

А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, В.С. ФИЛОНИНА,
Д.В. МАШТАЛЯР, В.С. ЕГОРКИН, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Коррозионная деградация биорезорбируемого сплава Mg–0,8Ca в среде культивирования клеток млекопитающих

Представлены результаты исследования электрохимической активности биорезорбируемого магниевого сплава Mg–0,8Ca в среде для культивирования клеток млекопитающих – minimum essential medium (МЕМ). Наиболее высокая коррозионная активность сплава выявлена на начальной стадии выдержки в растворе (первые 12 мин). Установлен механизм коррозионной деградации материала, заключающийся в иницировании разрушения на границах зерен вследствие образования микрогальванических пар. Это объясняется присутствием в сплаве интерметаллидной фазы Mg₂Ca, являющейся анодной по отношению к α-матрице магния. Предложена модель формирования слоя продуктов коррозии на поверхности сплава при его выдержке в МЕМ.

Ключевые слова: магний, магниевые сплавы, биорезорбируемые материалы, коррозия, локальные сканирующие методы, импедансная спектроскопия.

Corrosion degradation of Mg–0.8Ca bioresorbable alloy in the mammalian cell culture medium.
A.S. GNEDENKOV, S.L. SINEBRYUKHOV, V.S. FILONINA, D.V. MASHTALYAR, V.S. EGORKIN,
S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper presents results of study of electrochemical activity of the Mg–0.8Ca bioresorbable alloy in a medium for the cultivation of mammalian cells – the minimum essential medium (MEM). The highest corrosion activity of the alloy was revealed at the initial stage of exposure in the solution (for the first 12 minutes). The mechanism of corrosion degradation of material has been determined and it is characterized with initiation of the destruction at grain boundaries caused by the formation of micro-galvanic couples. It is explained by the presence of Mg₂Ca intermetallic phase which is anodic against α-magnesium matrix. A model of formation of corrosion products layer on alloy's surface during the exposition in MEM solution is proposed.

Key words: magnesium, magnesium alloys, bioresorbable materials, corrosion, local scanning methods, impedance spectroscopy.

В настоящее время активно изучаются биорезорбируемые материалы, в особенности магний и его сплавы, что обусловлено их преимуществом перед традиционными имплантационными материалами (титаном, сталью, керамикой и т.д.). В первую очередь это связано с отсутствием необходимости повторного хирургического вмешательства с

ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, *ФИЛОНИНА Валерия Станиславовна – младший научный сотрудник, МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, ЕГОРКИН Владимир Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: filonina.vs@gmail.com

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00078). Анализ микроструктуры образцов проведен в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН (тема № 0265-2019-0001).

целью извлечения имплантата. Более того, механические свойства магния идентичны свойствам человеческой кости, а процесс биодеградации этого металла относительно безвреден ввиду наличия магния как естественного микроэлемента в организме человека [18, 20]. Однако магний имеет склонность к гетерогенной коррозионной деградации (включая питтингообразование, нитевидную коррозию), что может привести к ухудшению прочностных характеристик и потере механической целостности имплантата. Повысить степень биосовместимости магния и однородности протекания коррозионных процессов на его поверхности возможно путем модификации материала, в том числе нанесением защитных покрытий [6, 8, 14] и легированием. Легирование магния другим естественным для человеческого организма элементом – кальцием существенно повышает однородность разрушения за счет уменьшения размера зерна [5, 11], а высвобождение ионов кальция и магния в процессе деградации таких сплавов положительно влияет на процесс восстановления костной ткани [12, 23]. Данные особенности обуславливают перспективность применения сплавов системы Mg–xCa (x – концентрация Ca, масс.%) в качестве материалов для имплантационной хирургии. Исходя из литературных данных, наилучшими электрохимическими характеристиками обладают магний-кальциевые сплавы с массовой концентрацией кальция в пределах 0,6–1 % [2, 9, 13, 16, 21]. При этом наиболее оптимальный комплекс механических и электрохимических свойств достигается при содержании кальция в количестве 0,8 масс.% [1, 22].

