

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»

На правах рукописи

МАРТЫНЕНКО Наталья Сергеевна

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ
МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., профессор

С.В. Добаткин

Москва 2019

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Введение.....	4
1. Литературный обзор	11
1.1. Классификация конструкционных магниевых сплавов и принципы их легирования....	11
1.2. Деформационные методы, позволяющие получать УМЗ и нано структуры.....	15
1.2.1. Кручение под высоким давлением	17
1.2.2. Равноканальное угловое прессование	19
1.2.3. Мультиосевая деформация	21
1.2.4. Прочие методы ИПД	22
1.2.5. Ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка.....	25
1.2.6. Структурообразование при ИПД.....	27
1.3. Формирование УМЗ структуры в чистом магнии и его сплавах	29
1.4. Магниевые сплавы для медицины	33
1.4.1. Магний как перспективный материал для медицины. Преимущества и недостатки ..	33
1.4.2. Влияние различных элементов на организм человека	35
1.5. Вывод по литературному обзору	39
2. Материалы и методы их исследования.....	40
2.1. Исходные материалы	40
2.2. Деформационная обработка сплавов	41
2.3. Методы исследования микроструктуры.....	43
2.4. Исследование текстуры.....	43
2.5. Методика измерения электросопротивления.....	44
2.6. Методы исследования механических свойств	45
2.7. Методы исследования коррозионной стойкости.....	46
2.8. Методы исследования биосовместимости <i>in vitro</i>	48
2.9. Исследование шероховатости поверхности.....	49
2.10. Методы исследования биосовместимости <i>in vivo</i>	49
3. Исследование влияния КВД и РКУП на структуру, текстуру, механические и эксплуатационные свойства магниевого сплава WE43	50
3.1. Исследование поведения сплава WE43 в процессе КВД.....	51
3.2. Исследование поведения сплава WE43 в процессе РКУП	61
3.3. Выводы по Главе 3	69

4. Исследование влияния мультиосевой деформации на структуру, текстуру, механические и эксплуатационные свойства сплавов Mg-0,8%Ca и WE43	71
4.1. Исследование поведения сплава Mg-0,8%Ca в процессе мультиосевой деформации ...	71
4.2. Исследование поведения сплава WE43 в процессе МОД	81
4.3. Выводы по Главе 4	89
5. Исследование влияния ротационнойковки и радиально-сдвиговой прокатки на структуру, текстуру, механические и эксплуатационные свойства сплавов MA2-1пч и WE43	91
5.1. Исследование поведения сплава MA2-1пч в процессе радиально-сдвиговой прокатки и ротационнойковки	91
5.1.1. Исследование сплава MA2-1пч после радиально-сдвиговой прокатки	91
5.1.2. Исследование сплава MA2-1пч после ротационнойковки	102
5.2. Исследование поведения сплава WE43 в процессе ротационнойковки	113
5.3. Выводы по Главе 5	117
6. Исследование влияния деформации на биосовместимость <i>in vitro</i> и <i>in vivo</i> магниевого сплава WE43	119
6.1 Исследование биосовместимости <i>in vitro</i> сплава WE43 после различных методов деформирования.....	119
6.2 Исследование биосовместимости <i>in vivo</i> сплава WE43	125
6.1. Выводы по Главе 6	137
Общие выводы.....	138
Публикации по теме диссертации	140
Список литературы	148

ВВЕДЕНИЕ

Промышленное производство магния и сплавов на его основе имеет сравнительно недолгую историю. Впервые магний в чистом виде был выделен в 1808 г. английским ученым Гемфри Дэви, а его массовое производство было освоено лишь к началу двадцатого столетия [1]. С тех пор развитие данной отрасли промышленности идет довольно быстрыми темпами. Интерес к магниевым сплавам обусловлен их благоприятными свойствами, важнейшими из которых является их малый удельный вес и высокая удельная прочность. Если сравнивать магний с другими металлами, то его удельный вес составляет примерно четвертую часть от удельного веса стали, две третьих – от веса алюминия и почти две пятых – от удельного веса титана [2]. Поэтому в настоящее время магниевые сплавы, наряду с алюминиевыми и титановыми, представляют огромный интерес для авиационной и аэрокосмической промышленности. Применение магниевых сплавов в технике делает возможным снижение массы конструкции на 10 – 30 %, которое в итоге позволяет значительно уменьшить расход топлива. Кроме того, магний значительно лучше, чем алюминий и сталь, поглощает вибрацию. Эти преимущества, а также то, что магний широко распространен в природе, увеличивают перспективность его использования в технике.

Другим перспективным и динамично развивающимся направлением использования магния и сплавов на его основе является их применение в медицине. Это применение обусловлено другими преимуществами магния и сплавов на его основе – их хорошей биосовместимостью с живыми тканями и физиологическими средами, а также способностью постепенно деградировать в процессе эксплуатации изделия с выделением нетоксичных продуктов коррозии. В настоящий момент изучением магния как потенциального материала для использования в ортопедии и других областях медицины тесно занимаются во многих странах мира, среди которых Россия [3, 4], Украина [5, 6], Германия [7, 8], Япония [9, 10], Китай [11, 12], Австралия [13], США [14] и другие.

Проведенные исследования показали, что наряду с преимуществами магний имеет также и ряд недостатков, которые ограничивают его применение в заявленных целях. Во-первых, чистый магний имеет высокую скорость коррозии даже в неагрессивных средах, таких как кровь и другие физиологические жидкости. Кроме того, процесс коррозии обычно сопровождается активным питтингообразованием, которое негативно влияет на механические свойства изделия. Для устранения этого недостатка магний легируют различными элементами, такими как кальций, цинк, литий, серебро, марганец и некоторые редкоземельные элементы. Выбор системы легирования осложняется условием, согласно которому сам легирующий элемент, а также продукты коррозии, образовавшиеся впоследствии, не должны быть токсичны для организма. Второй проблемой является то, что, не смотря на то, что магний обладает

уровнем механических свойств близким к уровню костной ткани (модуль Юнга равен 5 – 55 МПа [15] и 45 МПа [16] для костной ткани и магния, соответственно), на практике этого может быть недостаточно для его успешного применения в качестве ортопедических имплантатов и элементов крепежных конструкций. Поэтому возникает потребность в упрочнении магниевых сплавов. Легирование, выполняемое для улучшения коррозионной стойкости, в некоторой мере также повышает и механические характеристики, но их необходимый уровень можно достичь путем измельчения зерна вплоть до ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Формирование УМЗ структуры, в отличие от обыкновенного измельчения зерна до размеров свыше 1 – 2 мкм, приводит не только к существенному упрочнению магниевых сплавов, но также часто не ухудшает, а в ряде случаев и улучшает коррозионную стойкость магниевых сплавов [17]. Поэтому получение УМЗ структуры в магниевых сплавах является перспективным и актуальным вопросом.

В настоящее время преимущественным методом получения УМЗ структуры является интенсивная пластическая деформация (ИПД) [18]. Среди методов ИПД наиболее популярными являются кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование (РКУП). Первый метод является хорошим способом смоделировать процессы, происходящие в металлическом материале при наиболее жестких условиях деформирования, а второй позволяет получать массивные заготовки с УМЗ структурой [18]. Кроме того в последние годы многие исследовательские работы направлены на изучение возможности получения УМЗ структур в металлах и сплавах традиционными методами деформационной обработки, которые, благодаря своей сравнительно невысокой стоимости и более легкой реализации в промышленности, порой являются даже предпочтительнее, чем методы ИПД. К таким традиционным методам относятся ротационная ковка (РК) [19], мультиосевая деформация (МОД) или, как ее часто еще называют, всесторонняя изотермическая ковка [20] и радиально-сдвиговая прокатка (РСП) [21]. Данные методы позволяют эффективно измельчать структуру металлов и сплавов, в том числе магниевых, что приводит к их заметному упрочнению, а также, благодаря своей простоте, легко встраиваются в имеющийся на данный момент цикл производства. Поэтому изучение влияния данных методов обработки, а также популярных методов ИПД на структуру, механические и эксплуатационные свойства магниевых сплавов представляется перспективным. Разработка же технологии и режимов получения УМЗ состояния магниевых сплавов позволит расширить их применение как в медицине, так и в авиационной и аэрокосмической промышленности.

Исходя из вышесказанного, данная работа была направлена на изыскание возможностей модификации имеющихся в настоящее время медицинских магниевых сплавов для получения высокопрочного коррозионностойкого состояния путем создания в них УМЗ структуры. Работы в данном направлении ведутся многими группами ученых в разных странах мира, однако систематического исследования, которое бы охватывало изучение структуры, текстуры,

механических характеристик, усталостной прочности, коррозионной стойкости и биосовместимости, пока нет.

Исследования проводилось на двух популярных медицинских магниевых сплавах: WE43 (Mg-Y-Nd-Zr) и Mg-0,8%Ca, а также на промышленном магниевом сплаве МА2-1пч, который в работе играл роль модельного сплава. Проводилось изучение структуры, текстуры, механических и эксплуатационных свойств (усталостная прочность, коррозионная стойкость, биосовместимость *in vitro* и *in vivo*) до и после деформации методами КВД, РКУП, РК, МОД и РСП.

Цель данной работы заключается в разработке режимов получения УМЗ состояния медицинских магниевых сплавов различными методами деформационной обработки (КВД, РКУП, РК, МОД и РСП), а также в исследовании влияния деформационной обработки на структуру, механические и эксплуатационные свойства медицинских магниевых сплавов.

Для достижения указанной в работе цели решались следующие **основные задачи**:

1) Изучение влияния деформации методами равноканального углового прессования и мультисековой деформации на структуру, текстуру, механические свойства, усталостную прочность и коррозионную стойкость сплавов на основе магния WE43 и Mg-0,8%Ca.

2) Исследование влияния температуры кручения под высоким давлением и ротационной ковки на структуру, текстуру, механические свойства и коррозионную стойкость сплавов на основе магния WE43 и МА2-1пч.

3) Изучение влияния радиально-сдвиговой прокатки на структуру, текстуру и механические свойства промышленного магниевых сплава МА2-1пч.

4) Исследование влияния размера зерна на биосовместимость сплава на основе магния WE43.

Методология и методы исследования: при проведении работы автором были использованы следующие методы исследований и испытаний: оптическая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD анализ), текстурный анализ, исследование электрической проводимости, измерение микротвердости, испытания на одноосное растяжение, испытания на многоцикловую усталость, исследование коррозионной стойкости (методы потенциодинамической поляризации, потери массы и определения объема выделившегося в процессе коррозии водорода (выделения водорода)), испытания на биосовместимость *in vitro* (оценка гемолиза, цитотоксичности, пролиферации клеток и скорости биodeградации в физиологических средах), испытания на биосовместимость *in vivo* путем имплантации образцов сплавов в линейных мышей.

Научная новизна результатов, полученных в работе, заключается в следующем:

1) Ступенчатое понижение температуры при равноканальном угловом прессовании (РКУП) приводит к упрочнению сплава WE43 до 300 МПа при увеличении пластичности до 13,2% за счет формирования УМЗ структуры с размером зерна 0,7 – 1 мкм и получения призматической текстуры. Установлено, что РКУП не влияет на стойкость сплава к электрохимической коррозии, но уменьшает скорость химической коррозии сплава WE43.

2) Использование мультиосевой деформации (МОД) позволяет измельчить зерно в сплаве Mg-0,8%Ca до 2,0 – 2,8 мкм и повысить предел текучести в ~4 раза, предел прочности – в ~1,3-1,6 раз, а относительное удлинение – в ~2 раза. В случае сплава WE43 измельчение зерна в процессе МОД до 0,93 мкм приводит к росту прочности до 300 МПа и относительного удлинения до 17,2 % за счет активации призматического скольжения. Установлено, что МОД не влияет на стойкость к электрохимической коррозии сплава WE43, однако улучшает стойкость к электрохимической коррозии сплава Mg-0,8%Ca и стойкость к химической коррозии сплава WE43.

3) Радиально-сдвиговая прокатка (РСП) увеличивает прочность и относительное удлинение сплава МА2-1пч до 324 МПа и 14,5 %, соответственно, за счет измельчения зерна до 1,5 – 3,5 мкм и трансформации текстуры.

4) Активное двойникование в сплаве МА2-1пч при ротационной ковке (РК) приводит к измельчению структуры до 2,6 – 3,0 мкм, появлению двойников деформации шириной ~0,2 мкм и росту прочности до 380 МПа при росте удлинения до 12,5%. РК сплава WE43 приводит к измельчению зерна до 0,5 – 0,8 мкм, росту прочности в 1,8 раз с незначительным падением пластичности до 7,9%. РК сплава WE43 не влияет на его стойкость к химической и к электрохимической коррозии.

5) Установлено, что РКУП и МОД приводят к улучшению биосовместимости *in vitro*: замедлению гемолиза эритроцитов, повышению жизнеспособности лейкоцитов и улучшению клеточной пролиферации. Показано, что измельчение зерна методом МОД приводит к замедлению биодegradации *in vivo* более, чем в 6 раз.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Разработаны режимы термомеханической обработки медицинских магниевых сплавов (WE43, Mg-0,8%Ca, МА2-1пч) различными деформационными методами (КВД, РКУП, РК, МОД, РСП) для получения одновременно высоких прочностных характеристик и пластичности, а также улучшенных эксплуатационных свойств. Предлагаемая обработка сплавов позволяет повысить усталостную долговечность и коррозионную стойкость сплавов, а также улучшить их биосовместимость, что существенно расширяет спектр их возможного применения в качестве материалов для создания биорезорбируемых медицинских изделий. На новые способы обработки магниевых сплавов были получены два патента: № RU 2664744C1 «Способ

обработки магниевого сплава системы Mg-Al-Zn методом ротационнойковки» и «Способ обработки магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Zr методом равноканального углового прессования» (положительное решение от 24.10.2018).

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Закономерности структурообразования в магниевых сплавах, легированных Ca, Al, Mn, Zn, Y, Nd и Zr в процессе различных методов интенсивной пластической деформации (КВД, РКУП), а также в процессе ротационнойковки, радиально-сдвиговой прокатки и мультиосевой деформации.

2) Влияние кручения под высоким давлением и ротационнойковки на упрочнение и коррозионную стойкость сплавов WE43 и MA2-1пч.

3) Влияние деформации методами равноканального углового прессования и мультиосевой деформации на упрочнение, усталостную прочность и коррозионную стойкость сплавов WE43 и Mg-0,8%Ca.

4) Влияние радиально-сдвиговой прокатки на упрочнение промышленного магниевого сплава MA2-1пч.

5) Влияние размера зерна на биосовместимость *in vitro* и *in vivo* сплава WE43.

Достоверность и надежность полученных результатов основаны на применении совокупности современных методов и средств исследования, использовании большого количества экспериментального материала, обработке результатов с помощью статистического анализа, получении двух патентов на изобретение, а также выступлениях на конференциях. Кроме того, результаты были проверены и подтверждены публикациями в реферируемых журналах.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в разработке методик проведения экспериментов, проведении экспериментов, обработке и анализе результатов, обсуждении результатов и их оформлении в виде научных статей и тезисов докладов.

Благодарность. Автор выражает благодарность научному руководителю профессору, д.т.н. С.В. Добаткину, к.т.н. Е.А. Лукьяновой, профессору Ю.З. Эстрину за оказанную помощь при выполнении работы, рекомендации и критические замечания, д.т.н. Г.И. Раабу за помощь в проведении РКУП, профессору, д.т.н. Г.А. Салищеву за помощь в проведении мультиосевой деформации, М.М. Морозову и профессору, д.т.н. В.С. Юсупову за помощь в проведении ротационнойковки, к.ф.-м.н. В.Н. Серебряному за помощь в проведении текстурного анализа и критические обсуждения по данному вопросу, профессору Н. Бирбилису за помощь в проведении коррозионных испытаний и критические обсуждения по данному вопросу, д.б.н.

Н.Ю. Анисимовой и профессору, д.м.н. М.В. Киселевскому за помощь в испытаниях на биосовместимость и критические обсуждения по данному вопросу.

Диссертационная работа проводилась в рамках выполнения проекта № 17-13-01488 Российского научного фонда «Биорезорбируемые ультрамелкозернистые сплавы на основе магния, предназначенные для реконструктивной хирургии», гранта РФФИ № 13-03-00564-а «Закономерности получения и исследование высокопрочных и коррозионностойких ультрамелкозернистых сплавов на основе магния для медицинского применения», проекта «Разработка высокопрочных коррозионностойких ультрамелкозернистых магниевых сплавов для медицинского применения» программы УМНИК Фонда содействия инновациям (Договор №11026ГУ/2016), гранта № К2-2016-062 «Гибридные наноструктурные материалы» проекта В100-Н2-П21 НИТУ «МИСиС», а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт №14.А12.31.0001).

Апробация работы: материалы диссертационной работы доложены на конференциях: Всероссийская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Москва, ИМЕТ РАН, 2015, 2016, 2017, 2018 гг.; Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», Москва, «НИТУ МИСиС», 2016, 2018 гг.; Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», Москва, ИМЕТ РАН, 2015, 2017 гг.; Международная конференция «Неделя перспективных материалов – 2015» (AMW 2015), Тольятти – Санкт-Петербург, 2015 г.; Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в материаловедении", Москва, ИМЕТ РАН, 2015 г.; Международный симпозиум «Материалы и металлургия», Шибеник, Хорватия, 2016, 2018 гг.; Всероссийская конференция «НАНО - 2016», Москва, ИМЕТ РАН, 2016; Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов, Москва, НИТУ «МИСиС», 2014 и 2016 гг.; Российско-японский семинар по перспективным материалам, Киото, Япония, 2016 г.; Европейский симпозиум и выставка по биоматериалам и смежным областям (4-ый Евро-БиоМАТ-2017), Веймар, Германия, 2017 г.; 9-й Симпозиум по биоразлагаемым металлам для биомедицинских применений, Бертиноро, Италия, 2017 г.; VIII-ая Международная школа с элементами научной школы для молодежи «Физическое материаловедение», Тольятти, ТГУ, 2017 г.; Международная конференция по обработке и получению перспективных материалов ТЕРМЕХ2018, Париж, Франция, 2018 г.; 14-ая Международная конференция по наноструктурным материалам «НАНО – 2018», Гонконг, Китай, 2018 г.; Международная конференция по сверхпластичности перспективных материалов «ICSAM-2018», Санкт-Петербург, Россия, 2018 г.; Конгресс по материаловедению и технике «MSE-2018», Дармштадт,

Германия 2018 г.; Саммит и выставка по стабильной промышленной обработке, Рио-де-Жанейро, Бразилия, 2018 г.

Публикации: основное содержание работы изложено в 16 научных работах и 38 тезисах докладов. 14 статей были опубликованы в рецензируемых журналах. По теме диссертации было получено два патента на изобретение.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка публикаций по теме диссертации, а также списка литературы из 156 источников. Работа изложена на 161 странице, содержит 71 рисунок и 24 таблицы.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Классификация конструкционных магниевых сплавов и принципы их легирования

Магниевые сплавы являются хорошими конструкционными материалами наиболее распространенными в авиационной, автомобильной и космической промышленности. Именно с этим их применением связано начало интенсивного производства магниевых сплавов в середине прошлого века, которое не сбавляет темпы и в наше время. Интерес к магниевым сплавам обусловлен тем, что они обладают такими достоинствами как низкая плотность, хорошая обрабатываемость резаньем, способность гасить вибрацию и воспринимать ударные нагрузки, хорошая свариваемость и технологичность. В то же время применение чистого магния сопряжено с некоторыми трудностями. Во-первых, магний в чистом виде химически активен и вступает в реакцию с кислородом воздуха и водными растворами [22]. А во-вторых, литой магний обладает чрезвычайно низкими механическими характеристиками. В таком состоянии он обладает пределом прочности, равным 80 – 120 МПа и пределом текучести – ~30 МПа при относительном удлинении ~8% и твердости по Бринеллю равной 300 МПа [23]. Поэтому для успешного использования магния в промышленности его легируют.

Согласно [24] магниевые сплавы, в целом, разделяют на две категории: литейные и деформируемые. Литейные магниевые сплавы обозначаются МЛ и регламентированы ГОСТ 2856-79 и, в свою очередь, подразделяются на сплавы средней прочности (МЛ3), сплавы высокой прочности (МЛ4, МЛ5, МЛ5 п.ч. и т.д.) и жаропрочные сплавы (МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19). Деформируемые магниевые сплавы (МА) регламентированы ГОСТ 14957-76 и классифицируются как сплавы средней прочности (МА1, МА2, МА2-1 и т.д.), сплавы высокой прочности (МА5, МА14, МА15, МА19), жаропрочные (МА1 1, МА12) и сплавы пониженной плотности, содержащие литий (МА18, МА21). Основными легирующими элементами, используемыми для литейных сплавов, являются Al, Zn, Zr, Mn, смесь редкоземельных металлов (РЗМ), La, для деформируемых - Al, Zn, Zr, Mn, Nd, Ce, Li. Рассмотрим влияние каждого из них более подробно.

Алюминий является одним из наиболее популярных легирующих элементов в магниевых сплавах. Его основной эффект – это улучшение прочностных характеристик магния, а также его литейных свойств. Согласно работе [24] добавление к магниевым сплавам алюминия в количестве до 6% приводит к монотонному увеличению прочностных свойств, а с дальнейшим увеличением содержания происходит снижение предела прочности и относительного удлинения. В то же время в работе [25] было показано, что наиболее рациональное содержание Al составляет от 1 до 3%. Такое содержание приводит к

рафинированию структуры, тогда как содержание свыше 3% постепенно ее огрубляет. Более того, добавка 3% Al к литому сплаву Mg-6%Zn дает наилучшее сочетание прочности и удлинения [25]. Вероятной причиной такого поведения может быть увеличение доли фазы $Mg_{17}Al_{12}$ и ламеллярная морфология эвтектических фаз.

Еще одним популярным легирующим элементом является цинк. Добавки Zn в магниевые сплавы приводят к увеличению прочностных характеристик, как за счет твердорастворного упрочнения, так и за счет измельчения зерна. Кроме того, сплавы системы Mg-Zn являются термически упрочняемыми. В работе [26] было показано, что с увеличением содержания цинка в бинарных сплавах Mg-Zn прочностные свойства растут. Однако в то же время высокое содержание цинка также приводит к росту скорости коррозии за счет увеличения количества интерметаллических фаз Mg/Zn. Схожий эффект был также продемонстрирован и в работах [27, 28]. Было показано, что в сплавах, содержащих Ca, увеличение содержания Zn приводит к увеличению доли фазы $Mg_6Zn_3Ca_2$, которая, выступая в роли микрокатодной пары, ухудшает коррозионную стойкость.

Влияние марганца на поведение магниевых сплавов несколько более сложное. В целом, марганец добавляют для повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов [29, 30]. Добавки марганца связывают вредные примеси железа, которые неизбежно появляются в магниевых сплавах в процессе выплавки и которые являются одной из главных причин падения коррозионной стойкости, в интерметаллиды, тем самым снижая их вредное воздействие. Также выдвигались гипотезы о положительном влиянии пленок, образующихся в процессе коррозии и состоящих из окислов магния и марганца, а также о влиянии интерметаллических соединений Mg_xMn_y [31]. Кроме того, Mn является эффективным модифицирующим элементом, приводящим к измельчению структуры магниевых сплавов [32, 33], что также благотворно сказывается на прочностных характеристиках.

Цирконий и скандий в магниевых сплавах известны как сильные модификаторы для измельчения структуры [34, 35]. Причем данные свойства не теряются даже после отжигов или после обработки давлением, в том числе и горячей. В работе [36] было показано, что добавка 0,05 – 0,15 мас.%Zr и 0,03 – 0,06 мас.% Sc в сплав AZ31 (Mg-Al-Zn-Mn), деформированный с помощью прокатки при температуре 400 °C, а также методом РКУП при температуре 225 °C, позволяет более существенно измельчать зерно в процессе обработки. Так размер зерна стандартного сплава AZ31 после прокатки составляет ~20 мкм, в то время как добавки Zr и Sc снижают этот параметр до ~3,5 мкм. РКУП приводит к схожему результату в случае сплава AZ31 и приводит к измельчению до 2,5 – 3,2 мкм в случае добавок в сплав Zr и Sc. Такой эффект элементов обусловлен формированием в сплаве мелких частиц циркония (~1 мкм), равномерно распределенных в сплаве, и ламеллярных дисперсных выделений Mn-Sc, обычно

осаждающихся преимущественно на границах зерен (рисунок 1). Эти частицы, как крупные, так и мелкие, могут замедлить или даже приостановить движение границ зерен. Кроме того, эти частицы также являются центрами зарождения рекристаллизованных зерен, что также положительно сказывается на размере зерна в процессе горячей обработки давлением [36]. Также Zr оказывает рафинирующее воздействие на магниевые сплавы, связывая железо, кремний и некоторые другие примеси.

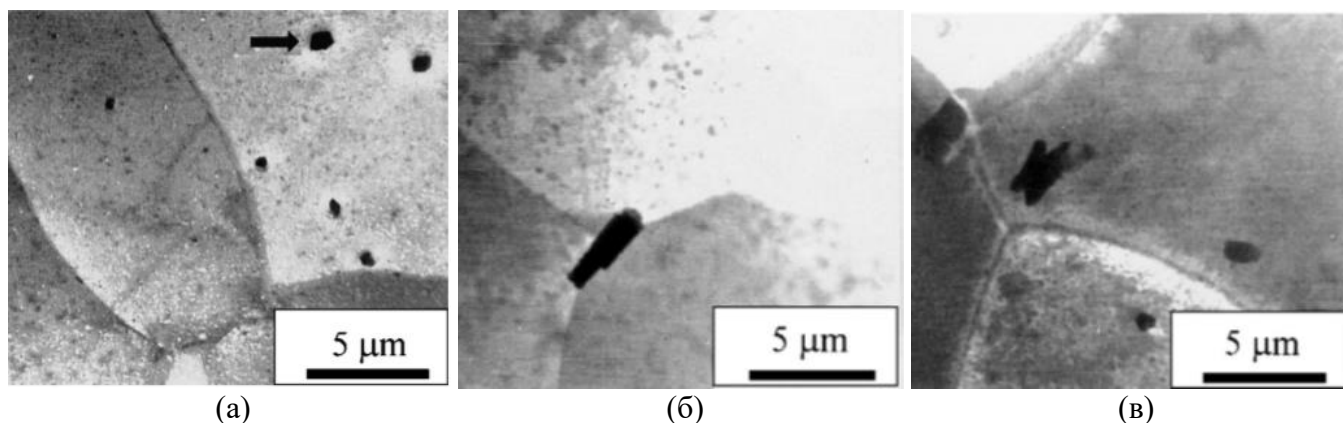


Рисунок 1 – Мелкодисперсные частицы Zr (а) и Mn-Sc (б, в) в сплаве AZ31-0,05%Zr-0,03%Sc¹ после горячей прокатки [36]

Сплавы магния с литием относятся к особой категории сверхлегких магниевых сплавов. Благодаря низкой плотности лития, сплавы Mg-Li при хорошей прочности и пластичности обладают плотностью на 10 – 30 % ниже аналогичных магниевых сплавов с другими легирующими элементами. Добавка лития повышает пластичность магниевых сплавов, его деформируемость, модуль упругости и прочностные свойства при сжатии, улучшает теплоемкость магния и т.д. Кроме того, такие сплавы обладают малой анизотропией механических свойств, что особенно важно для магниевых сплавов, хорошей свариваемостью и удовлетворительной коррозионной стойкостью [24]. Кроме как в качестве основного легирующего элемента, Li может использоваться и как добавка для улучшения свойств уже известных сплавов. Так в работе [37] рассматривалось влияние добавок лития на механические свойства и текстуру сплава AZ31. Было показано, что добавки в сплав до 5 масс.% Li позволяют существенно снизить анизотропию механических свойств и улучшить пластичность сплава.

Отдельного внимания заслуживают магниевые сплавы, легированные редкоземельными металлами (Y, Nd, Gd, Ce, Dy и др.). В России наиболее тесно с данной темой работает группа ученых под руководством д.т.н. Л.Л. Рохлина [38]. В целом, добавка РЗМ в магний приводит к улучшению прочностных характеристик, как при комнатной, так и при повышенных

¹ Далее по тексту, если не указано иначе, состав сплавов будет приводиться в массовых процентах

температурах, пластичности и повышению коррозионной стойкости. Кроме того, магниевые сплавы, содержащие РЗМ, являются дисперсионно твердеющими, что также дает возможность дополнительного упрочнения. Однако кинетика распада пересыщенного твердого раствора для сплавов, легированных разными РЗМ, несколько различается. Исходя из свойств РЗМ, их подразделяют на две подгруппы: цериевую (La, Ce, Pr, Nd, Pm Sm и Eu) и иттриевую (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y). Кинетика распада для сплавов с элементами одной подгруппы, в целом схожа, за исключением его замедления при увеличении атомного номера элемента за счет уменьшения коэффициента диффузии. Так распад пересыщенного твердого раствора, содержащего элементы цериевой подгруппы, сопровождается относительно невысоким приростом твердости при относительно непродолжительных выдержках. А добавки РЗМ иттриевой подгруппы приводит к сильному замедлению распада, но при этом происходит существенный прирост твердости сплавов [38, 39]. Такое поведение обусловлено различием растворимости этих элементов в твердом магнии (рисунок 2).

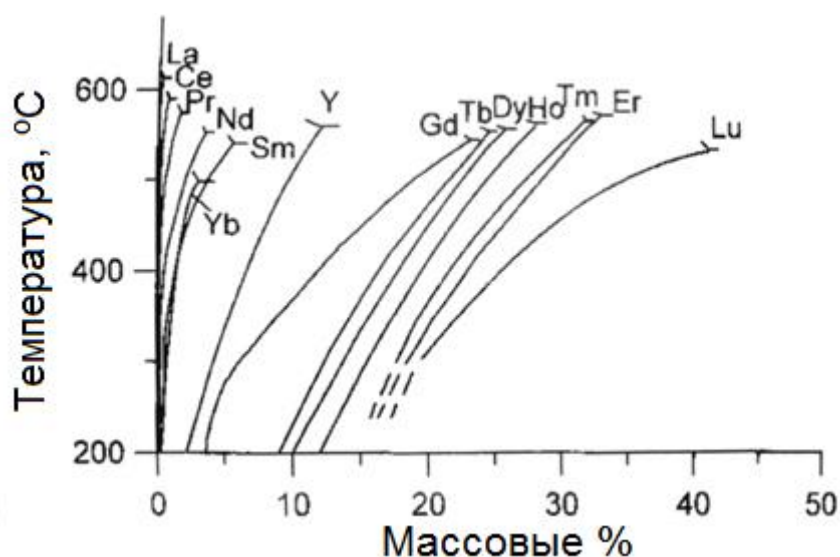


Рисунок 2 – Изменение растворимости РЗМ в твердом магнии [39]

Из рисунка 2 видно, что элементы иттриевой подгруппы обладают большей растворимостью в твердом магнии, чем элементы цериевой подгруппы, а также наибольшей степенью пересыщения твердого раствора для сплавов с предельной растворимостью. Эти факторы в конечном итоге и приводят к замедлению скорости распада. Исходя из этого, можно сделать вывод, что при подборе оптимального состава сплава целесообразно использовать РЗМ разных подгрупп. Проведенные работы показали, что такие сплавы по своей кинетике распада отличается от двух групп, описанных выше. Так в работе [39] было показано, что при совместном легировании магния самарием и тербием прирост твердости при старении

наибольший, однако увеличение содержания тербия замедляет распад. А в работах [40, 41] показано, что аналогичное поведение демонстрируют сплавы, легированные совместно самарием / диспрозием и церием / иттрием.

