

УДК 669.721.5

А.А. Петров¹, К.А. Сперанский¹

МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОТРАСЛИ ПРИМЕНЕНИЯ, ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ (обзор)

Часть 1. Применение в медицине. Кристаллографические факторы, влияющие на коррозионную стойкость магниевых сплавов

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-12-27

Статья открывает цикл публикаций, в которых будут рассмотрены основные проблемы, связанные с применением магниевых сплавов, такие как низкая коррозионная стойкость, высокая анизотропия механических свойств, низкая пожаробезопасность, а также отрасли применения данных материалов. Цикл публикаций предполагает несколько частей, каждая из которых посвящена отдельной проблеме, характерной для магниевых сплавов, или отраслям применения, в которых магниевые сплавы могут быть наиболее востребованы. В данном обзоре представлены основные сведения и системы легирования магниевых сплавов. Описаны кристаллографические и структурные факторы, влияющие на коррозионную стойкость магниевых сплавов. Показаны возможность применения магниевых сплавов в медицине и причины, по которым в настоящее время их применение затруднено.

Ключевые слова: магниевые сплавы, системы легирования, биосовместимость, био-разлагаемые материалы, коррозионная стойкость, структурное состояние, текстура.

А.А. Petrov¹, К.А. Speransky¹

MAGNESIUM ALLOYS: PROSPECTIVE INDUSTRIES OF APPLICATION, ADVANTAGES AND DISADVANTAGES (review)

Part 1. Application in medicine. Crystallographic factors affecting the corrosion resistance of magnesium alloys

This article opens a series of publications in which the main problems of magnesium alloys will be considered, such as low corrosion resistance, high anisotropy of mechanical properties, low fire safety, as well as the industries of application of these materials. The cycle of works involves several parts, each of which is devoted to a separate macro-problem characteristic of magnesium alloys, or to industries in which magnesium alloys may be most in demand. This part of the review presents basic information and systems for alloying magnesium alloys. The crystallographic and structural factors influencing the corrosion resistance of magnesium alloys are described. The possibility of using magnesium alloys in medicine is shown, and the reasons for which at the current moment of time their use is difficult.

Keywords: magnesium alloys, alloying systems, biocompatibility, biodegradable materials, corrosion resistance, structural state, texture.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Магниевые сплавы являются одним из наиболее перспективных конструкционных материалов благодаря своей низкой плотности, высоким удельной прочности и демпфирующей способности [1–6]. Основными промышленными потребителями

магниевого сплава являются автомобилестроение и предприятия, создающие авиакосмическую технику, для которых важно улучшение динамических характеристик изделий и снижение расхода топлива благодаря увеличению весовой эффективности. Магний также активно используется в других отраслях промышленности как один из материалов для производства звукопроводов, активаторов стартеров люминесцентных ламп и спортивного оборудования в виде материалов со специальными физическими и химическими свойствами (вибродемпферы) [7–14]. Следует также отметить, что в последние годы магниевые сплавы активно используются в медицине [15, 16].

Из-за дефицита систем скольжения, свойственного всем гексагональным металлам, для магния характерна пониженная пластичность, которая усугубляется наличием легкого базисного скольжения по сравнению с титаном и цирконием, которые характеризуются легким призматическим скольжением и поэтому имеют в 3 раза больше таких плоскостей по сравнению с магнием. В этой связи в настоящее время значительная часть деталей изготавливается методом литья под давлением, в то время как применение деформируемых магниевых сплавов существенно ограничено – их доля составляет <10%. Повышение показателей низкотемпературной пластичности и прочности имеет важное значение для расширения областей применения магниевых сплавов, особенно деформируемых.

Процесс литья под давлением отличается высокой производительностью и потенциальным снижением затрат на материалы. Магниевые сплавы для литья под давлением могут обеспечивать приемлемые значения прочности, но пластичность при комнатной температуре остается низкой. Кроме того, наличие газовой пористости из-за разбрызгивания во время заполнения формы остается сложной проблемой, что затрудняет термическую обработку сплавов для улучшения свойств.

Для высокоэффективного конструкционного применения магниевых сплавов необходимо разрабатывать технологии деформирования для изделий из магния, таких как экструдированные профили, катаные листы и поковки, которые в отличие от изделий, отлитых под давлением, обладают более высокой прочностью и пластичностью. Однако ряд технических проблем ограничивает более широкое применение существующих деформируемых магниевых сплавов. Наиболее серьезными проблемами являются ограниченная формовкость и сильная анизотропия механических свойств, особенно при температурах <200 °С, а также низкая коррозионная стойкость. Коррозионные свойства магниевых сплавов существенно зависят от микроструктуры и введенных легирующих элементов, особенно от уровня примесей тяжелых металлов, таких как Cu, Ni, Co и Fe. Оптимизация коррозионной стойкости магниевых сплавов требует изучения фаз, присутствующих в сплаве, их доли и распределения, а также, что наиболее важно, их электрохимической совместимости с матрицей на основе магния. Для того чтобы определить влияние различных легирующих элементов на свойства сплава, важно выявить отличия между применяемыми системами легирования магниевых сплавов.

Система Mg–Al

Сплавы на основе системы Mg–Al являются наиболее широко используемыми деформируемыми сплавами магния в качестве конструкционных материалов, поскольку добавление Al улучшает прочность, пластичность и литейные свойства сплавов при комнатной температуре [2]. На рис. 1 приведена диаграмма состояния этой системы.

Фаза γ -Mg₁₇Al₁₂, образующаяся по границам зерен, имеет относительно низкую температуру плавления (437 °С), что приводит к нестабильности микроструктуры при температуре >127 °С, а именно – к зернограничному скольжению и, как следствие,

к ухудшению механических свойств сплавов системы Mg–Al при повышенных температурах. Растрескивание торцов в процессе прокатки, прочная базовая текстура и неоднородный размер зерен также ограничивают формуемость сплавов системы Mg–Al при комнатных условиях. В связи с этим предложены несколько вариантов легирования для оптимизации микроструктуры сплавов системы Mg–Al. Такие системы, как Mg–Al–Zn, Mg–Al–Mn и Mg–Al–Si, получили широкое распространение, поскольку Zn улучшает механические свойства при температуре окружающей среды, а Mn и Si повышают сопротивление ползучести сплавов системы Mg–Al. Кроме того, в последнее десятилетие изучены модификации сплавов системы Mg–Al путем добавления Ca, Li, Sr, Sn, RE (редкоземельные элементы) и т. д.

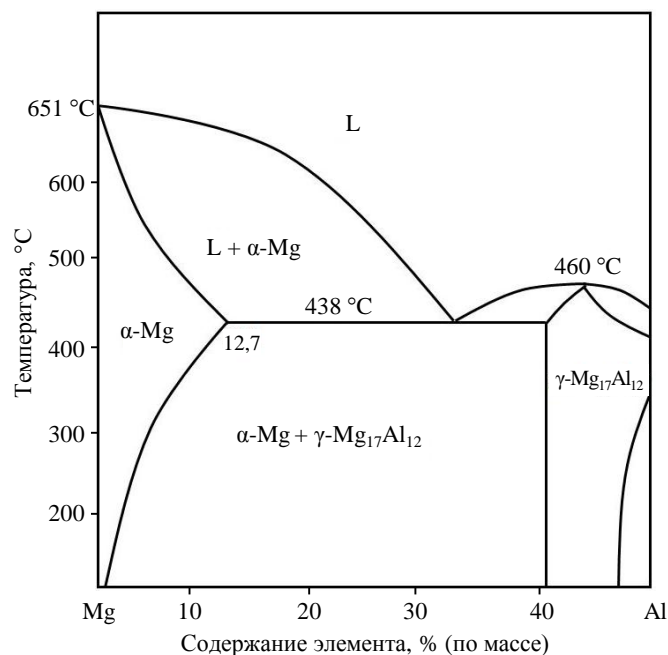


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Mg–Al

В сплавах системы Mg–Al–Zn γ -фаза ($Mg_{17}Al_{12}$) является катодом по отношению к матрице и с помощью введения этой фазы можно корректировать коррозионную стойкость сплава в зависимости от ее распределения. В случае ее равномерного распределения по границам зерен, т. е. образования плотной сетки, фаза действует как барьер для процесса коррозии и существенно повышает коррозионную стойкость сплава, однако одновременно с этим снижается пластичность. В случае, если количества γ -фазы в матрице недостаточно, отдельные выделения этой фазы могут образовывать гальваническую пару с матрицей и увеличить скорость коррозии. Для сплавов системы Mg–Al–Mn фаза Al_8Mn_5 используется для снижения содержания Fe и Ni во время литья, что придает этому сплаву приемлемые коррозионные характеристики. В магниевых сплавах, не содержащих алюминий, коррозионные свойства можно улучшить за счет добавления редкоземельных элементов (RE) и иттрия.