В известных нам публикациях особенности коррозионной деградации магний-кальциевых сплавов исследуются на макроуровне. Для более точного понимания процессов биодеградации сплава Mg–0,8Ca необходимо иметь детальное представление о механизме и кинетике протекания коррозионных процессов на его поверхности. Это позволит идентифицировать области наиболее высокой электрохимической активности и установить тенденции коррозионного разрушения материала. Для исследования локальных процессов деградации на границе раздела фаз твердое тело (электрод) / электролит активно применяются такие методы, как метод сканирующего ионоселективного электрода (SIET, scanning ion-selective electrode technique) и метод сканирующего вибрирующего зонда (SVET, scanning vibrating electrode technique). Возможность измерения локальных плотностей токов, а также значений pH на микроуровне имеет большое значение с точки зрения изучения влияния состава сплава, и в частности интерметаллических соединений, на коррозионное поведение материала. Это необходимо для интерпретации процесса деградации сплава в среде человеческого организма.

В данной работе с помощью традиционных и локальных сканирующих электрохимических методов в условиях *in vitro* исследуется влияние состава и степени гетерогенности биорезорбируемого кальцийсодержащего сплава магния (Mg–0,8Ca) на коррозионную активность материала, а также характер и особенности электрохимических процессов, протекающих на поверхности сплава.

Материалы и методики проведения экспериментов

Исследования проводились на образцах сплава Mg–0,8Ca (масс.%: 0,8 – Ca, остальное – Mg). В качестве электролита в электрохимических испытаниях использовалась среда для культивирования клеток млекопитающих MEM (minimum essential medium, № 61100, Gibco®, Thermo Fisher Scientific, США).

Металлические образцы были запрессованы в эпоксидную смолу повышенной твердости с минеральными наполнителями EPO (Metkon Instruments Ltd., Турция) с помощью гидравлического пресса Metapress-M (Metkon Instruments Ltd., Турция). Далее исследуемые образцы были механически обработаны шлифовальной бумагой на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 14–20 мкм (P1000). Полировка образцов производилась на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S,

Дания) с использованием магнитных дисков и алмазных суспензий последовательно с уменьшением размера зерна абразивного материала 9, 3 и 1 мкм.

Микроструктуру сплава исследовали при помощи металлографического микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss Group, Германия). Распределение элементов по поверхности образца изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) с использованием прибора Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС-приставкой Silicon Drift DetectorX-MaxN 80 (Oxford Instruments Nano Analysis, США).

Изучение локального электрохимического поведения осуществлялось с помощью системы SVET/SIET фирмы «Applicable Electronics» (США). SVET-измерения проводили с использованием зонда из платиноиридиевого сплава, со сферическим наконечником диаметром 10 мкм, покрытым платиновой чернью. Сканирование происходило на расстоянии (100 ± 5) мкм от поверхности при вибрации 128 Гц в горизонтальном (ось X) и 325 Гц в вертикальном (ось Z) направлении. Амплитуда вибрации составила 20 мкм. При расчетах плотности тока учитывалась только Z-компонента вибрации. Локальные значения pH фиксировались при помощи сканирующего ионоселективного (H^+) микроэлектрода на расстоянии (40 ± 5) мкм от поверхности. Сканирование образцов происходило в плоскости X–Y.

Образцы были исследованы с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) с использованием электрохимической системы Versa STAT MC (Princeton Applied Research, США). Для установления стационарного потенциала образцы выдерживались в растворе 60 мин. Значения частоты при снятии импедансного спектра изменялись в диапазоне от 1 МГц до 0,1 Гц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Импедансные спектры периодически (каждые 2 ч) записывались в течение 42 ч выдержки в МЕМ.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования микроструктуры образца представлены на рис. 1. Анализ полученных оптических изображений свидетельствует о присутствии вытянутых зерен, образуемых в процессе прокатки. Установлено [17], что в результате внедрения кальция в чистый магний размер зерна уменьшается, а вдоль границ зерен образуется интерметаллическое соединение – фаза Mg_2Ca . Данная вторичная фаза распределена не только по границам зерен, но и в зерне α -магния в виде небольших вкраплений. Распределение элементов по поверхности образца показано на рис. 2. Наблюдается тенденция повышения концентрации кальция и снижения содержания магния при переходе от α -матрицы магния к вторичной фазе Mg_2Ca .