1.2. Деформационные методы, позволяющие получать УМЗ и нано структуры

Последние 20 – 30 лет во всем мире активно исследуют и развивают область науки, направленную на разработку материалов с нано и ультрамелкозернистой структурой, полученных деформационными методами. Интерес к таким материалам не случаен, ведь формирование в металлах и сплавах нано и УМЗ структуры приводит к существенному повышению прочностных характеристик, при удовлетворительном уровне пластичности. Кроме того, в ряде случаев, происходит также улучшение эксплуатационных свойств, таких как усталостная прочность [42, 43], износостойкость [44, 45, 46], коррозионная стойкость [47], электропроводность [48, 49], хладостойкость [50] и др. Поэтому исследования, направленные на изучение влияния УМЗ структуры на свойства металлов и сплавов, находятся сейчас на пике популярности.

Согласно [18] УМЗ структура – это поликристаллическая структура, состоящая из достаточно равноосных зерен с преимущественно большеугловыми границами размером не более 1 мкм. Нанокристаллические материалы или нанокристаллы – это материалы с размером зерен не более 100 нм. Условие наличия в таких материалах преимущественно большеугловых границ имеет большое значение, так как только материалы с такими границами могут обеспечить стабильность полученных свойств.

В настоящее время основным способом получения материалов с УМЗ структурой является интенсивная пластическая деформация. В общем понимании, интенсивная пластическая деформация – это способ обработки металлов под высоким гидростатическим давлением, который может использоваться для достижения очень высокой степени деформации в объемной заготовке без внесения значительного изменения в ее геометрические размеры и способен обеспечить чрезвычайно большое измельчение зерна [18]. Для того, чтобы обработка давлением считалась методом ИПД, при ее реализации должен выполняться ряд условий, важнейшие из которых приведены ниже [51, 18]:

- интенсивная пластическая деформация должна проходить при низких температурах (обычно, не более 0,4 Тпл). Это правило является самым важным правилом, предъявляемым к процессу. Превышение этого предела приведет к развитию интенсивных процессов возврата и рекристаллизации, из-за чего в материале не будет достигнута плотность дислокаций 10^{14} м^{-2} , которая необходима для формирования заданной структуры. Невыполнение этого требования

приводит к увеличению размера зерна до более чем микронного значения, что уже выбивается из заданного для УМЗ структур предела;

- истинная степень деформации процесса должна быть не менее 6 – 8. Не смотря на то, что для достижения заданной плотности дислокаций, равной 10^{14} м^{-2} достаточно истинных степеней деформации, равных 1 – 2, такие степени деформации не обеспечивают должного развития структуры. В этом случае в материале присутствует преимущественно малоугловая разориентировка зерен, которая не может обеспечить стабильных свойств. Для дальнейшего развития структуры и формирования преимущественно большеугловых границ, необходима дальнейшее увеличение степени деформации;

- для эффективного формирования УМЗ структуры необходимо высокое гидростатическое давление (более 1 ГПа). Высокое давление позволяет эффективно повысить прочность, а также повышает деформируемость металла. Кроме того, высокое давление влияет на диффузию, замедляя или полностью подавляя аннигиляцию деформационных дефектов решетки;

- для формирования равноосной УМЗ структуры в металле должно реализовываться завихренное течение материала, которое соответствует немонотонному характеру деформации;

- в процессе деформирования, несмотря на высокие прилагаемые нагрузки и их интенсивность, заготовки материала не должны механически повреждаться или разрушаться.

Также, следует знать, что процесс образования УМЗ структуры связан с природой материала и его внутренним строением. Низкая энергия дефектов упаковки, а также упорядоченность сплавов помогают эффективнее увеличивать плотность дислокаций, что приводит к формированию более дисперсной структуры при прочих равных условиях [18].

Стоит также учитывать, что методы ИПД должны обеспечивать формирование структур, с преимущественно большеугловыми границами зерен, так как только такие структуры приведут к качественному изменению свойств. Кроме того, эти структуры должны быть однородны по всему объему заготовки, чтобы обеспечить стабильность полученных свойств.

Взяв за основу эти правила, ученые разработали ряд методов ИПД для получения УМЗ структур. Наиболее популярными из них являются кручение под высоким давлением (в ряде работ этот метод еще называют кручение под гидростатическим давлением, а также интенсивная пластическая деформация кручением) и равноканальное угловое прессование. Так же существуют такие методы как аккумулируемая прокатка, мультиосевая деформация (так же известная как всесторонняя ковка), винтовая экструзия и прочие методы. Так же стоит отметить, что в последнее время множество работ направлено на изучение возможности получения УМЗ структуры металлических материалов более традиционными

деформационными методами, такими как ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка. Рассмотрим данные методы более подробно.

1.2.1. Кручение под высоким давлением

Кручение под высоким давлением относится к одному из самых ранних методов интенсивной пластической деформации, примененных для получения наноструктурного (НС) состояния металлов. Впервые данный метод был применен еще в 1935 году американским физиком П. Бриджменом. Однако наиболее интенсивно данный метод начал развиваться в 70 – 90-х годах прошлого столетия. Суть метода заключается в деформировании образца в виде тонкого диска путем кручения под высоким гидростатическим давлением (обычно не менее 2 ГПа). Пластическая деформация при этом имеет сдвиговой характер, а также частично происходит за счет поверхностного трения [18]. Схема процесса представлена на рисунке 3.

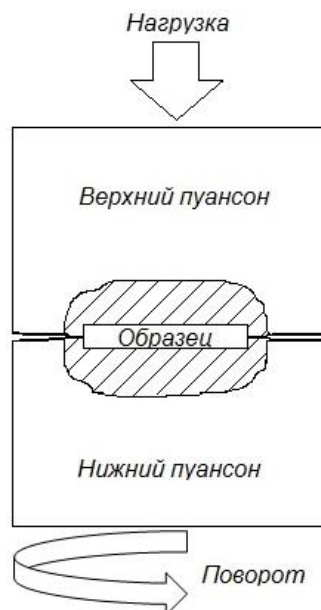


Рисунок 3 – Схема процесса КВД в наковальне Бриджмена

При КВД обработке подвергают тонкие диски, обычно 10 или 20 мм в диаметре и толщиной около 1 мм. Очевидно, что промышленная применимость данного метода сомнительна из-за крайне малого объема полученного НС материала. Однако материалы, полученные данным методом, могут быть привлекательны для электротехники или, например, для создания наномагнитов [18]. Кроме того, невозможно переоценить важность данного метода как модельного, способного дать ответ, какие процессы развиваются в материале при больших степенях деформации и давлениях, а также спрогнозировать поведение в других,

менее жестких методах ИПД. Поэтому одной из важнейших задач для КВД было создать методику расчета степени деформации процесса, которая бы позволяла сравнить этот процесс с другими методами деформации. Учеными было разработано несколько математических моделей расчета изменения степени деформации в процессе КВД. Однако в настоящее время для расчета истинной накопленной деформации используют выражение (1.1), полученное группой авторов из Института физики металлов (г. Екатеринбург) [52]:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{2\pi N \cdot r}{h}\right) \quad (1.1),$$

где r – радиус диска, h – толщина диска, N – число полных оборотов.

Величину же сдвиговой деформации рассчитывают по формуле (1.2) [18]:

$$\gamma = \frac{2\pi N \cdot r}{h} \quad (1.2)$$

Но, как уже говорилось ранее, существовала потребность в расчете истинной эквивалентной степени деформации, которая бы позволяла сопоставлять разные методы ИПД. Выражение для ее расчета было сформулировано с использованием критерия Мизеса (1.3):

$$\varepsilon_{vM} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \quad (1.3)$$

Однако, как было показано позднее, уравнение (1.3) является верным только в случае малых деформаций ($\gamma < 0,8$), а для больших степеней деформации используют выражение (1.4) [18]:

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln\left(\sqrt{1 + \frac{\gamma^2}{4} + \frac{\gamma}{2}}\right) \quad (1.4)$$

Анализируя выражения (1.1) и (1.2), можно сделать вывод, что степень деформации по сечению образца распределена неравномерно, а в его центре, очевидно, должна равняться нулю. И действительно, измерение микротвердости по сечению образца после КВД, проводимое на множестве металлов и сплавов, показывает падение ее уровня при приближении к центру (рисунок 4 а) [53, 54]. Однако повышение значения микротвердости в центре образца после КВД относительно исходного уровня говорит о том, что деформационные процессы там

все же идут. Вероятной причиной такого явления может служить несоосность бойков в установке, которая приводит к проскальзыванию образца в процессе деформирования. В пользу этого говорит и то, что при увеличении числа оборотов провал микротвердости в центре образца сокращается (рисунок 4 б) [55, 56, 57].

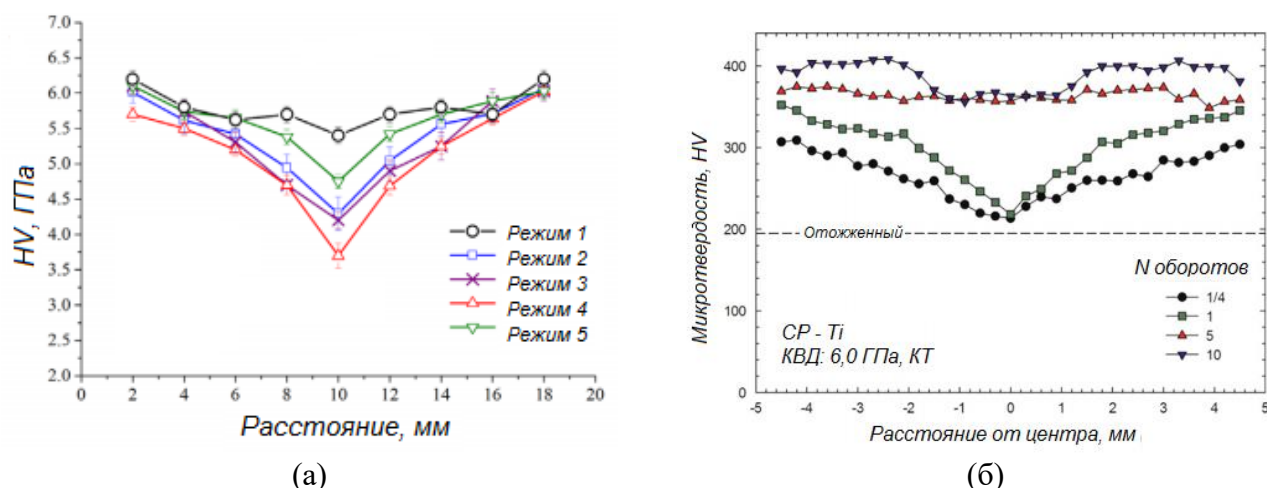


Рисунок 4 – Неоднородность распределения микротвердости по сечению образца диаметром 20 мм стали 0,08%С–18%Cr–10%Ni–Ti после КВД при различных температурах, $N = 10$ (а) [53], а также зависимость микротвердости чистого титана от числа оборотов при КВД (б) [55]

Исходя из вышеизложенного, следует ожидать, что в какой-то момент времени, увеличение количества оборотов приведет к полному, или почти полному, выравниванию структуры по сечению образца, что часто и наблюдается на практике. В определенный период времени (в области больших оборотов, обычно около 10) наблюдается достижение равновесной микроструктуры [18].

1.2.2. Равноканальное угловое прессование

Равноканальное угловое прессование – это метод ИПД, разработанный в 70-х годах прошлого столетия группой советских ученых под руководством профессора В.М. Сегала. В настоящее время данный метод является наиболее популярным среди методов ИПД, по-видимому, из-за простоты установки и возможности получения НС материалов в сравнительно большом объеме. В общем случае, процесс РКУП заключается в продавливании заготовки через два пересекающихся канала в условиях большого давления. При этом деформация осуществляется простым сдвигом. Накопление сдвиговой деформации в конечном итоге и приводит к формированию в материале УМЗ структуры.

На практике наиболее часто используемыми являются установки с углом пересечения каналов 90° и 120° (рисунок 5). Геометрия образцов при этом может быть различна, но чаще всего это прутки длиной от 60 до 200 мм с круглым или квадратным сечением.

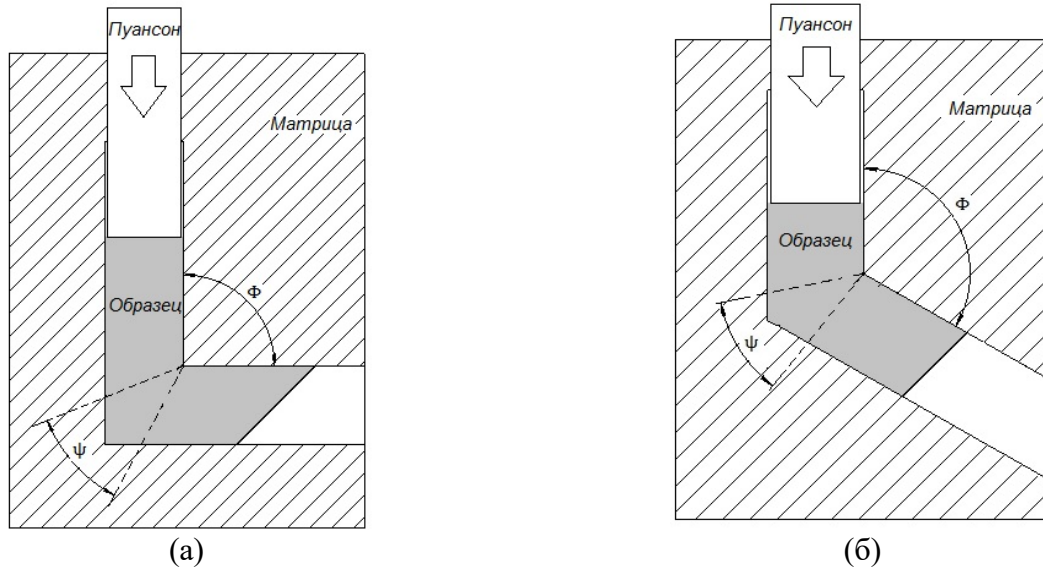


Рисунок 5 – Схема установки для РКУП с углом пересечения каналов 90° (а) и 120° (б)

Степень деформации, накапливаемая в процессе РКУП, зависит от числа проходов N и геометрии установки (рисунок 5) и рассчитывается по формуле (1,5) [18]:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left(2 \cot \left\{ \left(\frac{\Phi}{2} \right) + \left(\frac{\Psi}{2} \right) \right\} + \psi \operatorname{cosec} \left\{ \left(\frac{\Phi}{2} \right) + \left(\frac{\Psi}{2} \right) \right\} \right) \quad (1.5)$$

Путем подсчета можно сделать вывод о том, что с увеличением угла пересечения каналов, истинная степень деформации будет падать. Так, для угла 90° истинная степень деформации равна $\sim 1 - 1,1$, в то время как увеличение угла до 120° уменьшает этот параметр до $\sim 0,8 - 0,9$.

Популярность метода РКУП привела к тому, что было разработано большое количество его модификаций. Так, только для классического метода РКУП различают четыре маршрута: А, В_А, В_с и С, в которых заготовка в процессе деформирования по-разному поворачивается вдоль своей продольной оси (рисунок 6). Для маршрута А поворот заготовки не осуществляется, для маршрутов В_А и В_с поворот заготовки производят на 90° , причем для маршрута В_А это делают попеременно в противоположных направлениях, а для маршрутов В_с – в одном направлении, а в случае маршрута С угол поворота составляет 180° . Чаще всего, для получения УМЗ состояния используют маршрут В_с, так как он является наиболее эффективным для формирования однородной равноосной структуры из-за наиболее выгодной схемы сдвига.

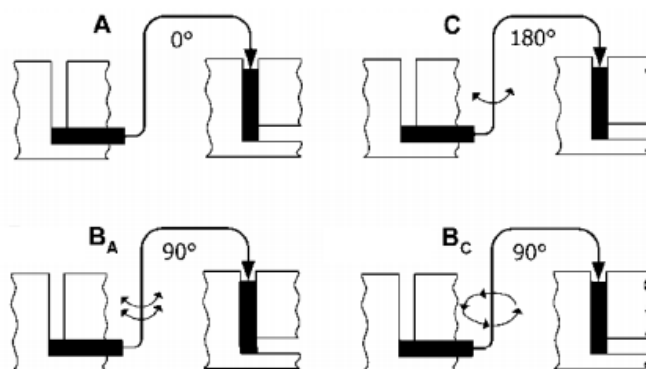


Рисунок 6 – Схематическое представление маршрутов РКУП [58]

Так же стоит отметить, что в последнее время метод РКУП активно развивают в сторону увеличения объема выхода готовой продукции. Так в работе [59] описана модификация метода, известная как РКУП-конформ, а диссертация Боткина А.В. на соискание доктора технических наук полностью посвящена проектированию процессов углового прессования [60].

1.2.3. Мультиосевая деформация

Мультиосевая деформация или, как ее еще называют всесторонняя (изотермическая) ковка сравнительно недавний метод ИПД. Его разработали в начале 90-х годов прошлого века группа профессора Г.А. Салищева для получения НС состояния в титане и его сплавах. Суть метода заключается в многократном повторении процедур осадки и протяжки с изменением оси прикладываемой нагрузки (рисунок 7) [18].



Рисунок 7 – Схема процесса мультиосевой деформации

Хотя структура, получаемая при МОД, не такая однородная, как после РКУП и КВД, этот метод имеет свои преимущества. Это, во-первых, то, что при реализации данного метода, можно получать массивные заготовки с НС состоянием. А во-вторых то, что благодаря низким скоростям деформирования (порядка 1 – 2 мм/мин) и постепенному снижению температуры

деформирования (обычно в интервале от 0,1 до 0,5 $T_{пл}$) УМЗ структуру можно получать в достаточно хрупких материалах. При этом понижение температуры позволяет накопить достаточную плотность дислокаций для измельчения зерна [61]. Эффективность данного метода доказана работами, проводимыми на титане [61, 62], алюминии и его сплавах [63, 64], сталях [65] и других металлах и сплавах, где МОД показала возможность получения развитой УМЗ структуры.

1.2.4. Прочие методы ИПД

Популярность материалов с УМЗ структурой и исследовательских работ, посвященных их получению, привела к тому, что в последнее время разрабатывают все больше новых методик ИПД. Среди недавно разработанных методов стоит отметить: аккумулируемую прокатку, циклическую деформацию «осадка – экструзия – осадка», многократный изгиб и выпрямление полосы и винтовую экструзию (рисунок 8) [18].

Для процесса аккумулируемой прокатки (accumulative roll bonding) можно использовать обычное прокатное оборудование (рисунок 8 а). Суть метода заключается в прокатке листа до половины его толщины, его резке, соединении двух половин и новой прокатке. Для достижения нужного эффекта процедуру повторяют N раз. При этом возможен подогрев листов, но только до температуры начала рекристаллизационных процессов. Достижение хорошего соединения между листами обеспечивается очисткой соединяемых половин от смазки и обработкой металлической щеткой. При этом общая эквивалентная степень деформации равна:

$$\varepsilon_N = 0,8 \cdot N \quad (1.6)$$

Из минусов данного метода можно выделить образование анизотропной в трех направлениях структуры, которая вытянута вдоль направления прокатки и имеет форму блина [18, 66]. Работы по получению УМЗ структуры данным методом успешно проводились на алюминии [67] и его сплавах [68], сталях [69], меди [70] и других металлах и сплавах, а так же на композитах металл/металл, например, на композитах титан/алюминий [66], цинк/олово [71], медь/ниобий [72] и др.

В случае циклической деформации «осадка – экструзия – осадка» (cyclic extrusion compression) заготовку помещают в камеру с диаметром d_0 , а затем продавливают в такую же камеру через оснастку диаметром d_m ($d_0 > d_m$). За счет этого реализуется схема сжатие – экструзия – сжатие (рисунок 8 б). При этом скорость деформирования обычно не превышает 0,2 мм/с, чтобы избежать разогрева образца. Для достижения нужного эффекта процесс повторяют

N раз, проталкивая образец вперед и назад. Полная степень деформации при этом рассчитывается по формуле (1.7) [18]:

$$\varepsilon = N \cdot 4 \cdot \ln \left(\frac{d_0}{d_m} \right) \quad (1.7)$$

При реализации данного метода можно накапливать степени деформации равные 90. Однако, несмотря на это, измельчение зерна при использовании данного метода не настолько эффективно, по сравнению с другими методами из-за сильной аннигиляции дислокаций в ходе циклической деформации [18].

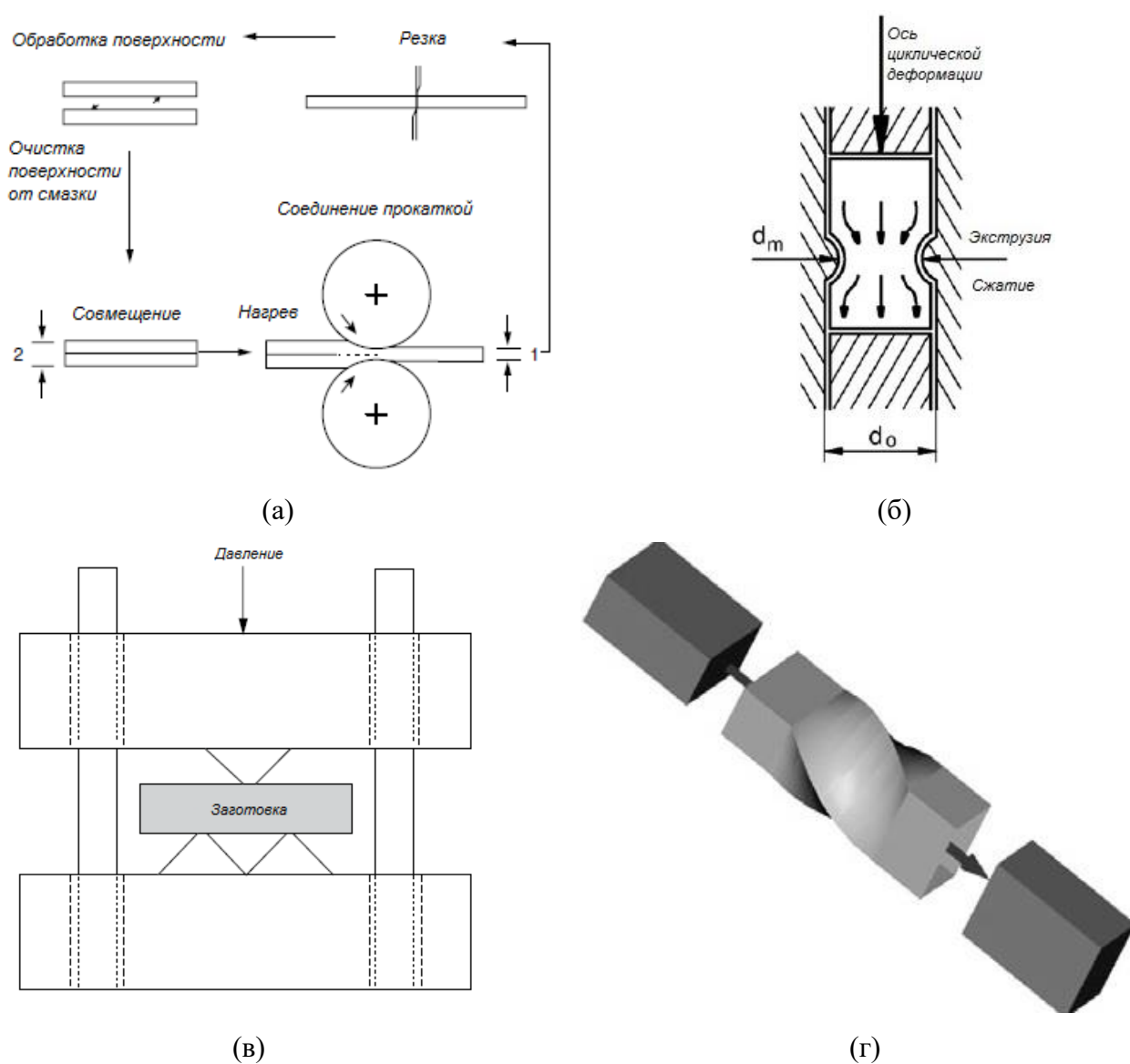


Рисунок 8 – Схемы процессов ИПД: (а) – аккумулируемая прокатка, (б) – циклическая деформация «осадка – экструзия – осадка», (в) – многократный изгиб и выпрямление полосы и (г) – винтовая экструзия [18]

Однако, не смотря на недостатки, простота метода и возможность получения массивных заготовок все же привела к развитию метода. В частности много работ проводилось на магниевых сплавах, в которых при сжатии активизируется двойникование, что приводит к существенному упрочнению [73, 74]. При этом в сплаве AZ91D использование данного метода позволило измельчить структуру до 130 нм [75].

Многократный изгиб и выпрямление полосы (repetitive corrugation and straightening) реализуется путем циклического гофрирования и выпрямления заготовки (рисунок 8 в). При этом в процессе обработки реализуется как изгиб, так и сдвиг, что способствует накоплению дефектов и измельчению структуры. Большим преимуществом метода является то, что он способен легко встраиваться в существующие промышленные циклы и обладает большим потенциалом для внедрения производства УМЗ материала в промышленных масштабах. Однако, из-за недавнего изобретения, данный метод пока не особенно развит и нуждается в тщательном исследовании его возможностей, а также в проработке режимов и методик [18]. Но те работы, что уже проводились, дают надежду на интенсивное развитие. Так в работе [76], была исследована структура меди C11000 (аналог М1) после обработки данным методом. Было показано, что после 18 проходов формируется УМЗ структура с размером зерна менее чем 500 нм. Однако формирование на поверхности заготовки усталостных трещин привело к необходимости совершенствования метода. Что и было реализовано на сплаве Al-3%Mg-0,25%Sc, в котором данный процесс позволил получить структуру со средним размером зерна 0,6 – 0,7 мкм без разрушения образца [77].

Метод винтовой экструзии (twist extrusion), наверное, самый новый метод ИПД, который был предложен только в 2004 году. Данный метод реализуется путем продавливания заготовки выбранного сечения (любого, кроме круглого) через оснастку, центральный канал которой закручен под заданным углом к своей продольной оси (рисунок 8 г) заданное количество раз. Из-за специфики оснастки заготовка сохраняет свою форму и размеры после каждого прохода обработки. Преимуществом такого метода является его простота и возможность получать массивные заготовки. Недостатком – то, что, как и при процессе КВД, центр заготовки прорабатывается хуже периферии, что создает анизотропию свойств. Однако, как и в случае КВД, увеличение количества проходов приводит к увеличению однородности структуры [18, 78]. Реализация данного метода на практике показана в работах [79, 80, 81]. Так в работе [79] показана возможность получения структуры с размером зерна ~130 нм после 16 проходов винтовой экструзии на алюминиевом сплаве 6063. Кроме того, в данной работе показано улучшение однородности структуры с ростом количества проходов. А в работе [80] сравнивали микроструктуру и механические свойства чистой меди после РКУП и винтовой экструзии.

Было показано, что при одинаковой степени деформации ($\sim 2,4$) и температуре обработки, винтовая экструзия является более эффективным методом для измельчения структуры, а, следовательно, и упрочнения чистой меди.

Не смотря на все описанные преимущества методов ИПД, их реализация на практике вне лабораторных условий все еще остается проблемой. В некоторых случаях необходима полная разработка нового оборудования для получения промышленных объемов УМЗ материалов, в некоторых – серьезная переналадка оборудования с его доработкой. Поэтому в последние годы интерес исследователей снова обратился к традиционным методам деформационных обработок, таких как ротационная ковка и винтовая прокатка (в частности ее разновидность – радиально-сдвиговая прокатка). Эти методы также дают возможность получения УМЗ материалов за счет реализации сдвиговых и сжимающих напряжений.

1.2.5. Ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка

Ротационная ковка – это обработка, при которой ковка осуществляется по квазисхеме всестороннего сжатия [19]. Заготовка пропускается через постепенно уменьшающиеся в диаметре бойки и вытягивается вдоль оси деформации (рисунок 9). При этом совокупно совершаются вращательное и осевое движение. Локальность обжатий и маленький шаг их реализации приводит к снижению технологических усилий, что существенно уменьшает нагрузку на инструмент. Кроме того, это позволяет накапливать большие степени деформации без разрушения материала. Также к преимуществам ротационнойковки можно отнести ее низкую стоимость, малые потери металла, а также прецизионность получаемых изделий.

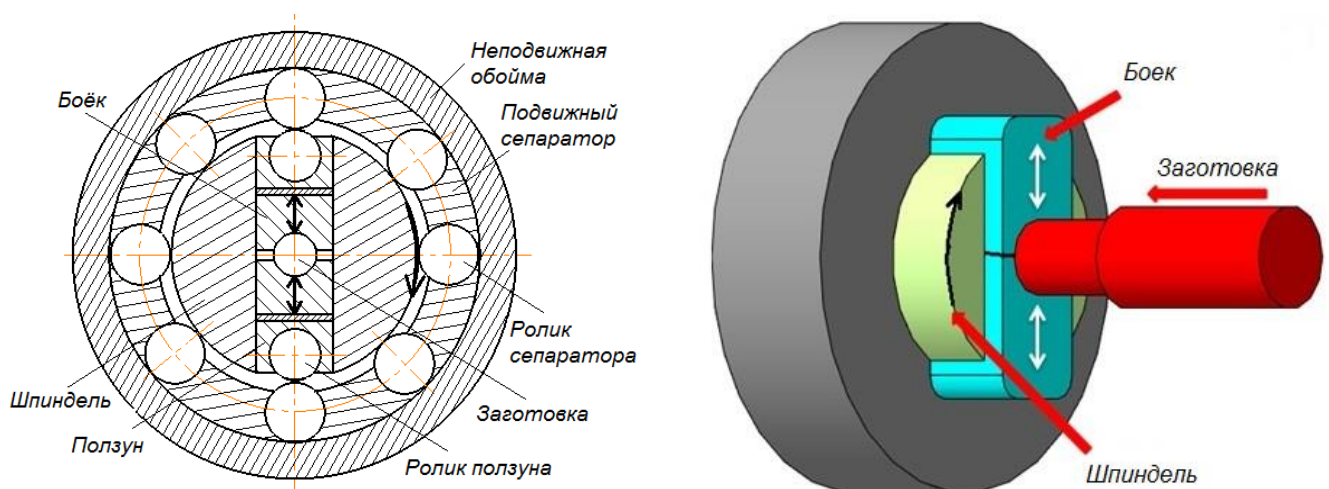


Рисунок 9 – Схема процесса ротационнойковки в двухбойковой ротационно-ковочной машине

В качестве количественной меры деформации в этом случае считают суммарную вытяжку (1.8):

$$\mu = \frac{F_{\text{нач}}}{F_{\text{кон}}} = \frac{d_0^2}{d_k^2} \quad (1.8)$$

где d_0 и d_k – начальный и конечный диаметры поперечного сечения прутка, соответственно.