Система Mg–Zn

На рис. 2 представлена диаграмма состояния сплава системы Mg–Zn. Сплавы этой системы считаются одними из наиболее прочных деформируемых магниевых сплавов – например, сплав системы Mg–Zn–Zr. За последние десятилетия проведен ряд исследований по стимулированию упрочнения с помощью старения сплавов системы

Mg–Zn. Так, обнаружено, что добавление Cu увеличивает температуру термообработки раствора, что приводит к повышению концентрации Zn, растворенного в матрице и увеличивает количество выделяющихся при старении частиц.

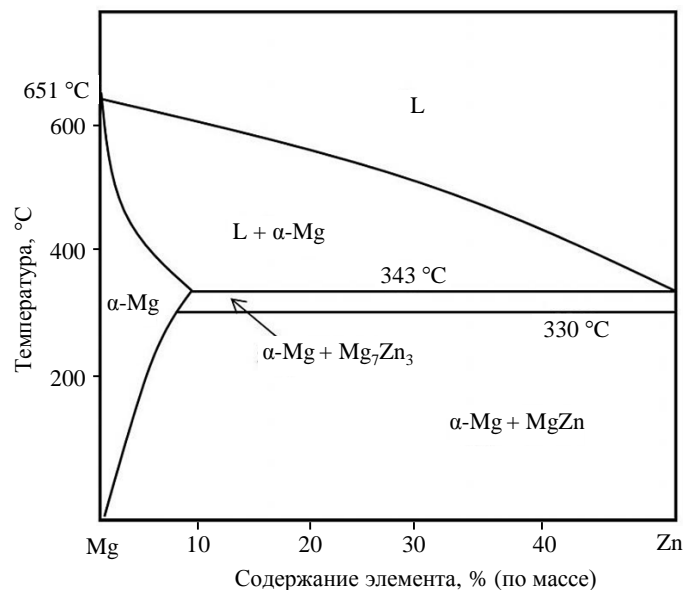


Рис. 2. Диаграмма состояния системы Mg–Zn

Система Mg–Zn–RE

В настоящее время широко исследуются сплавы системы Mg–Zn–RE, поскольку они обладают высокой прочностью как при комнатной, так и при более высоких температурах. Замена циркония на марганец и рациональное добавление Er в этот тип сплавов являются очень перспективными. Путем замены Zr на Mn разработан горячекатаный сплав состава Mg–8,4Gd–5,3Y–1,65Zn–0,59Mn*, который демонстрирует высокие значения пределов прочности и текучести (~500 и 322 МПа соответственно) при хорошей пластичности (удлинение 10 %). Однако высокопрочные сплавы содержат дорогостоящие редкоземельные элементы и для получения сравнительно дешевых высокопрочных сплавов необходим поиск новых решений, включающих оптимизацию таких структурных параметров, как размер зерна, плотность упрочняющих выделений и кристаллографическая текстура.

Влияние кристаллографического и структурного состояния магниевых сплавов на их коррозионные свойства

До последнего времени коррозионное поведение магниевых сплавов связывали в основном с наличием тех или иных легирующих элементов. Однако в настоящее время все большее внимание уделяется влиянию на характеристики коррозии магниевых сплавов структурного состояния и кристаллографической текстуры [17–24]. Исследования нескольких магниевых сплавов, проведенные с помощью метода дифракции обратноотраженных электронов (EBSD), показали сильное влияние базисной текстуры на коррозионные характеристики [17]. На рис. 3 показаны различные стадии коррозионного процесса для трех зерен с близкой к базису ориентировкой (G1), базисной (G2) и небазисной ориентировками (G3). Видно, что интенсивность коррозионного процесса минимальна для базисной ориентировки.

*Здесь и далее – состав сплава в % (по массе).

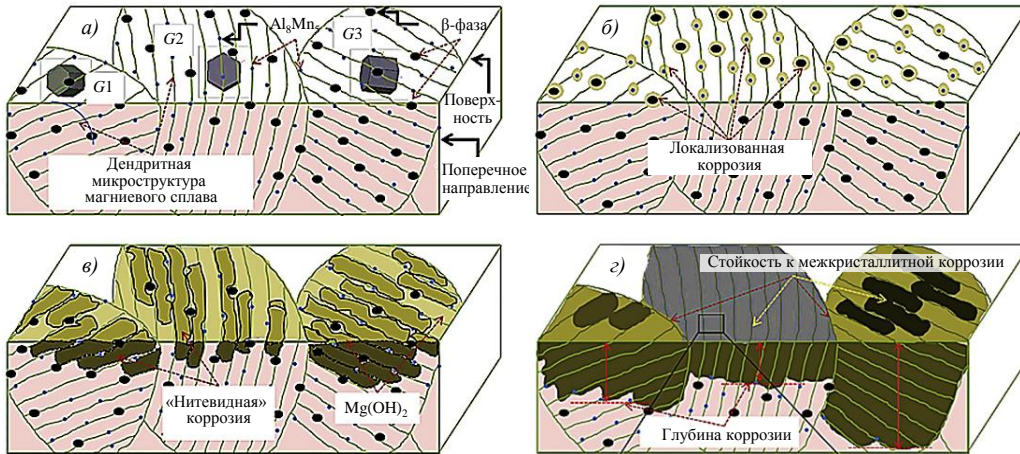


Рис. 3. Схема трех стадий коррозионного процесса для зерна с близкой к базису ориентировкой (G1), базисной (G2) и небазисной ориентировками (G3)

В работе [18] исследовали микроструктуру, текстуру, механические свойства и коррозионное поведение экструдированного сплава состава Mg–4Zn. На рис. 4 приведены полюсные фигуры рефлекса (0001) в осевом направлении (ОН), перпендикулярно оси (ПН) и под углом 45 градусов для направлений экструдированного прутка, а на рис. 5 – соответствующие этим ориентировкам результаты коррозионных испытаний. Образцы в направлениях ПН и 45 градусов, которые имеют близкие к базису ориентировки, показали более низкие скорости коррозии по сравнению с образцами с ориентировкой ОН. На рис. 6 приведены EBSD-изображения зерен разных ориентаций, на которых отчетливо видна ориентационная зависимость скорости коррозии, которая минимальна для базисных зерен красно-оранжевого цвета. Исследовали влияние текстуры на коррозионные характеристики сплава марки AZ31 [19]. На рис. 7 приведены EBSD-изображения для сечения, параллельного плоскости прокатки, и поперечного сечения, которые демонстрируют наличие в плоскости прокатки практически только зерен с базисной текстурой, а в поперечном сечении – с призматической текстурой. В соответствии с этим коррозионные характеристики (рис. 8) свидетельствуют о более высоком сопротивлении коррозии в базисных плоскостях, сдвиге в положительном направлении потенциала свободной коррозии, меньшей величине тока коррозии и большей площади импедансной петли.