Локальные коррозионные характеристики были установлены при заданных значениях числа шагов микроэлектродов в плоскости X–Y в определенных временных интервалах. В процессе поиска оптимального режима сканирования выявлено, что из-за небольшого размера зерен и

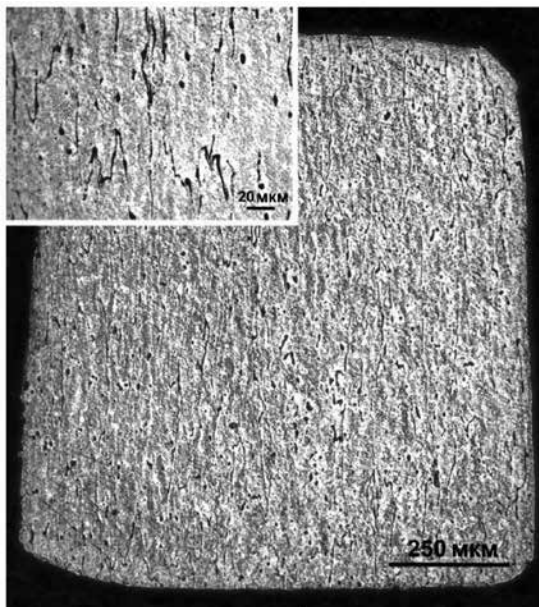


Рис. 1. Микроструктура сплава Mg–0,8Ca

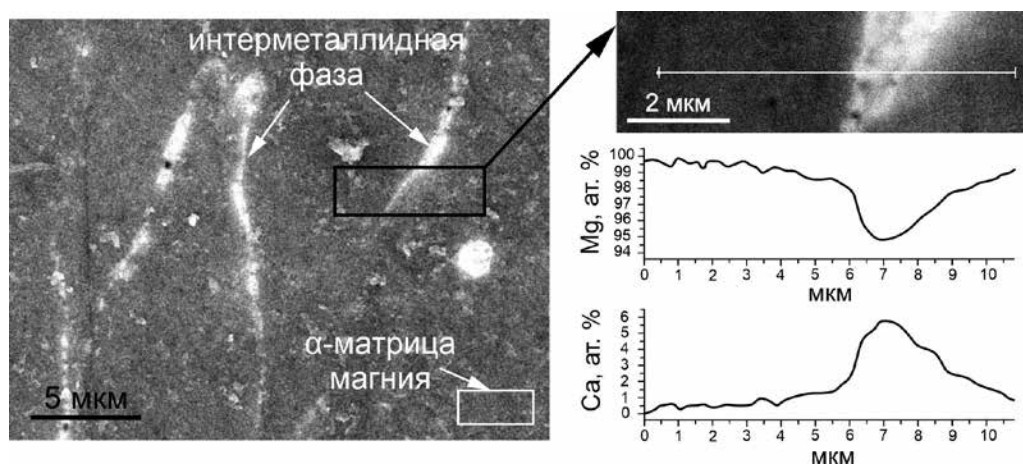
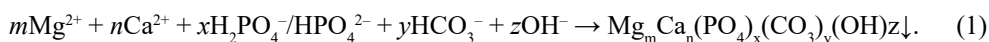


Рис. 2. Распределение элементов по линии сканирования на поверхности сплава Mg–0,8Ca

высокой электрохимической активности сплава наибольшая информативность результатов достигается при времени одного сканирования, не превышающем 12 мин. Площадь сканирования при этом составила 0,008 мм². Передвижение микроэлектродов осуществлялось с шагом 3–5 мкм для точной регистрации влияния вторичных фаз на процесс коррозии сплава, что позволило более детально зафиксировать эволюцию электрохимической активности материала на микроуровне.

Интенсификация процесса деградации материала наблюдается в первые 12 мин выдержки, о чем свидетельствует зафиксированное высокое значение максимальной разницы плотности тока между анодной и катодной областями сплава, равное 40 мкА·см⁻². В течение последующих 2 ч разница снижается до 3 мкА·см⁻². Методом SIET зафиксированы детальные изменения коррозионной картины в ходе выдержки образца в течение 2,25 ч (рис. 3). Наблюдалось формирование микрогальванопар на поверхности исследуемой области. При этом во время сканирования активность анодных и катодных участков резко изменялась, на что указывает быстрая смена их положения в процессе выдержки материала в среде МЕМ. Установлено, что значения локального рН находятся в узком слабощелочном диапазоне от 7,1 до 7,9, что свидетельствует о невысокой интенсивности деградации сплава. Исключение составляет результат первого сканирования образца, согласно которому рН изменялся от 6,3 до 9,0, что подтверждает максимальную электрохимическую активность материала в первые 12 мин выдержки. 3D-изображения эволюции локального рН во времени (рис. 3) наглядно демонстрируют резкое снижение диапазона значений рН и, соответственно, интенсивности протекания коррозионных процессов, обусловленное пассивацией поверхности материала за счет образования слоя продуктов коррозии. С помощью ЭДС-анализа состава продуктов коррозии установлено наличие кальций-фосфатного слоя на поверхности оксидно-гидроксидной пленки сплава магния. Образованные Ca-P-соединения включают магний, карбонатзамещенный гидроксиапатит (НА) согласно обобщенной реакции [4]:



Эволюция импедансных спектров, представленная в виде 3D-изображений диаграмм Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной, рис. 4, а) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f , рис. 4, б и 4, в соответственно), отражает изменение состояния поверхности сплава Mg–0,8Ca в процессе выдержки в среде для культивирования клеток. Полученные данные указывают на рост защитных свойств пленки, обусловленный процессом формирования Ca-P-слоя в процессе

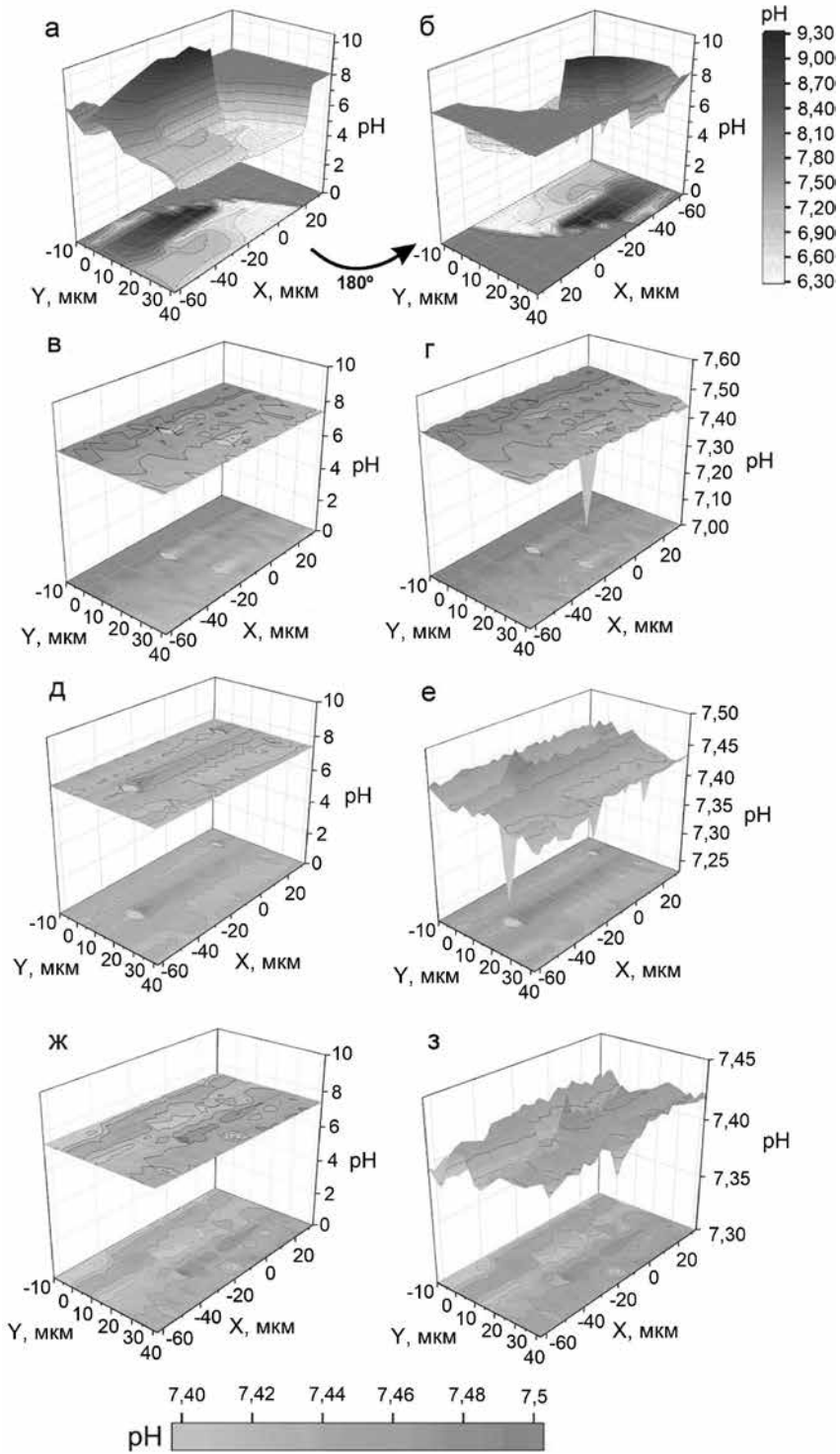


Рис. 3. 3D-изображения локального распределения pH после 12 (а, б) мин, 86 (в, г), 98 (д, е), 122 мин (ж, з) выдержки в растворе MEM. Диаграммы (а, б) представлены под разным углом (при развороте на 180°) для более детального отображения параметра pH с учетом гетерогенности свойств поверхности. Диаграммы (а, в, д, ж) отражают распределение pH в едином для всех экспериментов диапазоне значений. Диаграммы (г, е, з) представляют распределение значений pH для графиков (в, д, ж) соответственно в более узком диапазоне

