяет получать покрытия высокого качества с управляемой структурой, химическим и фазовым составом.

Покрытия из золь-геля также представляют интерес для обеспечения защиты магниевых сплавов от коррозии [25]. Общее название «золь-гель процесс» объединяет большую группу методов получения (синтеза) материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса. В основе наиболее известного варианта золь-гель процесса лежат процессы контролируемого гидролиза соединений – обычно алкоксидов $M(OR)_x$ (где M : Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W и др.) или соответствующих хлоридов – в водной или органической, чаще спиртовой, среде.

В настоящее время имеются данные по применению золь-геля на основе силана в качестве коррозионных и биосовместимых покрытий для магниевых сплавов. Основные преимущества использования силана в качестве антикоррозионных покрытий – гидрофобная сетка Si–O–Si, малая восприимчивость к гальваническим реакциям с Mg, хорошие адгезионные свойства, возможность химического модифицирования, малая токсичность.

Успешно проведены испытания биоразлагаемого композита на основе сплава системы Mg–6Zn–Ca и покрытия из диэтилфосфатэтилтриэтоксисилана в среде, идентичной по составу жидкости тела. Образцы с таким покрытием показали шестикратный рост коррозионной стойкости.

Имеются также данные об исследованиях покрытия из гибридного неорганического фосфоната силана на магниевом сплаве AZ31B, для которого оценивали коррозионную стойкость в растворе Харрисона. В результате наблюдался незначительный прирост сопротивления коррозии для данного сплава.

Синтетические алифатические полиэфирные покрытия благодаря своим уникальным свойствам также могут рассматриваться в качестве антикоррозионных покрытий. Сами по себе биосовместимые полимерные имплантаты не нашли применения в ортопедии из-за недостаточных значений механических свойств [26]. Но тем не менее вполне возможно их использование в качестве антикоррозионного покрытия, наносимого на имплантат из магниевых сплавов. Повышение коррозионных свойств в таком случае достигается за счет изоляции металла от агрессивного воздействия среды организма. Причем свойство биосовместимости полимеров в данном случае имеет решающее значение, позволяя организму лучше адаптироваться к инородному телу и уменьшая вероятность возможного иммунного ответа на введение имплантата. Помимо этого, возможность легкого модифицирования полимеров физическими, химическими или механическими способами позволяет найти им широкое применение в биомедицине.

Синтетические алифатические сложные полиэфиры – такие как полимолочная кислота (PLA), полимолочная гликолевая кислота (PLGA), поликапролактон (PCL), полиэтиленгликоль (PEG) – могут выполнять роль покрытий и позволяют контролировать начальную скорость разложения, так как этот параметр напрямую зависит от молекулярной массы непосредственно полимера. В частности, полимолочная кислота и полимеры на основе гликолевой кислоты, такие как PLA и PGA, уже были изучены и широко применяются в качестве антикоррозионных покрытий в ортопедической имплантации.

Заключение

Биоразлагаемые сплавы на основе Mg имеют большой потенциал применения в качестве имплантатов для нужд ортопедии. Главными преимуществами таких материалов являются их биосовместимость, а также приемлемые механические свойства – плотность и модуль упругости, сопоставимые с величинами этих параметров для костной ткани.

Однако основным фактором, сдерживающим использование магниевых сплавов в качестве материала для имплантатов, является их чрезвычайно высокая коррозионная активность в биологических жидкостях, что приводит к преждевременной потере механической прочности имплантата до момента восстановления костной ткани.