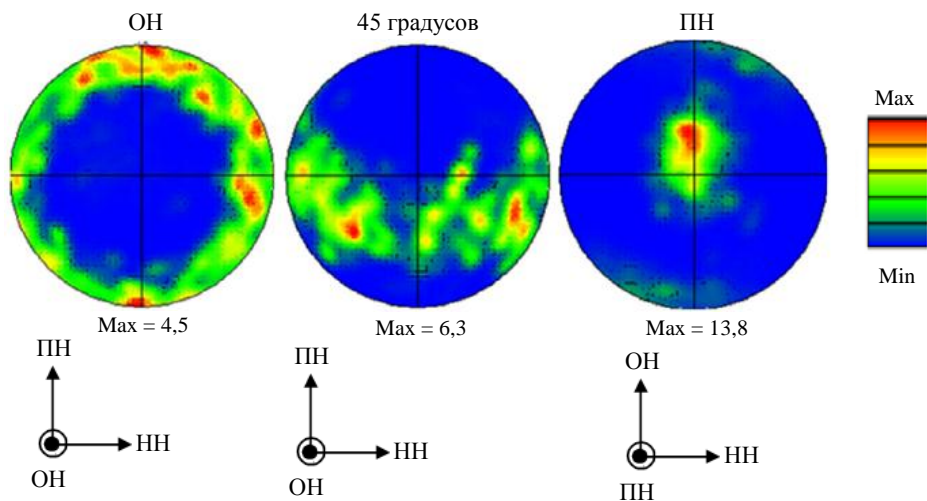


Рис. 4. Полюсные фигуры рефлекса (0001) для сечений прутка в осевом направлении (ОН), под углом 45 градусов и перпендикулярно оси (ПН); НН – направление нормали

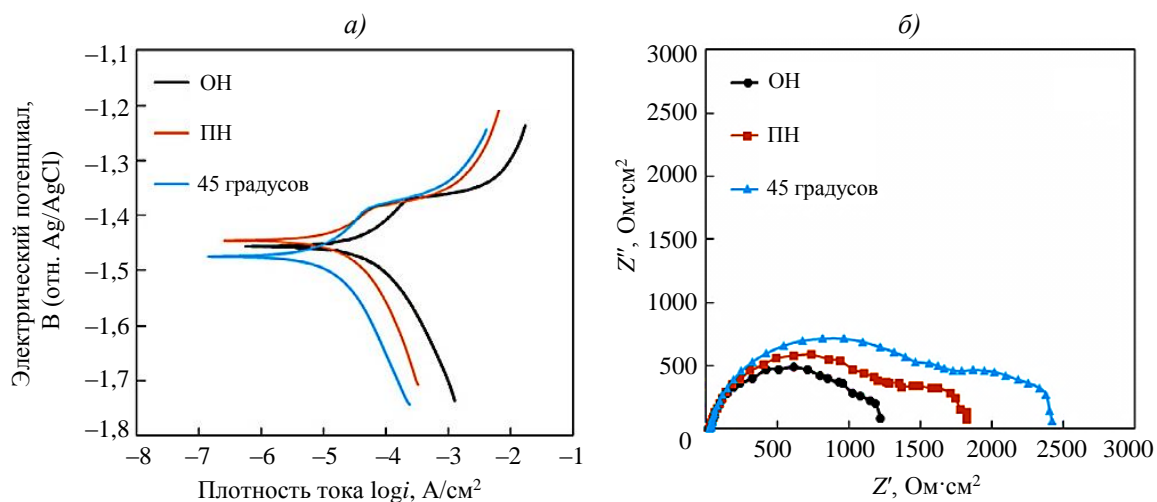


Рис. 5. Кривые потенциодинамической поляризации (а) и кривые Найквиста (б) для образцов в осевом направлении (ОН), под углом 45 градусов и перпендикулярно оси (ПН) при скорости коррозии 10^{-3} мм/г; Z – производная имеданса (сопротивление)

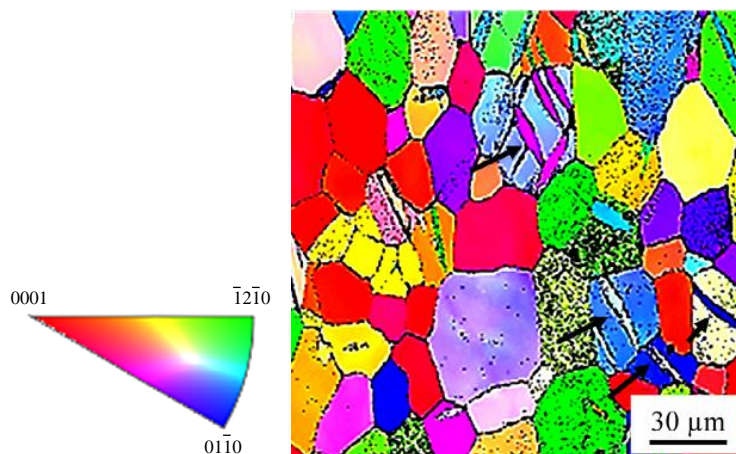


Рис. 6. Изображение, полученное с помощью метода дифракции обратноотраженных электронов, с ориентировкой образца под углом 45 градусов после экспонирования в коррозионной среде

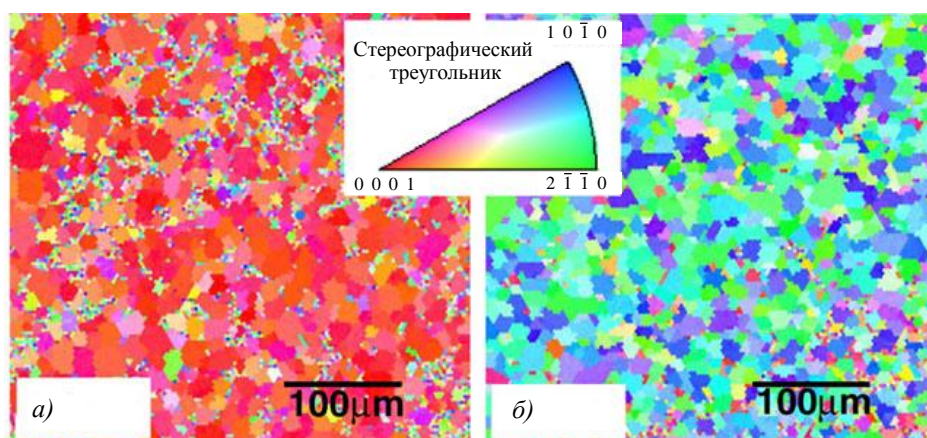


Рис. 7. Изображения, полученные с помощью метода дифракции обратноотраженных электронов, для сечения в плоскости прокатки (а) и поперечного сечения (б)

