

На правах рукописи



Брилевский Александр Игоревич

**РАЗРАБОТКА МАГНИЕВОГО СПЛАВА С ПОВЫШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ
МЕХАНИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ИМПЛАНТАТОВ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Самара - 2024

Работа выполнена в НИО-2 «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» Научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» (ФГБОУ ВО ТГУ).

Научный руководитель: **Мерсон Дмитрий Львович**, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти

Официальные оппоненты: **Бецофен Сергей Яковлевич**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ), г. Москва

Хафизова Эльвира Динифовна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Материаловедение и физика металлов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ), Республика Башкортостан, г. Уфа

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)**, г. Томск

Защита состоится 20 декабря 2024, в 12 час. 00 мин. на заседании объединённого диссертационного совета 99.2.039.02 на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва» по адресу 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 Главный корпус, аудитория 200.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»: <https://d99203902.samgtu.ru/spisok-dissertatsii>

Отзывы на автореферат просим высылать в двух экземплярах, заверенных печатью, по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», главный корпус, ученому секретарю диссертационного совета 99.2.039.02.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент

А. Р. Луц

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Рассасывающимся металлическим имплантатам уделяется внимание уже более ста лет. Проведенные за это время исследования на животных и людях доказали, что сплавы на основе магния (Mg) могут безопасно использоваться в качестве основного материала биорезорбируемых имплантатов. На данный момент ряд биоразлагаемых металлических устройств для сердечно-сосудистых и ортопедических применений, например, имплантаты под маркой Magnezix® от компании Syntellix (Германия), уже получили официальное одобрение для использования у людей. Биорезорбируемые имплантаты из Mg имеют ряд преимуществ по сравнению с биорассасывающимися полимерными или нерассасывающимися металлическими имплантатами, в том числе, близкие к костным тканям механические свойства, особенно по модулю упругости, что обеспечивает отличную деформационную совместимость костных тканей и имплантатов. Однако ни один из существующих сегодня материалов на основе магния не отвечает всей совокупности требований, предъявляемым к временным имплантатам одновременно. К числу таких требований относятся высокая прочность – обеспечение работоспособности подлежащих лечению органов; высокая пластичность – защита от внезапного разрушения и возможность подгонки имплантата под индивидуальную конституцию пациента непосредственно в ходе операции; высокая коррозионная стойкость (низкая скорость резорбции) – обеспечение конструкционной целостности имплантата на протяжении всего времени лечения; высокая коррозионно-усталостная прочность – важна для имплантатов, работающих в условиях переменных нагрузок, например, для сосудистых стентов; высокое сопротивление коррозионному растрескиванию под напряжением, которое приводит к внезапному разрушению и особенно опасно в условиях постоянного уменьшения живого сечения имплантата в результате резорбции; отсутствие цитотоксичности – имплантат не должен оказывать угнетающее воздействие на живые клетки, а продукты резорбции – не должны отравлять организм; кроме того, изделие (имплантат) должно быть как можно более дешевым. Например, имплантаты Magnezix®, о которых говорилось выше, включают до 4% редкоземельных элементов, безопасность нахождения которых продолжительное время в организме человека в составе продуктов резорбции остается под вопросом. Поэтому создание магниевых сплавов с указанной совокупностью характеристик для временных имплантатов остается актуальной задачей.

Разработкой биорезорбируемых магниевых материалов активно занимаются научные коллективы по всему миру. За рубежом работу в этом направлении ведут Й. Леффлер и П. Угговитцер (Швейцария), проф. Ш. Р. Эгню (США), К.С. Шин (Корея), Й. Кавамура (Япония), Д. Женг (Китай), А. Атрэнс и Г. Сонг (Австралия) и многие другие, в России С. Добаткин и Н. Мартыненко (ИМЕТ, Москва), Р. Валиев (УУНиТ, Уфа), А. Комиссаров (МИСИС, Москва), Ю. Шаркеев и А. Ерошенко (Томск) и другие.

Цель: разработка химического состава биорезорбируемого магниевого сплава и технологических режимов получения из него полуфабрикатов с высокими механическими, коррозионными и биомедицинскими свойствами.

Задачи:

- 1) Провести анализ литературных источников по теме исследования и установить минимальные требования к свойствам магниевого сплава для производства биорезорбируемых имплантатов;
- 2) На основе микроструктурных, механических и коррозионных испытаний ряда сплавов систем легирования: Mg-Zn-Ca, Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Zr, обработанных по разным схемам термомеханического воздействия, отобрать лучшие для дальнейших исследований;
- 3) Из выбранных сплавов на основе данных биомедицинских исследований на цитотоксичность и доклинических испытаний на животных отобрать наиболее перспективный;

- 4) Для наиболее перспективного сплава в мелкокристаллическом состоянии исследовать микроструктуру и коррозионно-усталостные свойства и построить карту динамической рекристаллизации в зависимости от температурно-скоростных режимов деформирования;
- 5) Для наиболее перспективного сплава разработать технологическую схему изготовления биорезорбируемых имплантатов.

Объектом исследования являются магниевые сплавы систем легирования: Mg-Zn-Ca, Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Zr.

Предметом исследования является комплекс механических и функциональных свойств магниевых сплавов медицинского назначения.

Научная новизна:

- 1) Для группы перспективных сплавов систем Mg-Zn-Ca, Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Zr были применены различные виды термомеханической обработки, включая инновационные схемы, ранее не использовавшиеся для них. Это позволило получить новые данные о параметрах их микроструктуры, а также механических, коррозионных и биомедицинских свойствах;
- 2) Показано, что применение комбинированной обработки: всесторонняя изотермическая ковка + изотермическая прокатка, - позволяет для сплава Mg-1Zn-0.15Ca получить требуемый для изготовления биорезорбируемых имплантатов комплекс свойств: предел прочности – ~270 МПа, относительное удлинение – ~20%, скорость коррозии в среде Рингера – ~1,3 мм/год, предел коррозионной усталости в среде Рингера на базе циклов 10^6 – ~80 МПа; положительные тесты на цитотоксичность, адгезию клеток и доклинические испытания на животных;
- 3) Впервые установлено, что по положению точки перегиба на зависимости медианной частоты акустической эмиссии от деформации, можно судить об интенсификации процесса динамической рекристаллизации в магниевых сплавах;
- 4) Для сплава Mg-1Zn-0.15Ca установлены температурно-скоростные зависимости диаграмм растяжения и построена карта динамической рекристаллизации в зависимости от температурно-скоростных режимов деформирования.

Теоретическая и практическая значимость:

- 1) Разработаны схема интенсивной пластической деформации и ее режимы, позволяющие для сплава Mg-1Zn-0.15Ca получить необходимый комплекс свойств для производства биорезорбируемых имплантатов;
- 2) Построенная по предложенной методике карта динамической рекристаллизации может быть использована для отработки технологий деформационной обработки магниевых сплавов в лабораторных и промышленных условиях;
- 3) Разработаны Технические условия на деформируемые магниевые медицинские сплавы, технологическая схема для производства биорезорбируемых имплантатов, сертифицировано производство, получено регистрационное удостоверение на медицинские изделия;
- 4) Разработанные Технические условия внедрены в первое в РФ производство биорезорбируемых имплантатов на основе магниевых сплавов, а полученные результаты исследования – в учебный процесс.

Методология и методы исследования. При выполнении экспериментов были задействованы следующие методы:

Эксперименты на одноосное растяжение осуществлялись с использованием испытательной машины Kammrath & Weiss (Германия). Коррозионные испытания выполнялись на специально сконструированной установке, воспроизводящей условия в организме человека: температура 37 ± 1 °С, циркуляция среды, аналогичной кровяной плазме, и стабильный уровень pH. Комплекс был оборудован для *in-situ* регистрации скорости растворения по объему выделившегося водорода. Усталостные и коррозионно-усталостные тесты проводились с использованием испытательной машины Instron ElectroPuls E1000 (Великобритания) при постоянной амплитуде нагружения с коэффициентом асимметрии $R=-1$ и частотой 80 Гц. При коррозионно-усталостных испытаниях

применялись захваты из полиамида, чтобы не допустить возникновение гальванопары, а также специальная камера, совмещенная с коррозионной установкой. Биомедицинские исследования *in vitro* осуществлялись путём оценки токсичности материалов посредством биохимического МТТ-теста, а также анализа пролиферации и жизнеспособности фибробластов в их присутствии. Доклинические исследования *in vivo* проводили путем имплантирования образцов в подкожный карман и отверстие лопаточной кости лабораторных крыс, с последующим исследованием внешних проявлений животных в течении 1-3 месяцев. Прецизионное исследование структуры материалов осуществлялось с использованием сканирующего электронного микроскопа SIGMA (Carl Zeiss, Германия), оснащенного модулями EDAX (США) для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС - EDS рентгенофлуоресцентный анализ РФА) и анализа дифракции обратно рассеянных электронов (ДОЭ - EBSD). Температурные и скоростные испытания проводились на испытательной системе Instron 8802 (Великобритания), включающей климатическую камеру и систему регистрации акустической эмиссии в беспороговом режиме (стрим запись), с кластерным спектральным анализом в режиме пост обработки.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов, представленных в исследовании, гарантируется правильностью сформулированных задач, применением проверенных экспериментальных методов и их соответствием данным, известным из литературы.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Результаты исследования микроструктуры, механических, коррозионных, коррозионно-усталостных и биомедицинских свойств магниевых сплавов медицинского назначения;
- 2) Результаты температурно-скоростных испытаний и карта динамической рекристаллизации в зависимости от температурно-скоростных режимов деформирования сплава Mg-1Zn-0.15Ca в мелкозернистом состоянии;
- 3) Технологическая схема изготовления биорезорбируемых имплантатов из сплава Mg-1Zn-0.15Ca.