Однако для унификации также часто рассчитывают истинную степень деформации (1.9):

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{d_0^2}{d_k^2} \right) \quad (1.9)$$

Данный метод известен достаточно долгое время. Применение его было ограничено получением и обработкой молибдена и вольфрама для устранения их пористости и обработкой полых заготовок, в частности для нарезных стволов [82, 83, 84]. Также известны работы, проводимые на меди и медных сплавах [85, 86]. Однако в последнее время большое количество работ посвящено не только прикладному характеру метода, но также самому процессу из-за возможности эффективного измельчения, вплоть до УМЗ состояния. Так работы, выполненные на сталях [87], титане [88], алюминии [89] и других материалах, подтверждают целесообразность использования ротационнойковки для получения УМЗ структур.

Радиально-сдвиговая прокатка (РСП) – это разновидность винтовой прокатки, при котором процесс пластического деформирования заготовки осуществляется приводными валками, вращающимися в одну сторону, оси которых скрещены с осью прокатки (рисунок 10).

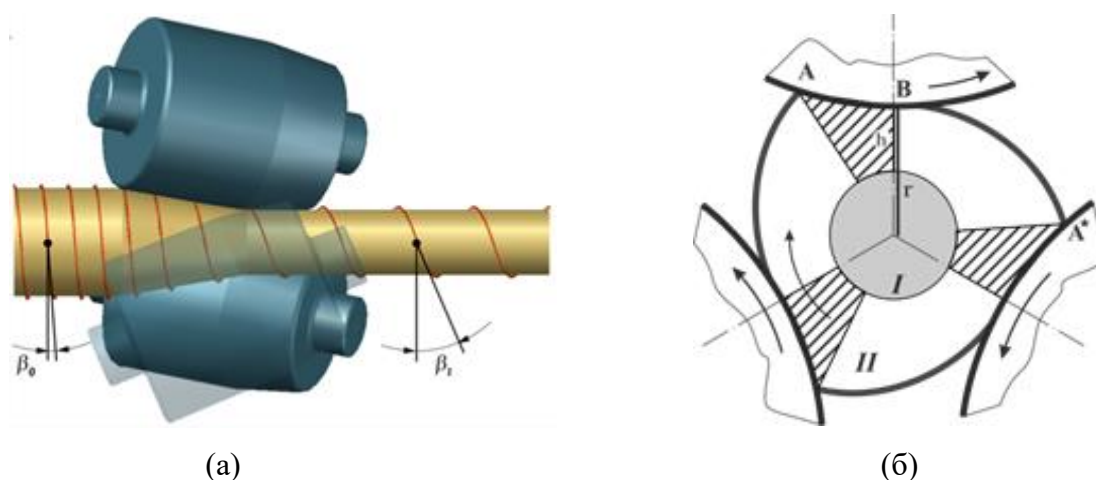


Рисунок 10 – Схема очага деформации при РСП (а) и характерные зоны в поперечном сечении очага деформации (б) (β – угол подъема винтовых траекторий (угол подачи))

Радиально-сдвиговая прокатка была разработана во второй половине прошлого века на базе НИТУ «МИСиС» (в то время - «Московский институт стали и сплавов»). В процессе обработки происходит геликоидальное течение металла с ускорением внутренних слоев заготовки и замедлением внешних, создавая эффект объемного макросдвига, что способствует полной проработке [4]. Кроме того, замедление внешних слоев металла при деформировании сокращает количество поверхностных дефектов при прокатке. Следует учитывать, что из-за сосредоточения больших сдвиговых деформаций в ограниченном объеме металла, обработка сопровождается достаточно сильным, но управляемым его разогревом. В целом, эта величина составляет 100 – 150 °С, что учитывается в процессе разогрева под прокатку и позволяет уменьшить температуру нагрева как в начале обработки, так и при промежуточных подогревах [4]. Степень деформации при этом рассчитывают, как и при ротационной ковке, согласно выражениям (1.8) и (1.9).

Стоит отметить, что для эффективного измельчения зерна и получения УМЗ структуры прокатку проводят с уменьшением температуры обработки и увеличением суммарной степени деформации. Температуру конца деформации выбирают так, чтобы она была заведомо ниже температуры начала рекристаллизационных процессов. Из недостатков метода, можно выделить неоднородность структуры в центре и на краю заготовки, которая устраняется увеличением числа проходов прокатки. В настоящее время имеется опыт измельчения структуры при радиально-сдвиговой прокатке на титановых сплавах [90, 91], чистом магнии [2 и его сплавах [92, 93], чистой меди [94, 95], алюминиевых сплавах [96], а также на сталях [97, 98].

1.2.6. Структурообразование при ИПД

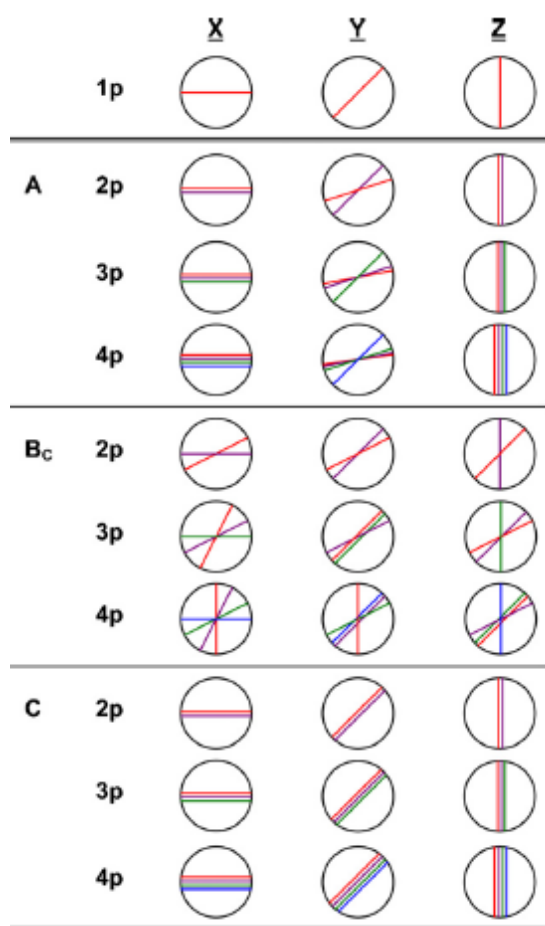
Как показали многие исследования типичной структурой, получаемой при ИПД, является УМЗ структура с размером зерна порядка 200 – 500 нм. Исключение составляет только структура, получающаяся в процессе КВД, где возможно образование наноструктур. Идеальная структура, к которой стремятся при реализации методов ИПД, состоит из равноосных зерен с большой долей высокоугловых границ. Однако на практике структура несколько иная. В целом, наряду с зернами и субзернами, в структуре большинства металлов и сплавов после ИПД присутствуют следующие элементы [18]:

- неравновесные границы зерен с внесенными дислокациями;
- нанодвойники, дефекты упаковки и внутризеренные ячейки;
- кластеры сегрегаций и облака (причем не только легирующих элементов, но и примесей), размером порядка 3 – 5 нм;

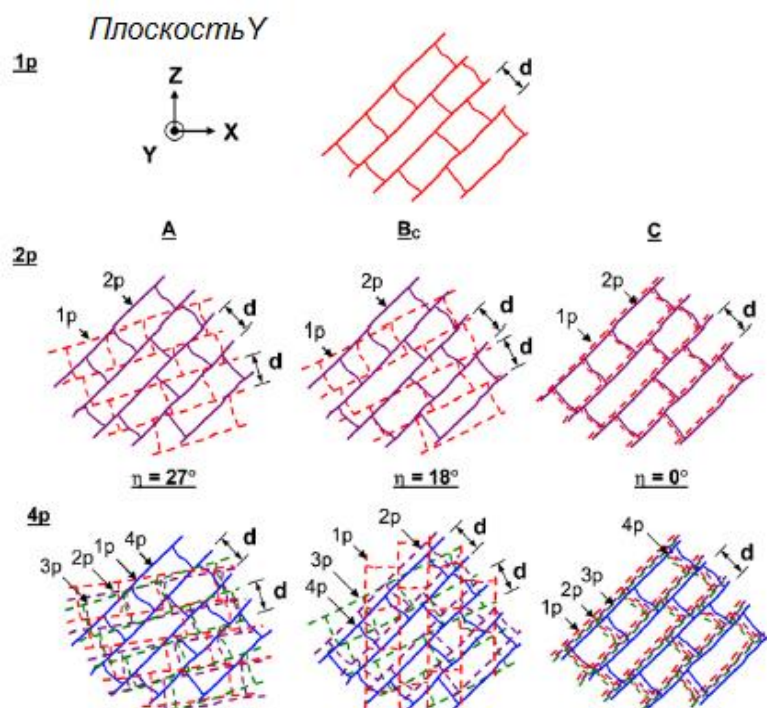
– наноразмерные частицы (выделения вторых фаз).

Однако, не смотря на общие черты, каждый метод ИПД привносит свои особенности в структурообразование. Так при КВД процесс структурообразования происходит стадийно при достижении определенных степеней деформации [99]. Начальная стадия характеризуется постепенным накоплением дислокаций и, соответственно, упрочнением материала. С увеличением напряжения свободные дислокации начинают выстраиваться в границы ячеек. При этом после достижения степени деформации равной 1,5 – 2 и размера ячеек менее 1 мкм структура начинает стабилизироваться. Дальнейшее повышение напряжения и рост степени деформации до 4 – 5 ведет к росту плотности дислокаций, сначала на малоугловых границах ячеек, которые постепенно начинают перестраиваться в большеугловые (угол разориентации свыше 10°), а после пересыщения границ – в теле зерна. Для этой стадии также характерно деформационное упрочнение. Более высокие степени деформации вызывают возникновение все большего количества высокоугловых границ, к которым происходит сток большого количества избыточных дислокаций. Постепенно этот процесс охватывает весь образец, и деформация выходит на установившуюся стадию. Дальнейшее увеличение степени деформации (свыше $\varepsilon = 5 - 6$) не приводит к существенному изменению структуры.

В процессе же РКУП ситуация несколько иная. Теория о непрерывно накоплении дислокаций и формировании новых границ, которые возникают при КВД, недостаточна для объяснения всех изменений, происходящих в материале. В работе [100] были кратко изложены основные принципы структурообразования при РКУП. Действительно, каждый проход РКУП привносит в материал большое количество дефектов кристаллического строения. И уже после одного прохода прессования в поликристаллических материалах происходит существенное измельчение зерна. Однако сформировавшаяся при этом структура состоит преимущественно из ячеек, разделенных малоугловыми границами, вытянутых вдоль плоскости прессования. Но дальнейшее измельчение структуры будет сильно зависеть от выбранного маршрута РКУП. На рисунке 11 представлена модель сдвига для различных маршрутов РКУП, а также модель измельчения структуры материала. Видно, что реализация сдвига при использовании разных маршрутов не одинакова. Очевидно, что четыре прохода по маршруту А не являются удовлетворительными для получения равноосной микроструктуры, поскольку угловой диапазон сдвига составляет всего 37° для плоскости Y и 0° для плоскостей X и Z. Маршрут С также не является оптимальным, так как сдвиг равен 0° на всех трех ортогональных плоскостях. В отличие от маршрутов А и С для маршрута Вс выполняется оптимальное условие сдвига с угловыми диапазонами 90° , 63° и 63° для плоскостей X, Y и Z, соответственно, что может привести к быстрому развитию равноосной УМЗ структуры [18, 100].



(a)



(б)

Рисунок 11 – Модели сдвига, для плоскостей X, Y и Z после 1-4 проходов (маршруты А, Вс и С): цвета красный, сиреневый, зеленый и синий соответствуют первому, второму, третьему и четвертому проходу через матрицу, соответственно (а) и модель измельчения зерна (б) [100]

Резюмируя, можно сказать, что при РКУП, как и при КВД, развитие структуры идет через увеличение плотности дислокаций с образованием границ ячеек и постепенным ростом угла разориентации между зернами и субзернами. Однако для РКУП с каждым проходом задействуются все новые плоскости сдвига, что и приводит к измельчению структуры. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что наиболее эффективным маршрутом для получения равновесной УМЗ структуры является маршрут Вс.

1.3. Формирование УМЗ структуры в чистом магнии и его сплавах

Из-за популярности магниевых сплавов в промышленности ученые со всего мира ежегодно проводят огромное количество работ, которые направлены на их модификацию для получения улучшенных прочностных, пластических и эксплуатационных свойств, в том числе и

путем измельчения структуры до УМЗ состояния. Работы по изучению влияния пластической деформации на поведение магниевых сплавов проводили, используя как простые деформационные методы, такие как прокатка, штамповка, экструзия, волочение и т.д., так и с использованием методов ИПД, самыми популярными из которых были КВД и РКУП. Кроме того, в последнее время много работ посвящено влиянию на структуру магниевых сплавов таких методов деформирования, как ротационная ковка, мультиосевая деформация и радиально-сдвиговая прокатка. Среди промышленных магниевых сплавов, которым посвящено наибольшее количество работ, лидерами являются сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn, а также сплавы Mg-PЗМ.

Для магния, как ГПУ металла, деформационные процессы обусловлены скольжением в трех типах плоскостей (плоскости базиса, призмы и пирамиды), а также двойникованием (рисунок 12).

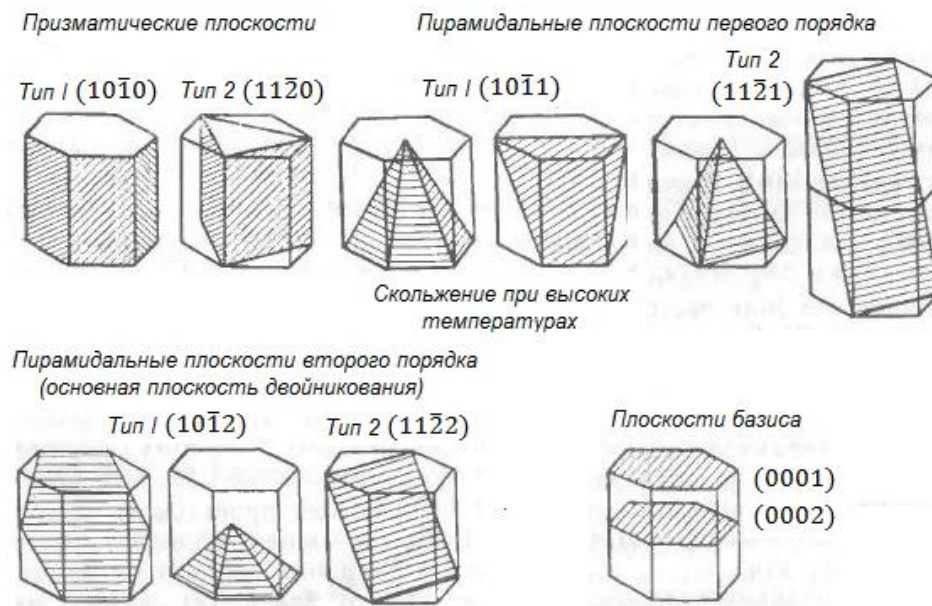


Рисунок 12 – Плоскости скольжения в решетке магния

Исследование деформационного поведения магния и его сплавов показало, что при комнатных температурах их деформирование затруднено [2]. Так было показано, что до достижения температуры 225 °С скольжение дислокаций по плоскостям базиса происходит лишь в том случае, если эти плоскости удобно ориентированы относительно направления прилагаемого напряжения. В противном случае, скольжение затруднено. Поэтому при низких температурах (ниже 225 °С) основным деформационным механизмом можно считать двойникование, которое положительно сказывается на прочностных свойствах, но, обычно, ведет к катастрофическому падению пластичности. Лишь при достижении повышенных

температур (выше 225 °С) начинается полноценное базисное скольжение. Кроме того, при повышенных температурах дополнительно становится возможным скольжение призматических и пирамидальных систем скольжения. Очевидно, что для получения оптимального сочетания прочностных и пластических свойств магниевые сплавы необходимо деформировать при температурах выше 300 °С, что на практике обычно совпадает с температурой начала рекристаллизационных процессов, происходящих в магниевых сплавах (температура плавления чистого магния равна 650 °С). Это несколько осложняет проведение интенсивной пластической деформации, одним из главных условий которой является низкая температура процесса. А, следовательно, получить УМЗ структуру методами ИПД (кроме КВД) в магниевых сплавах достаточно сложно. Поэтому, для достижения заданных параметров структуры деформирование магниевых сплавов часто проводят с постепенным понижением температуры обработки [92, 101, 102].

Например, в работе [101] Minárik и др. проводили РКУП на коммерческом сплаве WE43. Было показано, что применение стадийного понижения температуры от 335 до 285 °С с увеличением числа проходов прессования позволяет измельчить исходное зерно, средний размер которого составляет ~110 мкм, до ~340 нм. При этом прочность сплава растет до 427 МПа, что составляет 340% от исходного значения литого состояния в 125 МПа. Относительное удлинение при этом остается на удовлетворительном уровне и составляет ~10%.

Другим примером такого деформирования может послужить работа [92], в которой благодаря ступенчатой радиально-сдвиговой прокатке удалось снизить температуру обработки чистого магния от 250 °С до комнатной температуры. Было показано, что РСП приводит к существенному измельчению зерна от 43 до ~2 мкм, что приводит к повышению предела прочности со 160 до 205 МПа при уровне пластичности, равном 7%. При этом изучение микроструктуры магния на каждом этапе прокатки показало типичное для процесса РСП распределение размера зерна по сечению заготовки. Так после первого прохода прокатки структура центра заготовки состоит из практически недеформированных зерен средним размером 35 – 40 мкм, а ее край – из зерен со средним размером ~8 мкм. Дальнейшая обработка с увеличением числа ее проходов приводит к постепенному выравниванию структуры, что способствует формированию на 11-ом проходе равномерной по сечению заготовки структуры.

В работе [102] также проводили ступенчатое РКУП сплава ZK60. Yuan и др. сравнивали свойства сплава после прессования при 300 °С (8 и 12 проходов), а также после ступенчатой обработки (4 прохода 250 °С + 2 прохода 200 °С + 2 прохода 150 °С + старение в течение 1 часа при 100 °С для устранения остаточных напряжений). Было показано, что ступенчатое РКУП приводит к более сильному упрочнению по сравнению с обыкновенной обработкой и наиболее выгодному сочетанию свойств прочность-пластичность. В случае РКУП при 300 °С и 8

проходах предел прочности сплава достигает 265 МПа, а относительное удлинение 19%, при 300 °С и 12 проходов – 289 МПа и 23,6%, в то время как при ступенчатой обработке – 371 МПа и 18%. Эти изменения механических характеристик хорошо согласуются с исследованиями микроструктуры сплава. Так после РКУП при 300 °С 8 и 12 проходов средний размер зерна с 200 мкм в гомогенизированном состоянии сокращается до ~2 мкм. Однако в этом случае структура сплава довольно неоднородная и в ней, наряду с мелкозернистыми областями, присутствуют отдельные зерна размером 20 мкм. Ступенчатая же обработка приводит к формированию УМЗ структуры со средним размером зерна менее 1 мкм. По всей видимости, на ее формирование влияет повышенная скорость накопления дислокаций при низких температурах деформирования. Очевидно, что деформирование со ступенчатым понижением температуры дает больше возможностей для формирования равномерной УМЗ структуры в магниевых сплавах.

Как уже говорилось ранее, большая популярность магниевых сплавов привела к широкому изучению их поведения при ИПД. Поиск по базам данных статей показывает, что существует колоссальное количество работ, посвященных их обработке методами КВД и РКУП, и, что ожидаемо, не такое большое – менее популярными способами получения УМЗ состояний. Так мультисековую деформацию проводили на магниевых сплавах WE43 [103, 104], МА14 [105, 106], ZK60 [107], Mg-2%Zn-2%Gd [108, 109] и GW94 [110]. Интересно отметить, что в большинстве случаев применение мультисековой деформации к магниевым сплавам приводит к повышению не только прочности, но и пластичности. Однако во всех работах, кроме [110], было показано, что структура, сформировавшаяся в процессе МОД, измельченная, но не УМЗ. В целом, это мелкодисперсная структура со средним размером зерна порядка 1 – 5 мкм. Поэтому, разработка режимов МОД, позволяющих получать в магнии УМЗ состояние, все еще актуальна. Радиально-сдвиговая прокатка также применялась для обработки магния [92] и его сплавов [93, 111], однако, также как и при мультисековой деформации, все еще стоит потребность в разработке оптимальных режимах деформирования.

В то же время структурообразование в процессе ротационнойковки несколько отличается от структурообразования при РПС и МОД. Высокие сжимающие напряжения, большая скорость деформирования и цикличность деформации часто приводят к формированию в магнии большой плотности двойников деформации. В настоящее время количество работ, посвященных ротационнойковке магния, ограничено. Но, не смотря на это, работы, проведенные на чистом магнии [112, 113, 114] и сплавах AE42 [115], AZ71 [116], AZ31 [117] и AM60 [118, 119], показывают перспективность применения данного метода для измельчения структуры магния и сплавов на его основе.

Новый виток развития исследований, направленных на получение УМЗ состояний магниевых сплавов, связан с активным развитием во всем мире направления медицинских магниевых сплавов.

1.4. Магниеые сплавы для медицины

1.4.1. Магний как перспективный материал для медицины. Преимущества и недостатки

В настоящее время в медицине в качестве материалов для создания ортопедических имплантатов и изделий для сердечно-сосудистой хирургии используют неразлагаемые в среде человеческого тела сталь и титан. Данные материалы неплохо зарекомендовали себя в этом направлении, однако они имеют один весомый недостаток – потребность в повторной операции для удаления отслужившей конструкции. Кроме того, механические свойства имплантатов из стали и титана значительно превышают свойства кортикальной кости, что может вызывать неравномерное ремоделирование костной ткани. Поэтому в настоящее время медики и материаловеды озаботились созданием нового поколения имплантатов, которые были бы схожи по своим механическим характеристикам с костной тканью, а также были бы биорезорбируемыми, то есть разлагались в организме в процессе заживления травмы. Перспективными кандидатами для создания таких изделий являются магниевые сплавы из-за, во-первых, хорошей биосовместимости, и, во-вторых, близких к костной ткани механических свойств [3 – 15].

Однако, несмотря на перспективность, магний, как материал для создания медицинских имплантатов, обладает одним весомым недостатком. В чистом виде магний обладает чрезмерной скоростью деградации, что приводит к быстрой потере несущих свойств созданного изделия до того, как успеет сформироваться новая костная ткань. К тому же, коррозия сопровождается активным выделением водорода в области имплантации, которое негативно сказывается на окружающих тканях и препятствует восстановительным процессам [120]. Так еще первые испытания магниевых сплавов в качестве медицинских имплантатов, проведенные Lambotte в 1906 году [121], привели к формированию под кожей пациента обширных подкожных газовых полостей. Неконтролируемая коррозия привела к разрушению изделия и на восьмой день его фрагменты были удалены из тела подопытного. Скорость коррозии, очевидно, возрастала из-за использования в конструкции винтов из стали для крепежа магниевой пластины. Позднее, в 1930-х г., эксперименты с использованием чистого магния (без использования стальных винтов) оказались более успешными [122].

Так же стоит учитывать и то, что для магния характерна неравномерная коррозия с образованием локальных дефектов в виде питтинговых ям. Такое поведение может привести к анизотропии механических свойств изделия и потере его функциональности до конца срока службы. Поэтому проблема создания биodeградируемых имплантатов нового поколения сопряжена не только с получением материала с оптимальным сочетанием прочности и пластичности, но также с созданием в данном материале программируемой, равномерной коррозии.

Для снижения скорости коррозии магния в его состав вводят легирующие элементы. Однако при подборе системы легирования стоит учитывать степень воздействия элементов и их продуктов распада на организм человека, а также их биосовместимость. В настоящее время в качестве основных легирующих элементов медицинских магниевых сплавов выступают цинк, кальций, серебро, марганец, стронций, литий, некоторые редкоземельные металлы (иттрий, неодим, гадолиний) и алюминий, хотя споры о вредном влиянии последнего на организм человека не утихают [123]. В некоторых сплавах присутствует цирконий, как элемент-модификатор структуры. Добавка данных элементов (особенно РЗМ) в магний положительно сказывается на его коррозионной стойкости, однако не устраняет проблему неравномерности коррозии. Далее будет более подробно рассмотрено влияние каждого из элементов на организм человека.

Однако, не смотря на положительное влияние легирующих элементов на коррозионную активность магния, этого замедления не всегда бывает достаточно. К тому же, легирование часто не способно решить проблему неравномерности коррозии по поверхности изделия. Поэтому актуальной задачей является поиск дополнительных возможностей модификации магниевых сплавов для создания управляемой коррозии. И здесь на помощь может прийти формирование в сплавах УМЗ структуры. Так в работе [124] Medvedev и соавторы показали, что формирование УМЗ структуры в чистом титане приводит к уменьшению шероховатости его поверхности, что положительно сказывается на его коррозионной стойкости. Похожие результаты по улучшению стойкости коррозии, но уже в магниевом сплаве $Mg-4\%Y-3\%Nd$ были получены в работе [125]. Было показано, что измельчение зерна до 0,7 мкм показывает положительную динамику как скорости электрохимической, так и химической коррозии. В обзорной статье [126], посвященной коррозионному поведению магниевых сплавов, такое поведение объясняется возможным ускорением для УМЗ магниевых сплавов вследствие увеличения разветвленности границ зерен скорости коррозии на коротком начальном этапе, на котором происходит быстрое создание защитного слоя, состоящего из оксидов и гидроксидов магния, который и замедляет последующие коррозионные процессы. Так же в данном обзоре было отмечено и влияние УМЗ структуры на питтингообразование при коррозии. Считается, что

высокая плотность границ зерен служит своего рода барьером для роста питтинговых ям, что и повышает равномерность коррозии. Однако стоит отметить, что такое поведение не всегда характерно для сплавов с УМЗ структурой и в обзоре также приведены примеры работ, где УМЗ структура не только не препятствовала распространению коррозии, но даже ускоряла ее (часто из-за повышения в структуре плотности двойников деформации). Из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что на настоящий момент влияние УМЗ структуры на коррозионное поведение магниевых сплавов изучено недостаточно и есть огромная потребность в исследованиях в данном направлении.

Также, говоря о формировании в магниевых сплавах УМЗ структуры, не стоит забывать о ее главном влиянии – улучшении прочностных, а иногда и пластических свойств. Не смотря на то, что магний по своим механическим характеристикам близок к характеристикам костной ткани, на практике этих свойств может быть недостаточно для выполнения его прямой функции, а также для создания конструкций сложной формы (например, реберных скоб). Поэтому повышение механических характеристик также является актуальной задачей.

Стоит отметить, что в последние годы проводят множество клинических исследований на различных магниевых сплавах. Так, Trincăetal в работе [127] исследовал сплав Mg-0,4%Ca-0,5%Si и посредством гистологических исследований выявил интенсивное формирование костной ткани после 2 недель имплантации, а также отследил основные стадии восстановления кости на фоне процесса биodeградации образца имплантата. А в работе [128] была исследована биосовместимость *in vivo* цилиндров из сплава Mg-Zn-Zr путем имплантации в бедренные кости кроликов. На 24-й неделе имплантации наблюдалась частичная деградация, а плотность окружающей губчатой кости увеличивалась. Нарастание новой костной ткани на поверхности имплантата увеличивалась постепенно в период между 12 и 24 неделями. При этом вокруг кости наблюдались множественные образования полостей газа, который вызвал кавитацию губчатой кости, однако не влиял на остеогенез вокруг исследуемых образцов. Поэтому актуальность задачи по модификации медицинских магниевых сплавов не вызывает сомнения.

1.4.2. Влияние различных элементов на организм человека

Как уже было сказано ранее, для успешного выбора системы легирования необходимо учитывать влияние всех элементов, входящих в состав сплава. Поэтому для легирования медицинских магниевых сплавов выбирают те элементы, которые не только способны успешно повышать прочностные свойства и коррозионную стойкость, но и быть наиболее биосовместимыми с тканями и жидкостями человеческого тела. В таблице 1 представлены

данные о содержании в организме человека, суточной потребности, предельно-допустимой концентрации и токсичности магния и основных легирующих элементов.

Таблица 1 – Влияния магния и основных легирующих элементов медицинских магниевых сплавов на организм человека [129]

Элемент	Содержание в организме	Суточная потребность	Предельно-допустимая концентрация	Токсичность
Mg	19 – 25 г	250 – 500 мг	Предельная доза 800 мг/сутки	не токсичен
Y	данные отсутствуют, невелико	0,016 мг	данные отсутствуют	малотоксичен
Nd	данные отсутствуют, невелико	данные отсутствуют	данные отсутствуют	малотоксичен
Zr	250 – 420 мг	~0,05 мг	-	не токсичен
Al	61 мг	35 – 49 мг	токсичная доза 5 г, способствует развитию болезни Альцгеймера, накапливаясь в мозгу	соли алюминия токсичны
Zn	2 – 3 г	15 – 20 мг для мужчин, 12 – 18 мг для женщин	150 – 600 мг/сутки	токсичная доза – 150 – 600 мг/сутки соединения Zn токсичны, летальная доза цинка – 6 г
Mn	12 – 20 мг	1 – 2 мг	11 мг/сутки	токсичная доза - 40 мг/день, летальная – не установлена
Ca	1,4% массы тела	800 мг, дети до 7 лет – 1 г, до 18 лет – 1,5–2 г, беременные и	данные отсутствуют	не токсичен

Элемент	Содержание в организме	Суточная потребность	Предельно-допустимая концентрация	Токсичность
		кормящие женщины – 1,4 г		
Ag	данные отсутствуют	0,0014 – 0,08 мг	токсичная доза – 60 мг, летальная – 1,3 – 6,2 г	токсичен в больших количествах
Sr	320 мг	0,8 – 5 мг	данные отсутствуют	ионы Sr токсичны
Li	0,67 мг	0,1 – 2 мг	токсичная доза – 92 – 200 мг	соли Li в больших концентрациях – токсичны
Gd	данные отсутствуют, но невелико	данные отсутствуют	данные отсутствуют	малотоксичен

Магний является одним из важнейших микроэлементов, который необходим для большинства биохимических процессов, происходящих в организме человека, а также для нормального функционирования нервной системы и сокращения мышечных тканей. Суточная потребность в магнии для взрослого человека довольно высока (~500 мг), при этом она резко возрастает при постоянных физических нагрузках, стрессе, в период беременности и т.п., а также при употреблении некоторых лекарств и продуктов (например, кофе). При этом предельная доза магния для здорового человека составляет 800 мг/сутки. Превышение данной дозы чревато аллергической реакцией, которая проявляется в вялости, гипертиреозе, псориазе, диарее. Однако сокращение дозы довольно быстро приводит к улучшению состояния, так как избыток магния хорошо выводится через почки и кишечник.

Кальций также является важнейшим микроэлементом, необходимым для нормального функционирования организма, например, костной ткани. Он часто используется как основной легирующий элемент для магниевых сплавов биомедицинского применения. Основное воздействие на сплав – повышение прочности за счет твердорастворного упрочнения и повышение коррозионной стойкости сплава. Есть также сведения о том, что кальций проявляет антиканцерогенные свойства [130]. Кальций не является токсичным веществом, а его передозировка возможна только при употреблении очень больших доз, которые приводят к кальциурии, усилению кальцификации и ослаблению процессов регенерации.