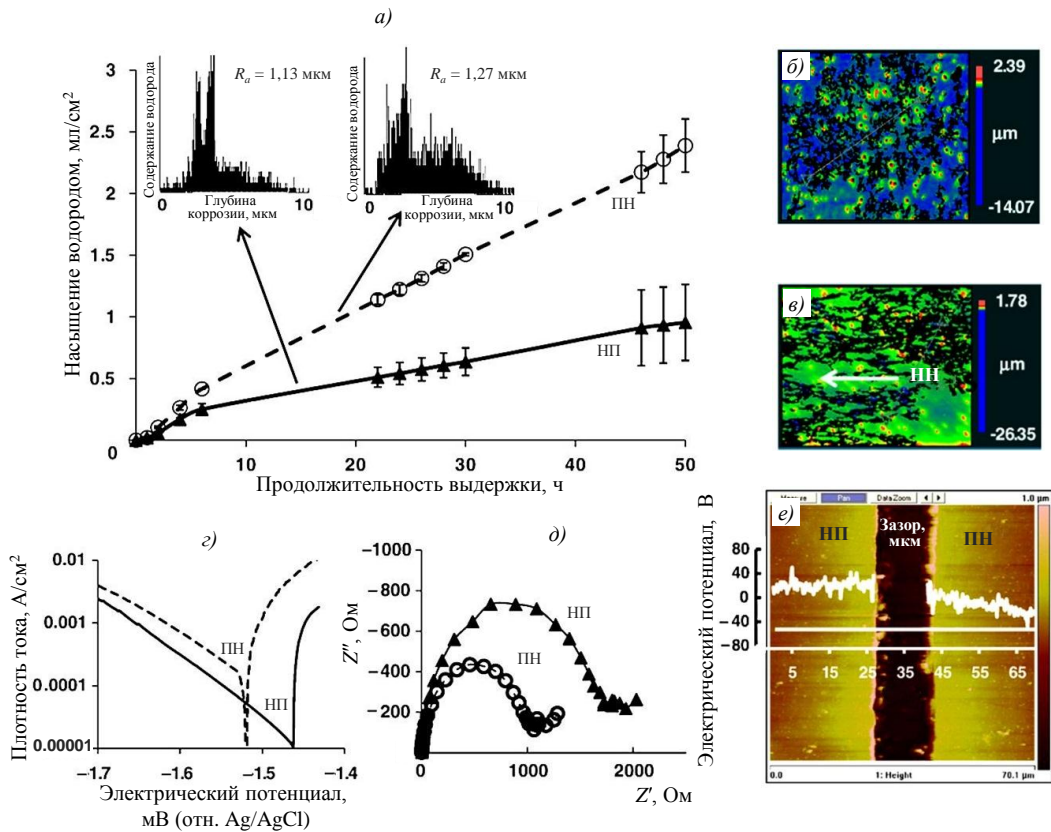


Рис. 8. Коррозионные характеристики листа из сплава марки AZ31 в направлении прокатки (ПП), перпендикулярно направлению прокатки (ПН) и в направлении нормали (НН); R_a – шероховатость поверхности

В работах [20–22] исследовано влияние текстуры на коррозионные характеристики сплава AZ31 и показано, что коррозионная стойкость увеличивается с повышением интенсивности базисной текстуры. В работе [23] при исследовании сплава магния с литием получены прямо противоположные результаты. При коррозионных испытаниях, проведенных методами погружения, выделения водорода и электрохимической коррозии в растворе NaCl с концентрацией 0,1 моль/л, исследованы и сопоставлены характеристики коррозии разноориентированных образцов, вырезанных из листа сплава состава Mg–8Li.

Испытания показали выраженную анизотропию коррозионной стойкости между поверхностями образцов с различной ориентацией. Скорость коррозии образцов в направлении нормали (НН), поверхность которых перпендикулярна направлению нормали листа с ориентировкой (0001), – самая высокая. Следующими по скорости коррозии являются образцы поперечного направления (ПН), поверхность которых перпендикулярна поперечному направлению листа с ориентировкой (11 $\bar{2}$ 0). Образцы в направлении (ПП), поверхность которых перпендикулярна направлению прокатки листа и характеризующиеся ориентировкой (10 $\bar{1}$ 0), показали наименьшую скорость коррозии. Для всех образцов их коррозионные характеристики и чувствительность к точечной коррозии в основном связывают с кристаллографической текстурой матрицы α -Mg, поскольку фаза β -Li эффективно защищена от коррозионного воздействия поверхностной пленкой оксидов. Для образцов в направлениях НН и ПН экспонированные поверхности состояли из плоскостей (0001), (10 $\bar{1}$ 0) и {10 $\bar{1}$ 1} α -Mg, что привело к их сильному коррозионному поражению из-за образования гальванических пар между базисной и

призматическими плоскостями. Поскольку кристаллографические плоскости экспонированных фаз α -Mg на поверхности образцов в направлении НП являются в основном плоскостями призм $\{10\bar{1}0\}$ и $\{10\bar{1}1\}$, то степень питтинга у них самая незначительная. Однако в работе [24] на сплавах составов Mg–1Li–3Al–1Zn и Mg–5Li–3Al–1Zn получены результаты, аналогичные результатам для сплава AZ31, т. е. коррозионная стойкость больше у базисной ориентировки. Возможно, что эти различия связаны с тем, что в данной работе в сплавах отсутствовала фаза β -Li, поскольку она присутствует в сплавах, содержащих >5,5 % (по массе) Li, тогда как в сплавах в работе [21] эта фаза присутствовала (9 % (по массе) Li). В работе [25] удалось с помощью изменения исходной текстуры с расположением кристаллографической оси c в поперечном направлении на базисную текстуру (ось $c \parallel$ НП) повысить на 80 % не только показатель штампуемости листа (проба Эриксона), но и коррозионную стойкость.

Влияние размера зерен и ориентации кристаллов на коррозионное поведение экструдированного сплава состава Mg–6Gd–2Y–0,2Zr исследовали в работе [26] с помощью сканирующей электронной микроскопии и метода дифракции обратноотраженных электронов. Показано, что процесс коррозии экструдированного сплава состава Mg–6Gd–2Y–0,2Zr усиливается с увеличением доли призматических ориентировок. Кроме того, соотношение между скоростью коррозии и размером зерна, а также наличие процесса пассивации связаны с ориентировкой кристалла.

Практически во всех перечисленных работах, кроме одной, где объектом исследования являлся сплав с 8 % (по массе) Li, в котором помимо α -твердого раствора на основе Mg присутствовала β -фаза на основе Li с объемноцентрированной кубической решеткой (ОЦК), скорость коррозии была минимальной для плоскости базиса и максимальной – для призматических плоскостей. Следует отметить, что литий является единственным элементом, который не только имеет ОЦК-фазу, но и существенно меняет анизотропию гексагональной α -фазы, что проявляется в снижении отношения гексагональных осей c/a . В работе [27] проведены расчеты поверхностных энергий для плоскостей (0001) , $\{10\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ магния, которые составили $1,54 \cdot 10^4$; $3,04 \cdot 10^4$ и $2,99 \cdot 10^4$ Дж·моль⁻¹ соответственно. При этом показано, что анизотропия поверхностной энергии металлов с гексагональной плотноупакованной структурой связана с отношением параметров решетки c/a . Поэтому для сплавов с литием, для которых характерно снижение анизотропии пластического течения по сравнению со всеми магниевыми сплавами, следует ожидать близких значений поверхностных энергий для базисных и призматических плоскостей.

В работах [28–32] исследовали закономерности влияния структурного состояния сплавов магния на коррозионные характеристики. В работе [28] исследовано влияние скорости охлаждения при затвердевании на коррозионную стойкость сплава состава Mg–2Zn–0,5Ca, разработанного для биомедицинского применения. Для получения различной скорости охлаждения при кристаллизации использовали клиновидную медную изложницу, при этом размер зерна уменьшался со 165 до 15 мкм. Электрохимические и иммерсионные испытания использовали для измерения коррозионной стойкости сплава. Обнаружено, что увеличение скорости охлаждения привело к значительному повышению коррозионной стойкости сплава состава Mg–2Zn–0,5Ca (рис. 9). Полученные результаты интерпретировали с точки зрения изменения растворимости легирующих элементов, микроструктурной однородности и измельчения зерна.

Влияние концентрации хлора и pH на коррозионное поведение сплава состава Mg–11Li–3Al–0,5RE в щелочных растворах NaCl изучено при анализе скорости коррозии, потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии [29]. Результаты показали, что снижение концентрации NaCl приводит к ослаблению коррозии,

смещению потенциала свободной коррозии $E_{кор}$ в положительном направлении и снижению коррозионного тока (рис. 10). С увеличением pH с 9 до 12 снижается ток коррозии и явно присутствует пассивирующая стадия в процессе коррозии, что свидетельствует о замедлении скорости коррозии.