Апробация: основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы метода акустической эмиссии (АПМАЭ-2018)» (Тольятти, 2018); Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Брест, Беларусь); LXII международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, Беларусь, 2020); Открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (Уфа, 2020, 2022); LXIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Тольятти, 2021); X, XI Международная школа «Физическое материаловедение» (Тольятти, 2021, 2023); X, XI Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур (ПРОСТ)» (Москва, 2021, 2023).

Публикации. Результаты кандидатской диссертации представлены в 7 работах, индексируемых международными базами данных WoS и Scopus.

Личный вклад автора диссертации заключается в изучении литературных источников по теме исследования, выборе объекта и предмета исследования, формулировании цели и задач, в подготовке образцов и выполнении экспериментов, а также в анализе и систематизации полученных данных. Автор самостоятельно презентовал результаты на международных конференциях, выступая с устными докладами и постерами, участвовал в обсуждении и интерпретации данных, а также в составлении тезисов и написании статей.

Связь работы с научными программами и темами. Работа выполнена в Тольяттинском государственном университете на научно-исследовательской базе НИИ «Прогрессивных технологий» в рамках выполнения проектов: ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» «Создание научно-технологических основ производства биорезорбируемых магниевых сплавов с

улучшенным комплексом свойств для медицинских имплантатов», Соглашение № 14.583.21.0070; грант РФ «Построение карты деформационных механизмов перспективных биорезорбируемых магниевых сплавов как важнейшее звено на пути производства инновационных изделий медицинского назначения», Соглашение № 20-19-00585.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 194 наименования. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, включает 69 рисунков, 14 таблиц и 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика проблемы исследования, обоснована актуальность выбранной темы, определены объект и предмет исследования, поставлена цель научного исследования, сформулированы задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены сведения об апробации результатов исследования, наличии публикаций по теме работы, личном вкладе автора, объёме и структуре работы.

В первой главе приведен аналитический обзор литературных данных. **В параграфе 1.1** представлено понятие о биорезорбируемых материалах. **В параграфе 1.2** даются определения. **В параграфе 1.3** приводится краткая историческая справка о применении магния и его сплавов в медицине. **В параграфе 1.4** представлены данные об эволюции состава металлических имплантатов и наиболее используемых на сегодня стальных и титановых имплантатах. **В параграфе 1.5** приводятся данные о возможности применения Mg и его сплавов в качестве биорезорбируемого материала. **В параграфе 1.6** указано о важной роли высокочистых сплавов без примесей и о способах их получения. **В параграфе 1.7** рассмотрено влияние легирующих элементов на свойства Mg сплавов и здоровье человека. **В параграфе 1.8** приводятся данные о коррозии магния. **Параграф 1.9** посвящен коррозионной усталости магниевых сплавов. **В параграфе 1.10** приведены сведения о ведущем значении данных цитотоксичности при *in vivo* испытаниях. **В параграфе 1.11** отражены последние тенденции в двойных, тройных, четвертных системах сплавов Mg и методах деформационного упрочнения. **В параграфе 1.12** дается справка о трещиностойкости магниевых сплавов. **В параграфе 1.13** приведены сведения о коммерческом применении магниевых биорезорбируемых имплантатов за рубежом.

В параграфе 1.14 сформулированы следующие требования к Mg сплавам, претендующим на применение в производстве биорезорбируемых имплантатов:

- 1) Предел прочности не ниже 260 МПа (*обеспечение прочности*);
- 2) Относительное удлинение не ниже 12% (*обеспечение возможности подгонки имплантата под конституцию пациента в ходе операции*);
- 3) Скорость коррозии в физиологическом растворе (в среде Рингера) на уровне не более 2 мм/год (*обеспечение работоспособности в течение требуемого времени*);
- 4) Предел коррозионной усталости (в среде Рингера) на базе 10^6 циклов не ниже 60 МПа (*обеспечение работоспособности в течение требуемого времени*);
- 5) Обеспечение полной биосовместимости *in vitro* и *in vivo* (положительные тесты на цитотоксичность и адгезию клеток и успешные доклинические испытания на животных).

В параграфе 1.15 приводятся выводы по главе.

Во второй главе приведены сведения об исследуемых материалах - представителях систем Mg-Zn-Ca, Mg-Zn-Y (с LPSO-фазой) и Mg-Zn-Zr, а также методах исследования. **В параграфе 2.1** приведен химический состав материалов, исследуемых в Главах 3, 4 и 5 – таблица 1, и режимы их термомеханической обработки (ТМО) – таблица 2. Для различных схем ТМО приняты следующие сокращения: всесторонняя изометрическая ковка – ВИК, равноканальное угловое прессование – РКУП, ротационная ковка – РК, изометрическая прокатка – ИП.

Таблица 1 – Химический состав сплавов, исследуемых в главах 3,4 и 5

Маркировка	Легирующие элементы/ Название сплава	Фактическое содержание элемента, % вес.									
		Mg	Zn	Ca	Zr	Y	Al	Fe	Cu	Ni	Si
Japan1	Mg-0.9Zn-0.1Ca (ZX10)	98,90	0,85	0,22	< 0,0001	< 0,001	0,0085	0,0072	0,0008	0,0014	0,007
S1	Mg-4Zn-0.15Ca (ZX40)	96,18	3,79	0,018	0,002	0,005	0,0096	0,0059	<0,0001	0,0004	<0,0001
S11	Mg-1Zn-0.2Ca (ZX10)	98,90	0,85	0,218	<0,0001	<0,001	0,0085	0,0072	0,0008	0,0014	0,007
S3	Mg-1Zn-2.9Y (WZ31)	96,40	1,08	0,0006	0,002	2,07	0,005	0,02	<0,0001	0,0057	0,0024
S12	Mg-2.5Zn-6.8Y- 0.6Zr (WZK731)	92,24	2,0	0,003	0,032	5,72	0,046	0,0004	0,0012	<0,0001	0,007
MA14-1	Mg-6Zn-0.5Zr (ZK60)	94,52	5,02	0,0003	0,44	0,006	0,0036	0,0032	<0,0001	<0,0001	<0,0001
MA14-2	Mg-6Zn-0.5Zr (ZK60)	94,3	5,09	0,0003	0,52	0,007	0,0030	0,0036	<0,0001	<0,0001	0,0002
S13	Mg-1Zn-0.15Ca	98,813	0,854	0,15517	0,012	0	0,022	0,00542	0,0006	0	0,0083
S15	Mg-2Zn-0.1Ca	97,826	2,057	0,090	<0,001	0,005	0,011	0,004	<0,001	0,001	0,002
ZX10 VIK 2023г	Mg-1Zn-0.12Ca	98,87	0,97	0,112	0,002	0	0,01	0,0037	0,0024	0,0002	0,005

Таблица 2 – Режимы термомеханической обработки (ТМО) магниевых сплавов

Сплавы	Маркировка полуфабриката после обработки	Обработка
Japan1	J1	Экструзия 350 °С, 2.5 мм/с, R5
S1	S5	РКУП 14x14 мм 4 прохода Вс 350 °С
	S6	РКУП 14x14 мм 2 прохода Вс 415 °С
	S7	РКУП 14x14 мм 2 прохода Вс 425 °С
	S10	1) экструзия 500 °С R6.25 2) РК 20 → 18 мм, 25 °С
S3	S9	РКУП 4прохода Вс 425 °С, 0.4 мм/с
	S8	1) экструзия 450 °С R6.25 2) РК 20 → 18 мм, 25 °С
	S3-VIK3	ВИК в интервале температур (400÷300)°С в 5 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °С
S11	S11-VIK1	ВИК в интервале температур (400÷300) °С в 5 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °С
	S11-VIK1P	1) ВИК в интервале температур (400÷300) °С в 5 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °С 2) Осадка 3) Изотермическая прокатка
S12	S12-VIK2	ВИК в интервале температур (400÷300) °С в 5 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °С
	S12-VIK2P	1) ВИК в интервале температур (400÷300) °С в 5 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °С 2) Осадка 3) Изотермическая прокатка 300 °С
MA14-1	ZK60 FG	1) Экструзия 2) РКУП под углом 120 градусов при температуре 350 °С
MA14-2	U5x	ВИК в интервале температур (400÷300) °С в 6 прохода
S13	S13-VIK+O	1) ВИК в интервале температур (400÷300) °С в 5 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °С. 2) Осадка до 20мм
S15	S15-VIK	1) Всесторонняя изотермическая ковка в интервале температур (375÷350) °С в 8 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °С.