Марганец и цинк также являются важными микроэлементами. При этом оба являются незаменимыми легирующими элементами в медицинских магниевых сплавах из-за своей

способности к биорезорбции. Кроме того, оба элемента повышают прочность и коррозионную стойкость сплавов. В работах [131, 132] показано, что сплавы систем Mg-Ca, Mg-Zn и Mg-Mn-Zn имеют хорошую биосовместимость *in vitro* и *in vivo*, а также повышенную коррозионную стойкость, постепенно растворяясь в костной ткани. При этом токсическое воздействие данных элементов начинает проявляться только при достижении больших доз (Mn – 40 мг/день, Zn – 150 – 600 мг/сутки).

Из-за коммерческой доступности и хороших механических свойств большой интерес у исследователей вызывали сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn, (AZ91 и AZ31). Однако их применение сопряжено с опасностью поступления в организм избыточного количества алюминия, что может способствовать развитию деменции и болезни Альцгеймера [123]. В целом, алюминий в небольших количествах не оказывает токсичного воздействия на организм. Если учесть, что суточная потребность в алюминии составляет 35 – 49 мг, то сплавы, содержащие его малое количество, не имеют противопоказаний к использованию. Однако в таком случае стоит корректировать количество потребления продуктов, богатых алюминием. Систематическое превышение допустимой дозы приводит к повышению ломкости костей, уменьшает адсорбцию фосфора, ухудшает усвоения кальция, снижает уровень железа в крови.

В настоящее время большой интерес представляют магниевые сплавы, легированные РЗМ и/или стронцием, которые являются хорошими упрочнителями и повышают коррозионную стойкость сплавов. Для медицинских сплавов используют малотоксичные РЗМ: неодим и иттрий. К сожалению, воздействия данных металлов на организм человека в настоящее время изучено мало, однако известно, что сплавы магния с РЗМ и стронцием показывают хорошую биосовместимость *in vitro* и *in vivo*. Целый ряд таких сплавов был испытан на ортопедических и сердечно-сосудистых моделях [133]. Был достигнут определенный прогресс при легировании магния РЗМ для замедления коррозии материала в физиологических средах [134]. Например, для сплавов системы Mg-Nd-Zn, в которых основным легирующим элементом является неодим, был достигнут определенный прогресс в улучшении биосовместимости *in vitro*. Неодим является элементом с низкой цитотоксичностью, а его добавление в сплав может значительно замедлить электрохимическую коррозию имплантата [135]. Исследования показали, что среди РЗМ наиболее высокой цитотоксической активностью обладают диспрозий (Dy), и гадолиний (Gd), что стоит учитывать при выборе системы легирования для медицинских магниевых сплавов [136]. Поэтому, во избежание проблем, связанных с потенциальной токсичностью, рекомендуется использовать легирующие элементы, которые уже продемонстрировали хорошую биосовместимость. В частности, было установлено, что хорошей биосовместимостью обладают сплавы систем Mg-Ca-Zn, Mg-Sr и Mg-Ca-Zn-Sr (MCZS). Введение этих элементов в состав сплавов обусловлено их биологической

активностью. Так цинк может приводить к ускорению образования костей за счет усиления выработки щелочной фосфатазы и коллагена, а ионы кальция способствует усилению пролиферации и дифференцировки остеобластов *in vivo*. Введение стронция также признано остеогенным фактором, который может индуцировать дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток в остеобласты. В идеальном случае легирование магния кальцием, цинком и стронцием может дополнительно усилить костно-формирующую реакцию на имплантат, изготовленный из магниевых сплавов.

1.5. Вывод по литературному обзору

Магниевые сплавы являются перспективными материалами для их использования в качестве биорезорбируемых имплантатов. Основными их достоинствами является хорошая биосовместимость, механические свойства, близкие к свойствам костной ткани, и способность растворяться в физиологических средах. Однако в настоящее время существуют ограничения их применения, связанные с высокой коррозионной активностью магниевых сплавов, а также с неравномерностью их деградации. Для устранения данного недостатка в настоящее время разработан ряд сплавов, легированных биологически активными металлами, такими как кальций, цинк, марганец, РЗМ и т.п., которые позволяют повысить прочность и коррозионную стойкость и, в то же время, не являются токсичными для организма человека. Кроме того, на практике существует потребность в дополнительном упрочнении сплавов на основе магния для расширения возможностей их применения. Для этой цели хорошо подходит формирование ультрамелкозернистой структуры, которая эффективно упрочняет магниевые сплавы. Еще одним плюсом формирования УМЗ структуры является то, что, согласно литературным данным, она благоприятно отражается на коррозионной активности магниевых сплавов, ускоряя формирование защитного оксидно-гидроксидного слоя на поверхности исследуемого образца. Этот слой замедляет скорость коррозии, а большое количество границ зерен сдерживает питтингообразование. Также положительным эффектом является и то, что благодаря формированию УМЗ структуры снижается шероховатость поверхности изделия, что улучшает как коррозионную стойкость, так и биосовместимость материала. Поэтому, ожидается, что применение деформационных методов, позволяющих получать УМЗ структуру, к магниевым сплавам, разработанным для использования в медицине, благоприятно скажется на их механических и эксплуатационных свойствах.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные материалы

В настоящей работе исследовались следующие сплавы: промышленный сплав МА2-1пч (Mg-4,4%Al-0,9%Zn-0,4%Mn), коммерческий сплав WE43 (Mg-3,56%Y-2,20%Nd-0,47%Zr) и сплав Mg-0,8%Ca. Химический состав сплавов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием индукционной плазмы на приборе Inductivity Coupled Plasma-Atomic Spectrometer, ULTIMA2C, Jobin-YvonFirm.

В случае сплава МА2-1пч использовалась промышленная плавка с химическим составом Mg-4,4%Al-0,9%Zn-0,4%Mn. Для устранения химической неоднородности после выплавки сплав подвергался двухступенчатому гомогенизирующему отжигу по схеме: 390 °С, 10 часов + 420 °С, 8 часов. После гомогенизации сплав был прокатан при небольших обжатиях для придания слитку необходимых размеров. Исходные заготовки для проведения радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки были вырезаны из горячекатаной плиты толщиной 60 мм. Заготовки для проведения РСП диаметром 56 мм и длиной 300 мм вырезались из плиты вдоль направления прокатки. Заготовки для ротационной ковки диаметром 20 мм и длиной 200 мм также были вырезаны вдоль направления прокатки.

Сплав WE43 получали выплавкой в индукционной печи с использованием дистиллированного магния, промышленных лигатур редкоземельных металлов и циркония под защитной газовой смесью при температуре 750 °С. Слиток сплава диаметром 64 мм охлаждался на воздухе, а затем подвергался гомогенизации при температуре 525 °С в течение 8 часов для приведения структуры в равновесное состояние. Охлаждение сплава после гомогенизации также осуществлялось на воздухе. Для проведения КВД из гомогенизированного слитка вырезали диски диаметром 20 мм и толщиной 1,5 мм. Далее, с целью получения исходных прутков необходимых диаметров для последующего деформирования, слиток прессовали при температуре 430 °С с вытяжкой² 28,44 – для деформации методом равноканального углового прессования, 10,24 – для обработки ротационной ковкой и 6,55 – для мультиосевой деформации. Затем прутки сплава снова отжигали при температуре 525 °С в течение 8 часов и охлаждали на воздухе для создания пересыщенного твердого раствора РЗМ в магнии.

Для получения сплава Mg-0,8%Ca был использован магний МГ96 и промышленная магний-кальциевая лигатура. Сплав выплавляли в металлическом тигле в электрической печи

² Вытяжку рассчитывали по формуле: $\mu = F_{\text{нач}} / F_{\text{кон}}$, где $F_{\text{нач}}$ и $F_{\text{кон}}$ – начальная и конечная площади поперечного сечения прутка, соответственно.

сопротивления с последующей отливкой в нагретую до 200 °С толстостенную стальную изложницу. Далее из слитка сплава диаметром 40 мм и высотой 120 мм были вырезаны заготовки размером 15 × 35 мм для проведения МОД. Заготовки сплава подвергались гомогенизации при температуре 510 °С в течение 6 часов с последующей закалкой в воду.

2.2. Деформационная обработка сплавов

Равноканальное угловое прессование проводили на сплаве WE43. Для этого из прутков сплава вырезали заготовки диаметром 10 мм и высотой 60 мм. Прессование по маршруту Вс проводили с постепенным понижением температуры обработки и увеличением количества циклов до 12 (рисунок 13).

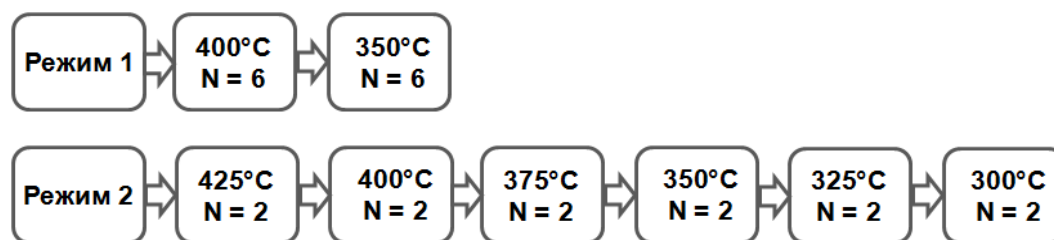


Рисунок 13 – Схема РКУП сплава WE43

Мультиосевую деформацию проводили на сплаве WE43 (цилиндрические образцы диаметром 25 мм и высотой 40 мм) с постепенным понижением температуры обработки от 450 °С до 300 °С и увеличением количества циклов до 28 с суммарной степенью деформации – 17,5 и степенью деформации при единичном обжатии – 0,625. В случае сплава Mg-0,8%Ca использовали образцы диаметром 15 мм и высотой 35 мм. При этом обработка проводилась с постепенным уменьшением температуры от 450 °С до 250 °С и увеличением количества проходов (рисунок 14). Суммарная степень обжатия составила 5,625. Деформирование осуществляли на универсальной гидравлической испытательной машине для статических испытаний Instron 300LX со скоростью деформирования 2 мм/мин.

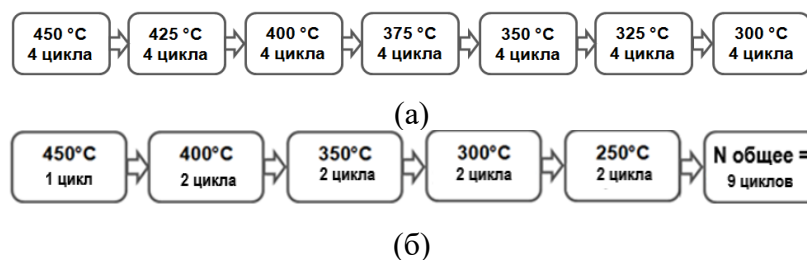


Рисунок 14 – Схема мультиосевой деформации сплавов WE43 (а) и Mg-0,8%Ca (б)

Деформирование методом радиально сдвиговой прокатки (РСП) проводили с постепенным снижением температуры и увеличением суммарной степени деформации на трехвалковом стане со скоростью 80 мм/с. Полная схема обработки представлена на рисунке 15.

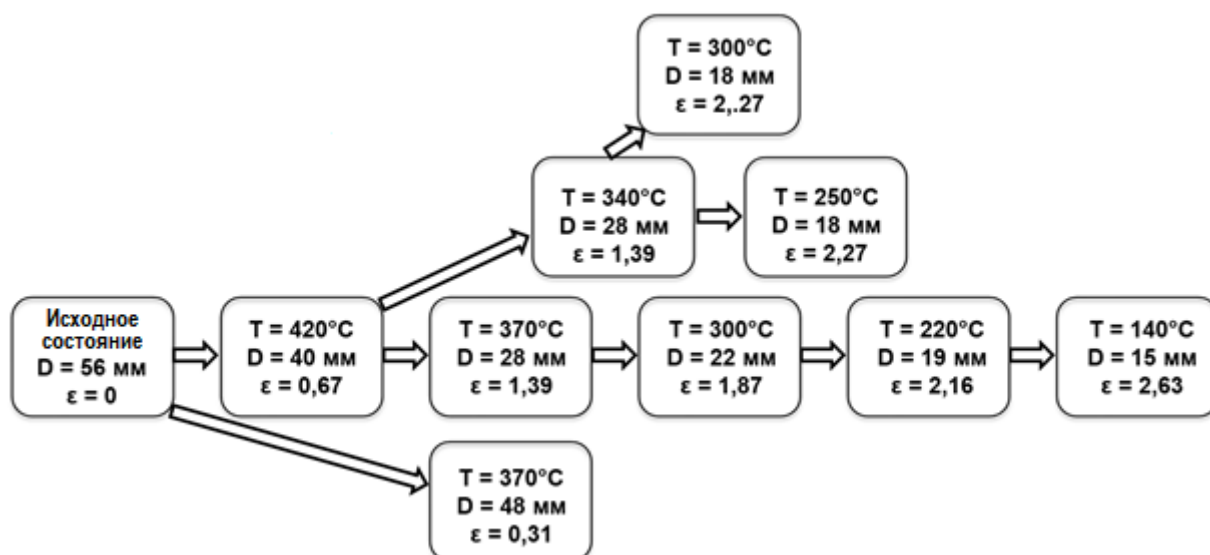


Рисунок 15 – Схема радиально сдвиговой прокатки сплава МА2-1пч

Деформирование методом ротационной ковки проводили на сплавах WE43 и МА2-1пч (рисунок 16) с постепенным понижением температуры обработки и увеличением суммарной вытяжки.

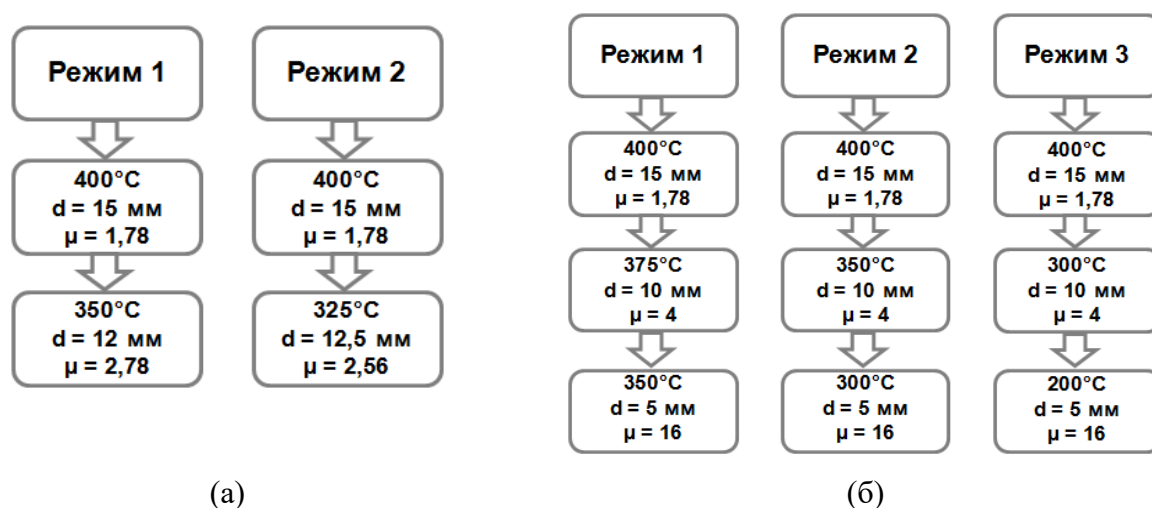


Рисунок 16 – Схема ротационной ковки сплавов WE43 (а) и МА2-1пч (б)

Деформирование осуществляли на ротационно-ковочной машине РКМ модели 2129.02 с максимальным усилием 8 кН с использованием прутков сплавов диаметром 20 мм и длиной 20

см. При этом машина имела частоту и величину хода бойков, соответственно, 1920 мин^{-1} и 3 мм. Таким образом, на один оборот образца вокруг своей оси приходилось 8 ударов бойков.

Кручение под высоким давлением проводили на наковальне Бриджмена на образцах сплава WE43 диаметром 20 мм и толщиной 1,5 мм при комнатной температуре, 200 и 300 °C под давлением 6 ГПа. Для деформации образцы помещали в лунку глубиной 0,9 мм. Всего осуществляли 10 оборотов, что соответствовало истинной деформации, равной 5,7.

2.3. Методы исследования микроструктуры

Исследование микроструктуры методом оптической микроскопии проводили с использованием светового микроскопа Reichert "Me F" (Вена, Австрия). Для этого механическим шлифованием на абразивной бумаге с постепенно понижающейся зернистостью от P800 до P2500 изготавливали металлографические шлифы. Для удаления мелких рисок, оставшихся после шлифования, и получения гладкой зеркальной поверхности шлифа проводили полирование на сукне с использованием в качестве абразива оксида хрома Cr_2O_3 . Для выявления микроструктуры шлифы были подвергнуты травлению с использованием раствора, состоящего из 35 мл этанола, 5 мл концентрированной уксусной кислоты, 5 мл дистиллированной воды и 2,1 г пикриновой кислоты.

Структуру сплавов после деформации исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-1400 (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 120 кВ в продольном сечении. Фольги для исследований предварительно механически утоняли до толщины 180 мкм, а затем подвергали ионной бомбардировке на установке GATAN 600. Размер структурных составляющих измеряли методом случайных секущих с использованием программного обеспечения Image Expert Professional 3.

Дифракцию обратно-рассеянных электронов (EBSD-анализ) исследовали с помощью растрового электронного микроскопа FEI Nova Nano SEM 450. Для проведения EBSD-анализа и расшифровки полученных данных использовалась специализированная программа «OIM Analysis Database 6.2». При анализе высокоугловые границы были определены как границы с углами разориентации больше, чем 15° , а низкоугловые границы были определены как области границ с разориентацией от 2° до 15° .

2.4. Исследование текстуры

Текстуру исследовали на рентгеновском текстурном дифрактометре ДРОН-7 в $\text{CuK}\alpha$ – излучении методом «на отражение» с помощью съемки пяти неполных полюсных фигур $\{00.4\}$, $\{21.1\}$, $\{10.2\}$, $\{10.3\}$, $\{11.0\}$ с максимальным углом наклона $\alpha_{\max} = 70^\circ$ и с шагом по углам α и β ($0-360^\circ$), равным 5° (α и β – радиальный и азимутальный углы на полюсной фигуре). Функции распределения ориентировок (ФРО) и объемные доли основных ориентировок рассчитывали методом аппроксимации большим числом гауссовских нормальных распределений [137]:

$$f(\mathbf{g}) = \sum_{i=1}^N W_i f^s(\mathbf{g}, \mathbf{g}_i, \varepsilon_i), \quad (2.1)$$

где N – количество стандартных функций; W_i – объемная доля i -й функции; $\mathbf{g}_i$ – положение ее центра; ε_i – параметр рассеяния.

Набор этих текстурных компонент выбирался из анализа сечений ФРО, рассчитанных из экспериментальных полюсных фигур. Вновь созданный файл ориентировок, включающий три эйлеровых угла и предварительные параметры W_i и ε_i обрабатывался по программе «Теххог». В результате уточнялись значения объемных долей ориентировок W_i . В качестве критерия адекватности выбора набора ориентировок использовали минимум величины среднеквадратичного отклонения между ФРО, представленной суммой отдельных ориентировок. По эйлеровым углам и объёмным долям ориентировок можно определить обобщенные факторы Шмида для действующих систем деформаций, и обратные им ориентационные факторы [138].

2.5. Методика измерения электросопротивления

Исследование удельного электросопротивления проводилось с использованием микроомметра БСЗ-010-2. При этом использовались плоские образцы с параметрами $20 \times 5 \times 0,9$ мм (длина, ширина и толщина, соответственно), вырезанные из области, соответствующей середине радиуса диска после КВД. Удельное сопротивление ρ рассчитывалось из соотношения:

$$\rho = R_x \cdot S / (10 \cdot l), \quad (2.2)$$

где R_x – измеренное значение электросопротивления, мкОм; S – площадь поверхности образца, мм^2 ; l – расстояние между захватами прибора, мм.

2.6. Методы исследования механических свойств

Измерение микротвердости сплавов осуществляли с помощью микротвердомера Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments в соответствии с ГОСТ 2999–75. Нагрузка при индентировании составляла 50 г с выдержкой 10 с. Измерения проводили на предварительно отшлифованных на абразивной бумаге P2500 и отполированных на влажном сукне образцах. Образец при проведении испытаний был жестко и устойчиво закреплен.

Механические свойства определяли путем испытаний на одноосное растяжение на испытательной машине Instron 3382 со скоростью деформирования 1 мм/мин при комнатной температуре. Испытания сплавов МА2-1пч, Mg-0,8%Ca и WE43 в исходном и деформированном состояниях проводили на цилиндрических образцах с рабочим диаметром равным 3 мм и рабочей длиной – 15 мм (тип I) в соответствии с ГОСТ 1497-84. Для исследования механических характеристик сплава WE43 после КВД использовались плоские образцы с рабочим сечением 2×1 мм и рабочей длиной 5,75 мм (тип II) (рисунок 17).

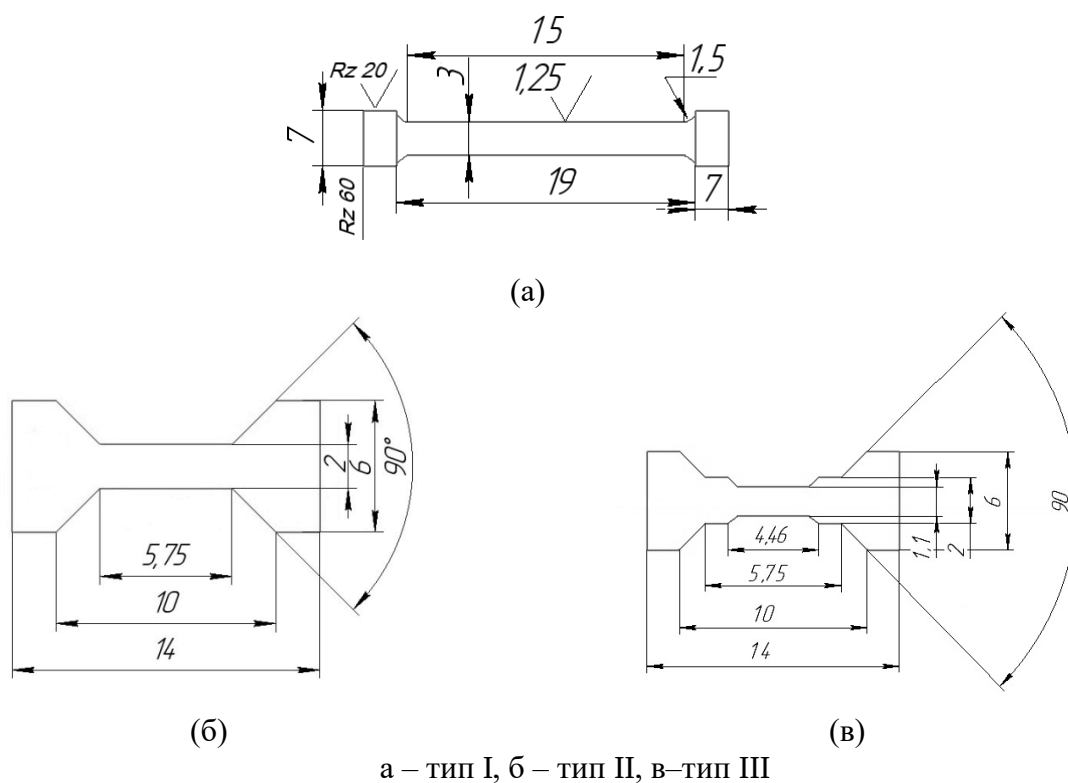


Рисунок 17 – Схема образцов для механических испытаний и испытаний на усталостную прочность

Для проведения испытаний на усталостную прочность использовали плоские образцы типа III с рабочим сечением 1×1 мм и рабочей длиной 4,46 мм (рисунок 17 в). Испытания проводили по схеме циклического растяжения при частоте циклов 30 Гц и коэффициенте асимметрии цикла $R = 0,1$. Испытания проводились при комнатной температуре на сервогидравлической машине Instron Electropuls E3000, оснащенной программным обеспечением Wave Matrix фирмы Wolpert Wilson, с суммарной погрешностью не более 0,25 % от измеряемой величины. Определялся предел выносливости σ_R после циклических нагрузок. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 25.502-79.

2.7. Методы исследования коррозионной стойкости

Исследование коррозионных свойств проводилось с помощью методов измерения потери массы, измерения объема выделившегося в процессе коррозии водорода и метода потенциодинамической поляризации. В качестве испытательной среды был использован раствор 0,9% NaCl в дистиллированной воде (физиологический раствор, pH = 7). Образцы готовили вручную механическим шлифованием на абразивной бумаге (от P800 до P2500). Испытания на потерю массы и выделение водорода проводились при комнатной температуре и при 37 °C в установке, показанной на рисунке 18.



(а)



(б)

Рисунок 18 – Схема и внешний вид установки для определения скорости химической коррозии

Исследуемый образец помещался в раствор и накрывался воронкой и бюреткой, заполненными коррозионной средой. Образец оставался в коррозионной среде в течение суток,

после чего измерялся объем выделившегося водорода. Скорость коррозии (мл/(см²*день)) для метода выделения водорода рассчитывалась по формуле (2.3):

$$R_{\Delta v} = V_H / S * T \quad (2.3)$$

где V_H – объем выделившегося водорода, мл; S – площадь поверхности образца, см²; T – время, дни

Для определения скорости коррозии по методу потери массы образец после пребывания в коррозионной среде взвешивали, предварительно удалив продукты коррозии. В качестве моющего раствора была использована смесь, состоящая из 200 г Cr₂O₃, 10 г AgNO₃, 20 г Ba(NO₃)₂ и 770 мл дистиллированной воды. Образец промывался при комнатной температуре в течение 1 минуты. Изменение массы определяли путем взвешивания на электронных весах GR 200 с точностью до четвертого знака. Скорость коррозии (мг/(см²*день)) для метода потери массы рассчитывалась по формуле (2.4):

$$R_{\Delta m} = 1000 * \Delta W / S * T \quad (2.4)$$

где ΔW – изменение массы образца, мг; S – площадь поверхности образца, см²; T – время, дни

Испытания при 37 °С проводили в инкубаторе ИФХ-500. Испытания на долгосрочную коррозию также проводили при 37 °С с выдержкой образцов в растворе 0,9%NaCl. При этом полная замена раствора проводилась каждые двое суток.

Электрохимические испытания проводились на потенциостате VMP, под контролем программного обеспечения EC-Lab (Bio-logic). В установках использовалась плоская ячейка PAR, имеющая «трехэлектродную конфигурацию» (рабочий электрод, насыщенный каломельный электрод и платиновый противозлектрод). Сканирование проводилось со скоростью 1 мВ/с в диапазоне от 100 мВ ниже потенциала разомкнутой цепи до -1000 мВ. Время выдержки до начала сканирования, необходимое для того, чтобы поверхность достигла стабильного потенциала (определение потенциала разомкнутой цепи), составляло 10 минут. Количество повторений сканирования составляло 5 для каждого исследуемого образца. Расчет потенциала и тока коррозии проводили с помощью построения тафелевских касательных, используя специализированное программное обеспечение EC-Lab (Bio-logic). Так как допущения, лежащие в основе уравнения Тафеля, не применимы вблизи потенциала коррозии,

анализ по средствам тафелевских касательных проводился в диапазоне, удаленном от потенциала коррозии на расстояние от 50 до 250 мВ. Достоверность построения касательных оценивалась с помощью критерия Пирсона (χ^2 -критерия). Наиболее адекватно описывающие эксперимент касательные соответствовали наименьшему значению данного критерия.

2.8. Методы исследования биосовместимости *in vitro*

Исследование биосовместимости *in vitro* проводили путем оценки гемолиза эритроцитов, жизнеспособности лейкоцитов и пролиферации мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК), а также путем измерения скорости биodeградации сплава в сыворотке крови. Для изучения биосовместимости и биodeградации образцы диаметром 8 мм и толщиной 2 мм были отшлифованы на абразивной бумаге (P2000), а затем отполированы на влажном сукне. Перед испытаниями образцы отмывали средой RPMI-1640 (PanEco, Россия) и стерилизовали автоклавированием при 120 °C в течение 30 минут под давлением 1 атмосфера.

Исследование цитотоксичности и гемолитической активности проводили, используя мононуклеарные лейкоциты и эритроциты крови мышей линии СВА, в соответствии с методиками, описанными в [139]. Для исследования гемолиза использовали антикоагулированную кровь мышей СВА. Планшет с эритроцитами и образцами сплава инкубировали при 37 °C. Пробы для анализа собирали через 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24 ч после начала испытания и центрифугировали при 300 об/мин в течение 3 мин. Оценку влияния сплава на жизнеспособность клеток проводили при культивации 1 мл лейкоцитов мыши с образцами сплава в среде RPMI-1640, дополненной 10% сыворотки крупного рогатого скота (Thermo Scientific, США), 100 мкг/мл пенициллина, 100 мкг/мл стрептомицина и 2 мМ L-глутамина (все-Gibco, США) с плотностью 5×10^5 клеток/см² в 24-луночном планшете (Nunc, США) при 37 °C в увлажненной атмосфере с 5% CO₂.

Исследование влияния образцов на клеточную пролиферацию ММСК проводили в соответствии с методикой, изложенной в [140]. ММСК генерировали в соответствии со стандартными методами, выделяя клетки-предшественники из костного мозга мышей линии СВА [141]. Клетки культивировали в модифицированной по способу Дульбекко в среде Игла (DMEM, высокое содержание глюкозы) (Gibco), дополненной десятью процентами сыворотки крупного рогатого скота в увлажненном инкубаторе при 95% относительной влажности и 5% CO₂ при 37 °C.

Деградацию сплава WE43 в исходном состоянии и после деформации оценивали *in vitro* путем инкубации образцов при 37 °C в сыворотке крови крупного рогатого скота (HyClone UK Ltd., Thermo Scientific). Для оценки скорости биodeградации каждый образец массой m_0 мг

погружали в 2 мл среды. Образцы выдерживали в сыворотке в CO₂ инкубаторе (автоклав NU-4750 Water Jacket CO₂ Incubator, Nu Aire) при 37 °C и 5% CO₂ в течение 1, 2, 3 и 4 недель. Затем образцы промывали дистиллированной водой десятикратно и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы m_i . Потеря массы определялась как $m_i/m_0 \times 100\%$.

2.9. Исследование шероховатости поверхности

Для того чтобы оценить влияние степени подготовки поверхности на коррозионные свойства и биосовместимость сплава, измерялись параметры шероховатости, такие как средняя арифметическая шероховатость (R_a), среднеквадратичная шероховатость (R_q), средний максимальный пик (R_z), средняя максимальная высота профиля (R_t), а также эксцесс (R_{ku}) и асимметрия (R_{sk}), характеризующие форму и распределение пиков. Измерения шероховатости проводились с использованием оптического профилометра WYKO NT 1100 (Veeco Instruments, США). Измерения проводились с помощью вертикальной сканирующей интерферометрии. Средняя шероховатость была измерена на площади поверхности 900×1200 мкм для всех состояний сплава.