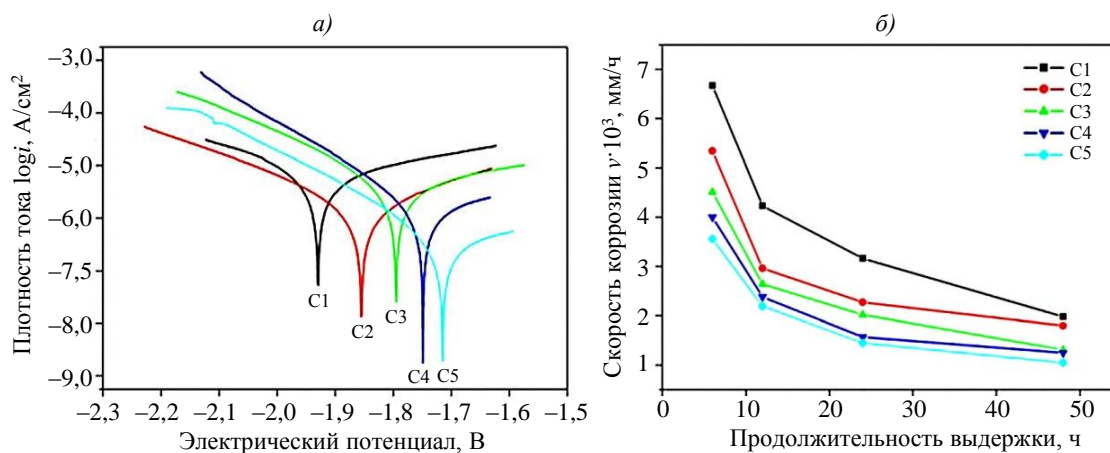


Рис. 9. Влияние скорости охлаждения на потенциодинамические поляризационные зависимости (а) и скорость коррозии (б) в физиологическом растворе сплава состава Mg–2Zn–0,5Ca (C1–C5 – скорость охлаждения)

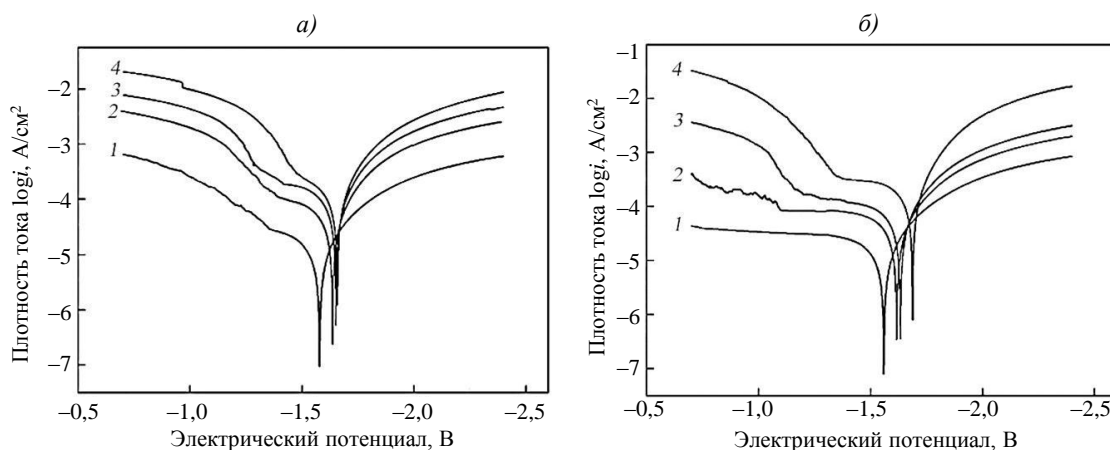


Рис. 10. Поляризационные кривые для сплава состава Mg–11Li–3Al–0,5RE в щелочных растворах NaCl с pH = 9 (а) и pH = 12 (б); 1–4 – концентрация хлора, моль/л: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 соответственно

В работе [30] исследовали влияние термической обработки на общую коррозионную стойкость сплава МА5. Минимальная скорость коррозии (табл. 1) в 3 %-ном растворе NaCl соответствует литому состоянию. Термическая обработка как литой заготовки, так и деформированного полуфабриката увеличивает скорость коррозии. Закалка и старение пресованного прутка из сплава МА5 увеличивают в 1,5–2 раза скорость коррозии по сравнению с исходным состоянием. Это объясняется выделением частиц γ -фазы $Mg_{17}Al_{12}$, тем не менее сплав МА5 превосходит сплав МА14 по общей коррозионной стойкости в 7–10 раз (табл. 1). Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования электрохимических параметров, проведенного на образцах из пресованных полуфабрикатов сплава МА14 и сплава системы Mg–Al–Zn–Mn (табл. 2).

Таблица 1

Характеристики общей коррозионной стойкости сплавов МА5 и МА14

Сплав	Скорость коррозии в 3 %-ном растворе NaCl, г/(м ² ·сут)					
	слитка		прессованного прутка диаметром 220 мм			
	без термообработки (литое состояние)	гомогенизированное состояние	после горячего прессования	после закалки	после старения	после закалки + старение
МА5	3,3	12,3	3,5	7,1	5,7	5,1
МА14	21,1	44,7	40,7	–	43,5	32,3

Значения электрохимических параметров, таких как ток коррозии ($I_{кор}$), поляризационное сопротивление (R_p), модуль импеданса на частоте $f = 0,1$ Гц ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$) и потенциал свободной коррозии ($E_{кор}$), – также свидетельствуют о большей коррозионной стойкости сплава МА5 по сравнению со сплавом МА14. В частности, при практически равном потенциале свободной коррозии обоих сплавов, величина тока коррозии у сплава МА14 в 5,3 раза больше, а поляризационное сопротивление и модуль импеданса – в 5,1 и 5,3 раза меньше соответственно, чем у сплава типа МА5 (табл. 2). Это в значительной степени объясняет более высокий уровень общей коррозионной стойкости сплавов системы Mg–Al–Zn–Mn по сравнению со сплавами системы Mg–Zn–Zr.

Таблица 2

Электрохимические характеристики сплавов МА5 и МА14

Сплав	$E_{кор}$, В	$I_{кор}$, А/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см ²
МА14	–1,50	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
МА5	–1,51	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^3$

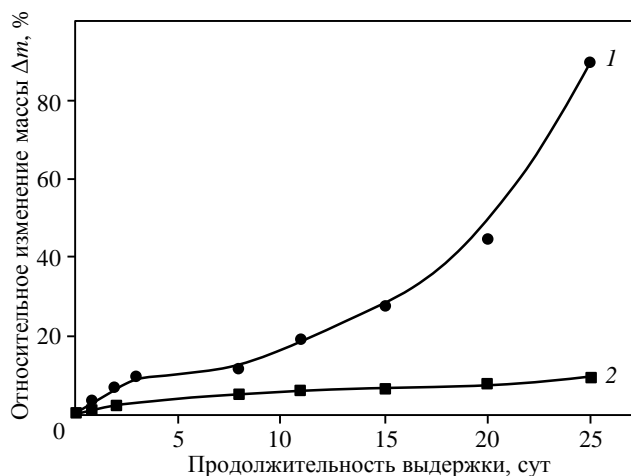


Рис. 11. Зависимость относительного изменения массы образцов из сплава МА5 в крупнозернистом (1) и ультрамелкозернистом (2) состояниях после лазерной обработки от продолжительности выдержки в 0,9 %-ном растворе NaCl

В работе [15] исследовали коррозионную стойкость магниевого сплава МА5 с крупнозернистой (10 мкм) и ультрамелкозернистой (1 мкм) структурами до и после обработки поверхности сплава импульсным лазерным излучением. Показано, что в физиологическом растворе 0,9 %-ного NaCl данная обработка значительно повышает устойчивость сплава к его растворению только при выполнении условия предварительного формирования в образце однородной ультрадисперсной структуры (рис. 11). В работе [32] показано, что для технически чистого магния и сплава МА14 изменение размера зерна не оказывает заметного влияния на способность поглощения диффузионно-подвижного водорода в процессе испытаний на коррозионное растрескивание под

напряжением. Диспергирование зерен литого магния с 3 мм до 30 мкм приводит к снижению чувствительности материала к коррозионному растрескиванию под напряжением, при этом увеличение размера зерна сплава МА14 с 3 до 28 мкм не оказывает существенного влияния на стойкость данного материала к такому растрескиванию.