Проблема может быть решена путем подбора такого состава сплава, который обеспечивал бы высокие значения коррозионной стойкости, при этом без использования тяжелотоксичных легирующих элементов, или же за счет формирования на поверхности антикоррозионных защитных покрытий. В настоящее время имеются публикации, показывающие возможность создания таких покрытий на основе полимеров, золь-геля, а также кальций-фосфатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 157–167.
2. Мухина И.Ю. Структура и свойства новых литейных магниевых сплавов // *Литейное производство*. 2011. №12. С. 12–14.
3. Murugan R., Ramakrishna S. Development of nanocomposites for bone grafting // *Composites Science and Technology*. 2005. Vol. 65. P. 2385–2406.
4. Ye X., Tse Z.T.H., Tang G., Song G. Mechanical properties and phase transition of biomedical titanium alloy strips with initial quasi-single phase state under highenergy electropulses // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2015. Vol. 42. P. 100–115.
5. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокорениевого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 25–31.
6. Ночовная Н.А., Иванов В.И., Алексеев Е.Б., Кочетков А.С. Пути оптимизации эксплуатационных свойств на основе интерметаллидов титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 196–206.
7. Rashmir-Raven A.M., Richardson D., Aberman H., De Young D.J. The response of cancellous and cortical canine bone to hydroxylapatite-coated and uncoated titanium rods // *Journal of Applied Bio Materials*. 1995. Vol. 6. P. 237–242.
8. Nagels J., Stokdijk M., Rozing P.M. Stress shielding and bone resorption in shoulder arthroplasty // *Journal of Shoulder and Elbow Surgery*. 2003. Vol. 12. P. 35–39.
9. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. P. 1728–1734.
10. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 3–10.
11. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49. P. 1696–1701.
12. Walker J., Shadanbaz S., Kirkland N.T. et al. Magnesium alloys: predicting in vivo corrosion with in vitro immersion testing // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2012. Vol. 100. P. 1134–1141.
13. Wen Z., Wu C., Dai C., Yang F. Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 488. P. 392–399.
14. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
15. Морозова Г.И., Мухина И.Ю. Наноструктурное упрочнение литейных магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // *МиТОМ*. 2011. №11. С. 3–7.

16. Мухина И.Ю. Исследование металлических систем на основе магния и разработка принципов создания коррозионностойких магниевых сплавов // *МиТОМ*. 2014. №1. С. 8–10.
17. Волкова Е.Ф., Мухина И.Ю. Новые материалы на магниевой основе и высокоресурсные технологии их производства // *Технология легких сплавов*. 2007. №2. С. 28–34.
18. Мухина И. Ю., Уридия З.П. Магний – основа сверхлегких материалов // *Металлургия машиностроения*. 2005. №6. С. 29–31.
19. Мухина И.Ю., Бобрышев Б.Л., Антипов В.В., Кошелев А.О., Бобрышев Д.Б. Структура и свойства сплавов системы Mg–Al–Zr при литье в кокиль и формы из ХТС // *Литейное производство*. 2014. №8. С. 6–10.
20. Уридия З.П., Мухина И.Ю. Закономерности взаимодействия легирующих элементов и формирование наноструктурированного состояния литейных магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №6 (54). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-1-1.
21. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Перспективные литейные магниевые сплавы // *Литейное производство*. 2013. №5. С. 2–5.
22. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Фролов А.В., Уридия З.П. Влияние легирования РЗМ на жаропрочность литейных магниевых сплавов // *Металлургия машиностроения*. 2014. №5. С. 34–38.
23. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Леонов А.А., Уридия З.П. Влияние легирования редкоземельными металлами на свойства и структуру литейного магниевого сплава экспериментального состава системы Mg–Zr–Zn–Y–Nd // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №3 (39). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-3-3.
24. Казакбаева А.А. Формирование и исследование микродуговых Sr-содержащих кальций-фосфатных биопокровов на сплаве Mg-0.8 Ca // *Перспективы развития фундаментальных наук: сб. науч. тр. XV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 24–27 апреля 2018 г.) в 7 т. Томск: Изд. Дом Томского гос. ун-та, 2018. Т. 2: Химия. С. 129–131.*
25. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection // *Progress in Organic Coatings*. 2009. Vol. 64. P. 327–338.
26. Agrawal C.M. Reconstructing the human body using biomaterials // *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 1998. Vol. 50. P. 31–35.