2.10. Методы исследования биосовместимости *in vivo*

Для проведения испытаний на биосовместимость *in vivo* в качестве экспериментальных животных использовали мышей C57B1/6 (самцы, 3 – 4 месяца, масса 22 ± 2 г) и мышей линии Balb/c (самцы массой 20 ± 2 г). Животных помещали в полипропиленовые клетки в хорошо проветриваемом помещении, снабжали пищевыми пелетами и водой и поддерживали в клетках 12-часовой цикл свет/темнота. Перед имплантацией кожу мыши дезинфицировали 40% этанолом. Образцы ($n = 5$) подкожно имплантировали в интракапсулярную область спинки мыши. В каждую мышь имплантировали один образец. Через два месяца после имплантации животных умерщвляли шейным вывихом с последующим удалением имплантата вместе с окружающими тканями. Образцы тканей фиксировали в 10% буферном формалине ($pH = 7,4$), дегидратировали в спирте и погружали в парафин. Срезы окрашивали гематоксилином и эозином.

Заявление об этике: использование животных и процедуры отбора проб для этого исследования было одобрено Комитетом по этике Национального медицинского исследовательского центра онкологии им. Н.Н. Блохина Минздрава России. Все операции проводились под анестезией с использованием кетамина и ксилазина, и все усилия исследователей были направлены на минимизацию страданий тестируемых животных.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КВД И РКУП НА СТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43

Большинство медицинских магниевых сплавов имеют в своем составе довольно малый суммарный процент легирующих элементов. Это приводит к тому, что твердорастворное упрочнение в таких сплавах не может обеспечить запас прочности, необходимый для их успешного дальнейшего использования. В этом случае основной процедурой улучшения механических свойств становится деформационная обработка материалов, которая приводит к их упрочнению за счет измельчения структуры. Однако измельчение структуры магниевых сплавов простыми деформационными методами часто приводит к формированию довольно неоднородной структуры с формированием относительно крупного зерна. Такая структура негативно сказывается на их коррозионной стойкости, ускоряя скорость коррозии и приводя к неравномерной деградации. Поэтому в данной работе предлагается использовать методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как кручение под высоким давлением (КВД), равноканальное угловое прессование (РКУП), а также традиционные методы (радиально-сдвиговая прокатка (РСП), ротационная ковка (РК) и мультиосевая деформация (МОД)), приводящие к формированию ультрамелкозернистой структуры. Большой интерес представляет изучение аспектов формирования структуры в медицинских магниевых сплавах при реализации различных схем деформационной обработки с выявлением тех методов, которые приводят к формированию равномерной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Ведь только такая структура дает качественное изменение механических и эксплуатационных свойств. Кроме того, исходя из литературных данных, такая структура часто не приводит к ухудшению коррозионной стойкости.

В настоящей главе рассмотрено влияние традиционных методов ИПД, таких как КВД и РКУП, на структуру и свойства сплава WE43. Кроме того, исследовано влияние кручения под высоким давлением на термическую стабильность сплава WE43. Цель проведенных в данной главе исследований – изучение влияния КВД и РКУП на структурообразование, трансформацию текстуры, механические свойства, усталостную прочность и коррозионную стойкость изучаемого сплава для того, чтобы выявить наилучший метод деформирования, который приводит к приемлемому сочетанию структуры и текстуры. Также в данной главе исследуется термическая стабильность и кинетика старения для выявления возможности дополнительного упрочнения в процессе нагрева, подбора оптимальных температур и времени обработки.

3.1. Исследование поведения сплава WE43 в процессе КВД

В данной части исследования изучалось влияние деформации кручением под высоким давлением при ее различных температурах на структуру, текстуру, механические свойства и коррозионную стойкость сплава WE43 (Mg–3,56%Y–2,20%Nd–0,47%Zr), а также исследовались термическая стабильность и кинетика старения сплава для выбора оптимальных параметров старения.

Как известно, степень деформации при кручении определяется радиусом и толщиной образца [142]: чем меньше толщина и больше радиус, тем больше степень деформации. При постоянной толщине образца степень деформации увеличивается с увеличением расстояния от центра, что приводит к изменению структуры и свойств в пределах образца, т.е. к неоднородности. В связи с этим для образцов, подверженных КВД, целесообразно изучать неоднородность значений микротвердости по поверхности образца, соприкасающейся с неподвижной деформирующей штангой. На рисунке 19 представлены карты распределения микротвердости площадью $13 \times 13 \text{ мм}^2$, вписанные в образец диаметром 20 мм, для образцов сплава после КВД при 200 °С (рисунок 19 а) и после такой же обработки, но с дополнительным старением при 200 °С в течение 2-х часов (рисунок 19 б), которое, как будет показано дальше, обеспечивает наибольшее упрочнение.

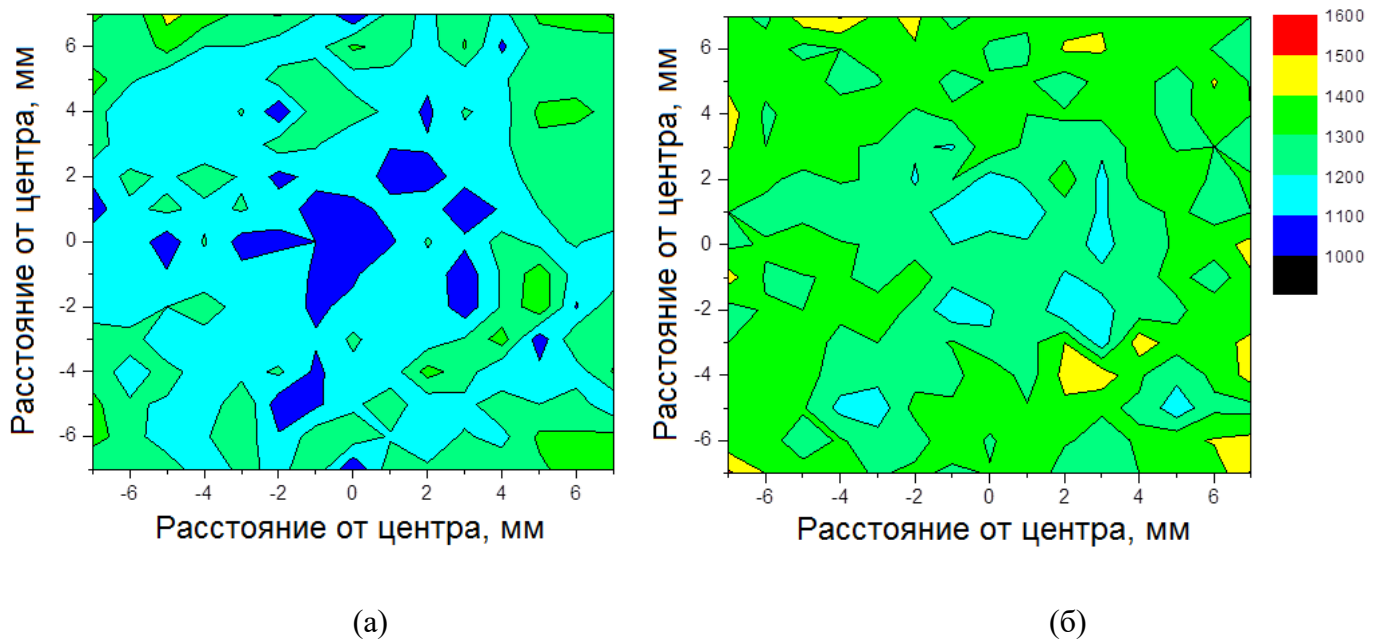


Рисунок 19 – Карты распределения микротвердости по поверхности образцов сплава WE43 после КВД при 200 °С (а) и последующего старения при 200 °С (2 часа)

Видно, что микротвердость имеет максимальные значения у кромок образца и постепенно снижается по мере приближения к центру. Такое распределение микротвердости по диаметру образца коррелирует с зависимостью величины сдвиговой деформации от радиуса (степень которой при кручении линейно увеличивается по радиусу образца от центра к краю). Видно, что старение приводит к дополнительному повышению микротвердости, которая распределяется в зависимости от радиуса качественно аналогичным образом. Таким образом, согласно рисунку 19 значения микротвердости минимальны в центре образца и максимальны на краю образца, а на середине радиуса значения достаточно близки к значениям на краю. В связи с этим все последующие измерения микротвердости были произведены на середине радиуса образца. Заметим, что неоднородность распределения микротвердости вдоль радиуса образца при КВД уменьшается с числом оборотов, так что ее значения на середине радиуса являются достаточно представительными для общего уровня микротвердости.

Полученные данные по микротвердости сплава WE43 на середине радиуса образца показали, что КВД при всех температурах деформации приводит к его значительному упрочнению по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием. Средние значения микротвердости образцов сплава составили: в гомогенизированном состоянии – 774 ± 50 МПа, после КВД при комнатной температуре – 1189 ± 33 МПа, после КВД при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1144 ± 23 и 1118 ± 21 МПа, соответственно.

Изменение микротвердости и удельного электросопротивления образцов сплава как после гомогенизации, так и после КВД при различных температурах деформации в зависимости от температуры нагрева представлены на рисунке 20 (а, в). Микротвердость сплава WE43 сплава после КВД при всех температурах деформации значительно выше, чем в недеформированном состоянии. При этом наибольшие значения микротвердости достигаются после КВД при комнатной температуре (рисунок 20 а). Кривые измерения микротвердости образцов после КВД при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически идентичны и показывают более низкие её значения, относительно микротвердости после КВД при комнатной температуре. Можно видеть, что кривые измерения микротвердости всех образцов как после КВД, так и без деформации не являются монотонными и имеют максимум. Микротвердость возрастает с увеличением температуры отжига до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образцов сплава после КВД и до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ для недеформированного состояния, при этом в наибольшей степени рост микротвердости наблюдается для образца после КВД при комнатной температуре. Увеличение микротвердости в этом температурном интервале, соответствующем температурам старения, по-видимому, связано с выделением упрочняющих метастабильных фаз [143]. На этот факт также указывает одновременное снижение удельного электросопротивления в этом температурном интервале, свидетельствующее об обеднении магниевого твердого раствора (рисунок 20 в).

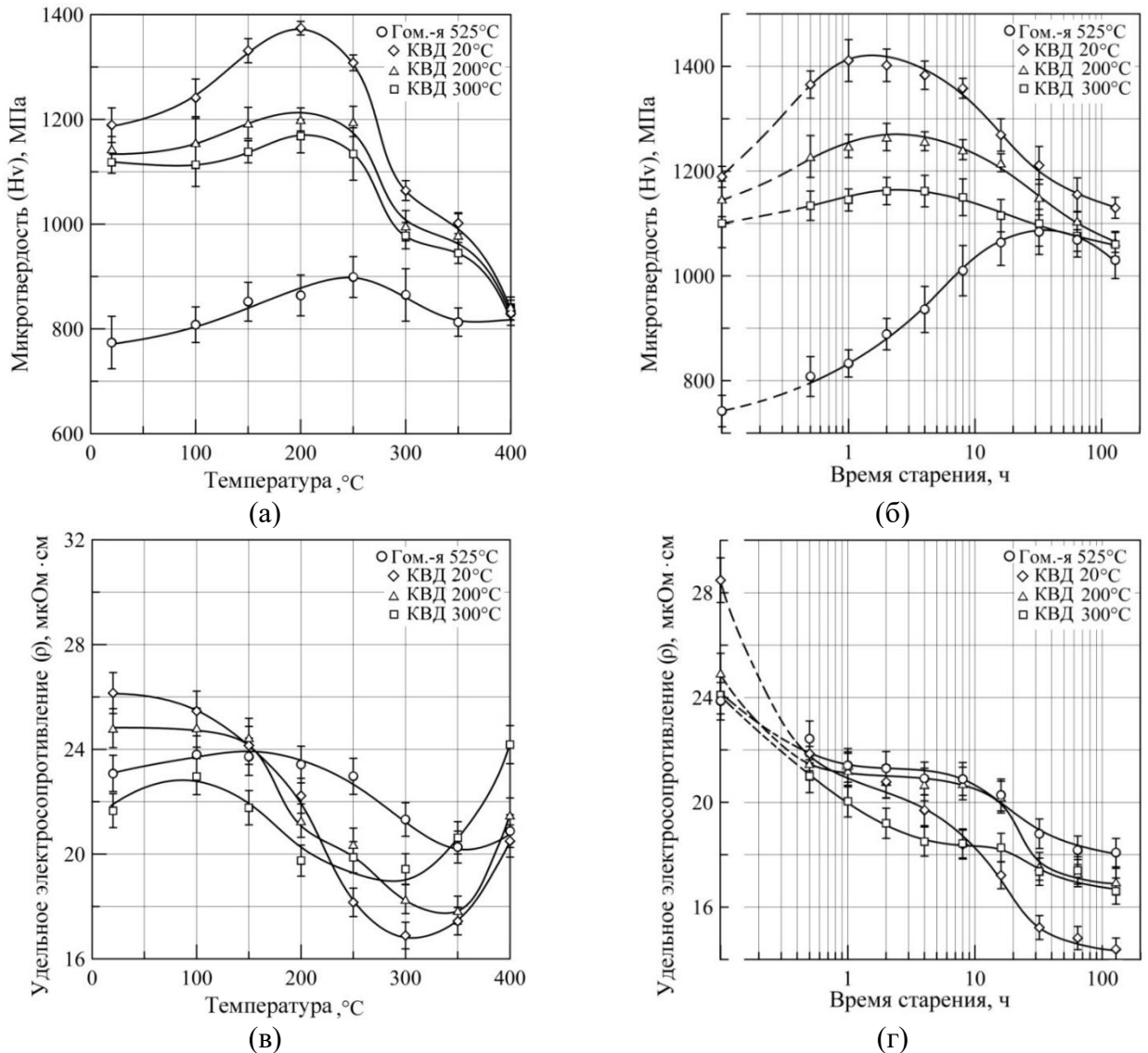


Рисунок 20 – Зависимость микротвердости (а, б) и удельного электросопротивления (в, г) сплава WE43 в гомогенизированном состоянии и после КВД от температуры нагрева (а, в) и от продолжительности старения при 200°C (б, г)

При более высоких температурах нагрева микротвердость гомогенизированного образца снижается плавно, в то время как в образцах после КВД она снижается более резко при температурах выше 250 °C. При наиболее высокой температуре нагрева (400 °C) значения микротвердости всех образцов становятся одинаковыми и совпадают с начальным уровнем микротвердости гомогенизированного состояния. Разупрочнение сплава с повышением температуры нагрева может быть обусловлено ростом зерен и растворением выделений фаз, богатых редкоземельными металлами, образованных на предыдущей стадии нагрева. Кроме того, о насыщении магниевого твердого раствора редкоземельными металлами при более высоких температурах нагрева свидетельствует рост удельного электросопротивления. Можно

отметить, что исходное значение электрического сопротивления сплава после КВД при 300 °С несколько ниже, чем в гомогенизированном состоянии (рисунок 20 в). В этом случае магниевый твердый раствор оказывается недостаточно пересыщенным после КВД при 300 °С, так как, возможно, в процессе деформации при 300 °С уже происходит частичный распад магниевого твердого раствора.

Изменение микротвердости и удельного электрического сопротивления в зависимости от продолжительности изотермического старения при 200 °С гомогенизированного сплава и сплава, который был подвергнут КВД, показано на рисунке 20 б и г. Повышение микротвердости с увеличением времени старения обнаружено не только для гомогенизированного недеформированного сплава, но и для образцов после КВД (рисунок 20 б). Можно видеть, что наибольшие значения микротвердости, как и наибольший эффект упрочнения в процессе старения, достигаются в деформированном при комнатной температуре образце. При увеличении температуры деформации эффект упрочнения также проявляется, но в меньшей степени. Микротвердость для всех образцов изменяется по кривым с максимумом. Однако максимум микротвердости в сплаве после КВД достигается намного быстрее, чем в недеформированном сплаве. Максимальная микротвердость (1411 ± 40 МПа) для образца после КВД при комнатной температуре достигается после старения в течение 1 часа, после КВД при 200 °С (1265 ± 26 МПа) в течение 2 часов, после КВД при 300 °С (1162 ± 30 МПа) в течение 2 – 4 часов и, наконец, для гомогенизированного образца, не подвергнутого деформации (1084 ± 43 МПа), в течение 32 часов. Таким образом, время достижения максимума микротвердости в процессе старения последовательно сокращается от 32 ч в недеформированном состоянии до 4, 2 и 1 ч после КВД при 300 °С, 200 °С и комнатной температуре, соответственно. То есть КВД ускоряет кинетику старения и тем сильнее, чем ниже температура деформации. С увеличением времени старения удельное электросопротивление снижается (рисунок 20 г), свидетельствуя о выделении редкоземельных металлов из твердого раствора на основе магния. Из того, что удельное электросопротивление снижается более резко для образца после КВД при комнатной температуре и в меньшей степени для гомогенизированного состояния, можно заключить, что деформация значительно способствует увеличению скорости распада пересыщенного твердого раствора, что вызывает сокращение времени старения для достижения максимума микротвердости. Ускорение распада пересыщенного твердого раствора на основе магния сплава, подвергнутого ИПД методом КВД, может быть связано с быстрым зарождением и ростом выделений из-за высокой плотности дислокаций и разветвленности границ зерен и субзерен, являющихся центрами зарождения выделений богатых редкоземельными металлами фаз.

На рисунке 21 представлены микроструктуры сплава WE43 после гомогенизации и после КВД при комнатной температуре, 200 °С и 300 °С. Как видно на рисунке 21 а, микроструктура сплава в гомогенизированном состоянии состоит из равноосных зерен магниевого твердого раствора со средним размером ~65 мкм. Небольшое количество второй фазы, соответствующей интерметаллическому соединению $Mg_{41}Nd_5$ [144], не растворяется полностью после гомогенизации и присутствует на границах зерен.

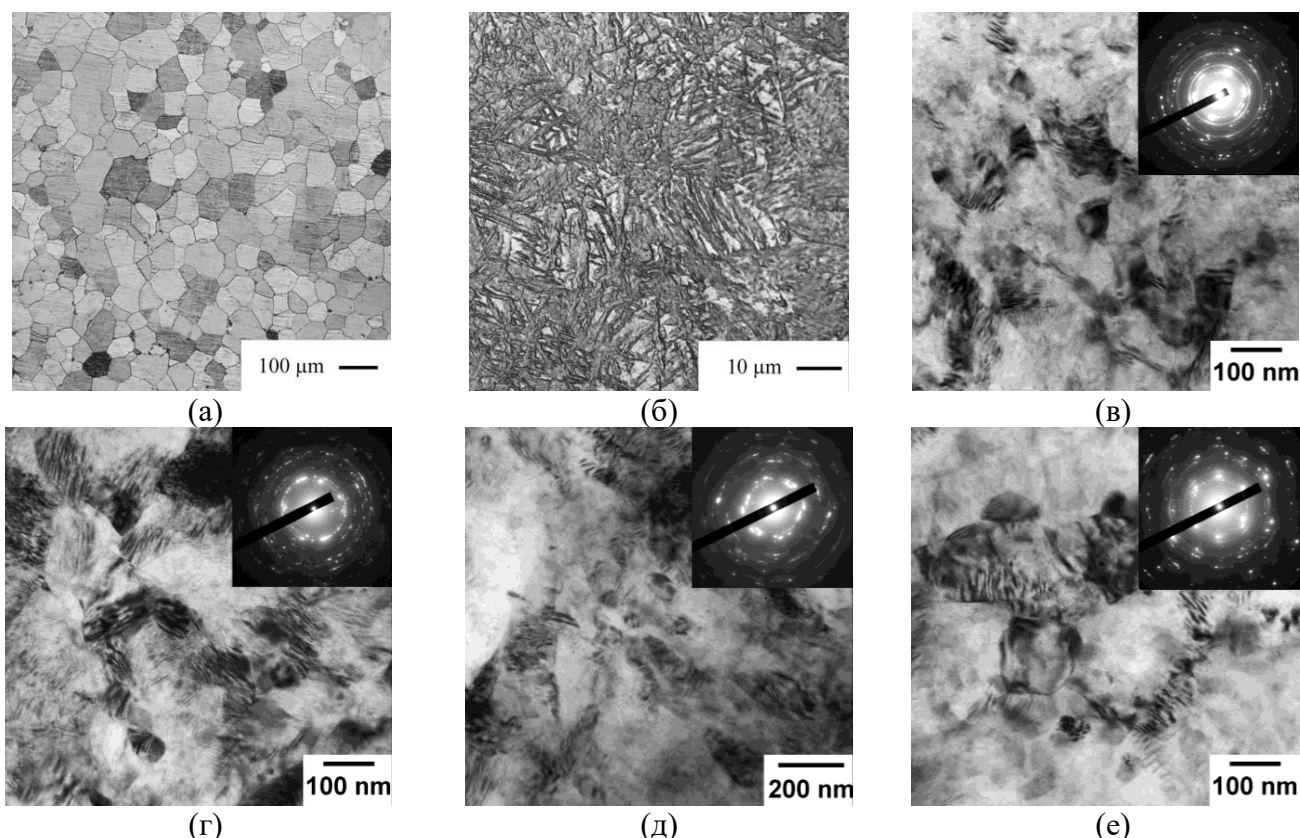


Рисунок 21 – Микроструктура сплава WE43 после гомогенизации (а), после КВД при комнатной температуре (б, в), после КВД при 200 °С и старения при 200 °С (2ч) (г), после КВД при 300 °С (д) и после КВД при 300 °С и старения при 200 °С (4ч) (е)

КВД приводит к интенсивному образованию двойников деформации внутри исходных зерен (рисунок 21 б). Кроме того, двойникование происходит по нескольким системам, что приводит к пересечению двойников. Высокая плотность двойников после КВД наблюдается почти во всех зернах, но наиболее высокие значения она принимает для сплава, подвергнутого КВД при комнатной температуре. Ширина двойников деформации составляет 0,4 – 3,7 мкм после КВД при комнатной температуре, 0,6 – 2,9 мкм после КВД при 200 °С и 0,8 – 8,1 мкм после КВД при 300 °С. Большая часть двойников после КВД при комнатной температуре и 200 °С имеет близкие размеры, 1 – 1,5 мкм, а после КВД при 300 °С их размер составляет 1,5 – 3,6 мкм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии внутри двойников наблюдали формирование наноразмерных зерен (рисунок 21 в – е). О преимущественно высокоугловых границах судили по кольцевым электронограммам с точечными рефлексами. При повышении температуры деформации размер зерен несколько возрастал: с 30 – 50 нм при комнатной температуре до 80 – 100 нм при температуре КВД 300 °С. По-видимому, упрочнение после КВД определяется, в основном, измельчением зерна и двойникованием, которые были максимальными при комнатной температуре. В процессе старения размер зерна несколько увеличивался до 60 – 80 нм после КВД при 200 °С и до 100 – 130 нм после КВД при температуре 300 °С. Таким образом, упрочнение при старении компенсирует разупрочнение, в том числе, и разупрочнение за счет роста зерен. Формирование упрочняющих метастабильных фаз обнаружить не удалось, однако на их присутствие указывало наличие на электронограммах сверхструктурных рефлексов.

Полусные фигуры $\{00.4\}$ для различных состояний сплава приведены на рисунке 22.

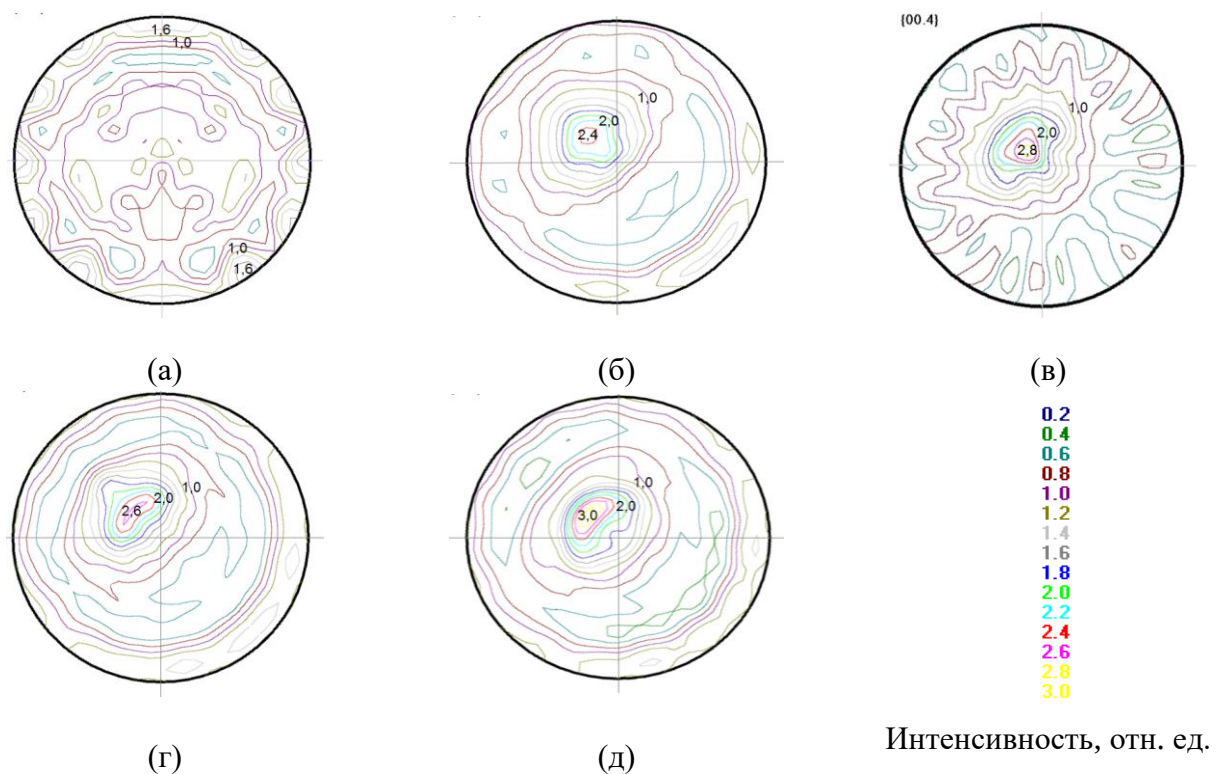


Рисунок 22 – Прямые полюсные фигуры $\{00.4\}$ сплава WE43 после гомогенизации (а), после КВД при комнатной температуре (б), после КВД при комнатной температуре и последующего старения при 200 °С (1 ч) (в), после КВД при 200 °С (г) и после КВД при 300 °С (д)

Температура деформации имеет незначительное влияние на тип полученной текстуры, однако текстура становится более острой с повышением температуры КВД. Последующее

старение сплава после КВД при комнатной температуре обеспечивает изменение типа текстуры. Так базисный полюс на полюсной фигуре $\{00.4\}$ после старения смещается к её центру (рисунок 21в), а ориентировки $(02\bar{2}7)[3\bar{5}22]$ переходят в ориентировки $(0001)[10\bar{1}0]$. Основные ориентировки и их объемные доли, рассчитанные по ФРО для различных состояний сплава, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные ориентировки $(hkl)[uvw]$ и их объемная доля для различных состояний сплава WE43

Состояние сплава	(hkl)	$[uvw]$	Объемная доля W_i , %
КВД при комнатной температуре (КТ)	$(02\bar{2}7)$	$[3\bar{5}22]$	0,015
	$(\bar{1}2\bar{1}6)$	$[3\bar{8}54]$	0,007
	$(01\bar{1}5)$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	0,007
	$(01\bar{1}.10)$	$[10.\bar{1}0.01]$	0,007
	$(01\bar{1}5)$	$[\bar{3}\bar{1}41]$	0,007
	бестекстурная компонента		0,950
КВД при комнатной температуре + старение при 200 °С, 1 ч	(0001)	$[10\bar{1}0]$	0,023
	$(\bar{1}2\bar{1}.10)$	$[5\bar{6}12]$	0,006
	$(\bar{1}2\bar{1}.10)$	$[3\bar{6}32]$	0,006
	$(\bar{1}2\bar{1}.4)$	$[\bar{5}\bar{1}61]$	0,006
	$(01\bar{1}2)$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{1}0]$	0,006
	$(01\bar{1}5)$	$[\bar{1}\bar{2}31]$	0,006
	бестекстурная компонента		0,950
КВД при 200 °С	$(\bar{1}2\bar{1}5)$	$[14.\bar{3}\bar{1}0.2]$	0,010
	$(01\bar{1}4)$	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	0,012
	$(02\bar{2}7)$	$[3\bar{5}22]$	0,009
	$(03\bar{3}8)$	$[4\bar{2}63]$	0,008
	$(\bar{1}2\bar{1}6)$	$[3\bar{2}\bar{1}1]$	0,007
	$(\bar{1}2\bar{1}2)$	$[8\bar{2}63]$	0,007
	$(\bar{1}2\bar{1}.15)$	$[9\bar{5}41]$	0,006
	бестекстурная компонента		0,930
КВД при 300 °С	$(13\bar{4}.13)$	$[3\bar{4}\bar{1}1]$	0,009

Состояние сплава	(hkil)	[uvtw]	Объемная доля W_i , %
	(02 $\bar{2}$ 7)	[5 $\bar{6}$ 12]	0,009
	($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 7)	[$\bar{6}$ 713.3]	0,009
	(01 $\bar{1}$ 4)	[$\bar{1}$ 4.591]	0,009
	($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 7)	[18.7 $\bar{1}$ 1.3]	0,008
	(0001)	[3 $\bar{1}$ 20]	0,007
	бестекстурная компонента		0,940

Изменение текстуры обеспечивает изменение активности основных систем деформации в магниевом сплаве WE43: базисной $\{0001\}$ и призматической $\{1010\}$ систем скольжения дислокаций в направлении $\langle 1120 \rangle$, пирамидальной $\{1122\}$ системы – в направлении $\langle 1123 \rangle$ и двойникового $\{1012\}$ – в направлении $\langle 1011 \rangle$. Текстура, образованная после деформации и старения, активизирует базисное и пирамидальное скольжение, а также двойникование, однако затрудняет дислокационное скольжение для призматических плоскостей. Это подтверждается ориентационными факторами, рассчитанными для различных состояний сплава (таблица 3).

Таблица 3 – Ориентационные факторы для различных систем деформации сплава WE43

Состояние сплава	Базис $\{0001\} \langle 1120 \rangle$	Призма $\{1010\} \langle 1120 \rangle$	Пирамида $\langle c+a \rangle$	Двойникование $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$
КВД при КТ	4,8	6,0	5,2	5,5
КВД при КТ + старение при 200 °С, 1 ч	4,9	6,2	4,9	5,1
КВД при 200 °С	4,8	5,9	5,1	5,4
КВД при 300 °С	4,7	6,3	4,9	5,1

Предположительно изменение текстуры после старения может быть обусловлено выделением дисперсных метастабильных фаз, богатых редкоземельными металлами, которые, будучи когерентными с матрицей магниевом твердого раствора, выделяются в определенных плоскостях, ориентируя новые, образованные в результате рекристаллизации зерна.

Как было показано выше, КВД способствует значительному упрочнению сплава WE43. Наибольшее упрочнение по результатам измерения микротвердости достигается после кручения при комнатной температуре, а с увеличением температуры деформации микротвердость снижается (таблица 4). Старение приводит к дополнительному упрочнению.