Применение магниевых сплавов в медицине

Одним из перспективных направлений применения магниевых сплавов является медицина. Уникальными достоинствами этих сплавов для использования в медицине являются достаточно низкие значения модуля упругости, хорошо соотносящиеся с этими значениями для костной ткани, что нивелирует высокие напряжения в области контакта металлического протеза с костью, а также склонность магния к самопроизвольному удалению (растворению) вспомогательных компонентов в ортопедии и сосудистой хирургии [33]. К недостаткам магниевых сплавов относят низкую коррозионную стойкость и выделение водорода при растворении металла. Первый недостаток существенен для тех изделий, которые предназначены для длительного использования. При корректировке химического состава магниевых сплавов для медицинского применения учитывают биосовместимость различных легирующих элементов, из которых некоторые являются токсичными (Cd, Be, Pb, Ba и Th) или могут вызывать аллергические реакции (Al, Co, V, Cr, Ni, Ce, La, Cu и Pr) и только Ca, Mn, Zn, Sn и Sr считаются полностью пригодными для медицинского применения.

Биоразлагаемый магний и его сплавы являются перспективными материалами для имплантируемых устройств, в которых механическая прочность и биологические функции необходимы в течение определенного периода времени, – например, винтов, штифтов и пластин при лечении переломов костей [34, 35]. Одно из основных препятствий для коммерческого использования имплантатов на основе магния – их быстрый процесс разложения *in vivo*, который может значительно ухудшить их механическую целостность и значительно сократить желаемый срок службы [36, 37]. Продукты разложения, включая нерастворимые оксиды/фосфаты металлов, газообразный водород, растворимые ионы Mg^{2+} и гидроксил (ОН), могут оказывать ряд нежелательных воздействий на окружающие ткани и матрицы на основе магния [38, 39]. Для контроля кинетики разложения магния и его сплавов создаются различные стратегии возможных изменений [40, 41] – например, барьерные покрытия, которые могут изолировать имплантаты из магния от агрессивных сред, обеспечивая низкую скорость разложения (до $\sim 0,1$ мг/(см²·сут)) [10]. Однако когда защитная функция покрытий со временем снижается от воздействия физиологической окружающей среды, будет наблюдаться высокая скорость разложения, что приведет к высвобождению токсичных (неблагоприятных) элементов непосредственно в ткани пациента [39, 42]. Второй путь – это контроль микроструктуры путем легирования матрицы на основе магния одним или несколькими биосовместимыми элементами, которые могут снизить скорость разложения магниевых сплавов [36, 43, 44].

Литий (Li) – это новый возможный легирующий элемент для сохранения или увеличения минеральной плотности костной ткани [41]. В настоящее время литий применяется в медицине, так как имеет выраженный анаболический эффект на костную массу, что продемонстрировано в работе [38]. В работе [45] литий включен в материалы костных наполнителей (например, биостекло 45S5 и гидроксиапатит) для повышения их терапевтических свойств. Литий как легирующий элемент не только повышает пластичность сплавов на основе магния, но также является мощным катализатором коррозии из-за своей высокой электрохимической и химической активности [43–54]. Известно, что скорость коррозии сплавов системы Mg–Li увеличивается с повышением концентрации лития в магнии. Однако в 2015 г. обнаружено, что добавка лития до 10,3 % (по массе) (~ 33 % (атомн.)) может резко снизить скорость коррозии до значений,

превосходящих значения для большинства существующих сплавов на основе магния [45]. Такая высокая коррозионная стойкость сплава системы Mg–Li объясняется образованием на поверхности защитной пленки карбоната лития (Li_2CO_3) [44, 45] при воздействии воздуха или карбонизированной среды NaCl.

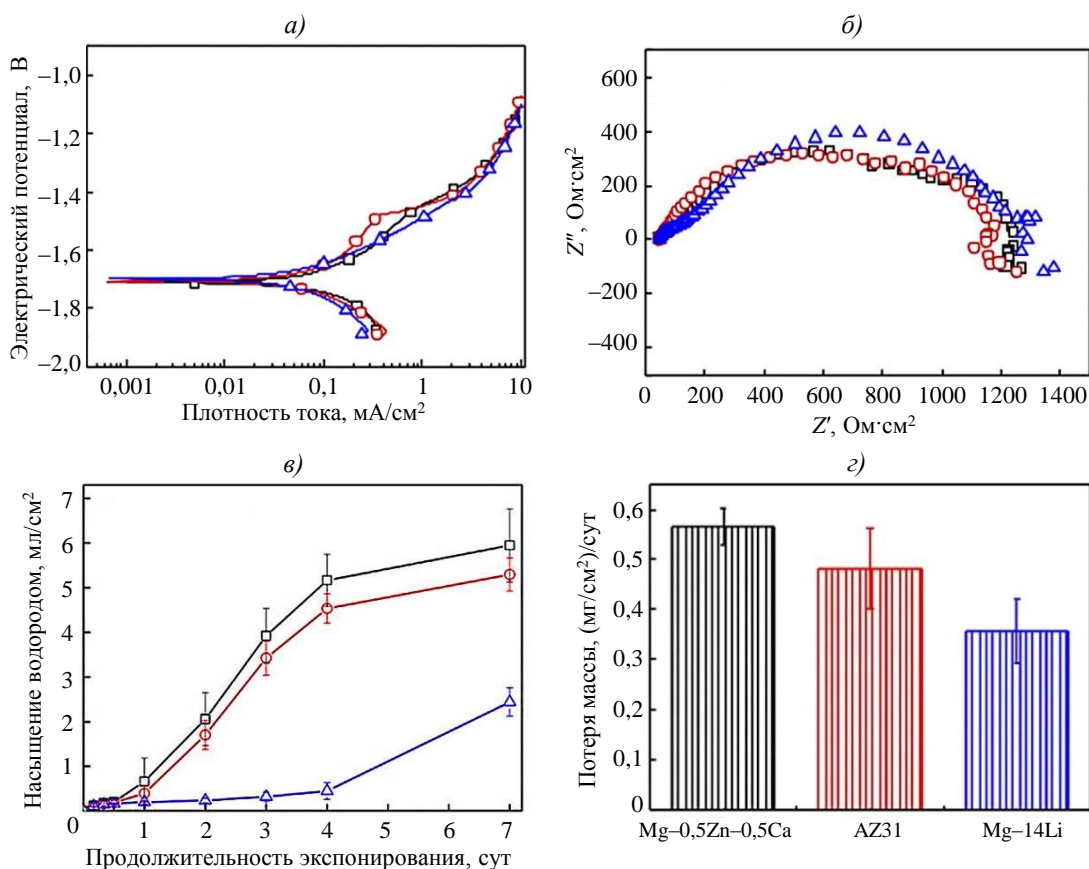


Рис. 12. Характеристики коррозионного разложения магниевых сплавов Mg–0,5Zn–0,5Ca (□), AZ31 (○) и Mg–14Li (△) в растворах MEM в физиологических условиях при температуре 37 °C, 5 %-ном CO₂ и 95 % влажности в атмосфере: а – потенциодинамические поляризационные кривые; б – спектры электрохимического импеданса EIS; в – средний объем выделения водорода как функция периодов времени погружения; г – средняя потеря массы через 7 сут погружения в раствор MEM (повторные тесты проведены для каждого измерения – $n > 5$)