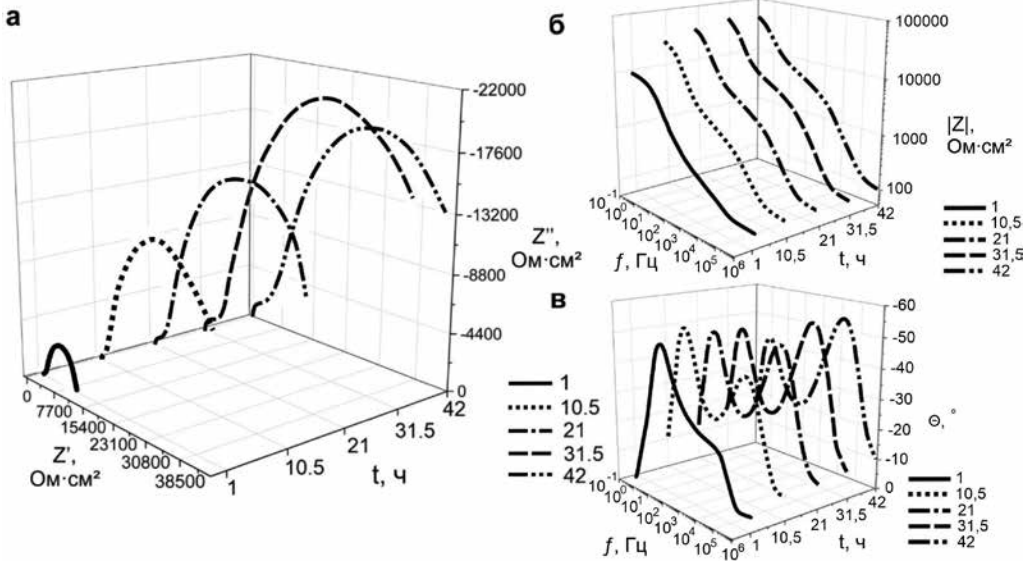


Рис. 4. Эволюция импедансных спектров, представленная в виде 3D-диаграмм Найквиста – зависимости мнимой составляющей импеданса от реальной (а) и Боде – зависимости модуля импеданса $|Z|$ (б) и фазового угла θ (в) от частоты в процессе выдержки в среде MEM в течение 42 ч

протекания коррозии (рис. 5). В течение первых 30 ч выдержки образца растет диаметр полуволны на комплексной плоскости, а также значения модуля импеданса на низкой частоте (рис. 4). При дальнейшем увеличении времени пребывания образца в MEM происходит

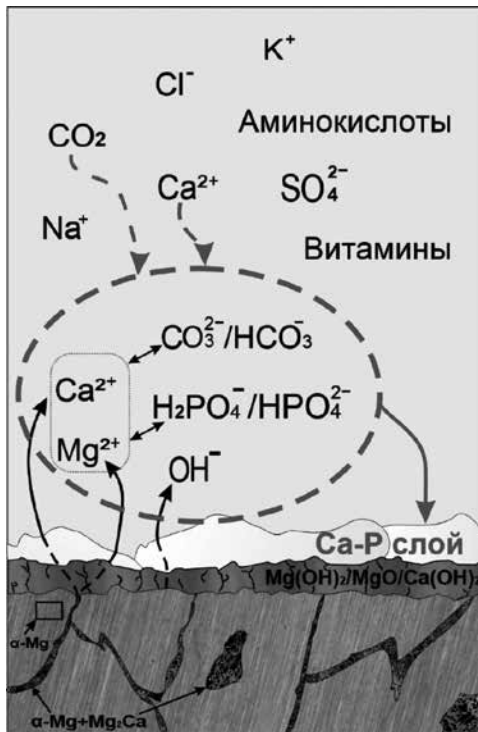


Рис. 5. Механизм коррозионной деградации сплава Mg-0,8Ca в среде MEM

снижение данных параметров, вызванное деструкцией пленки продуктов коррозии. Это обусловлено отсутствием обновления среды и пополнения ее такими ионами, как Ca^{2+} , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , расходуемыми в процессе формирования слоя гидроксиапатитоподобных продуктов [7].