Таблица 4 – Механические свойства сплава WE43 в исходном гомогенизированном состоянии, после КВД, а также после КВД с последующим старением

Состояние сплава	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	HV, МПа
Гомогенизация 525 °С, 8 ч	234	161	9,0	750
КВД КТ	371	353	~ 1	1200
КВД 200 °С	364	333	~ 1	1150
КВД 300 °С	374	355	1,2	1120
Гомогенизация 525 °С, 8 ч + Старение 200 °С, 32 ч	310	254	1,6	1100
КВД КТ + Старение 200 °С, 1 ч	—	—	—	1400
КВД 200 °С + Старение 200 °С, 2 ч	390	383	~ 1	1250
КВД 300 °С + Старение 200 °С, 4 ч	—	—	—	1150

Результаты механических испытаний сплава WE43 на растяжение в исходном гомогенизированном состоянии и после КВД при комнатной температуре, при 200 °С и 300 °С, а также после упрочняющего изотермического старения, обеспечивающего максимальное упрочнение, представлены в таблице 4. Образцы для проведения механических испытаний были вырезаны по типу II так, чтобы середина радиуса диска после КВД совпадала с рабочей частью образца на растяжение. Из нее видно, что КВД приводит к значительному повышению прочностных характеристик сплава, но вызывает существенное снижение его пластичности. Дополнительное старение способствовало ещё большему упрочнению сплава. Температура деформации при этом не оказывала влияния на уровень механических свойств несмотря на то, что повышенная температура КВД должна была бы, в отличие от деформации при комнатной температуре, обеспечить запас пластичности сплава. Полученные результаты по механическим свойствам могут быть обусловлены тем, что деформация сплава в процессе КВД происходит преимущественно по механизму двойникования, а образование наноразмерных зерен внутри двойников и дополнительное упрочнение, связанное с уменьшением длины свободного пробега дислокаций, не являются факторами, достаточными для обеспечения запаса пластичности.

Коррозионные свойства сплава WE43 исследовали в исходном гомогенизированном состоянии, после КВД при 200 °С, а также после дополнительного старения при 200 °С в течение 32 и 2 часов для исходного и деформированного состояний, соответственно.

Полученные результаты показали, что обработка КВД в небольшой мере повышает потенциал коррозии сплава до -1583 ± 43 мВ относительно гомогенизированного состояния, в котором потенциал коррозии составлял -1654 ± 22 мВ. При этом ток коррозии остается неизменным: $21,27 \pm 4,39$ мкА/см² для гомогенизированного сплава и $19,55 \pm 1,68$ мкА/см² после КВД (таблица 5, рисунок 23). Повышение потенциала коррозии говорит о повышении коррозионной стойкости сплава после деформации, а одинаковая плотность тока коррозии соответствует одинаковой скорости электрохимической коррозии в исходном и деформированном состояниях.

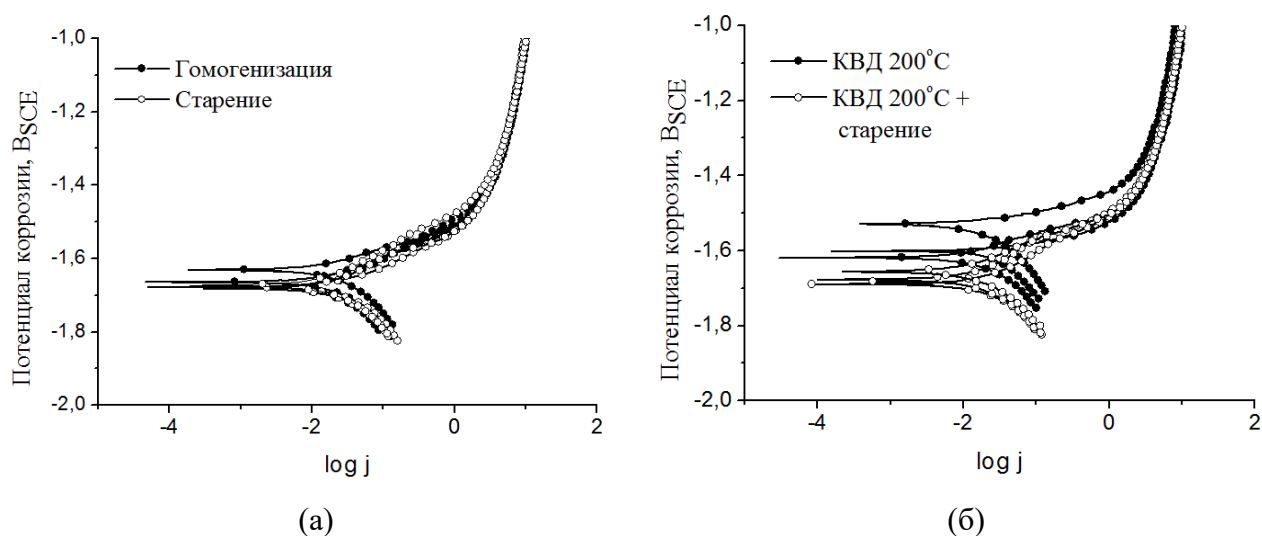


Рисунок 23 – Поляризационные кривые, снятые для сплава WE43 в гомогенизированном и состаренном состояниях (а), а также после КВД при 200 °С и КВД с дополнительным старением при 200 °С (б) (SCE – насыщенный каломельный электрод)

Дополнительное старение приводит к снижению потенциала коррозии сплава. В случае исходного, недеформированного состояния это снижение незначительно и находится в пределах ошибки: -1654 ± 22 и -1675 ± 4 мВ для гомогенизированного и состаренного состояний, соответственно. Однако, старение после КВД приводит к снижению потенциала коррозии, а, следовательно, и коррозионной стойкости, до -1673 ± 18 мВ относительно -1583 ± 43 мВ после КВД. Причем в этом случае также наблюдается повышение плотности тока коррозии до $52,67 \pm 3,44$ мкА/см² относительно $19,55 \pm 1,68$ мкА/см² после КВД. Это повышение говорит о возрастании скорости коррозии сплава после КВД и последующего старения.

Таблица 5 – Коррозионные свойства сплава WE43 в исходном состоянии, после КВД при 200 °С, а также после КВД с последующим старением (*SCE – насыщенный каломельный электрод)

Состояние сплава	Потенциал коррозии E (мВ _{SCE} *)	Плотность тока коррозии j (мкА/см ²)
Гомогенизация 525 °С, 8 ч	-1654 ± 22	21,27 ± 4,39
Гомогенизация 525 °С, 8 ч + Старение 200 °С, 32 ч	-1675 ± 4	22,36 ± 12,63
КВД 200 °С	-1583 ± 43	19,55 ± 1,68
КВД 200 °С + Старение 200 °С, 2 ч	-1673 ± 18	52,67 ± 3,44

Повышение коррозионной стойкости после деформации, по-видимому, связано с уменьшением размера зерна, вызванным КВД. Измельчение объемной микроструктуры оказывает влияние на параметры шероховатости поверхности, которые, в свою очередь, влияют на скорость деградации сплава. Кроме того, предполагается, что УМЗ и наноструктурные состояния приводят к ускорению формирования защитного поверхностного слоя, появление которого ведет к замедлению коррозии [126]. Снижение же коррозионной стойкости после КВД с последующим старением, по всей видимости, связано в первую очередь с обеднением твердого раствора редкоземельных элементов в магнии за счет выделения метастабильных фаз и с ростом размера деформированного зерна.

3.2. Исследование поведения сплава WE43 в процессе РКУП

Равноканальное угловое прессование сплава WE43 проводилось по двум режимам с постепенным снижением температуры деформирования с 425 до 300 °С и увеличением числа проходов до 12 (рисунок 13 а). Такая деформационная схема позволяет накопить большую степень деформации. Снижение температуры, ниже порога рекристаллизации, приводит к накоплению достаточной для эффективного измельчения зерна плотности дислокаций. На рисунке 24 представлена структура сплава в исходном состоянии и после РКУП по обоим маршрутам. Микроструктура сплава в исходном состоянии (рисунок 24 а) совпадает с исходной микроструктурой, описанной ранее в главе 3.1.1: сплав состоит из равноосных зерен со средним размером ~65 мкм.

РКУП радикально измельчает микроструктуру, что приводит к образованию ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерна $1,00 \pm 0,14$ мкм для режима 1 и

$0,69 \pm 0,13$ мкм для режима 2, соответственно (рисунки 24 б и 24 в). Возникновение преимущественно высокоугловых границ зерен в образовавшейся микроструктуре подтверждается наличием преимущественно точечных рефлексов на кольцевых электроннограммах. Как было показано ранее кручение при высоком давлении ускоряет распад пересыщенного твердого раствора в сплаве WE43 из-за накопления большой плотности дефектов кристаллической решетки, которые выступают в качестве центров кристаллизации второй фазы. Такая же картина наблюдается и в случае сплава, подвергнутого РКУП. Однако в данном случае полный распад пересыщенного твердого раствора произошел уже в процессе нагрева и деформации в интервале температур $400 - 300$ °С. Постепенное понижение температуры обработки также приводит к тому, что частицы второй фазы в случае РКУП имеет более крупный размер и округлую форму (рисунок 24). Для обоих режимов РКУП средний размер частиц равновесной фазы $Mg_{41}Nd_5$ [144] довольно велик и составляет $0,41 \pm 0,18$ мкм для режима 1 и $0,45 \pm 0,18$ мкм для режима 2.

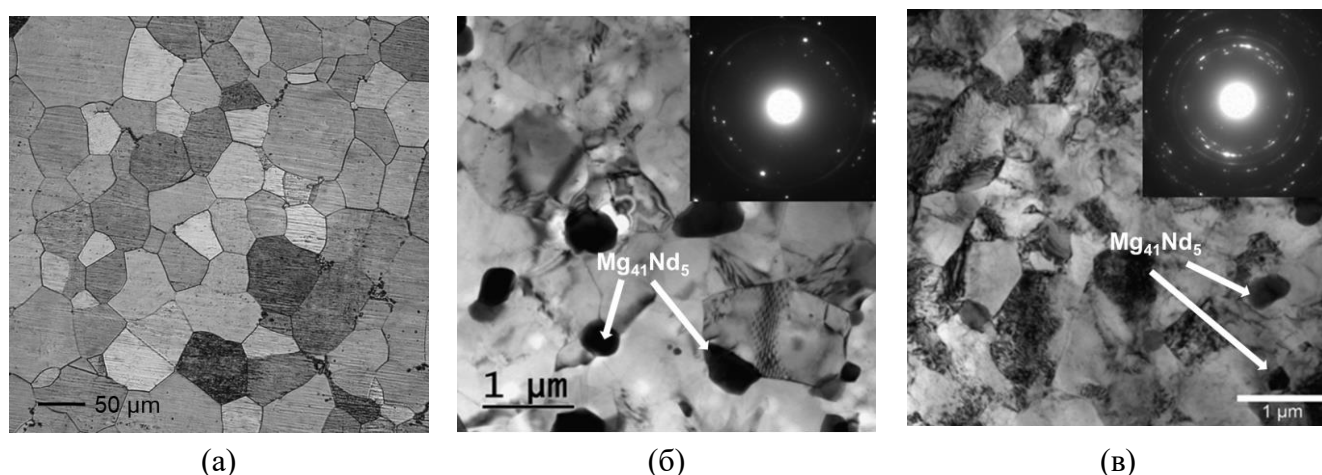


Рисунок 24 – Микроструктура сплава WE43 в исходном (отожженном) состоянии (а) и после РКУП по режиму 1 (б) и режиму 2 (в)

Результаты исследования текстуры сплава в исходном состоянии и после РКУП по обоим режимам представлены на рисунке 25 и в таблице 6. В исходном состоянии сплав имел довольно рассеянную базисную текстуру, которая может быть описана пятью основными ориентировками с одинаковой объемной долей равной 2% (таблица 6). Соответствующая объемная доля бестектурной составляющей сплава была высокой (90%).

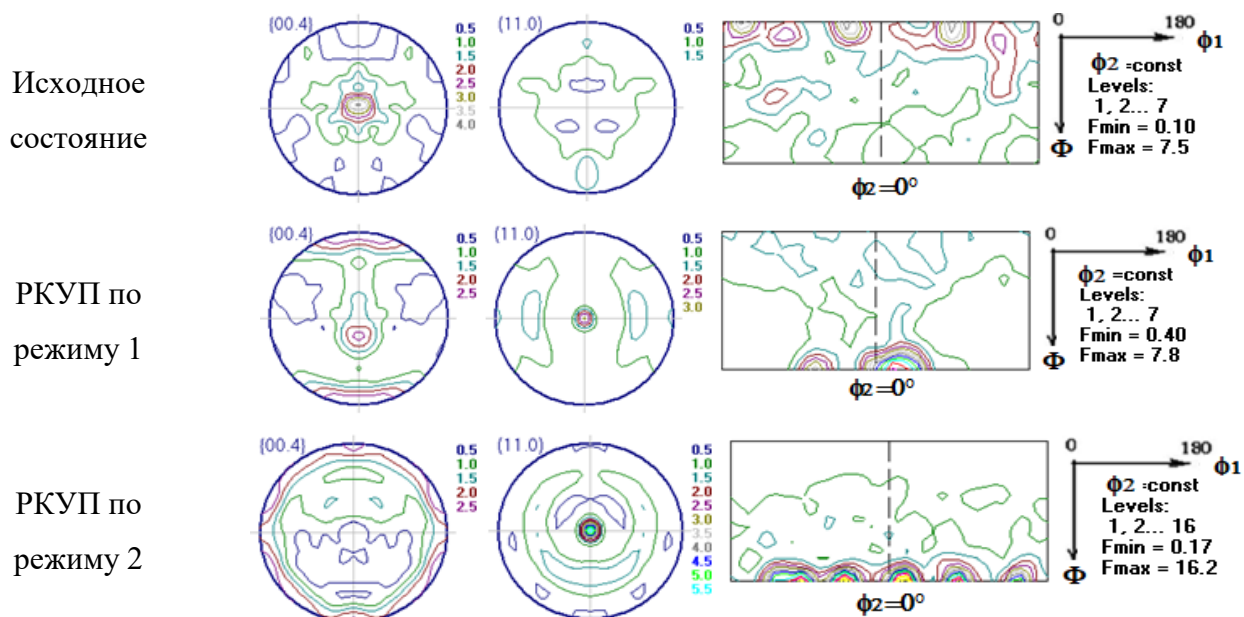


Рисунок 25 – Полюсные фигуры (00.4) и (11.0) и сечения ФРО при $\phi_2 = \text{const}$ для сплава WE43 в исходном состоянии и после обоих режимов РКУП

Таблица 6 – Основные ориентировки (hkil)[uvw] и их объемные доли (W_i) для различных состояний сплава WE43

Состояние сплава	(hkil)	[uvw]	Объемная доля W_i , %
Исходное состояние	(0001)	$[\bar{1}\bar{5}60]$	2
	$(\bar{1}2\bar{1}.23)$	$[13.\bar{8}51]$	2
	$(\bar{1}2\bar{1}.14)$	$[\bar{8}5.13.1]$	2
	$(\bar{2}4\bar{2}.11)$	$[\bar{4}261]$	2
	$(\bar{1}2\bar{1}3)$	$[3\bar{1}\bar{2}1]$	2
	бестекстурная компонента		90
РКУП по режиму 1	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[\bar{1}016]$	4
	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[20\bar{2}3]$	2
	$(\bar{2}.11.\bar{9}.32)$	$[\bar{1}\bar{6}74]$	2
	бестекстурная компонента		92
РКУП по режиму 2	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[10\bar{1}1]$	4
	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[10\bar{1}2]$	5
	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[\bar{1}018]$	5
	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[\bar{3}034]$	4
	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[\bar{2}027]$	3
	бестекстурная компонента		79

РКУП по режиму 1 привело к формированию смешанной текстуры, состоящей из одной наклоненной базисной текстурной ориентировки и двух призматических. При этом острота текстуры по сравнению с исходным состоянием практически не изменилась (таблица 6). В то же время РКУП по режиму 2, с более низкой конечной температурой деформации, привело к образованию более острой призматической текстуры (содержащей пять основных ориентировок) с объемной долей бестектурной составляющей сплава равной 79%.

В таблице 7 показаны результаты испытаний на растяжение для различных состояний сплава. Как видно, РКУП значительно упрочняет сплав, особенно в случае режима 2. В случае первого режима РКУП условный предел текучести сплава и предел прочности выросли до 180 и 250 МПа по сравнению с исходными значениями 161 и 234 МПа, соответственно. При этом произошло небольшое снижение пластичности с 9 до 7%. В то же время, в случае РКУП по режиму 2, было обнаружено повышение пластичности сплава до 13,2% наряду с увеличением значений пределов текучести и прочности до 260 и 300 МПа, соответственно (таблица 7).

Таблица 7 – Механические свойства сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП

Состояние сплава	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Исходное	161	234	9,0
РКУП по режиму 1	180	250	7,0
РКУП по режиму 2	260	300	13,2

Изменение механических характеристик магниевых сплавов могут быть связаны с измельчением структуры и трансформацией текстуры, вызванной деформацией. В целом, упрочнение сплава WE43 после РКУП происходит за счет измельчением зерна, следствием которого является затруднение скольжения дислокаций. Более дисперсная структура, образовавшаяся в случае РКУП по режиму 2, где конечная температура деформации ниже, приводит к более существенному упрочнению. Примечательно, что формирование УМЗ структуры в случае первого режима РКУП не привело к существенному упрочнению. Это можно объяснить формированием наклоненной базисной текстуры, которая, как известно, способствует повышению пластичности магниевых сплавов, активируя базисное скольжение. Обратной стороной этого эффекта является уменьшение упрочнения. Такая структура характерна для магниевых сплавов, подвергнутых РКУП [145, 146]. Однако в данном случае ожидаемого увеличения пластичности не происходит из-за легирования сплава РЗМ, которые вызывают осаждение интерметаллических частиц на базисных плоскостях, затрудняя базисное скольжение [147].

Изменения текстуры определяются изменениями механизмов деформации. Для количественного описания механизмов деформации были рассчитаны ориентационные факторы для базисной, призматической и пирамидальной систем скольжения, а также для системы двойникования $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$, которая является типичной для гексагональных материалов [147] (таблица 8). Таблица 8 показывает, что в исходном состоянии наиболее активными являются базисная и пирамидальная системы скольжения, а призматическая система – наименее активная. Кроме того, следует отметить высокую активность двойникования. Вероятно, эта высокая двойниковая активность связана со сжимающими напряжениями, характерными для экструзии, которая предшествовала отжигу. РКУП ослабляет двойникование, а также базисное и пирамидальное скольжение и активирует призматическое скольжение для обоих режимов РКУП. Видно, что призматическое скольжение является наиболее выраженным для режима 2, а режим 1 характеризуется наклоненной базисной текстурой (рисунок 24). Считается, что наблюдаемое превращение рассеянной базисной текстуры в более выраженную призматическую связано с упомянутым осаждением мелкодисперсных интерметаллических частиц, которое преимущественно происходит на базисных плоскостях и способствует скольжению дислокаций на призматических плоскостях [143]. Таким образом, повышенная пластичность сплава, полученная после РКУП по режиму 2, может быть результатом перехода от базисного к призматическому скольжению. Считается, что такие факторы, как история обработки, легирование редкоземельными элементами и угол между каналами (в нашем случае 120°), влияют на детали этого перехода [143, 147, 148].

Таблица 8 – Ориентационные факторы для сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП

Состояние сплава	Базис $\{0001\} \langle 1120 \rangle$	Призма $\{1010\} \langle 1120 \rangle$	Пирамида $\langle c+a \rangle$	Двойникование $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$
Исходное	4,6	6,2	4,1	4,0
РКУП Режим 1	5,3	5,7	4,7	4,7
РКУП Режим 2	6,0	4,3	5,0	5,0

На рисунках 26 а, б и в таблице 9 показаны результаты испытаний на потенциодинамическую поляризацию сплава WE43 до и после РКУП. Полученные результаты показали, что сформировавшаяся в процессе РКУП структура практически не влияет на устойчивость к электрохимической коррозии сплава WE43. Для режима 1 потенциал коррозии остается неизменным в пределах погрешности относительно потенциала коррозии исходного состояния сплава (-1622 ± 19 мВ и -1630 ± 34 мВ, соответственно).

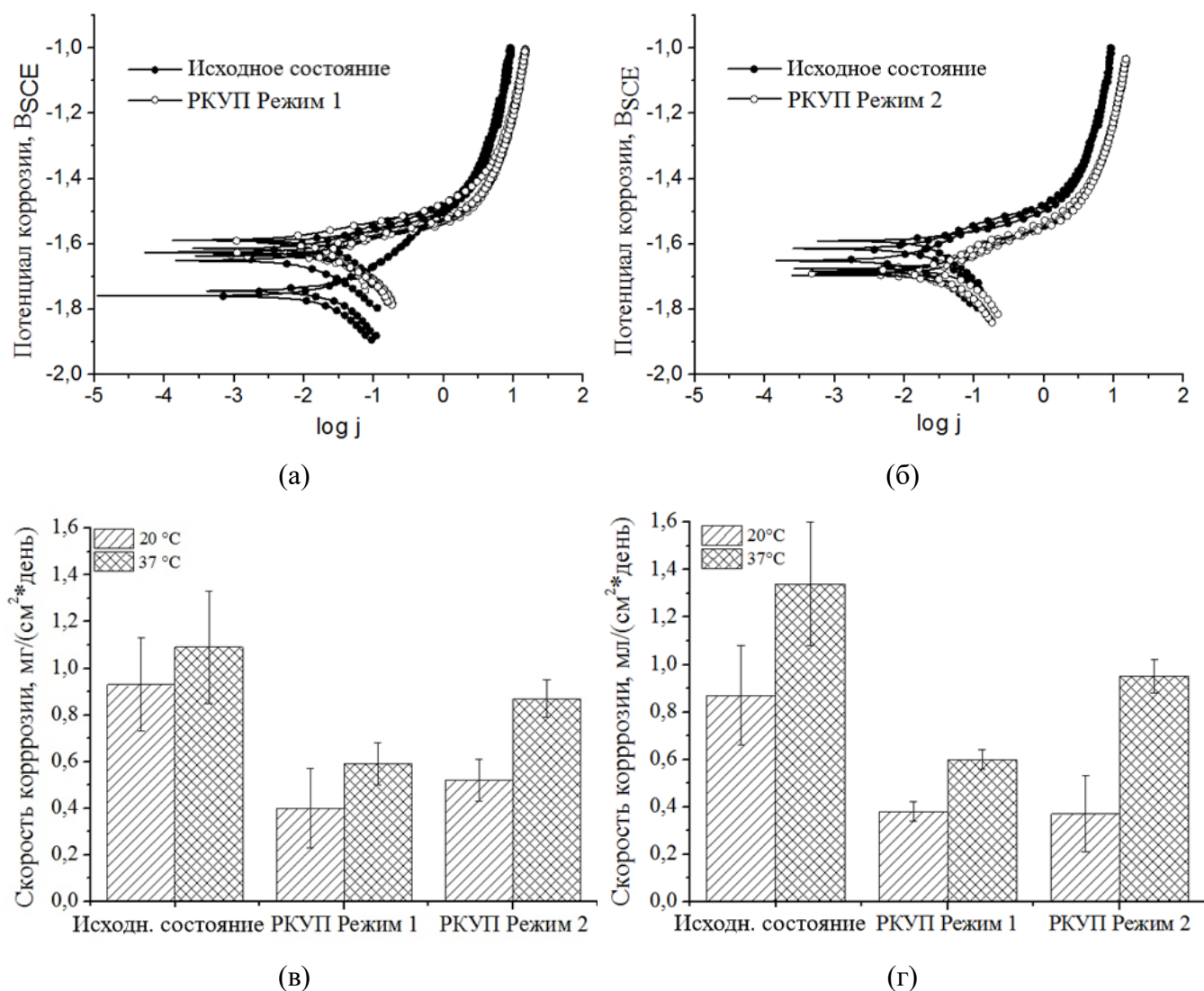


Рисунок 26 – Поляризационные кривые, снятые для сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП по режимам 1 (а) и 2 (б) (SCE – насыщенный каломельный электрод), а также результаты испытаний на потерю массы (в) и выделение водорода (г)

Таблица 9 – Результаты потенциодинамических испытаний сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП

Состояние сплава	Е _{корр} , мВ _{SCE}	j, мкА/см ²
Исходное	-1630 ± 34	$21,30 \pm 4,50$
РКУП по режиму 1	-1622 ± 19	$16,18 \pm 3,14$
РКУП по режиму 2	-1686 ± 8	$21,81 \pm 6,50$

В случае режима 2 РКУП происходит небольшое уменьшение до -1686 ± 8 мВ. В то же время, значения плотности тока коррозии, соответствующего скорости коррозии, одинаковы в пределах погрешности эксперимента для всех трех состояний сплава ($21,30 \pm 4,50$, $16,18 \pm 3,14$ и $21,81 \pm 6,50$ мкА/см² для исходного состояния, РКУП по режиму 1 и режиму 2, соответственно).

В то же время исследование устойчивости к химической коррозии выявило улучшение коррозионной стойкости после РКУП. На рисунках 26 в и г представлены результаты измерения скорости коррозии методом потери массы и выделения водорода при комнатной температуре и при 37 °С. Можно заметить, что скорость коррозии после РКУП для обоих режимов ниже, чем скорость коррозии в исходном состоянии, как для испытаний при комнатной температуре, так и при 37 °С. Также стоит отметить, что закономерности изменения потери веса и выделения водорода аналогичны и укладываются в погрешность измерения (таблица 10). Повышение температуры испытания до 37 °С не оказывает существенного влияния на скорость коррозии, но приводит к увеличению в пределах погрешности. Исключение составляют только образцы, обработанные ЕСАР для режима 2, которые демонстрируют значительный рост как скорости деградации, так и скорости выделения водорода, и образцов в исходном состоянии, скорость выделения водорода которых также увеличивается.

Таблица 10 – Результаты испытаний на потерю массы и выделение водорода сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП

Состояние сплава	25 °С		37 °С	
	Потеря массы, мг/см ² *день	Выделение Н ₂ , мл/см ² *день	Потеря массы, мг/см ² *день	Выделение Н ₂ , мл/см ² *день
Исходное	$0,93 \pm 0,20$	$0,87 \pm 0,21$	$1,09 \pm 0,24$	$1,34 \pm 0,26$
РКУП Режим 1	$0,40 \pm 0,17$	$0,38 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,09$	$0,60 \pm 0,04$
РКУП Режим 2	$0,52 \pm 0,09$	$0,37 \pm 0,16$	$0,87 \pm 0,08$	$0,95 \pm 0,07$

Для изучения скорости деградации сплава при долгосрочном погружении в коррозионную среду проводилось исследование скорости потери массы образцов сплава в растворе 0,9%NaCl для исходного состояния и после второго режима РКУП (рисунок 27).

Как видно из графика зависимости скорости коррозии от времени погружения в исследуемый раствор сплав WE43 показывает устойчивую резорбцию в течение всего периода испытаний. В целом, структура, сформировавшаяся в процессе РКУП, не приводит к

увеличению скорости резорбции сплава. Все значения лежат в пределах погрешности измерения, однако для первых трех недель погружения в раствор скорость резорбции все же несколько ниже. Так, величина потери массы после одной недели испытаний составляет $4,1 \pm 0,6\%$ и $3,0 \pm 0,6\%$, после двух недель – $7,3 \pm 0,9\%$ и $7,0 \pm 0,8$, после трех недель – $9,9 \pm 1,0\%$ и $9,4 \pm 1,8\%$, а после четырех недель – $10,5 \pm 1,3\%$ и $10,8 \pm 1,5\%$ для исходного состояния и сплава после РКУП по второму режиму, соответственно. Также стоит отметить, что для образцов, подвергнутых прессованию, наблюдалось снижение неравномерности коррозии, выражающееся в образовании питтинговых ям на поверхности образца.

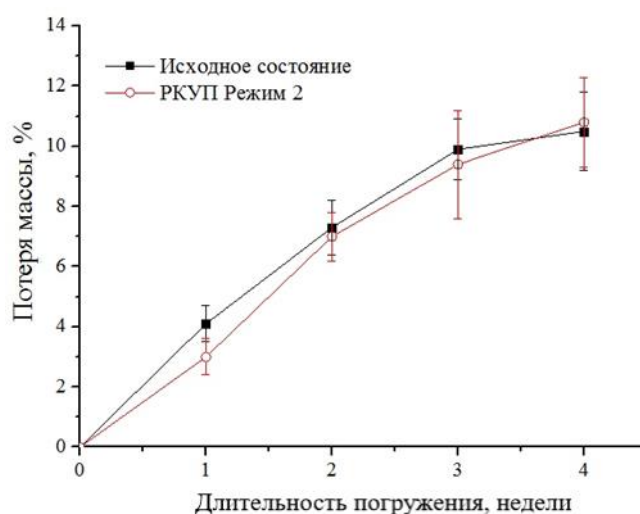


Рисунок 27 – Результаты долгосрочной коррозии на потерю массы для сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП по режиму 2

Как уже говорилось в главе 3.1, рост коррозионной стойкости (или ее не ухудшение) после деформации связан с уменьшением размера зерна до УМЗ состояния, которое влияет на параметры шероховатости поверхности, что, в свою очередь, влияет на скорость деградации сплава. Также положительный вклад в коррозионную стойкость вносит ускорение образования защитного слоя, состоящего из продуктов коррозии, которое уравнивает негативное влияние увеличения плотности дефектов после деформации [126].

Еще одно немаловажное свойство, которым должен обладать медицинский магниевый сплав – это способность работать при циклических нагрузках. Такие нагрузки возникают в процессе эксплуатации изделия, например при скреплении костных переломов в области бедренных костей или ребер. Поэтому для определения способности сплава работать под воздействием циклических нагрузок были проведены испытания на усталостную прочность (рисунок 28).

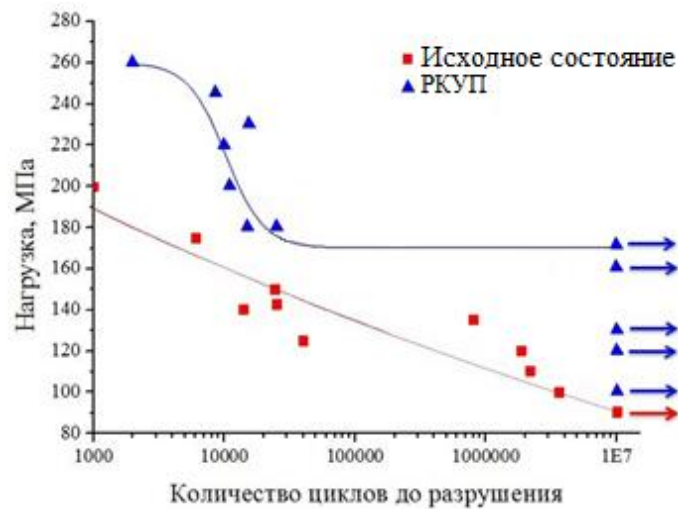


Рисунок 28 – Усталостная прочность сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП

Из рисунка 28 видно, что усталостная прочность (σ_R) после 10^7 циклов нагружения возрастает практически в 2 раза. В исходном состоянии предел усталости сплава составляет 90 МПа. РКУП сплава по режиму 2 приводит к увеличению предела усталости до 170 МПа за счет измельчения зерна до УМЗ состояния. Кроме того, немаловажным показателем механических свойств является отношение предела прочности материала к его пределу усталости (σ_R/σ_B). Повышение данного отношения указывает на то, что работоспособность материала увеличивается. В нашем случае значение данного отношения для исходного состояния сплава составляет 0,38, в то время как для РКУП оно возрастает до 0,57.