В параграфе 2.2 описана методика микроструктурных исследований, преимущественно она была выполнена методом EBSD (методом дифракции обратно рассеянных электронов) на электронном микроскопе Zeiss Sigma (Carl Zeiss, Германия). Предварительную пробоподготовку осуществляли вручную путем механической полировки на алмазных суспензиях, а финишную – с помощью ионной полировки на установке Hitachi IM4000 Plus (Япония). **В параграфе 2.3** дано описание механических испытаний на двух разрывных машинах: микромеханической Kammrath&Weiss (Германия) и универсальной сервогидравлической испытательной системе Instron 8802, а также представлены чертежи испытываемых образцов. **В параграфе 2.4** приводится методика по проведению механических испытаний с записью акустической эмиссии (АЭ). В качестве разрывной машины используется Instron 8802 с климатической камерой, которая может поддерживать заданную температуру. АЭ-аппаратура включала в себя широкополосный пьезоэлектрический преобразователь MSAE-WB, с рабочим диапазоном частот 50...1300 кГц; малозумящий предварительный усилитель PAC 2/4/6, с полосой пропускания 10...1200 кГц и усилением +60 дБ и систему регистрации PAC PCI-2, позволяющую записать сигнал в память компьютера в потоковом режиме (стрим) с разрешением 16 бит и частотой дискретизации сигнала 2 МГц. Использован диапазон пропускания входного фильтра 100...1000 кГц и дополнительное усиление +6 дБ. Особенностью преобразовательной части датчика является возможность его работы при высокой температуре.

В параграфе 2.5 приведена методика коррозионных испытаний на оригинальной установке, состоящей из перистальтического насоса, термостата, ионометра, емкости для размещения испытуемых образцов, накрытых бюретками, в которые поступает выделяющийся при коррозии водород. Особенностью установки является постоянное поддержание температуры на уровне 37 ± 1 °С, поддержание pH не выше 7,8 при помощи добавления разбавленной ортофосфорной кислоты. В качестве коррозионной среды выступал раствор Рингера. Скорость коррозии оценивалась двумя методами: гравиметрическим и по выходу водорода.

В параграфе 2.6 представлена методика усталостных и коррозионно-усталостных испытаний на базе электромеханической установки Instron Electropuls E1000. Коррозионно-усталостное тестирование проводили с использованием указанной машины совместно с коррозионной установкой, детализированной в разделе 2.5.

В параграфе 2.7 представлена методика биомедицинских исследований, выполненных на лабораторной базе научного партнера – Самарского государственного медицинского университета, *in vivo* и *in vitro*: определение цитотоксичности, определение жизнеспособности фибробластов в присутствии исследуемых материалов и доклинические исследования на животных.

Третья глава посвящена исследованию выбранных сплавов широкой гаммы по целому ряду свойств. При этом на каждом этапе осуществляли отсев образцов полуфабрикатов по выбранному параметру. Конечной задачей данной главы являлся отбор наиболее перспективного сплава, чтобы впоследствии на нем провести дополнительные масштабные исследования.

Исследования проведены на 7 сплавах различного химсостава, подвергшиеся различным методам интенсивной пластической деформации (ИПД) – таблица 2. Все выбранные магниевые сплавы можно условно разделить на малолегируемые сплавы систем Mg-Zn-Ca (J1, S11) и Mg-Zn-Y (S3) и высоколегируемые сплавы систем Mg-Zn-Ca (S1), Mg-Zn-Y (S12) и Mg-Zn-Zr (MA14).

В параграфе 3.1 представлены результаты механических испытаний, которые сведены в 5 групп. Их диаграммы испытаний на одноосное растяжение представлены на рисунке 1а-д. В итоге из 14 вариантов материалов (химсостав +ИПД) было оставлено 10, которые приведены на рисунке 1е (одинадцатой точкой на диаграмме является «S1 литой», приведенной для сравнения).

Скорость коррозии (**параграф 3.2**) определялась по методике, описанной в параграфе 2.5, по трем образцам с размерами 7x7x2 мм, для каждого сплава на базе испытаний 168 часов. Образцы взвешивались до испытания и после, а также после снятия продуктов коррозии. На рисунке 2 приведены значения скорости коррозии в мм/год, определенные по выходу водорода.