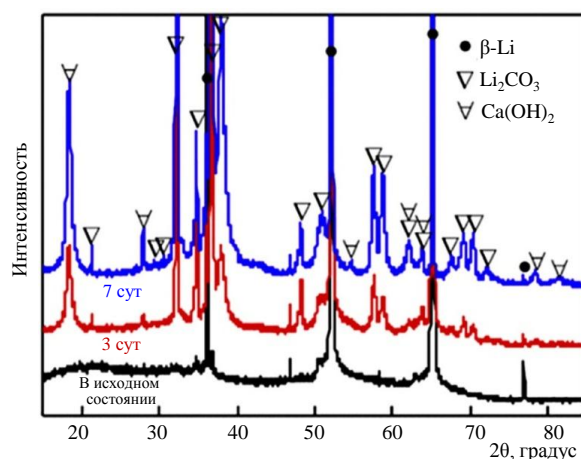


Рис. 13. Рентгенограммы сплава состава Mg–14Li после различной продолжительности выдержки

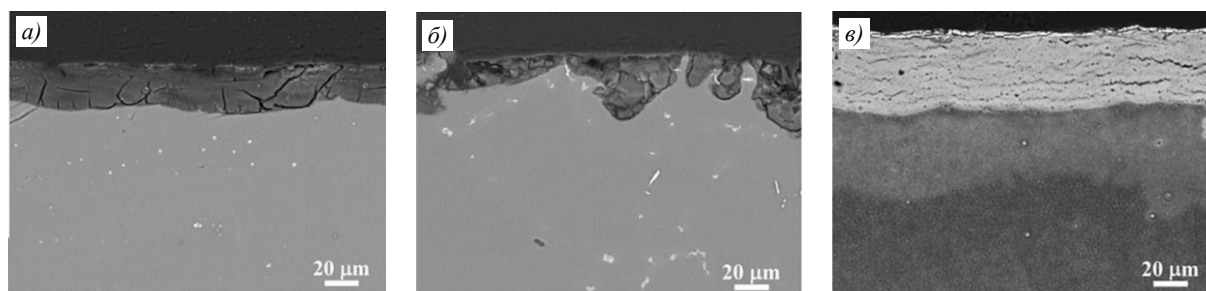


Рис. 14. Микрофотографии (СЭМ) поперечного сечения образцов из магниевых сплавов Mg–0,5Zn–0,5Ca (а), AZ31 (б) и Mg–14Li (в) после погружения в раствор MEM на 7 сут

В работе [55] предлагается сплав состава Mg–14Li в качестве биоразлагаемого материала для лечения переломов костей, имеющий важные преимущества по сравнению с биосовместимым сплавом состава Mg–0,5Zn–0,5Ca и коммерческим магниевым сплавом AZ31 (рис. 12). Сплав имеет однофазную (β -Li) структуру, которая обусловила образование защитной пленки из Li_2CO_3 (рис. 13), что в значительной степени способствует низким выделению водорода и скорости потери массы образцов состава Mg–14Li. Напротив, для сплава состава Mg–0,5Zn–0,5Ca и сплава AZ31, которым свойственны гетерогенные микроструктуры и неспособность к пассивации при контакте с обогащенным карбонатами раствором MEM (Minimum Essential Media – минимальная эссенциальная среда), характерна высокая скорость при сильно локализованной коррозии (рис. 14). Эта система может рассматриваться как перспективная для биоразлагаемых имплантатов.

Заключения

В последнее время повысился интерес к магниевым сплавам в связи с их применением в авиакосмической технике, электронике, автомобилестроении и медицине. Основными системами легирования являются классические для данных сплавов Mg–Zn и Mg–Al, а также активно развиваются перспективные системы Mg–Zn–RE и Mg–Li.

Проблема коррозионной стойкости является одной из основных для магниевых сплавов. В настоящее время ведутся активные исследования, направленные на устранение данного недостатка материала как с помощью обработки поверхности (нанесение защитных покрытий), так и модифицированием химического состава, а также контроля структурного состояния и текстуры изделий.

Особое место магниевые сплавы могут занять в медицине для производства имплантатов благодаря сопоставимой с костной тканью плотности, биосовместимости и биоразлагаемости.

Библиографический список

1. Машиностроение: энциклопедия: в 40 т. / под общ. ред. К.В. Фролова. М.: Машиностроение, 2001. Т. II-3: Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы. 879 с.
2. Магниевые сплавы. Металловедение магния и его сплавов. Области применения: справочник: в 2 т. / под ред. М.Б. Альтмана, М.Е. Дрица и др. М.: Металлургия, 1978. Т. 2. 237 с.
3. Эмли Е.Ф. Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 488 с.
4. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // Вопросы материаловедения. 2006. № 1. С. 64–67.
5. Дриц М.Е., Добаткина Т.В., Муратова Е.В. Исследование магниевых сплавов, содержащих лантан и цирконий // Металловедение и обработка цветных сплавов. К 90-летию со дня рождения академика А.А. Бочвара: сб. науч. статей. М.: Наука, 1992. С. 32–37.

6. Дриц М.Е., Рохлин Л.Л. Магниевые сплавы с особыми акустическими свойствами. М.: Металлургия, 1983. 128 с.
7. Скундин А.М., Багацкий В.С. Химические источники тока. М.: Наука, 1992. 125 с.
8. Рохлин Л.Л. Использование магния для аккумуляции водорода // *Металловедение и обработка цветных сплавов. К 90-летию со дня рождения академика А.А. Бочвара: сб. науч. статей.* М.: Наука, 1992. С. 114–125.
9. Волкова Е.Ф. Перспективы развития технологии производства магния и его сплавов: итоги международной конференции «Магний – новые горизонты» // *Материаловедение и термическая обработка металлов.* 2006. № 11. С. 3–11.
10. Волкова Е.Ф. Современные деформированные сплавы и композиционные материалы // *Материаловедение и термическая обработка металлов.* 2006. № 11. С. 5–9.
11. Волкова Е.Ф., Дуюнова В.А. О современных тенденциях развития магниевых сплавов // *Технология легких сплавов.* 2016. № 3. С. 94–105.
12. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии.* 2012. № 8. С. 212–222.
13. Volkova E.F. Evolution of wrought Magnesium Alloys Aerospace Application // *Proceedings of the 10th International Conference on Magnesium Alloys and Their Application Mg.* 2015. P. 10–24.
14. Волкова Е.Ф. Магниеые сплавы // *Большая Российская Энциклопедия: в 35 т.* М.: Ломоносов–Манизер, 2011. Т. 18. С. 354.
15. Merson D., Brilevsky A., Myagkikh A. et al. The Functional Properties of Mg–Zn–X // *Biodegradable Magnesium Alloys. Materials.* 2020. Vol. 1. P. 544–548.
16. Фролова Т.С., Бойков А.А., Таркова А.Р. и др. Исследование цитотоксического эффекта магниевых сплавов на клеточные структуры // *Патология кровообращения и кардиохирургия.* 2019. Т. 23. № 3. С. 22–29.
17. Sabbaghian M., Mahmudia R., Shin K.S. Effect of texture and twinning mechanical properties and corrosion behavior of an extruded biodegradable Mg–4Zn alloy // *Journal of Magnesium and Alloys.* 2019. No. 7. P. 707–716.
18. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии.* 2019. № 1 (54). С. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
19. Каблов Е.Н., Акинина М.В., Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Леонов А.А. Исследование особенностей фазового состава и тонкой структуры литейного магниевоего сплава МЛ19 в литом и термообработанном состояниях // *Авиационные материалы и технологии.* 2020. № 2 (59). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-17-24.
20. Ветрова Е.Ю., Щекин В.К., Курс М.Г. Сравнительная оценка методов определения коррозионной агрессивности атмосферы // *Авиационные материалы и технологии.* 2019. № 1 (54). С. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
21. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии.* 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
22. Волкова Е.Ф. Анализ и итоги Международной конференции «Магний-21. Новые горизонты» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии.* 2016. № 1 (40). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-86-94.
23. Huabao Y., Liang W., Bin J. et al. Clarifying the roles of grain boundary and grain orientation on the corrosion and discharge processes of α -Mg based Mg–Li alloys for primary Mg–air batteries // *Journal of Materials Science & Technology.* 2021. No. 62. P. 128–138.
24. Junjie H., Bin J., Jun X. et al. Effect of texture symmetry on mechanical performance and corrosion resistance of magnesium alloy sheet // *Journal of Alloys and Compounds.* 2017. No. 723. P. 213–224.
25. Волкова Е.Ф., Мостяев И.В., Акинина М.В. Сравнительный анализ анизотропии механических свойств и микроструктуры деформированных полуфабрикатов из высокопрочных магниевых сплавов с РЗЭ // *Труды ВИАМ.* 2018. № 5 (65). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-24-33.