3.3. Выводы по Главе 3

Исходя из данных, проанализированных в Главе 3 можно сделать следующие выводы:

1. Традиционные методы ИПД, такие как КВД и РКУП приводят к существенному измельчению структуры сплава WE43. В случае КВД измельчение структуры происходит преимущественно путем формирования двойников деформации, внутри которых при этом формируется частично нанокристаллическая структура с размером зерна 30 – 100 нм. Старение после КВД приводит к росту зерна до 130 нм. РКУП приводит к измельчению структуры сплава вплоть до среднего размера зерна, равного 0,7 – 1 мкм, а также образованию интерметаллических частиц $Mg_{41}Nd_5$ со средним размером 0,41 – 0,45 мкм.

2. В результате КВД при всех температурах формируется смещенная базисная текстура, которая становится более острой с повышением температуры деформации. Последующее старение сплава после КВД при комнатной температуре приводит к изменению типа текстуры. РКУП ведет к трансформации текстуры от базисной к призматической через наклоненную

базисную. В частности, после режима 2 РКУП с конечной температурой 300 °С формируется призматическая текстура из-за активации призматического скольжения.

3. КВД способствует значительному упрочнению сплава WE43. Наибольшее упрочнение по результатам измерения микротвердости достигается после кручения при комнатной температуре, а с увеличением температуры деформации прирост микротвердости снижается. Старение повышает прочность согласно значениям микротвердости. КВД с последующим старением позволяет повысить предел прочности и условный предел текучести сплава WE43 до 390 и 383 МПа, соответственно, но приводит к драматическому падению пластичности до ~1%. В то же время измельчение зерна и трансформация текстуры после РКУП по режиму 2 ($T_k = 300$ °С) приводят к росту прочностных характеристик сплава ($\sigma_{0,2} = 260$ МПа и $\sigma_B = 300$ МПа), а также повышают относительное удлинение до 13,2%. РКУП приводит к росту предела усталости с 90 до 170 МПа.

4. Методами измерения удельного электросопротивления и микротвердости показана возможность старения сплава WE43 после КВД за счет распада магниевых твердых растворов. Максимальное упрочнение в процессе старения достигается после КВД при комнатной температуре. Показано, что КВД значительно ускоряет распад магниевых твердых растворов. В случае РКУП распад пересыщенного твердого раствора происходит в процессе деформации и нагревов под обработку.

5. КВД повышает потенциал коррозии сплава WE43, что говорит об его увеличении коррозионной стойкости. Однако последующее старение приводит к ухудшению коррозионных характеристик сплава. В то же время РКУП не приводит к ухудшению стойкости к электрохимической коррозии, но уменьшает скорость химической коррозии при краткосрочных испытаниях. Потеря массы после 4 недель испытаний при долгосрочной выдержке в растворе 0,9%NaCl составляет $10,5 \pm 1,3\%$ и $10,8 \pm 1,5 \%$ от начальной массы для исходного и деформированного состояний сплава, соответственно.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МУЛЬТИОСЕВОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Mg-0,8%Ca И WE43

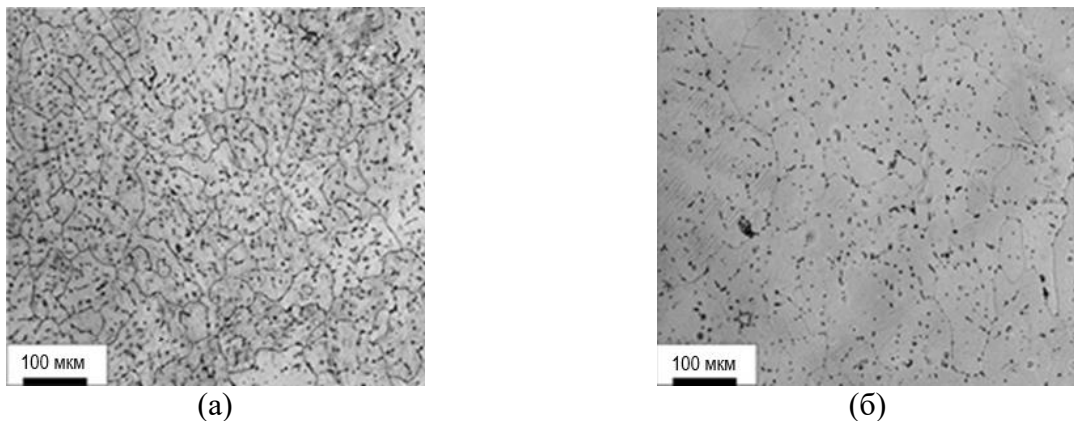
В настоящей главе рассмотрено влияние мультиосевой деформации (МОД) на структуру и свойства сплавов Mg-0,8%Ca и WE43. Мультиосевая деформация – достаточно новый метод ИПД, который позволяет получать массивные образцы с УМЗ структурой. Кроме того, метод легко встраивается в промышленный цикл и может быть реализован на практике для получения материала в большом объеме. Цель проведенных в данной главе исследований – изучение влияния МОД на структурообразование, трансформацию текстуры, механические свойства, усталостную прочность и коррозионную стойкость изучаемых сплавов для того, чтобы установить закономерности их изменения в процессе МОД.

4.1. Исследование поведения сплава Mg-0,8%Ca в процессе мультиосевой деформации

Сплавы системы Mg-Ca – одни из самых перспективных магниевых сплавов для медицины с точки зрения биосовместимости. Но, из-за малого легирования таких сплавов, их механические характеристики в крупнозернистом состоянии оставляют желать лучшего. Поэтому в данной части исследования была совершена попытка улучшить прочностные и пластические характеристики сплава Mg-0,8%Ca путем измельчения его структуры методом мультиосевой деформации.

Перед мультиосевой деформацией сплав Mg-0,8%Ca был использован в двух исходных состояниях: литом и гомогенизированном. Гомогенизацию проводили при температуре 510 °C в течение 6 часов с последующим охлаждением в воде. На рисунке 29 а приведена микроструктура сплава в литом состоянии. Видно, что литая структура состоит из магниевой матрицы и второй фазы, которая показана на изображении темным цветом. Матрица представлена преимущественно зернами со средним размером ~61 мкм, однако разброс по размеру зерна при этом довольно большой – от 18 до 165 мкм (рисунок 29 а). По границам зерен располагается непрерывная сетка второй фазы со средней толщиной ~ 1,1 мкм. Вторая фаза также присутствует в теле зерен в виде достаточно однородно распределенных частиц со средним поперечным размером ~ 2,5 мкм, имеющих как равноосную, так и вытянутую форму. Объемная доля данных частиц составляет 3,2%. По результатам рентгеноструктурного анализа вторая фаза представляет собой интерметаллические частицы Mg_2Ca .

Гомогенизация сплава $\text{Mg-0,8\%Ca}$ привела к росту среднего размера зерна, по сравнению с исходным литым состоянием, до ~ 95 мкм с разбросом по размеру зерна – от 37 до 233 мкм. После гомогенизации вместо непрерывной сетки второй фазы по границам зерен располагаются как вытянутые, так и практически полностью скоагулированные, имеющие равноосную форму частицы со средним (поперечным) размером около 2,5 мкм и объемной долей 1,5%. Особо стоит отметить наличие достаточно мелких (средний размер $\sim 0,3$ мкм) и относительно равномерно распределенных равноосных частиц с объемной долей $\sim 1\%$ (рисунок 29 б).

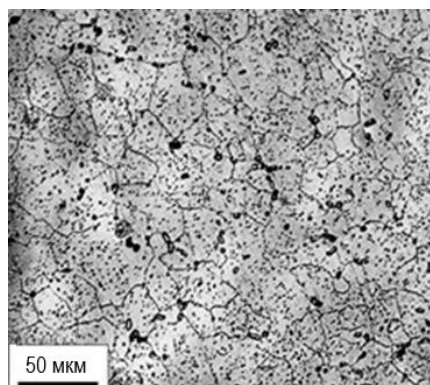


Рисунки 29 – Структура сплава $\text{Mg-0,8\%Ca}$ в литом состоянии (а) и после гомогенизации (б)

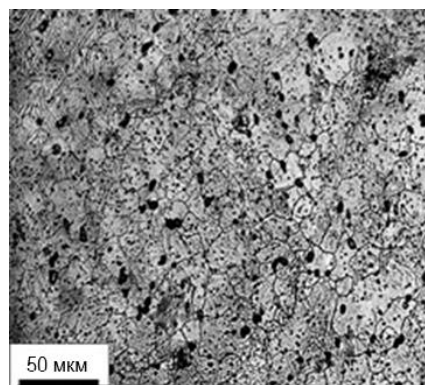
Выбор режима МОД основывался на том, что начинать ее необходимо при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда формируется преимущественно рекристаллизованная структура, а деформировать сплав необходимо с понижением температуры деформации для получения минимального размера зерна. Поэтапное понижение температуры деформации приводит к получению на каждом следующем этапе рекристаллизованной структуры с меньшим размером зерна, которое определяет меньшую критическую степень деформации на последующем этапе для формирования рекристаллизованной структуры [149]. Таким образом, мультиосевая деформация начиналась при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Понижение температуры производилось с шагом между циклами $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Было выполнено девять проходов с температурой конца мультиосевой деформации $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее понижение температуры увеличивало вероятность разрушения образцов. Суммарная истинная степень деформации за один проход составляла $\sim 2,5$. Общая суммарная истинная степень деформации за девять проходов составила 22,5.

На рисунке 30 представлена структура сплава $\text{Mg-0,8\%Ca}$ при последовательном увеличении числа проходов МОД от одного до девяти и понижением температуры для исходно гомогенизированного состояния. Видно, что первый проход приводит к формированию в сплаве неоднородной, по большей мере рекристаллизованной структуры, в которой

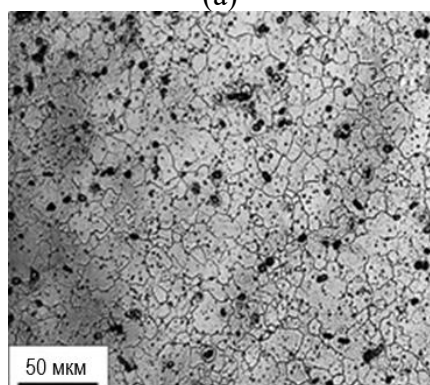
присутствуют области с мелкими и достаточно крупными зернами. При этом средний размер зерна составляет 18,9 мкм (рисунок 30 а). Повышение числа проходов до трех не привносит в структуру каких-нибудь значительных изменений (рисунок 30 б). Структура в этом случае все также остается довольно неоднородной по размеру зерна, а его средний размер снижается до 11,5 мкм.



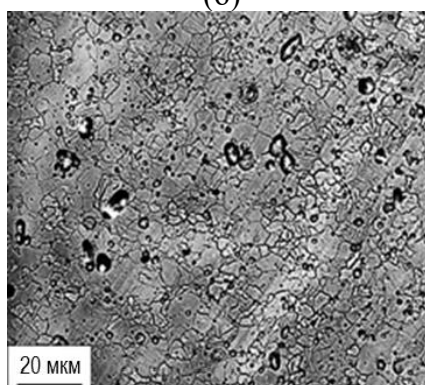
(а)



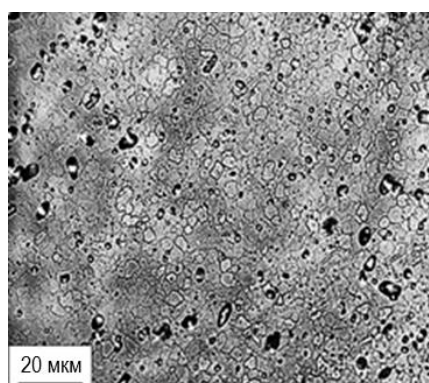
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунки 30 – Структуры сплава Mg–0,8%Ca после одного (а), трех (б), пяти (в), семи (г) и девяти (г) проходов МОД

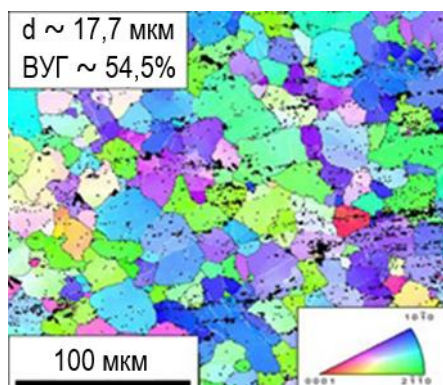
Динамика изменения структуры при увеличении числа проходов до пяти и семи также не меняется (рисунок 30 в, г). Однако после пяти проходов структура более равномерная, чем

после семи. После семи проходов структура вновь становится неоднородной по размерам, а границы зерен становятся более искривленными. Вероятно, такое поведение связано с тем, что накопленная степень деформации уже привела к активному измельчению структуры, а понижение температуры МОД до 300 °С делает невозможным протекание рекристаллизационных процессов. Средний размер зерна в этом случае равен ~8 и ~4 мкм для пяти и семи проходов, соответственно. После девяти проходов МОД в сплаве Mg-0,8%Ca формируется структура, состоящая из зерен правильной формы, со средним размером зерна около 2 мкм (рисунок 30 г).

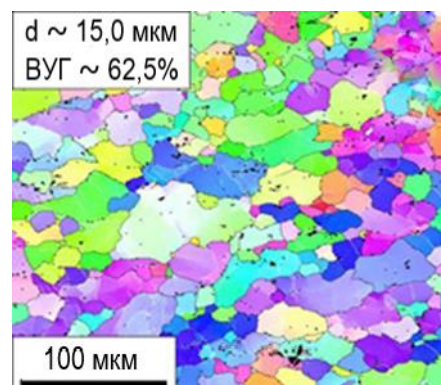
Для сравнения экспериментальных данных был также проведен анализ изменения структуры методом EBSD-анализа с расчетом доли высокоугловых границ при каждом проходе (рисунок 31). Видно, что, в целом, данные хорошо согласуются с результатами исследования оптической микроскопией. После первого прохода формируется довольно однородная по большей части рекристаллизованная структура с большой долей высокоугловых границ (ВУГ) равной 54,5%. При увеличении проходов МОД до трех доля высокоугловых границ возрастает до 62,5% (рисунок 31 б). Пять проходов деформации приводят к формированию структуры, состоящей из рекристаллизованных зерен небольшого размера и отдельных крупных зерен, внутри которых формируются фрагменты с малоугловой разориентировкой. Это означает, что торможение рекристаллизационных процессов начинается уже на этапе пяти проходов МОД. Доля высокоугловых границ при этом является минимальной и составляет 41,5%. Дальнейшее повышение числа проходов до семи ведет к дальнейшему измельчению за счет увеличения степени деформации. При этом доля высокоугловых границ снова растет, по-видимому, за счет дальнейшей разориентации фрагментов (субзерен) и становится равной 58,3%. После девяти проходов формируется однородная рекристаллизованная структура с наибольшей долей высокоугловых границ равной 68,2%.

На рисунке 32 представлены ориентационные карты масштабных образцов после девяти проходов МОД с исходно литой (рисунок 32 а) и гомогенизированной (рисунок 32 б) структурой. Сравнение рисунков 32 а и 32 б показывает, что в гомогенизированном состоянии структура обладает более высокой степенью однородности, чем в литом, в частности, практически во всем объеме рекристаллизованные зерна, средний размер которых – 2 мкм, имеют правильную полиэдрическую форму; доля высокоугловых границ (ВУГ) – 68,2%. В то же время в деформированном образце после литого состояния присутствуют области, в которых процесс динамической рекристаллизации остался незавершенным до конца. Об этом свидетельствует наличие некоторого количества участков с зернами крупного размера, имеющих искривленные границы и окруженных цепочками более мелких равноосных зерен (рисунок 32 б). Величина среднего размера зерен в этом случае составляет – 2,8 мкм, доля ВУГ

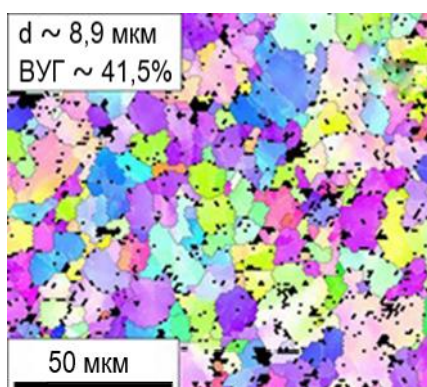
– 57,6 %. Из этого можно сделать вывод о том, что гомогенизированная структура является предпочтительным исходным состоянием для последующей мультиосевой деформации, так как позволяет получить более дисперсную структуру с большей долей высокоугловых границ.



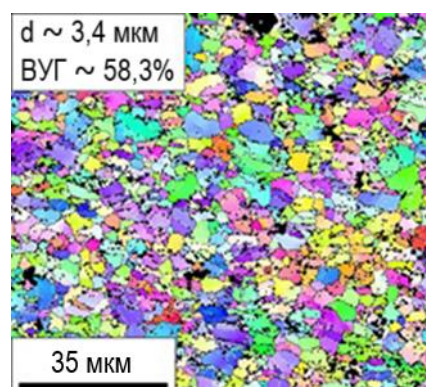
(а)



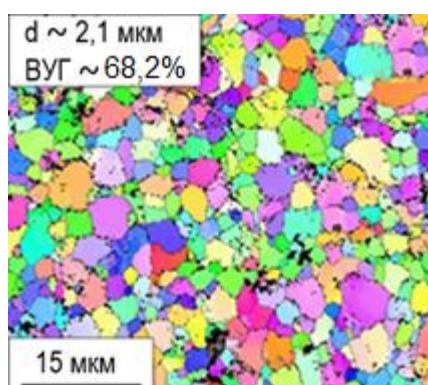
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунки 31 – Ориентационные карты сплава Mg–0,8%Ca после одного (а), трех (б), пяти (в), семи (г) и девяти (г) проходов МОД

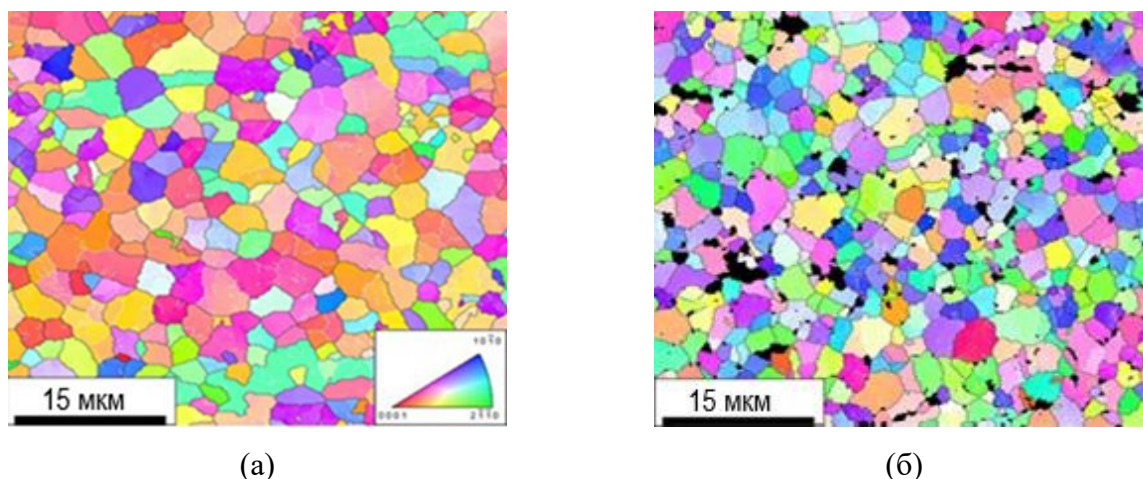


Рисунок 32 – Ориентационные карты образцов сплава Mg–0,8%Ca после девяти проходов МОД в исходно литом (а) и исходно гомогенизированном состояниях (б)

На рисунке 33 и в таблице 11 приведены результаты исследования текстуры сплава, а также его основные ориентировки до и после МОД.

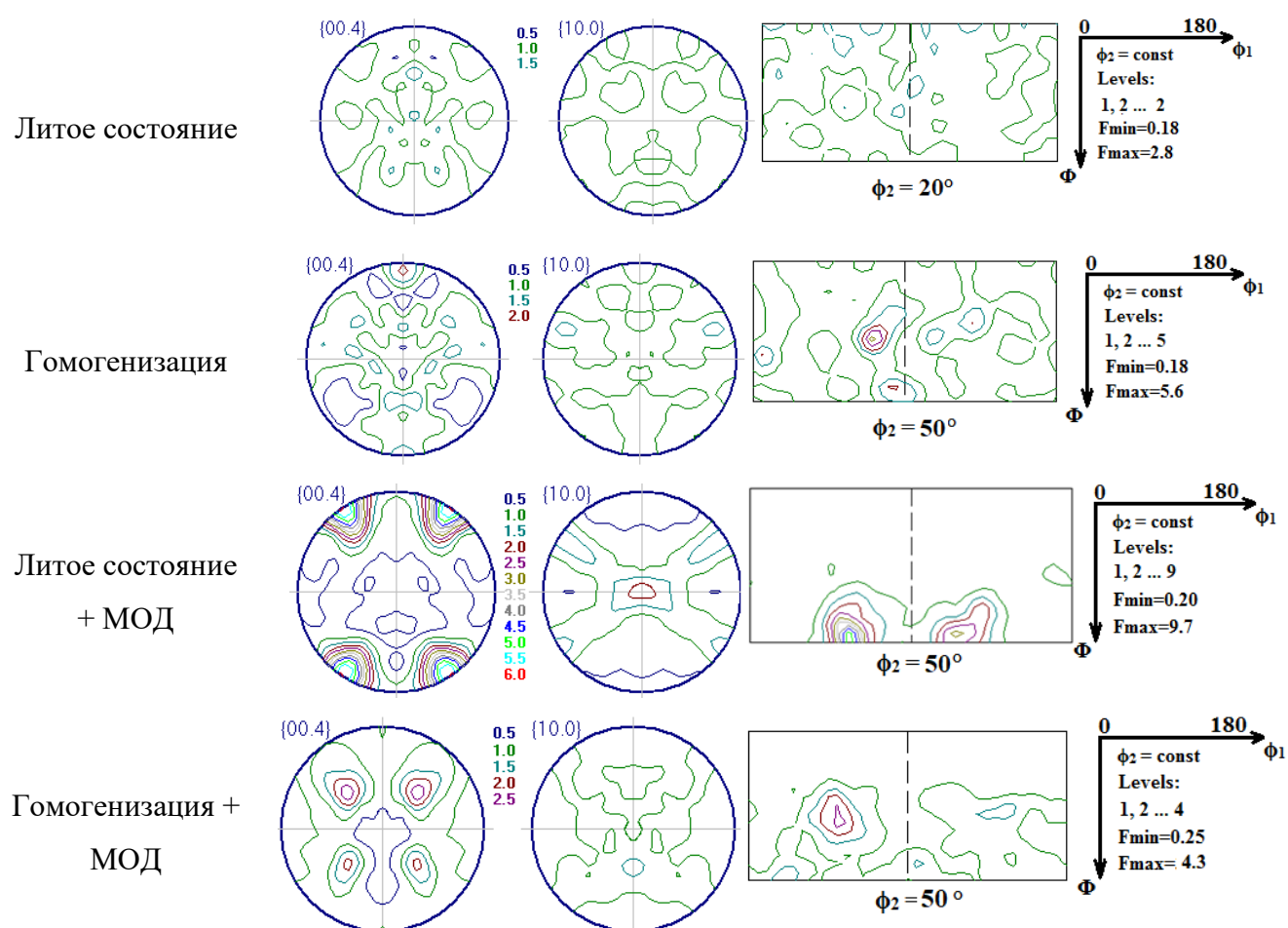


Рисунок 33 – Полюсные фигуры (00.4) и (10.0) и сечения ФРО при $\phi_2 = \text{const}$ для сплава Mg–0,8%Ca в исходных состояниях и после МОД

Видно, что в литом состоянии сплав не обладает выраженной текстурой (рисунок 33 а). Однако после гомогенизации в образце появляются слабые преференциальные ориентации призматических и отклоненных базисных типов с общей объемной долей 0,14 (рисунок 33 б, таблица 11). Доля бестекстурной компоненты составляет 0,86.

Таблица 11 – Основные ориентировки (hkil)[uvw] и их объемные доли (W_i) для различных состояний сплава Mg–0,8%Ca

Состояние сплава	(hkil)	[uvw]	Объемная доля W_i
Гомогенизация	(9.18. $\bar{9}2$)	$< 2\bar{1}\bar{1}.14 >$	0,02
	($\bar{1}3\bar{2}8$)	$< 2\bar{2}01 >$	0,02
	($\bar{2}9\bar{7}.17$)	$< 0\bar{1}11 >$	0,02
	($15\bar{6}.12$)	$< \bar{1}0.195 >$	0,02
	(59. $\bar{1}4.16$)	$< 1\bar{5}46 >$	0,04
	($24\bar{6}3$)	$< 1\bar{5}4.14 >$	0,02
	бестекстурная компонента		0,86
Литье + МОД	(48. $\bar{1}2.1$)	$< 7\bar{6}\bar{1}8 >$	0,10
	($\bar{1}2\bar{1}0$)	$< \bar{1}012 >$	0,04
	($06\bar{6}1$)	$< 5\bar{3}\bar{2}6 >$	0,04
	($36\bar{9}1$)	$< \bar{3}216 >$	0,05
	бестекстурная компонента		0,77
Гомогенизация + МОД	(38. $\bar{1}\bar{1}.13$)	$< 12.\bar{1}7.5.12 >$	0,02
	($\bar{1}2\bar{1}3$)	$< 11.\bar{6}\bar{5}6 >$	0,03
	($\bar{1}2\bar{1}2$)	$< \bar{7}\bar{4}.11.6 >$	0,03
	($\bar{2}5\bar{3}4$)	$< 5\bar{3}\bar{2}5 >$	0,02
	бестекстурная компонента		0,90

МОД литого сплава приводит к образованию призматической текстуры, более острой относительно исходного литого состояния (рисунок 33 в). Она характерна для магниевых сплавов после деформации данного типа и в данном температурном диапазоне [150]. Для этого деформированного состояния общие объемные доли основных ориентировок и бестекстурной компоненты составляют 0,23 и 0,77, соответственно (таблица 11). После МОД сплава в гомогенизированном состоянии текстура существенно отличается от текстуры литого состояния сплава после той же деформации. На рисунке 33 г (базисная полюсная фигура {00.4}) видно, что базисные полюса двигаются с периферии в направлении центра полюсных фигур. В

этом случае острота максимумов ослабляется более, чем в два раза. Доля бестекстурной компоненты в этом случае увеличивается до 0,9 (таблица 11).

В таблице 12 приведены значения условного предела текучести, предела прочности и относительного удлинения, определенные по результатам механических испытаний. В исходном литом состоянии сплав демонстрирует низкую прочность – значения условного предела текучести и предела прочности равны 51 МПа и 97 МПа, соответственно. Пластичность в данном состоянии оказывается также низкой – относительное удлинение составляет всего 4,1%. Гомогенизация приводит к некоторому ухудшению механических свойств, например, σ_B уменьшается до 78 МПа, а относительное удлинение – до 3,0%. Однако, условный предел текучести остается на уровне 50 МПа. В свою очередь, после мультисековой деформации в обоих состояниях отмечается значительное увеличение прочности. Так, условный предел текучести и в литом, и в гомогенизированном состояниях возрастает ~ в 4 раза, до 199 МПа и 193 МПа, соответственно. В свою очередь, при сходных значениях $\sigma_{0,2}$, образец в гомогенизированном состоянии демонстрирует предел прочности, равный 308 МПа, тогда как σ_B после деформации образца в литом состоянии несколько ниже и составляет 264 МПа. Однако, пластичность в литом состоянии больше ($\delta = 9,4\%$), чем в случае образца в гомогенизированном состоянии ($\delta = 7,2\%$). Большее увеличение временного сопротивления разрушению после мультисековой деформации сплава Mg-0,8%Ca в исходно гомогенизированном состоянии можно объяснить немного меньшим размером зерна, немного меньшим размером частиц Mg_2Ca и немного большей объемной долей этих частиц. Повышение пластичности после мультисековой деформации можно предположительно связать с рассеиванием острой призматической текстуры, как это было получено на сплаве Mg-0,3%Ca [151]. Таким образом, можно констатировать, что мультисековая деформация с понижением температуры деформации приводит к значительному повышению механических свойств сплава Mg-0,8%Ca.

Таблица 12 – Механические свойства сплава Mg-0,8%Ca в различных состояниях

Состояние сплава	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Литое	51	97	4,1
Гомогенизированное	50	78	3,0
Литье + МОД	199	264	9,4
Гомогенизация + МОД	193	308	7,2

Вероятной причиной того, что предел прочности в литом состоянии выше, чем в гомогенизированном, является то, что в литом состоянии зерно более крупное (61 мкм и 95 мкм

для литого и гомогенизированного состояний, соответственно) и выше объемная доля частиц второй фазы (4,7% и 2,5%). Так и в случае сплава, подвергнутого МОД, – меньший конечный размер зерна (2 мкм по сравнению с 2,8 мкм после МОД литого сплава) и большая объемная доля частиц второй фазы (6,5% против 6,1%) приводят к большей прочности. Пластичность магниевых сплавов следует анализировать с учетом изменений текстуры при обработке. Для количественной оценки текстуры и определения механизмов деформации были рассчитаны ориентационные факторы. Анализ ориентационных факторов сплава после МОД в исходно литом состоянии показал значительное ослабление активности базисного и пирамидального скольжения, а также двойникования (система $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$) при значительной активации призматического скольжения (таблица 13). Напротив, МОД исходно гомогенизированного сплава по сравнению с исходно литым активирует базисное скольжение и несколько ослабляет активность призматического скольжения. Остальные ориентационные факторы становятся близкими, и пластическая деформация происходит главным образом в этих двух системах скольжения. Такое изменение ориентационных факторов, скорее всего, связано с образованием предпочтительных ориентаций динамически рекристаллизованных зерен и выпадением частиц второй фазы из-за распада пересыщенного твердого раствора после МОД исходно гомогенизированного сплава. Более высокое относительное удлинение после МОД исходно литого сплава по сравнению с МОД гомогенизированного сплава можно объяснить более низкой долей частиц второй фазы, а также тем фактом, что общий эффект активации призматического и пирамидального скольжения, а также двойникования превосходит эффект активации базисного скольжения после МОД исходно гомогенизированного сплава. Таким образом, можно утверждать, что МОД как исходно литого, так и исходно гомогенизированного сплава Mg-0.8%Ca, одновременно и существенно увеличивает как его прочность, так и его пластичность.