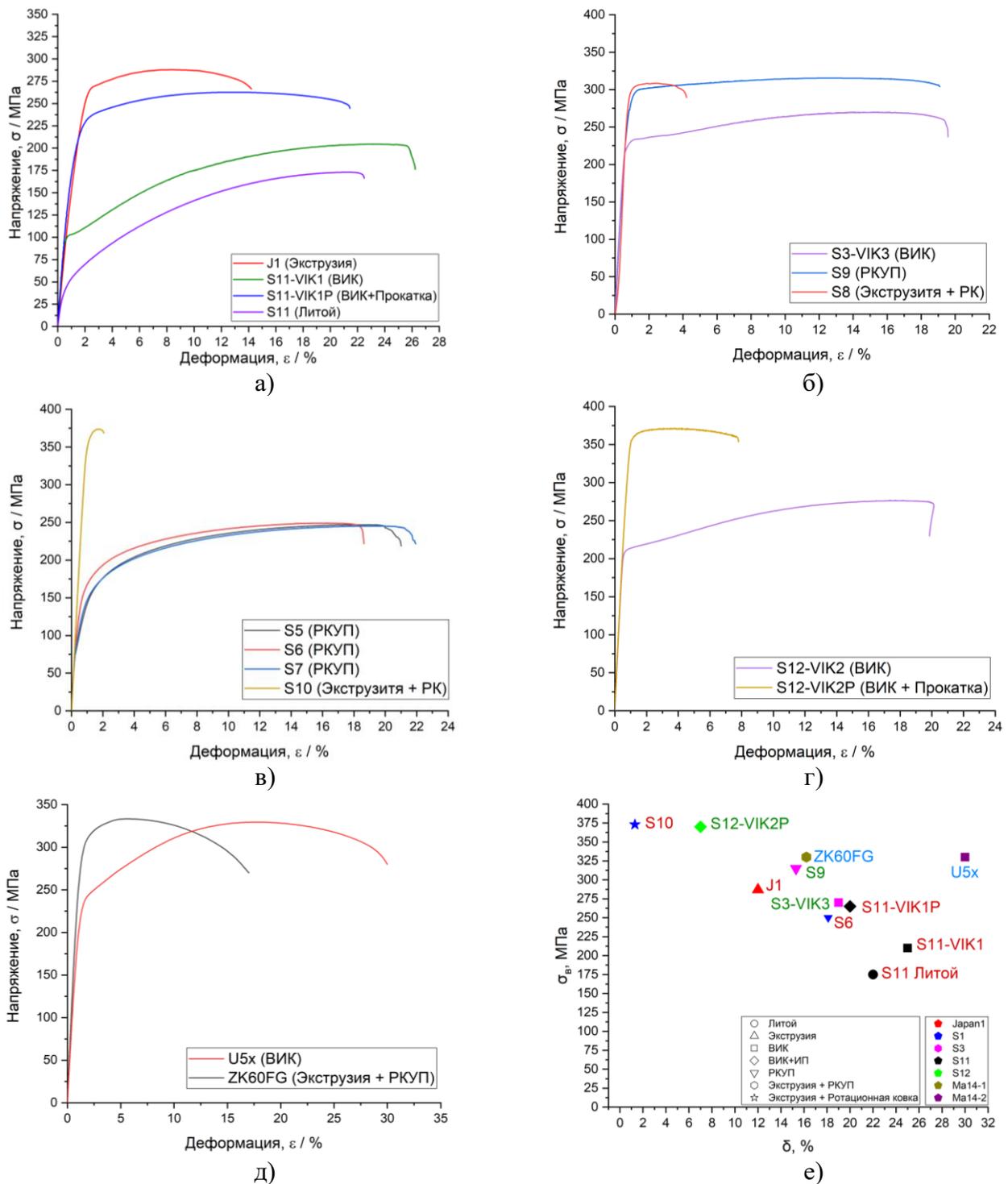


Рисунок 1 - Диаграммы растяжения сплавов: а) J1(Mg-0.9Zn-0.1Ca, экструзия), S11 (Mg-1Zn-0.16Ca, литой), S11-VIK1 (Mg-1Zn-0.16Ca, ВИК) и S11-VIK1P (Mg-1Zn-0.16Ca, ВИК+изотермическая прокатка); б) S9(Mg-1Zn-2.9Y, РКУП), S12-VIK2 (Mg-2.51Zn-6.84Y-0.6Zr, ВИК), S12-VIK2P (Mg-2.51Zn-6.84Y-0.6Zr, ВИК+ изотермическая прокатка), в) S5 (Mg-4Zn-0.15Ca, РКУП 4 прохода 350 °C), S6 (Mg-4Zn-0.15Ca, РКУП 2 прохода 415 °C), S7 (Mg-4Zn-0.15Ca, РКУП 2 прохода 425 °C), S8 (Mg-4Zn-0.15Ca, экструзия+РК); г) S12-VIK2 (Mg-2.51Zn-6.84Y-0.6Zr, ВИК), S12-VIK2P (Mg-2.51Zn-6.84Y-0.6Zr, ВИК+ изотермическая прокатка); д) ZK60 FG (Mg-6Zn-0.5Zr, Экструзия+РКУП), U5x (Mg-6Zn-0.5Zr, ВИК). е) Сплавы отобранные для дальнейших испытаний

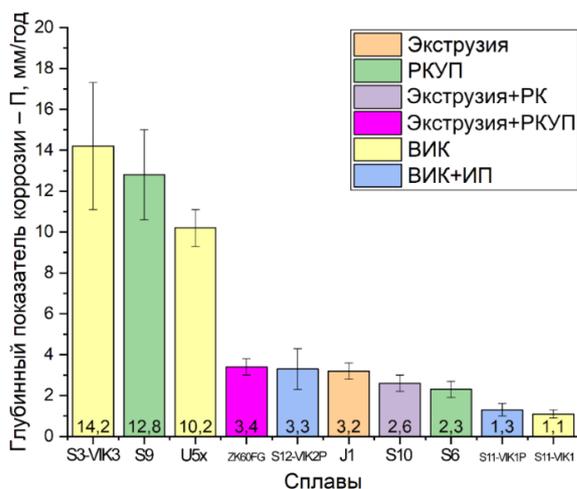


Рисунок 2 – Скорость коррозии сплавов, рассчитанная по методу выхода водорода

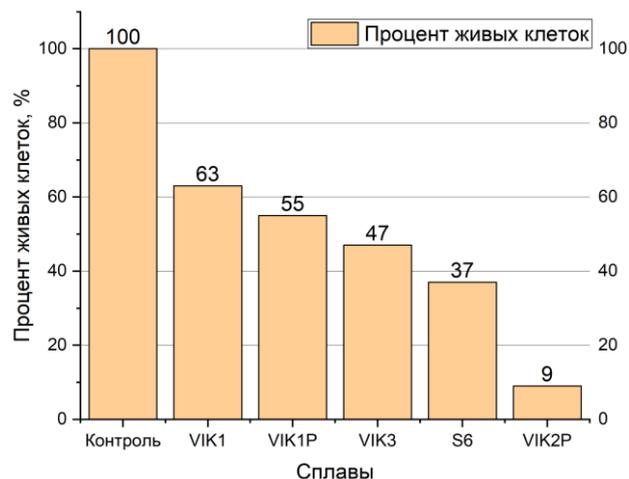


Рисунок 3 – Результаты испытаний сплавов на цитотоксичность

Параграф 3.3 посвящен биомедицинским *in vivo* и *in vitro* исследованиям, проведенным в лабораториях научного партнера. Было установлено, что только у части сплавов, а именно S11-VIK1, S11-VIK1P и S3-VIK3, удовлетворительный процент выживаемости клеток (рис. 3). Образцы именно этих сплавов были имплантированы лабораторным крысам, рисунок 4.



Рисунок 4 – Рентгеновский снимок лабораторных крыс с установленными имплантатами

Тестирование *in vivo* и *in vitro* показало, что сплавы S11-VIK1, S11-VIK1P, S3-VIK3:

- не цитотоксичны;
- биосовместимы, не влияют на общее состояние организма животного;
- резорбируемы;
- не вызывают воспалительной реакции;
- не вызывают аллергической реакции.

Однако все исследованные сплавы вызывают скопление газа (водорода) в тканях, причем максимальное – сплав S3-VIK3. Поэтому в качестве наиболее перспективного выбран сплав S11 (Mg-1Zn-0.16Ca), а точнее его модификации: S11-VIK1 и S11-VIK1P.

Глава 4 посвящена детальному исследованию наиболее перспективного сплава номинального состава Mg-1Zn-0.2Ca.

В параграфе 4.1 приводятся данные микроструктурного анализа полуфабрикатов в состоянии после всесторонней изотермическойковки S11-VIK1 (рис.5а) и после комбинированной обработки ВИК плюс изотермическая прокатка S11-VIK1P (рис.5б). Обе эти обработки способствуют формированию мелкозернистой (со средним диаметром зерна менее 2 мкм) близкой к равноосной структуре.

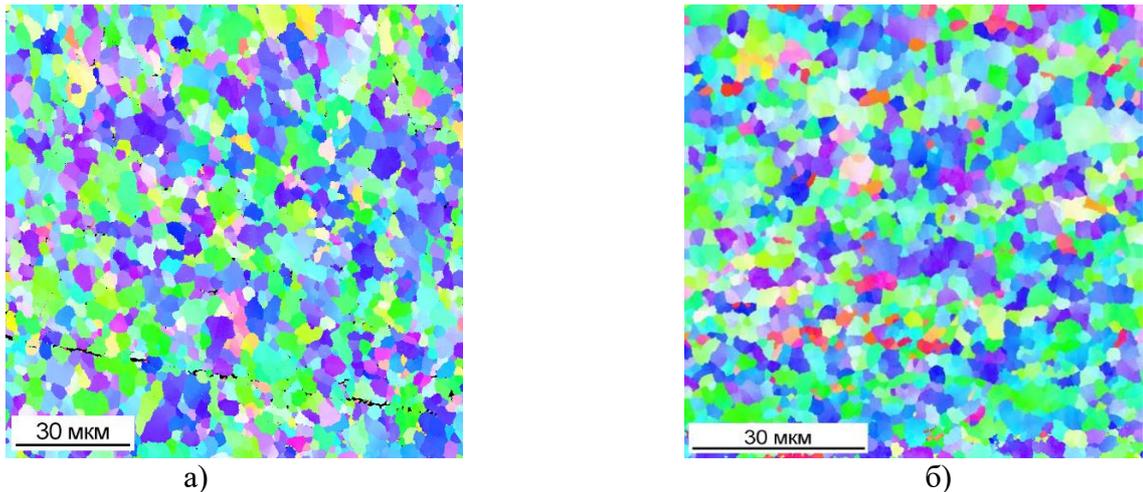


Рисунок 5 – Карта распределения ориентировок: а - после ВИК, средний размер зерна $\sim 1,5$ мкм; б – после ВИК + Прокатка (направление RD), средний размер зерна $\sim 1,8$ мкм

В параграфе 4.2 представлены результаты усталостных испытаний на воздухе и в среде Рингера с постоянной амплитудой напряжения, симметричным циклом и частотой 80 Гц для сплава Mg-1Zn-0,2Ca в трех состояниях — литом, после ВИК (S11-VIK1), после ВИК+ИП (S11-VIK1P). Как видно из рис.6, усталостная прочность на воздухе при циклах до разрушения 2×10^7 для сплава S11 в литом состоянии ($\sigma_{-1} = 40$ МПа) существенно (вдвое) ниже, чем у S11-VIK1 ($\sigma_{-1} = 80$ МПа) и в 2,75 раза меньше по сравнению с S11-VIK1P ($\sigma_{-1} = 110$ МПа).