26. Агеев Н.В., Бабарэко А.А., Бецофен С.Я. Описание текстуры методом обратных полюсных фигур // Известия АН СССР. Металлы. 1974. № 1. С. 94–103.
27. Debao L., Yichi L., Yan H., Rong S., Minfang C. Effects of solidification cooling rate on the corrosion resistance of Mg–Zn–Ca alloy // Progress in Natural Science: Materials International. 2014. No. 24. P. 452–457.
28. Lili G., Chunhong Z., Milin Z., Xiaomei H., Nan S. The corrosion of a novel Mg–11Li–3Al–0,5RE alloy in alkaline NaCl solution // Journal of Alloys and Compounds. 2009. No. 468. P. 285–289.
29. Волкова Е.Ф., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Бецофен С.Я. Влияние деформации и термической обработки на структуру и свойства магниевое сплава МА5 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 10. С. 55–59.
30. Божко С.А., Манохин С.С., Токмачева-Колобова А.Ю., Карлагина Ю.Ю., Лигачев А.Е. Влияние импульсного наносекундного лазерного излучения на коррозионную стойкость магниевое сплава системы Mg–Al–Zn // Физика и химия обработки материалов. 2019. № 6. С. 28–35.
31. Мерсон Е.Д., Полуянов В.А., Мягких П.Н., Мерсон Д.Л., Виноградов А.Ю. Влияние размера зерна на механические свойства и способность чистого магния и сплава МА14 поглощать водород при коррозионном растрескивании под напряжением // Письма о материалах. 2020. Т. 10. № 1. С. 94–99.
32. Radha R., Sreekanth D. Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review // Journal of Magnesium and Alloys. 2017. Vol. 5. P. 286–312.
33. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // Material of Sciens Engeeniring. 2014. Reprint 77. P. 1–34.
34. Birbilis N. Controlling initial biodegradation of magnesium by a biocompatible strontium phosphate conversion coating // Acta Biomater. 2014. Vol. 10 (3). P. 1463–1474.
35. Ding Y., Wen C., Hodgson P., Li Y. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review // Journal of Materials Chemistry B. 2014. Vol. 2 (14). P. 1912–1933.
36. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Леонов А.А., Уридия З.П. Влияние легирования редкоземельными металлами на свойства и структуру литейного магниевое сплава экспериментального состава системы Mg–Zr–Zn–Y–Nd // Труды ВИАМ. 2016. № 3 (39). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-3-3.
37. Zhang S., Bi Y., Li J. et al. Biodegradation behavior of magnesium and ZK60 alloy in artificial urine and rat models // Bioactive Materials. 2017. No. 2 (2). P. 53–62.
38. Chen J., Tan L., Yang K. Effect of heat treatment on mechanical and biodegradable properties of an extruded ZK60 alloy // Bioactive Materials. 2017. No. 2 (1). P. 19–26.
39. Shadanbaz S., Dias G.J. Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: a review // Acta Biomaterials. 2012. No. 8 (1). P. 20–30.
40. Chen X.-B., Birbilis N., Abbott T.B. Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys // Corrosion Science. 2011. No. 67 (3). P. 1–16.
41. Chen X.-B., Birbilis N., Abbott T.B. A simple route towards a hydroxyapatite-Mg(OH)₂ conversion coating for magnesium // Corrosion Science. 2011. No. 53 (6). P. 2263–2268.
42. Tang J., Wang J., Xie X. et al. Surface coating reduces degradation rate of magnesium alloy developed for orthopaedic applications // Journal of Orthopaedic and Transplantology. 2013. No. 1 (1). P. 41–48.
43. Chen X.-B., Kirkland N.T., Krebs H. et al. Corrosion survey of Mg–xCa and Mg–3Zn–yCa alloys with and without calcium phosphate conversion coatings // Corrosion Science. 2012. No. 47 (5). P. 365–373.
44. Wang J.-L., Mukherjee S., Nisbet D.R. et al. In vitro evaluation of biodegradable magnesium alloys containing micro-alloying additions of strontium, with and without zinc // Journal of Materials Chemistry B. 2015. No. 3 (45). P. 8874–8883.

45. Lacroix C., Ai M., Morvan F. et al. Lrp5-independent activation of Wnt signaling by lithium chloride increases bone formation and bone mass in mice // *Proceeding of the National Academy of Sciences*. 2005. No. 102 (48). P. 17406–17411.
46. Zamani A., Omrani G.R., Nasab M.M. Lithium's effect on bone mineral density // *Bone*. 2009. No. 44 (2). P. 331–334.
47. Khorami M., Hesaraki S., Behnamghader A. et al. In vitro bioactivity and biocompatibility of lithium substituted 45S5 bioglass // *Material of Science*. 2011. No. 31 (7). P. 1584–1592.
48. Wu R., Yan Y., Wang G. et al. Recent progress in magnesium-lithium alloys // *Intellectual Materials*. 2015. No. 60 (2). P. 65–100.
49. Li C.Q., Xu D.K., Yu S. et al. Effect of icosahedral phase on crystallographic texture and mechanical anisotropy of Mg–4 % Li based alloys // *Material of Science*. 2017. No. 33 (5). P. 475–480.
50. Li C.Q., Xu D.K., Wang B.J. et al. Suppressing effect of heat treatment on the Portevin-Le Chatelier phenomenon of Mg–4 % Li–6 % Zn–1,2 % Y alloy // *Material of Science*. 2016. No. 32 (12). P. 1232–1238.
51. Yfantis C.D., Yfantis D.K., Anastassopoulou J. New magnesium alloys for bone tissue engineering: in vitro corrosion testing // *WSEAS Transaction on Environment and Development*. 2006. No. 2 (8). P. 1110–1115.
52. Xu W., Birbilis N., Sha G. et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy // *National Materials*. 2015. No. 14 (12). P. 1229–1235.
53. Божко С.А. Закономерности формирования структуры и свойств магниевых сплавов при воздействии пластической деформации: дис. ... канд. техн. наук. Белгород: Белгородск. гос. нац. иссл. ун-т, 2016. 113 с.
54. Шафоростов А.А. Исследование влияния легирующих элементов на формирование текстуры и анизотропии свойств магниевых сплавов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МАТИ – Рос. гос. технол. ун-т им. К.Э. Циолковского, 2011. 136 с.
55. Pawar S., Slater T.J.A., Burnett T.L. et al. Crystallographic effects on the corrosion of twin roll cast AZ31 Mg alloy sheet // *Acta Materialia*. 2017. No. 133. P. 90–99.