Импедансные спектры, представленные в данной работе, были описаны с использованием эквивалентных электрических схем (ЭЭС). Моделирование спектров осуществлялось с помощью ЭЭС с последовательно-параллельным соединением двух $R-CPE$ -цепочек (рис. 6), учитывая ранее установленную двухслойную структуру поверхностной пленки [7]. Данная схема включает сопротивление электролита R_s , элементы R_1-CPE_1 , являющиеся резистивной и емкостной компонентами первой временной константы (геометрической емкости), отвечающей за внешний слой продуктов коррозии, и R_2-CPE_2 – элементы второй временной константы, описывающей внутренний подслой. Элемент CPE был использован вместо идеальной емкости с учетом гетерогенности покрытий.

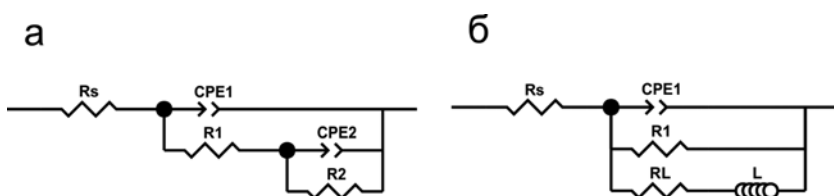


Рис. 6. Эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), используемая для моделирования экспериментальных импедансных спектров

Импеданс CPE рассчитывается по уравнению: $Z_{CPE} = 1/[Q(j\omega)^n]$, где ω – угловая частота, j – мнимая единица, n – экспоненциальный коэффициент, Q – коэффициент CPE [22]. Экспериментальные ЭИС-спектры были описаны эквивалентной электрической схемой с высокой степенью точности ($\chi^2 = 1 \cdot 10^{-4}$).

Изменение расчетных параметров представлено в таблице. Анализ данных подтверждает рост внешнего и внутреннего слоя продуктов коррозии в течение 30 ч выдержки образца, о чем свидетельствует снижение коэффициента CPE (Q_1 и Q_2) и роста сопротивления

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
	$Q_1, \text{ см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_1		$Q_2, \text{ см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n_2	
1	$1,48 \cdot 10^{-5}$	0,58938	512,1	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,81139	8 499
3,1	$7,12 \cdot 10^{-6}$	0,61397	976,8	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,78633	18 886
6,3	$5,21 \cdot 10^{-6}$	0,62672	1184	$1,69 \cdot 10^{-5}$	0,7985	22 383
8,4	$3,42 \cdot 10^{-6}$	0,6523	1380	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,80413	26 493
10,5	$2,64 \cdot 10^{-6}$	0,66294	1644	$1,67 \cdot 10^{-5}$	0,79769	32 204
12,6	$2,19 \cdot 10^{-6}$	0,6722	1845	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,79566	34 838
14,7	$1,69 \cdot 10^{-6}$	0,68652	2050	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,78663	39 868
16,8	$1,34 \cdot 10^{-6}$	0,70229	2198	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,77187	42 870
18,9	$1,14 \cdot 10^{-6}$	0,70922	2430	$1,63 \cdot 10^{-5}$	0,76816	45 522
21	$9,06 \cdot 10^{-7}$	0,72517	2621	$1,63 \cdot 10^{-5}$	0,75878	47 167
23,1	$7,67 \cdot 10^{-7}$	0,73479	2827	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,74761	57 767
25,2	$7,62 \cdot 10^{-7}$	0,7315	2941	$1,65 \cdot 10^{-5}$	0,74982	57 553
27,3	$6,56 \cdot 10^{-7}$	0,7397	3265	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,73944	61 606
29,4	$5,83 \cdot 10^{-7}$	0,74576	3650	$1,60 \cdot 10^{-5}$	0,73853	75 842
31,5	$6,40 \cdot 10^{-7}$	0,73203	4055	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,73579	74 755
33,6	$5,99 \cdot 10^{-7}$	0,73613	4215	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,71937	79 836
35,7	$5,13 \cdot 10^{-7}$	0,74843	4208	$1,70 \cdot 10^{-5}$	0,70288	64 144
37,8	$5,03 \cdot 10^{-7}$	0,74568	4060	$1,91 \cdot 10^{-5}$	0,66013	69 859
39,9	$6,16 \cdot 10^{-7}$	0,72173	4497	$1,77 \cdot 10^{-5}$	0,69801	46 883
42	$8,21 \cdot 10^{-7}$	0,69471	4789	$1,70 \cdot 10^{-5}$	0,69743	64 832