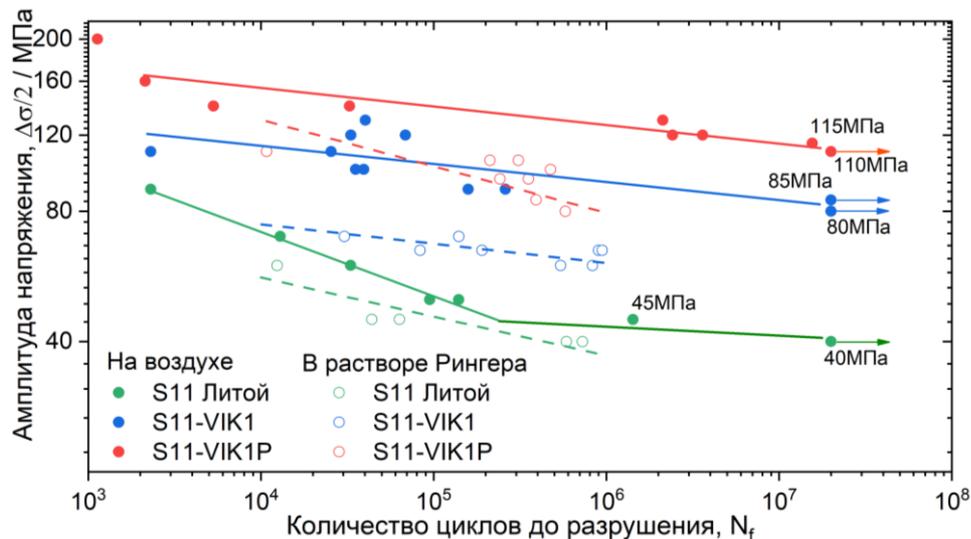


Рисунок 6 – Усталостные кривые (аппроксимации экспериментальных данных) для сплава S11 в трех состояниях: литом, после ВИК (S11-VIK1), после ВИК+ИП (S11-VIK1P), испытанных на воздухе и в коррозионной среде раствора Рингера

Наличие коррозионной среды (раствора Рингера) резко снижает усталостную прочность. При этом полуфабрикат S11-VIK1P демонстрирует наибольшую стойкость к усталости в биологически активной среде. Его условный предел выносливости при 10^6 циклах составляет около 80 МПа, что является отличным результатом для такого малолегированного магниевого сплава, как Mg-1Zn-0,2Ca, и стало возможным благодаря комбинированной двойной обработке: всесторонняя изотермическая ковка с последующей изотермической прокаткой.

Как было показано выше, комбинированная обработка (ВИК+ИП) позволяет сформировать

благоприятную микроструктуру, обеспечивающую отличный комплекс необходимых для биорезорбируемых имплантатов свойств. Однако конечные продукты (имплантаты) должны изготавливаться из полуфабрикатов всевозможного профиля, который получают различными методами обработки металлов давлением при разных значениях параметров технологических режимов (температура, скорость деформации, степень обжата и т.п.). В связи с этим, требовалось выяснить поведение перспективного сплава (маркировка S13 (Mg-1Zn-0.15Ca, ZX10, ВИК+Осадка) в широком диапазоне температур и скоростей испытания, чему и был посвящен **Параграф 4.3**.

В качестве образцов для механических испытаний выступали цилиндрические образцы с резьбовыми головками M12 под захваты, на одной из которых в непосредственной близости от рабочей части образца была выполнена лыска для установки датчика АЭ. Испытания на растяжение проводили с применением термокамеры, обеспечивающей стабильность температуры в пределах ± 2 °С. Деформацию измеряли с помощью высокотемпературного экстензометра Epsilon 3448. Испытания проводили при трех номинальных скоростях деформации: $5 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $2 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ и температурах: 20, 100, 150, 200, 250, 300 °С.

В качестве примера на рис. 7 представлены диаграммы растяжения образцов, испытанных при одной температуре 250 °С и трех скоростях деформации (рис. 7а) и, наоборот, при одной скорости деформации $5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, но разных температурах (рис. 7б). С повышением температуры независимо от скорости деформации предел прочности при растяжении ожидаемо уменьшается, а относительное удлинение увеличивается (рис. 8).

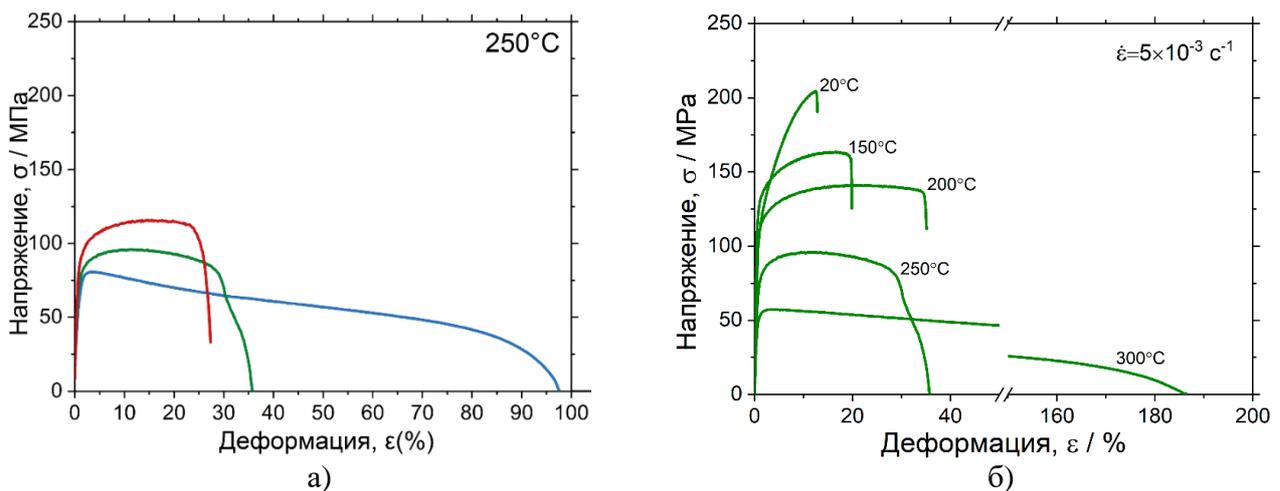


Рисунок 7 - Механические диаграммы испытаний: а - при разных скоростях деформации, но одной температуре (250 °С); б – при одной скорости деформации ($5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$), но разных температурах

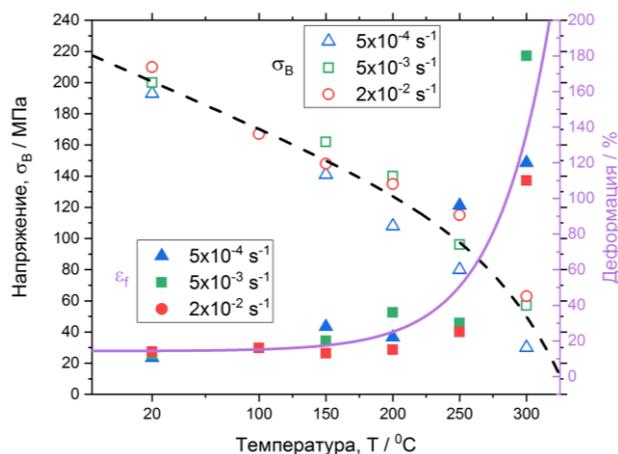
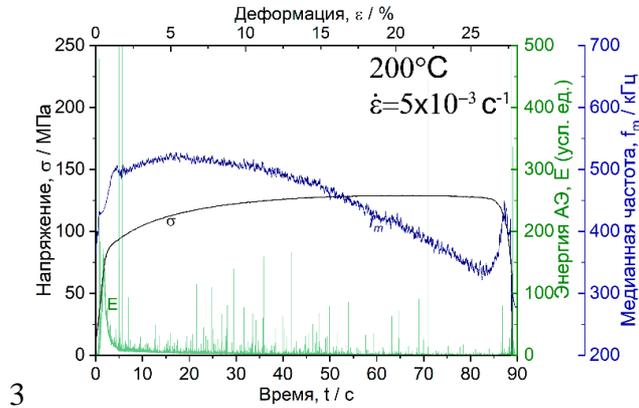


Рисунок 8 – Тренды механического поведения сплава S13

С целью определения особенностей механического поведения сплава S13 в широком диапазоне скоростей деформации и температур непосредственно в процессе испытания был применен метод акустической эмиссии (АЭ). На рисунке 9 представлена типичная диаграмма испытания при скорости деформации 5×10^{-3} и температуре 200°C , совмещенная с диаграммами параметров АЭ: энергии (E) и медианной частоты (F_M) - частота, разделяющая площадь под кривой мощности спектральной плотности на две равные части.



3

Рисунок 9 – Механическая диаграмма, совмещенная с диаграммами параметров АЭ, для скорости деформации 5×10^{-3} и температуры 200°C

На диаграммах изменения параметров АЭ от деформации (рис. 9) можно отметить две основные особенности (они справедливы для большинства скоростей деформации и температур испытания): (1) в зоне квазиупругой деформации наблюдается пик энергии АЭ (рис. 10); (2) медианная частота сначала возрастает (это типичное ее поведение, наблюдаемое для большинства металлических материалов), а затем при некоторой деформации начинает снижаться (рис. 11), что, наоборот, совершенно не типично.

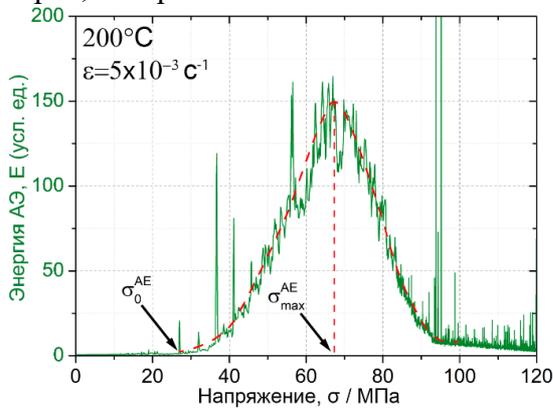


Рисунок 10 - Энергии акустической эмиссии от напряжения при температуре 200°C и скорости деформации 5×10^{-3}

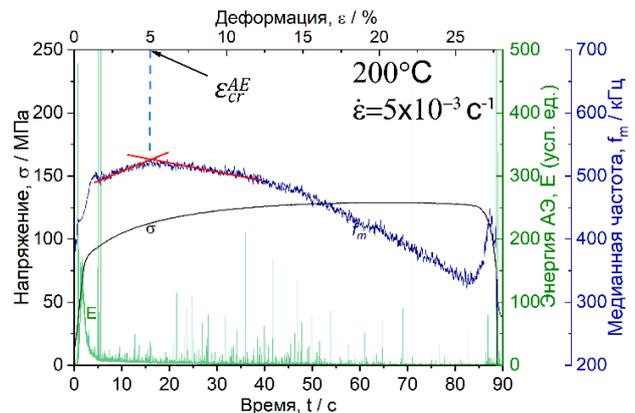


Рисунок 11 – Определение критической точки (точки перегиба) на диаграмме медианной частоты АЭ

Пик энергии АЭ в зависимости от напряжения имеет почти симметричную колоколообразную форму (рис. 10). Известно, что сигналы АЭ связаны с движением дефектов кристаллической решетки поэтому начало процесса излучения АЭ практически совпадает с началом необратимых микропластических деформаций, следовательно, по аналогии с пределом упругости, напряжение, соответствующее появлению первых сигналов АЭ, можно назвать акустико-эмиссионным пределом упругости, σ_0^{AE} . При этом, высота пика энергии АЭ соответствует моменту, при котором на начальной стадии пластической деформации активизируется максимальное число дислокаций, т.е. моменту полного перехода деформирования материала от упругого к пластическому и, по сути, соответствует физическому пределу текучести σ_{max}^{AE} .

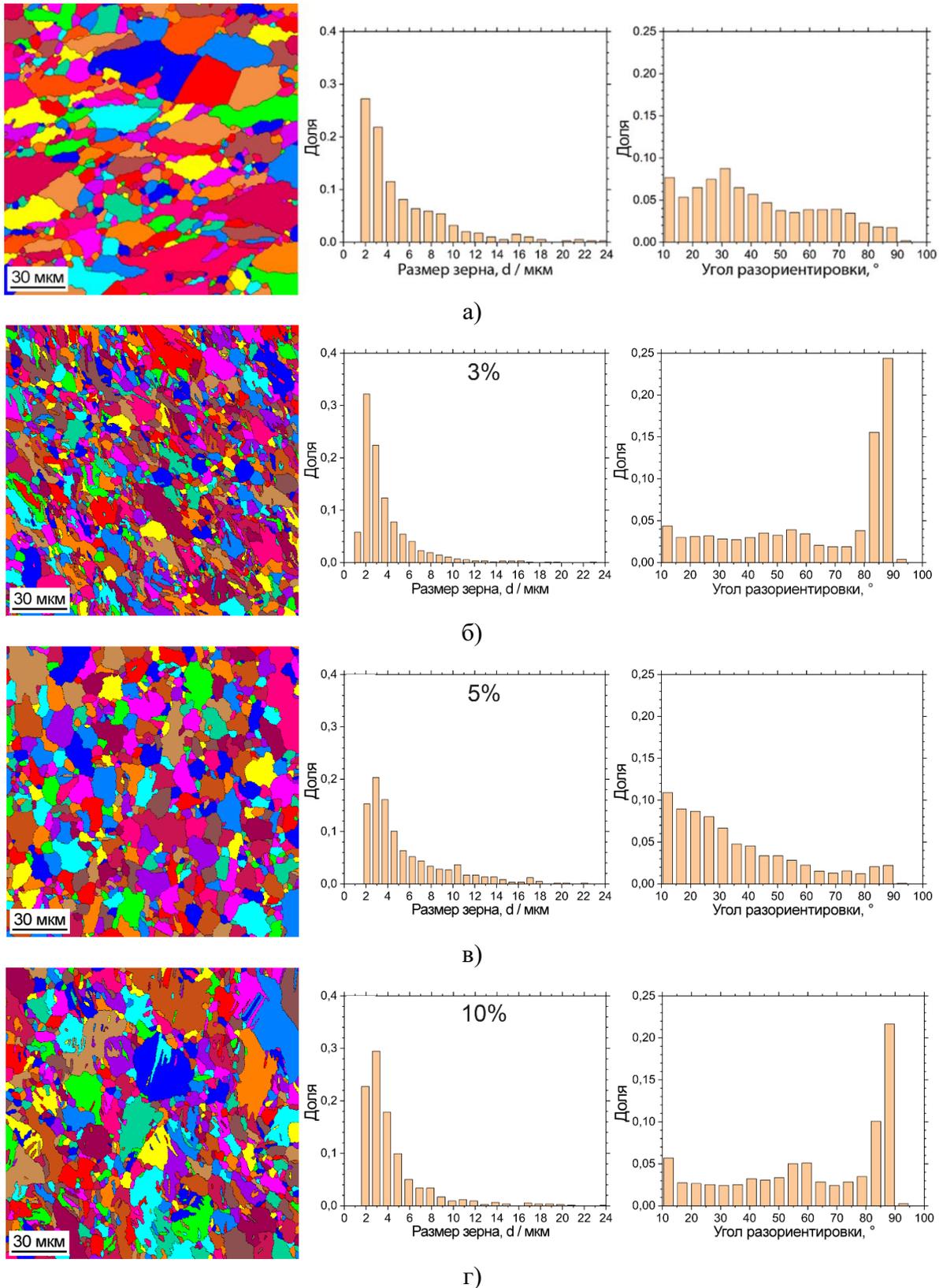


Рисунок 12 - Микроструктура сплава Mg-1Zn-0.2Ca (слева) и ее параметры: гистограмма распределения зерен по размерам (посередине) и гистограмма распределения углов разориентировки границ зерен (справа): а – в исходном состоянии; б, в, г – после нагружения со скоростью деформации 5×10^{-3} при температуре 200 °C и остановке, соответственно, при 3% (докритической), 5% (критической) и 10% (после критической) степени деформации

С увеличением степени деформации плотность дислокаций постоянно растет, из-за чего длина их свободного пробега неизбежно падает. Именно этим фактом объясняется непрерывный рост медианной частоты АЭ с увеличением деформации, наблюдаемый для большинства металлов. В данном случае (рис. 11) этот закон нарушается, и для объяснения этого феномена появилась гипотеза: падение медианной частоты связано с увеличением длины свободного пробега дислокаций в результате динамической рекристаллизации (рождения новых зерен, свободных от дислокаций). То есть деформация, соответствующая точке перегиба на диаграмме медианной частоты (на рис. 11 ~5%), является некой критической, которая сигнализирует об интенсификации процесса динамической рекристаллизации.

Для проверки этой гипотезы образцы нагружали до величины меньшей, равной или большей критической деформации, соответственно, для режимов, представленных на рис. 11, останавливали нагружение при деформациях: 3, 5 и 10%, и при них исследовали микроструктуру (рис.12).

Согласно EBSD анализу структура исходной заготовки сплава после полного цикла ВИК и осадки сравнительно однородна и состоит из преимущественно равноосных динамически рекристаллизованных зерен со средним размером около 4-6 мкм (рис. 12,а).

При деформации 3% (меньше критической) структура преобразуется в неравноосную деформированную микроструктуру (рис. 12,б). При этом на гистограмме распределения границ по углам разориентировки резко возрастает доля высокоугловых границ, что является следствием интенсивного процесса двойникования, а сами двойниковые границы являются благоприятными местами для зарождения рекристаллизованных зерен.

При критической деформации 5% структура уже полностью рекристаллизованная (рис. 12,в). Зерна практически равноосные, доля высокоугловых границ уменьшается до минимума.

При деформации 10% (больше критической) опять наблюдается неоднородная деформированная структура с вновь образованными двойниковыми границами (высокоугловая составляющая) (рис. 12,г).