поверхностной пленки (R_1 и R_2). После 30 ч пребывания образца в среде МЕМ наблюдаются колебания расчетных параметров с тенденцией падения сопротивления и роста емкостной составляющей CPE . Это объясняется частичной деструкцией коррозионного слоя. Результаты данной работы полностью согласуются с данными работы [7], в которой отмечались схожие процессы формирования поверхностной пленки на поверхности сплава МА8 в условиях *in vitro*, однако момент деградации слоя происходил там после 50 ч выдержки образца, поскольку сплав системы Mg–Mn–Ce обладает более высокими защитными свойствами, нежели изучаемый в данной работе Mg–Ca-сплав.

На основе полученных экспериментальных данных предложена модель механизма процесса коррозионной деградации сплава Mg–0,8Ca. При выдержке образца в МЕМ происходит рост слоя, образуемого Mg(OH)₂ и Ca-P-соединениями, включающими магний и карбонатзамещенный гидроксипатит, формируемый за счет взаимодействия ионов Ca²⁺, Mg²⁺, H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻, CO₃²⁻/HCO₃⁻ согласно уравнению (1) (рис. 5). Следует отметить, что ионы Ca²⁺, участвующие в формировании НА, являются компонентами среды МЕМ и также образуются при коррозии фазы Mg₂Ca, являющейся, согласно данным эксперимента и литературным данным [3, 5, 10, 19], анодным участком и активатором процесса деградации сплава. После 30 ч выдержки образца происходит частичная деструкция Ca-P-слоя и пленка MgO/Mg(OH)₂ начинает интенсивно формироваться в качестве внутреннего подслоя, что согласуется с результатами работы [7]. На рис. 5 анодная интерметаллидная фаза представлена комбинацией α-Mg+Mg₂Ca в соответствии с работой [15], согласно которой Mg₂Ca присутствует в α-магнии в виде вкраплений размером (1,8 ± 0,6) мкм, а также на границе зерна.

Заключение

В результате анализа электрохимического поведения сплава Mg–0,8Ca в среде для культивирования клеток млекопитающих (МЕМ) было установлено, что максимальная электрохимическая активность кальцийсодержащего сплава магния проявляется на начальной стадии (первые 12 мин) его выдержки в среде МЕМ. Далее наблюдается снижение и стабилизация коррозионного процесса, связанного с пассивацией материала в результате формирования поверхностной пленки. Установлены основные электрохимические и временные параметры эволюции слоя продуктов коррозии, отражающие стадию роста (первые 30 ч выдержки) и его последующую деградацию. Установлено, что повышенная электрохимическая активность материала обусловлена присутствием интерметаллидной фазы Mg₂Ca, оказывающей существенное влияние на коррозионное поведение сплава. Вторичная фаза, являющаяся анодной по отношению к α-матрице, создает локализованную микрогальваническую ячейку, которая способствует растворению соединений Mg₂Ca на границах зерен в ходе коррозионного процесса. Это обеспечивает более быструю деградацию, более высокую восприимчивость к питтингообразованию и, следовательно, повышенную коррозию сплава Mg–0,8Ca по сравнению с чистым магнием. Установлен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro* и предложена модель биодеградации сплава Mg–0,8Ca в среде МЕМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blajan A.I., Miculescu F., Ciucă I., Cotruț M.C., Semenescu A., Antoniac I.V. Effect of calcium content on the microstructure and degradation of Mg–Ca binary alloys potentially used as orthopedic biomaterials // Key Engineering Materials. 2015. Vol. 638. P. 104–108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.638.104>.
2. Chen X.-B., Kirkland N.T., Krebs H., Thiriat M.-A., Virtanen S., Nisbet D., Birbilis N. *In vitro* corrosion survey of Mg–xCa and Mg–3Zn–yCa alloys with and without calcium phosphate conversion coatings // Corros. Eng. Sci. Technol. 2012. Vol. 47. P. 365–373. <https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000019>.