Таким образом, полученные результаты полностью подтвердили выше изложенную гипотезу о соответствии точки перегиба на кривой медианной частоты интенсификации процесса динамической рекристаллизации.

По найденным значениям критических деформаций для исследованных режимов испытаний была построена карта динамической рекристаллизации (рис 13), позволяющая прогнозировать степень деформации, при которой будет протекать динамическая рекристаллизация в зависимости от температуры и скорости деформации. Чем выше температура и чем меньше скорость деформации (больше времени материал проводит при этой температуре), тем меньше величина критической деформации, при которой инициируется процесс динамической рекристаллизации.

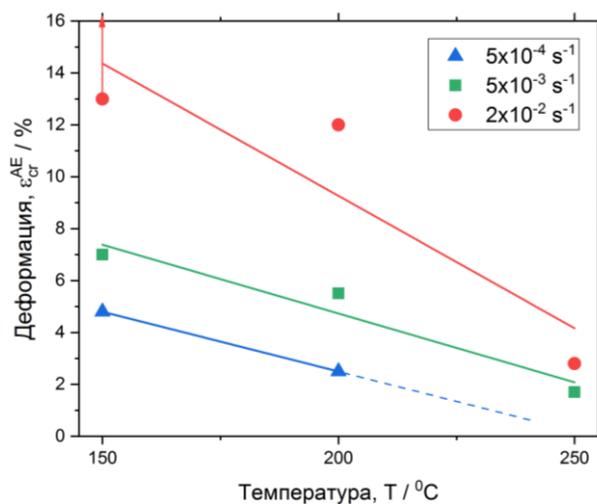


Рисунок 13 – Карта динамической рекристаллизации

В главе 5 приводятся данные по разработке технологии изготовления полуфабриката в виде прутка. Параграф 5.1 посвящен разработке Технических условий «Сплавы магниевые деформируемые медицинские» ТУ 24.45.30-001-55914968-2022, в которых отражены сведения о свойствах, способах их оценки, видах и номенклатуре полуфабрикатов из разработанного магниевого медицинского сплава. В параграфе 5.2 указано, что для массового изготовления имплантатов цилиндрического типа применение изотермической прокатки после всесторонней изотермической ковки не рационально, поэтому ее следует заменить на экструзию. В соответствии с этим была разработана схема общей технологической цепочки по изготовлению имплантатов цилиндрического типа, которая приведена на рисунке 14.



Рисунок 14 – Технологическая цепочка изготовления биорезорбируемых имплантатов

При финансовой поддержке ООО «Медицинская торговая компания» (МТК) было закуплено необходимое технологическое оборудование, изготовленное по наши Технические требования. Приведенная на рис. 14 технологическая схема производства реализована в новом корпусе Учебно-лабораторных мастерских Тольяттинского государственного университета. Само производство прошло успешную процедуру сертификации на соответствие требованиям ГОСТ ISO 13485-2017.

Параграф 5.3 посвящен исследованию свойств нового полуфабриката в виде прутка. На гидравлическом прессе ДЕ 2436 производства ООО «Оренпресс» (Оренбург) с применением штампового блока производства ИПСМ РАН (Уфа) был обработан методом всесторонней изометрической ковки слиток сплава Mg-1Zn-0.12Ca производства ООО «СОМЗ» (ZX10 ВК 2023г). Вырезанная из полученной поковки цилиндрическая заготовка была экструдирована на указанном прессе с коэффициентом 30 при температурах 200 и 300 °С до диаметра 2,7 мм. При этом согласно карте динамической рекристаллизации ожидалось, что при 300 °С динамическая рекристаллизация будет происходить, тогда как при 200 °С она не прогнозировалось. Образцы прутков испытывали на одноосное растяжение с использованием электромеханической установки Tinius Olsen H50КТ со скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} . Диаграммы растяжения двух идентичных образцов прутка, экструдированных при 200 °С и 300 °С) приведены на рис. 15.

Результаты испытаний показали, что в первом случае (200 °С) прочность прутка составляет 340–347 МПа, а относительное удлинение – 21–42%. Эти показатели значительно превосходят ранее полученные данные для состояния ВИК+Изотермическая прокатка по прочности и соответствует упрочненному нерекристаллизованному состоянию. Во втором случае (300 °С) прочность составляет около 240 МПа, а пластичность достигает порядка 45%, что соответствует

состоянию ВИК, т.е. рекристаллизованному состоянию.

Такие же выводы следуют и из микроскопического исследования структуры. Микроструктура, после ВИК + экструзия при 200 °С, состоит из равноосных зерен в поперечном направлении и слегка вытянутых в продольном, при этом максимум распределения для поперечного направления приходится на размер ~1,3 мкм, а для продольного на ~1,5 мкм, т.е. размер зерен остался на уровне после обработки ВИК. В отличие от экструзии, проводимой при 200°С, после обработки при 300 °С микроструктура в обоих направлениях – поперечном и продольном – состоит из равноосных зерен с максимум распределения при ~3,5 мкм для поперечного направления, что значительно выше, чем для продольного (~2,5 мкм). На распределениях по количеству зерен одного размера для обоих направлений резко выделяется фракция с самыми мелкими еще не рекристаллизованными зернами. То есть данная структура соответствует ситуации незавершенной динамической рекристаллизации и состоит в основном из рекристаллизованных зерен большего размера, чем после экструзии при 200 °С, и значительного числа мелких нерекристаллизованных зерен.

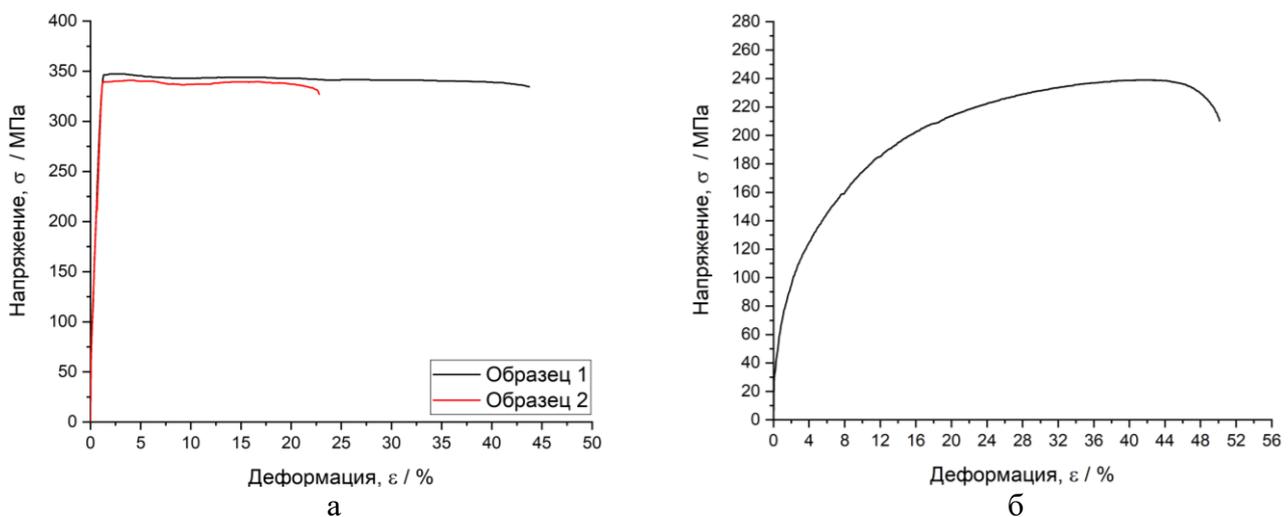


Рисунок 15 – Диаграммы испытания на одноосное растяжение образцов прутка, экструдированного: а – при 200 °С; б – при 300 °С

Для проверки влияния экструзии на скорость коррозии, а также зависимости скорости коррозии от способа очистки поверхности были проведены дополнительные коррозионные испытания. В качестве материалов были использованы образцы после ВИК и ВИК+Экструзия 200°С диаметром 2,7 мм и средней длиной ~20 мм. Используются следующие варианты обработок или состояний: 1) ВИК + обработка алмазным резцом; 2) Экструзия; 3) Экструзия + электролитно-плазменная полировка (ЭПП); 4) Экструзия + плавиковая кислота; 5) Экструзия + плавиковая кислота + ЭПП. Коррозионные испытания проводились по методике, изложенной в параграфе 2.5, по результатам которых был рассчитан глубинный показатель коррозии – рис. 16.

Наименьшей скоростью коррозии обладают образцы ВИК, обработанные алмазным резцом: $2,64 \pm 0,29$ мм/год по гравиметрии и $1,48 \pm 0,37$ мм/год по выходу водорода. Наибольшей скоростью коррозии по обоим методам обладают образцы после экструзии без каких-либо обработок, это $10,4 \pm 5,0$ мм/год по гравиметрии и $15,4 \pm 4,4$ мм/год по выходу водорода. Для остальных экструдированных образцов дополнительные обработки заметно снижают скорость коррозии до близких для ВИК значений.

Как видно, средние значения превышают установленную ранее для подобного сплава (S11) скорость коррозии на уровне $1.1 \div 1.3$ мм/год (рис. 2). Наиболее вероятной причиной такого несоответствия является то, что химический состав нового сплава (ZX10 VIK 2023г) несколько

отличается от сплава S11: почти в два раза меньше содержание кальция и незначительно больше содержание цинка.

По результатам проведенных в разделе 5.3 исследований можно сделать вывод, что изготовленные по разработанной технологии полуфабрикаты в виде прутков полностью соответствуют критериям, приведенным в разделе 1.15, и Технических условиях ТУ 24.45.30-001-55914968-2022.

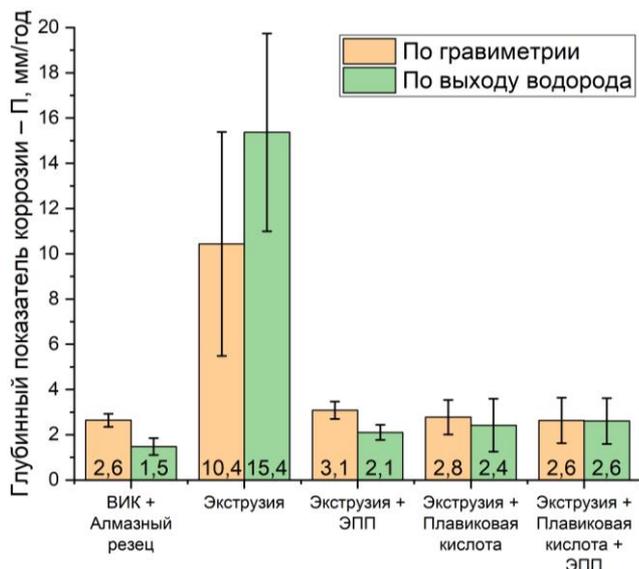


Рисунок 16 – Глубинный показатель коррозии

Благодаря и с использованием изложенных выше результатов, совместно с ООО «МТК» был подготовлен необходимый для регистрации медицинских изделий пакет документов и в январе 2024 года получено регистрационное удостоверение на медицинское изделие «Имплантаты для остеосинтеза биodeградируемые» с производственной площадкой на базе Тольяттинского государственного университета.

В приложении к диссертации приведены сканы: титульный лист Технических условий ТУ 24.45.30-001-55914968-2022 «Сплавы магниевые деформируемые медицинские», Сертификат соответствия производства медицинских изделий ГОСТ ISO 13485-2017, Регистрационное удостоверение на медицинское изделие «Имплантаты для остеосинтеза биodeградируемые», Акты внедрения результатов диссертационного исследования в учебный процесс и производственную деятельность.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

По результатам диссертационного исследования получены следующие основные результаты.

1. На основе литературных данных сформулированы основные требования к магниевым сплавам для изготовления биорезорбируемых имплантатов.

2. В результате анализа трёх групп перспективных магниевых сплавов систем Mg-Zn-Ca, Mg-Zn-Y и Mg-Zn-Zr, исследованных в различных микроструктурных состояниях, полученных путем применения разнообразных термомеханических обработок, в том числе инновационных схем интенсивной пластической деформации, ранее не применявшихся к этим сплавам, установлено, что наилучшее сочетание механических характеристик (прочность/пластичность) продемонстрировали сплавы, обработанные методами ИПД: S9 (РКУП), ZK60 FG (Экструзия +РКУП), S3-VIK3 (ВИК), S11-VIK1P (ВИК + изотермическая прокатка) и U5x (ВИК). Среди них наиболее низкой скоростью коррозии (резорбции) в растворе Рингера обладают сплавы системы Mg-Zn-Ca, причём у сплава Mg-1Zn-0.2Ca скорость коррозии почти вдвое меньше по сравнению с сплавом Mg-4Zn-0.15Ca с более высоким содержанием цинка.

3. Применение комбинированной обработки: всесторонняя изотермическая ковка + изотермическая прокатка, - позволяет для сплава Mg-1Zn-0,2Ca получить требуемый для изготовления биорезорбируемых имплантатов комплекс свойств: предел прочности – 270 МПа, относительное удлинение – 20%, скорость коррозии в среде Рингера – 1,3 мм/год, предел коррозионной усталости в среде Рингера на базе циклов 10^6 – 80 МПа; положительные тесты на цитотоксичность, адгезию клеток и доклинические испытания на животных;

4. Для сплава Mg-1Zn-0.15Ca установлены температурные-скоростные зависимости диаграмм растяжения. По положению точки перегиба на зависимости медианной частоты акустической эмиссии от деформации можно судить об интенсификации процесса динамической рекристаллизации в магниевых сплавах. Благодаря этим данным построена карта динамической рекристаллизации в зависимости от температурно-скоростных режимов деформирования.

5. Разработаны: Технические условия «Сплавы магниевые деформируемые медицинские»; Технологическая схема производства биорезорбируемых магниевых сплавов; организовано и лицензировано производство биорезорбируемых имплантатов из разработанного магниевого сплава; из разработанного сплава изготовлен полуфабрикат в виде прутка, полностью удовлетворяющий требованиям Технических условий. Получено Регистрационное удостоверение на медицинское изделие «Имплантаты для остеосинтеза биодеградируемые», производимое на производственной площадке Тольяттинского государственного университета. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», а разработанное ТУ «Сплавы магниевые деформируемые медицинские» в производстве биорезорбируемых имплантатов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Статьи в рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК РФ, Scopus и Web of Science

1. Vinogradov, A.; Vasilev, E.; Kopylov, V.I.; Linderov, M.; **Brilevesky, A.**; Merson, D. High Performance Fine-Grained Biodegradable Mg-Zn-Ca Alloys Processed by Severe Plastic Deformation. *Metals* 2019, 9, 186. <https://doi.org/10.3390/met9020186>;
2. E.V. Vasilev, V.I. Kopylov, M.L. Linderov, **A.I. Brilevsky**, D.L. Merson, A.Yu. Vinogradov. High strength and fatigue properties of Mg-Zn-Ca alloys after severe plastic deformation. *Lett. Mater.*, 2019, 9(2) 157-161 <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-157-161>;
3. D.L. Merson, **A.I. Brilevsky**, P.N. Myagkikh, M.V. Markushev, A. Vinogradov. Effect of deformation processing of the dilute Mg-1Zn-0.2Ca alloy on the mechanical properties and corrosion rate in a simulated body fluid. *Lett. Mater.*, 2020, 10(2) 217-222;
4. Merson, D.; **Brilevsky, A.**; Myagkikh, P.; Tarkova, A.; Prokhorikhin, A.; Kretov, E.; Frolova, T.; Vinogradov, A. The Functional Properties of Mg-Zn-X Biodegradable Magnesium Alloys. *Materials* 2020, 13, 544. <https://doi.org/10.3390/ma13030544>;
5. Merson, D.; Linderov, M.; **Brilevsky, A.**; Danyuk, A.; Vinogradov, A. Monitoring Dynamic Recrystallisation in Bioresorbable Alloy Mg-1Zn-0.2Ca by Means of an In Situ Acoustic Emission Technique. *Materials* 2022, 15, 328. <https://doi.org/10.3390/ma15010328>;
6. Некоторые особенности температурно-скоростных зависимостей пластического течения магниевых сплавов функционального назначения / К. К. Кудашева, М. Л. Линдеров, **А. И. Брилевский** [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65. – № 9(778). – С. 8-14. – DOI 10.17223/00213411/65/9/8;
7. Vinogradov, A.; Merson, E.; Myagkikh, P.; Linderov, M.; **Brilevsky, A.**; Merson, D. Attaining High Functional Performance in Biodegradable Mg-Alloys: An Overview of Challenges and Prospects for the Mg-Zn-Ca System. *Materials* 2023, 16, 1324. <https://doi.org/10.3390/ma16031324>;

Научное издание

Брилевский Александр Игоревич

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук на тему:

**РАЗРАБОТКА МАГНИЕВОГО СПЛАВА С ПОВЫШЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ
МЕХАНИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ИМПЛАНТАТОВ**

Автореферат отпечатан с разрешения объединенного диссертационного совета 99.2.039.02 на базе ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева» (протокол № 9 от «14» октября 2024 г.)

Формат 60x84 1/16. Набор компьютерный
Усл. печ. л. 1,15. Тираж 100 экз. Заказ № _____.
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Отдел типографии и оперативной печати
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.