3. Deng M., Höche D., Lamaka S.V., Snihirova D., Zheludkevich M.L. Mg-Ca binary alloys as anodes for primary Mg-air batteries // *J. Power Sources*. 2018. Vol. 396. P. 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.090>.
4. Di Mei, Lamaka S.V., Xiaopeng Lu, Zheludkevich M.L. Selecting medium for corrosion testing of bioabsorbable magnesium and other metals – a critical review // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 171, N 108722. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108722>.
5. Erdmann N., Angrisani N., Reifenrath J., Lucas A., Thorey F., Bormann D., Meyer-Lindenberg A. Biomechanical testing and degradation analysis of Mg–Ca 0.8 alloy screws: A comparative *in vivo* study in rabbits // *Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7(3). P. 1421–1428. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.10.031>.
6. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouzник V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.052>.
7. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zavidnaya A.G., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical behaviour of the MA8 Mg alloy in minimum essential medium // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 168, N 108552. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108552>.
8. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 102. P. 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.015>.
9. Harandi S.E., Mirshahi M., Koleini S., Idris M.H., Kadir H.J.M.R.A. Effect of calcium content on the microstructure, hardness and *in-vitro* corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca binary alloy // *Mater. Res.* 2013. Vol. 16. P. 11–18. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000151>.
10. Jeong Y.S., Kim W.J. Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg–Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 82. P. 392–403. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.041>.
11. Krause A., von der Höh N., Krause C., Bormann D., Bach F., Windhagen H. et al. Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae // *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 624–632. DOI: 10.1007/s10853-009-3936-3.
12. Li H., Zheng Y., Qin L. Progress of biodegradable metals // *Progress in Natural Science: Materials Intern.* 2014. Vol. 24 (5). P. 414–422. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.08.014>.
13. Li Z.J., Gu X.N., Lou S.Q., Zheng Y.F. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29. P. 1329–1344. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.021>.
14. Liu W., Yan Z., Zhang Z., Zhang Y., Cai G., Li Z. Bioactive and anti-corrosive bio-MOF-1 coating on magnesium alloy for bone repair application // *J. Alloys Comp.* 2019. Vol. 788. P. 705–711. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.281>.
15. Mohamed A., El-Aziz A.M., Breitingner H.G. Study of the degradation behavior and the biocompatibility of Mg–0.8Ca alloy for orthopedic implant applications // *J. Magnesium and Alloys*. 2019. Vol. 7. P. 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.02.007>.
16. Rad H.R.B., Idris M.H., Kadir M.R.A., Farahany S. Microstructure analysis and corrosion behavior of biodegradable Mg–Ca implant alloys // *Mater. Des.* 2012. Vol. 33. P. 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.06.057>.
17. Sezer N., Evis Z., Kayhan S.M., Tahmasebifar A., Koça M. Review of magnesium-based biomaterials and their applications // *J. Magnesium and Alloys*. 2018. Vol. 6. P. 23–43. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2018.02.003>.
18. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27 (9). P. 1728–1734. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>.
19. Südholz A., Kirkland N., Buchheit R., Birbilis N. Electrochemical properties of intermetallic phases and common impurity elements in magnesium alloys // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011. Vol. 14. C. 5–7. <https://doi.org/10.1149/1.3523229>.
20. Yazdimamaghani M., Razavi M., Vashae D., Moharamzadeh K., Boccaccini A.R., Tayebi L. Porous magnesium-based scaffolds for tissue engineering // *Materials Sci. Eng.: C*. 2017. Vol. 71. P. 1253–1266. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.027>.
21. Zeng R.-C., Qi W.-C., Cui H.-Z., Zhang F., Li S.-Q., Han E.-H. *In vitro* corrosion of as-extruded Mg–Ca alloys – The influence of Ca concentration // *Corros. Sci.* 2015. Vol. 96. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.018>.
22. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // *Materials Sci. Eng.: R: Reports*. 2014. Vol. 77. P. 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>.
23. Zhou P., Gong H.R. Phase stability, mechanical property, and electronic structure of an Mg–Ca system // *J. Mechanical Behavior of Biomed. Mater.* 2012. Vol. 8. P. 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.12.001>.