Таблица 13 – Ориентационные факторы для сплава Mg-0.8%Ca в различных состояниях

Состояние сплава	Базис $\{0001\} < 1120 >$	Призма $\{1010\} < 1120 >$	Пирамида $< c+a >$	Двойникование $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$
Литье	4,6	5,0	4,6	4,6
Гомогенизация	4,5	4,8	4,8	4,9
Литье + МОД	4,6	4,7	5,6	6,0
Гомогенизация + МОД	4,6	4,7	5,5	6,0

На рисунке 34 и в таблице 14 представлены результаты исследования коррозионной стойкости сплава Mg–0,8%Ca в различных состояниях методом потенциодинамической поляризации.

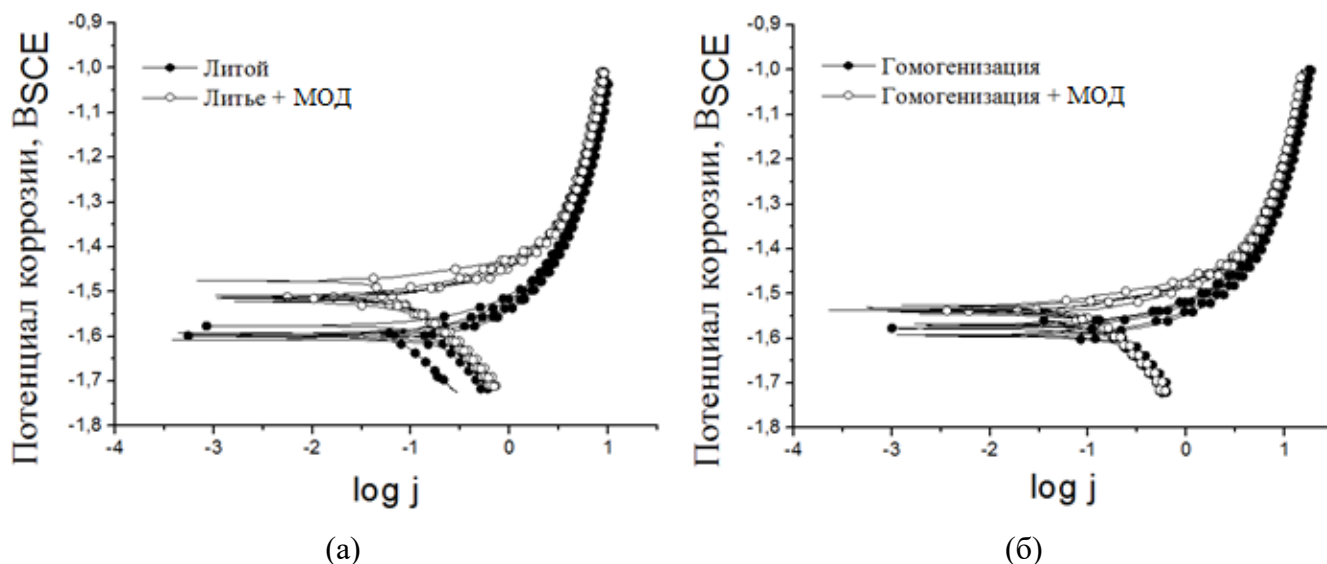


Рисунок 34 – Поляризационные кривые, снятые для сплава Mg–0,8%Ca в литом и деформированном после литья состояниях (а), а также в гомогенизированном и деформированном после гомогенизации состояниях (б) (SCE – насыщенный каломельный электрод)

Как видно из данных, приведенных на рисунке и в таблице, МОД деформация приводит как к некоторому увеличению стойкости к электрохимической коррозии, так и к снижению ее скорости для обоих исходных состояний сплава. Так в исходно литом состоянии потенциал коррозии был равен -1595 ± 11 мВ, в то время как МОД повысила этот показатель до -1507 ± 18 . Ситуация с исходно гомогенизированным состоянием, в целом, схожа, однако прирост потенциала коррозии после МОД значительно меньше (с -1581 ± 12 до -1536 ± 9 мВ). Плотность тока коррозии сплава после деформации снижается, что говорит о торможении процессов коррозии. В исходно литом состоянии плотность тока коррозии после деформации падает со $190,61 \pm 65,19$ до $103,63 \pm 23,3$ мкА/см². Снижение плотности тока коррозии после МОД для исходно гомогенизированного сплава несколько больше (с $237,30 \pm 13,27$ до $123,26 \pm 19,03$ мкА/см²). Плотность тока коррозии сплава для обоих исходных состояний одинакова в пределах погрешности эксперимента и составляет $103,63 \pm 23,3$ и $123,26 \pm 19,03$ мкА/см² для исходно литого и гомогенизированного состояний, соответственно.

Таблица 14 – Результаты потенциодинамических испытаний сплава Mg–0,8%Ca в литом и деформированном после литья состояниях, а также в гомогенизированном и деформированном после гомогенизации состояниях

Состояние сплава	Е _{корр} , мВ _{SCE}	j, мкА/см ²
Литое	-1595 ± 11	190,61 ± 65,19
Гомогенизированное	-1581 ± 12	237,30 ± 13,27
Литье + МОД	-1507 ± 18	103,63 ± 23,3
Гомогенизация + МОД	-1536 ± 14	123,26 ± 19,03

Повышение коррозионной стойкости и снижение скорости коррозии сплава после МОД можно объяснить значительным измельчением зерна, увеличением однородности распределения структурных составляющих и тем самым уменьшением вероятности зарождения питтинга. Также увеличение коррозионной стойкости может быть связано с уменьшением шероховатости поверхности из-за уменьшения размера зерна и с более равномерным распределением частиц фазы Mg₂Ca. Кроме того, обычно на коррозионной стойкости отрицательно сказывается большое количество дефектов кристаллического строения решетки, накопленных при деформации. В данном случае происходит прерывистая динамическая рекристаллизация [152], при которой уменьшается плотность дефектов, и это явление может положительно влиять на коррозионную стойкость сплава. Поэтому, исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что МОД является многообещающим методом для улучшения не только прочностных и пластических характеристик, но и коррозионной стойкости, которая является одним из основных эксплуатационных свойств медицинских магниевых сплавов.

4.2. Исследование поведения сплава WE43 в процессе МОД

На рисунке 35 представлены результаты исследования микроструктуры сплава в исходном состоянии, а также после мультиосевой деформации. Как можно заметить, после отжига при температуре 525 °С и ускоренного охлаждения в сплаве формируется равномерная структура, состоящая из равноосных зерен пересыщенного твердого раствора на основе магния. При этом средний размер зерна равен ~65 мкм (рисунок 35 а). Также стоит отметить, что по границам зерен можно наблюдать небольшое количество не растворившейся в процессе отжига фазы Mg₄₁Nd₅.

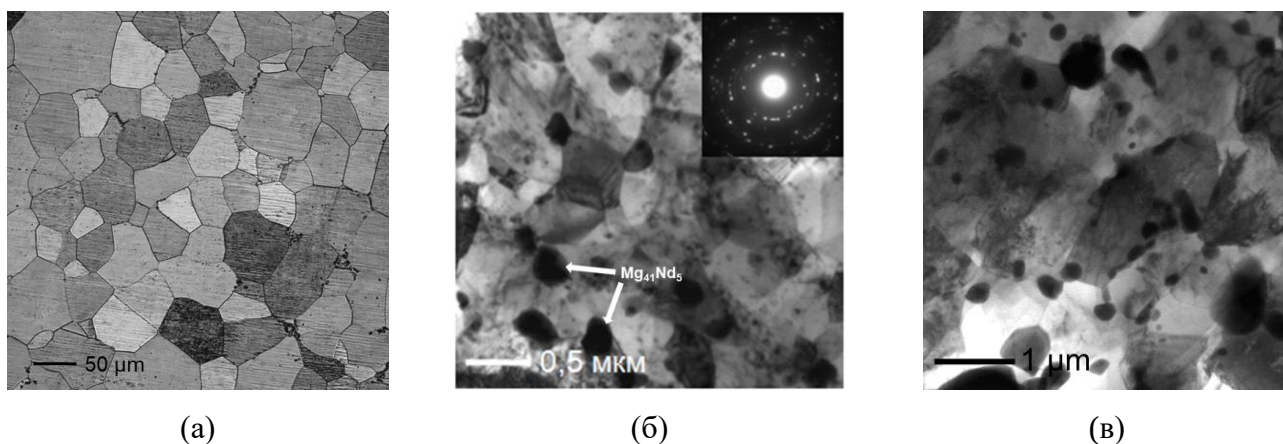


Рисунок 35 – Структура сплава WE43 в исходном состоянии (а) и после последнего прохода (300 °С) мультиосевой деформации (б, в).

После мультиосевой деформации в сплаве формируется зеренная структура, о чем свидетельствует наличие преимущественно точечных рефлексов на кольцевой электроннограмме, полученной в ходе ПЭМ исследований (рисунок 35 б, в). При этом средний размер зерна после деформации составляет $0,93 \pm 0,29$ мкм. Интересно отметить, что технологические нагревы и деформация сплава приводят к распаду пересыщенного магниевого твердого раствора. Ранее было показано, что в гомогенизированном состоянии при нагреве на 200 °С полный распад пересыщенного твердого раствора в данном сплаве занимает более 32 часов. В случае же деформации повышение плотности дефектов кристаллического строения, которые могут играть роль центров зарождения частиц, ускоряет распад. В нашем случае схожие процессы, а также более высокая скорость диффузии легирующих элементов, являющаяся следствием более высокой температуры нагрева, вероятно, делают возможным протекание полного распада уже в ходе обработки. В результате чего после мультиосевой деформации формируются частицы фазы $Mg_{41}Nd_5$ со средним размером $0,34 \pm 0,21$ мкм, имеющие близкую к глобулярной форму (рисунок 35 б).

Одним из важнейших исследований деформированных магниевых сплавов является исследование текстуры, поскольку именно она определяет уровень анизотропии механических свойств, а также часто может объяснить механизм их изменения. В нашем случае, для того чтобы оценить влияние предварительной экструзии, съемка текстуры проводилась в поперечном и продольном сечениях исходно прессованного и отожжённого прутка, а также в двух взаимно перпендикулярных сечениях образца после мультиосевой деформации. Результаты исследования текстуры представлены на рисунке 36, а расчет основных ориентировок и их объемной доли в таблице 15. При этом сечение 1 после МОД соответствует сечению, перпендикулярному конечной протяжке, сечение 2 – параллельному.

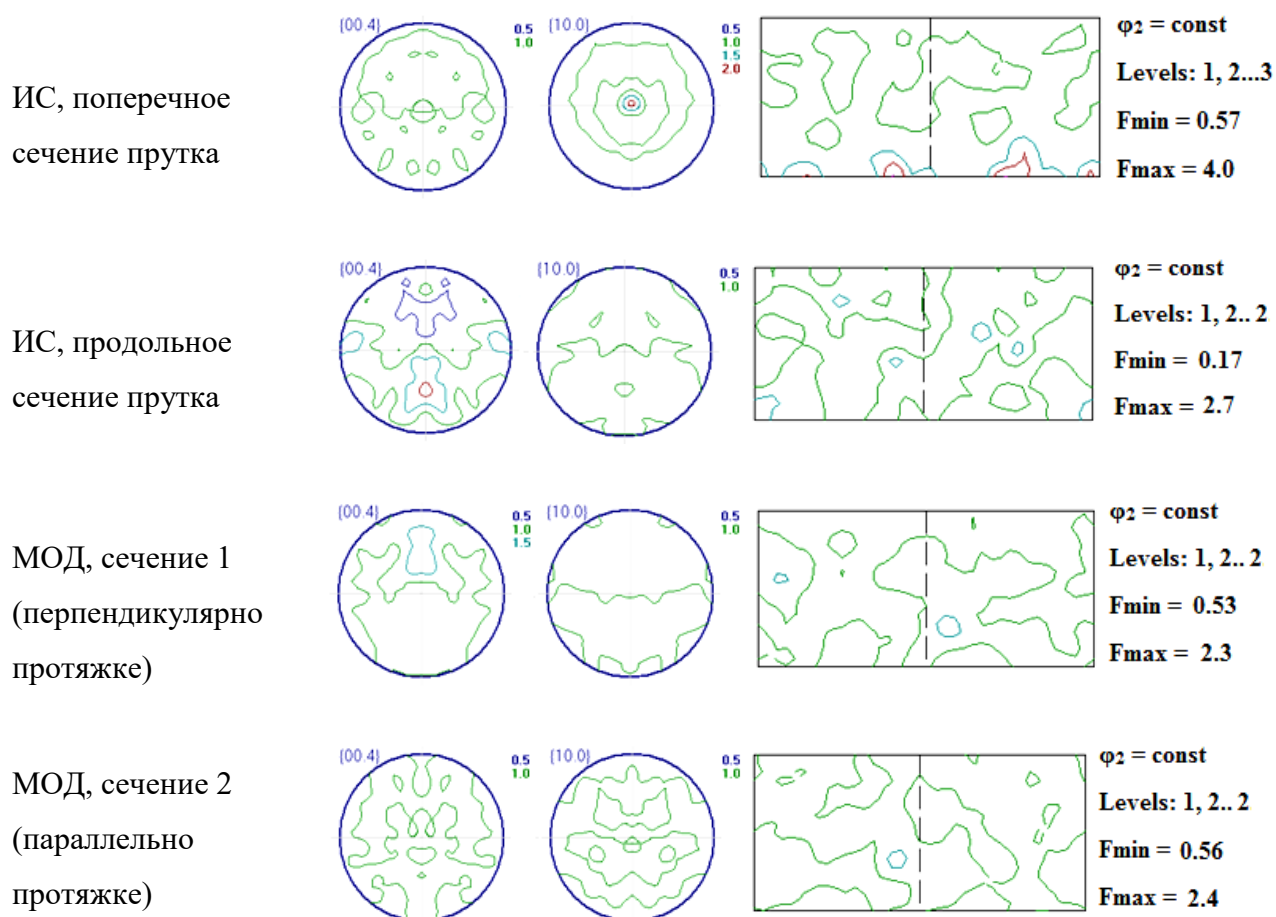


Рисунок 36 – Полюсные фигуры (00.4) и (10.0) и сечение ФРО для $\varphi_2 = 0^\circ$, снятые для сплава в исходном состоянии (ИС) и после мультиосевой деформации (МОД)

Из рисунка 36 можно увидеть, что текстура сплава в поперечном и продольном сечениях исходно прессованного прутка достаточно рассеянная. В поперечном сечении текстура сплава описывается тремя основными ориентировками $(01\bar{1}0)[\bar{2}110]$, $(01\bar{1}0)[\bar{2}112]$ и $(01\bar{1}0)[\bar{2}\bar{1}\bar{1}5]$ с объемной долей каждой, равной 0,01, 0,02 и 0,02, соответственно (таблица 15). При этом объемная доля бестекстурной компоненты велика и составляет 0,95. Острота текстуры в данном случае максимальна, по сравнению с другими исследованными состояниями сплава. Текстура продольного сечения исходно прессованного прутка, в целом, описывается довольно рассеянным наклоненным базисом. Основных ориентировок в этом случае пять с одинаковой объемной долей равной 0,01. Доля бестекстурной компоненты такая же, как и в предыдущем случае (таблица 15).

Мультиосевая деформация приводит к дальнейшему ослаблению текстуры. Как видно на рисунке 36 после МОД текстура сплава довольно рассеянная и не имеет ярко выраженных пиков в обоих сечениях деформированного образца. В сечении 1 текстура описывается четырьмя основными ориентировками $(\bar{1}8\bar{7}6)[\bar{1}236]$, $(\bar{2}4\bar{2}9)[0332]$, $(\bar{1}2\bar{1}0)[\bar{1}014]$ и $(\bar{2}4\bar{2}1)[50\bar{5}2]$ с объемной долей каждой, равной 0,01, 0,01, 0,005 и 0,01, соответственно.

Текстура второго сечения описывается пятью основными ориентировками $(12\bar{3}3)[1\bar{1}\bar{1}.10.17]$, $(39.1\bar{2}1)[4\bar{3}\bar{1}3]$, $(02\bar{2}5)[10.1\bar{1}15]$, $(\bar{1}4\bar{3}1)[10.\bar{3}72]$ и $(\bar{1}4\bar{3}8)[3\bar{3}02]$, которые имеют объемную долю 0,01, 0,006, 0,006, 0,006 и 0,006, соответственно. Доля бестекстурной компоненты для обоих сечений одинакова и равняется 0,965 и 0,966 для первого и второго сечений, соответственно.

Таблица 15 – Основные ориентировки $(hkil)[uvw]$ и их объемная доля для различных состояний сплава WE43

Состояние сплава	Эйлеровские углы, °			(hkil)	[uvw]	Объемная доля W_i , %
	φ_1	Φ	φ_2			
Исходное (поперечное сечение прутка)	175	90	30	$(01\bar{1}0)$	$[\bar{2}110]$	0,01
	135	90	30	$(01\bar{1}0)$	$[\bar{2}112]$	0,02
	70	90	30	$(01\bar{1}0)$	$[2\bar{1}\bar{1}5]$	0,02
	Бестекстурная компонента					0,95
Исходное (продольное сечение прутка)	0	90	0	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[10\bar{1}0]$	0,01
	120	40	0	$(\bar{1}2\bar{1}4)$	$[\bar{1}675]$	0,01
	94	62	10	$(\bar{2}6\bar{4}5)$	$[1\bar{5}49]$	0,01
	60	21	45	$(25\bar{7}.33)$	$[2\bar{7}52]$	0,01
	95	85	50	$(59\bar{1}42)$	$[\bar{1}019]$	0,01
	Бестекстурная компонента					0,95
Мультиосевая деформация, (сечение 1, перпендикулярно протяжке)	101	66	25	$(\bar{1}8\bar{7}6)$	$[\bar{1}\bar{2}36]$	0,01
	115	35	0	$(\bar{2}4\bar{2}9)$	$[0\bar{3}32]$	0,01
	105	90	0	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$[\bar{1}014]$	0,005
	22	80	0	$(\bar{2}4\bar{2}1)$	$[50\bar{5}2]$	0,01
	Бестекстурная компонента					0,965
Мультиосевая деформация, (сечение 2, параллельно протяжке)	77	60	50	$(12\bar{3}3)$	$[1\bar{1}\bar{1}.10.17]$	0,01
	35	87	45	$(39\bar{1}2\bar{1})$	$[4\bar{3}\bar{1}3]$	0,006
	41	37	30	$(02\bar{2}5)$	$[10.1\bar{1}15]$	0,006
	12	81	15	$(\bar{1}4\bar{3}1)$	$[10.\bar{3}72]$	0,006
	54	38	15	$(\bar{1}4\bar{3}8)$	$[3\bar{3}02]$	0,006
	Бестекстурная компонента					0,966

Исследование механических свойств сплава в исходном состоянии, а также после мультиосевой деформации показано в таблице 14. Как видно, изменения в структуре и текстуре сплава приводят к увеличению прочностных и пластических характеристик. Так в исходном состоянии условный предел текучести сплава составлял 161 МПа, предел прочности – 234 МПа, а удлинение – 9%. После МОД они возросли до 210 МПа, 300 МПа и 17,2%, соответственно.

Таблица 16 – Результаты механических испытаний сплава WE43 в исходном состоянии и после мультиосевой деформации (МОД)

Состояние сплава	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ε , %
Исходное	234	161	9
МОД	300	210	17,2

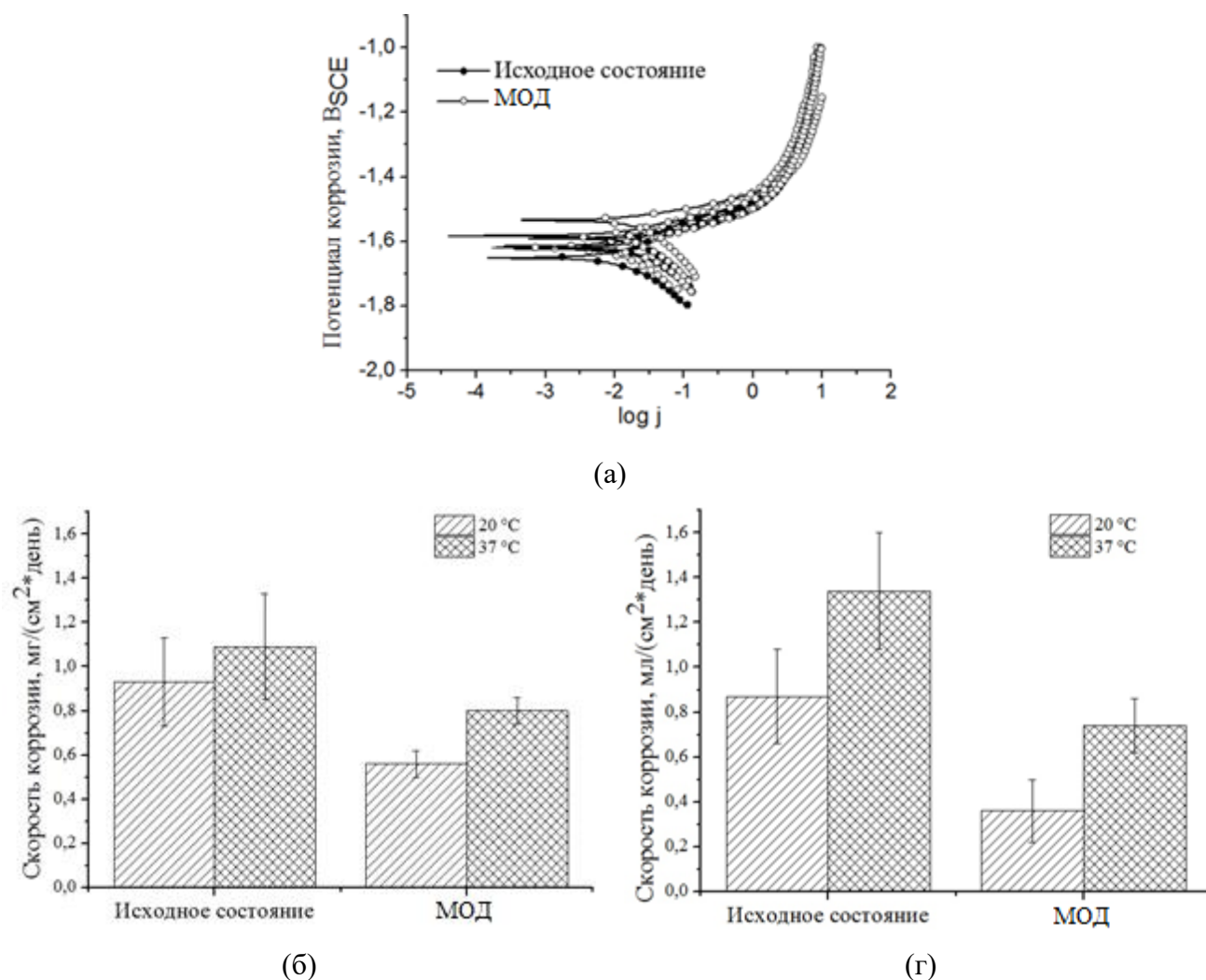
Повышение прочностных характеристик, вероятно, обусловлено формированием в сплаве в процессе мультиосевой деформации УМЗ структуры. Для установления же причины роста относительного удлинения были рассчитаны ориентационные факторы для сплава в исходном состоянии (в поперечном и продольном сечении исходного прутка) и после деформации (в двух взаимно перпендикулярных сечениях образца, где сечение 2 – сечение, параллельное направлению протяжки). Как можно видеть в таблице 17, в исходном состоянии базисное скольжение, в целом, является одним из наиболее активных. Причем, если в продольном сечении исходного прутка оно является равнозначным наряду с остальными системами скольжения и двойникованием, то в поперечном сечении скольжение в плоскости базиса является преобладающим.

Таблица 17 – Ориентационные факторы для сплава WE43 в исходном состоянии и после мультиосевой деформации (МОД), ПС – поперечное сечение прутка, ПРС – продольное сечение прутка.

Состояние сплава	Базис $\{0001\}\langle 1120 \rangle$	Призма $\{1010\}\langle 1120 \rangle$	Пирамида $\langle c + a \rangle$	Двойникование $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$
Исходное (ПС)	4,8	5,5	5,6	6,0
Исходное (ПРС)	4,8	4,7	4,7	4,6
МОД, (сечение 1, перпендикулярно протяжке)	4,8	5,5	5,4	5,9
МОД, (сечение 2, параллельно протяжке)	5,3	4,4	4,7	4,6

После мультиосевой деформации картина несколько иная. В частности для сечения 1 деформированного образца, которое соответствует поперечному сечению исходного образца, значения ориентационных факторов практически не изменяются. В то время как для сечения 2, которое соответствует продольному сечению исходного образца и совпадает с направлением вырезки образцов для исследования механических свойств, преобладающую роль начинает играть призматическое скольжение. Полагается, что именно активация призматического скольжения является одной из основных причин увеличения пластичности магниевых сплавов при деформационной обработке, что и наблюдается в этом случае.

Результаты исследования коррозионной стойкости в физиологическом растворе 0,9% NaCl представлены на рисунке 37 и в таблице 18.



j — плотность тока коррозии, mA/cm^2 ; SCE — насыщенный каломельный электрод

Рисунок 37 – Поляризационные кривые для сплава WE43 в исходном состоянии, а также после мультиосевой деформации (а), а также результаты измерения скорости потери массы образца (б) и выделения водорода (б)

Как показано на рисунке 37 МОД не приводит к ухудшению стойкости сплава к электрохимической коррозии. Согласно исследованиям, проведенным методом потенциодинамической поляризации, оба параметра: потенциал коррозии, отвечающий за стойкость сплава к коррозии, и плотность тока коррозии j , отвечающая за скорость коррозии, изменяются слабо, оставаясь в пределах погрешности измерения. Значения потенциала коррозии равны -1630 ± 34 мВ и -1595 ± 38 мВ, а плотности тока коррозии $21,3 \pm 4,5$ мкА/см² и $21,9 \pm 8,9$ мкА/см² для исходного и деформированного состояний, соответственно (таблица 18).

Исследование стойкости к химической коррозии напротив показало уменьшение скорости коррозии деформированного сплава. Исследования, проведенные при комнатной температуре, показали, что потеря массы образца, обработанного методом мультиосевой деформации, уменьшается до $0,56 \pm 0,06$ мг/см²*день по сравнению с $0,93 \pm 0,2$ мг/см²*день в исходном состоянии. Количество выделившегося водорода также имеет тенденцию к снижению. В исходном состоянии этот показатель равен $0,87 \pm 0,21$ мл/см²*день, а после деформации – равен $0,36 \pm 0,14$ мл/см²*день.



В нашем случае это условие реализовано, что еще раз подтверждает адекватность полученных данных.

Таблица 18 – Результаты коррозионных испытаний сплава WE43 в исходном состоянии и после мультиосевой деформации (МОД) ($E_{\text{корр}}$, мВ_{SCE} – потенциал коррозии, j , мкА/см² – плотность тока коррозии, SCE — насыщенный каломельный электрод)

Состояние сплава	Потеря массы, мг/см ² *день		Выделение H ₂ , мл/см ² *день		$E_{\text{корр}}$, мВ _{SCE}	j , мкА/см ²
	25 °C	37 °C	25 °C	37 °C		
Исходное	0,93±0,20	1,09±0,24	0,87±0,21	1,34±0,26	-1630±34	21,3±4,5
МОД	0,56±0,06	0,80±0,06	0,36±0,14	0,74±0,12	-1595±38	21,9±8,9

Повышение температуры испытания до 37 °C вызывает некоторое увеличение скорости коррозии, измеренной как по методу потери массы, так и по методу выделения водорода, причем рост более ярко выражен именно для деформированного состояния. Однако скорость коррозии образцов после МОД все же существенно меньше скорости коррозии исходного состояния. Потеря массы образцов в данном случае составляет $1,09 \pm 0,24$ мг/см²*день и $0,80 \pm$

0,06 мг/см²*день, а количество выделившегося водорода – $1,34 \pm 0,26$ мл/см²*день и $0,74 \pm 0,12$ мл/см²*день для исходного и деформированного состояний, соответственно. Необходимо также отметить хорошее согласование результатов двух данных методов анализа. Согласно реакции (4.2.1), скорости коррозии, измеренные методами потери массы и выделения водорода, должны иметь прямую корреляцию.

На рисунке 38 представлены результаты долгосрочной коррозии сплава до и после МОД. Исследования коррозии при длительности эксперимента, равной четыре недели, показала что, как и в случае РКУП, МОД не приводит к ускорению скорости коррозии относительно исходного состояния. Величина потери массы после одной недели испытаний составляет $4,1 \pm 0,6\%$ и $3,6 \pm 0,7\%$, после двух недель – $7,3 \pm 0,9\%$ и $7,5 \pm 2,1$, после трех недель – $9,9 \pm 1,0\%$ и $8,8 \pm 1,6\%$, а после четырех недель – $10,5 \pm 1,3\%$ и $11,0 \pm 2,2\%$ для исходного состояния и сплава после МОД, соответственно. В случае МОД, как и в случае образцов, подвергнутых РКУП, наблюдалось снижение неравномерности коррозии, выражающееся в образовании питтинговых ям на поверхности образца относительно исходного состояния

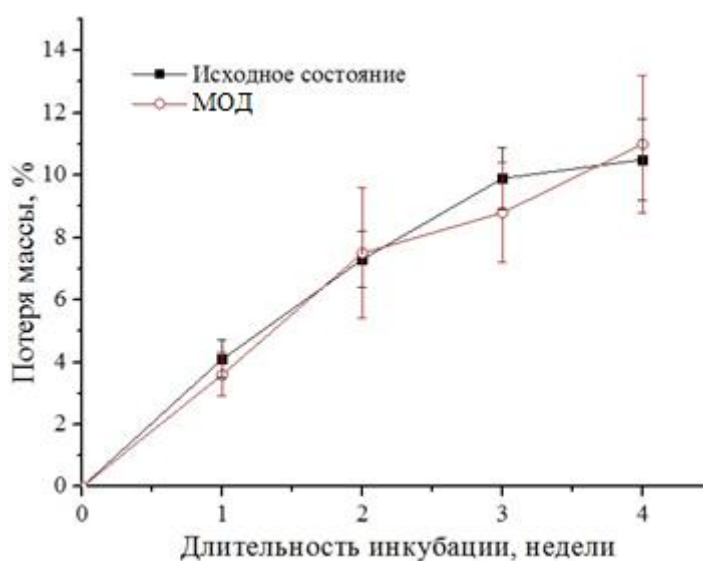


Рисунок 38 – Результаты долгосрочной коррозии на потерю массы для сплава WE43 в исходном состоянии и после МОД

Улучшение коррозионной стойкости после мультиосевой деформации нельзя объяснить однозначно. Увеличение плотности дефектов кристаллического строения в процессе деформации и рост протяженности границ обычно ускоряют коррозионные процессы. Однако благодаря низким скоростям деформирования и подбору температуры обработки в материале создается структура с равномерным распределением зерен, относительно равновесными границами зерен и малой плотностью внутризеренных дислокаций. Это должно в некоторой

степени снижать негативный эффект. Кроме того, сама УМЗ структура, согласно [126], ускоряя на первых этапах коррозионную активность, приводит к более быстрому формированию защитного оксидно-гидроксидного слоя, который постепенно замедляет деградацию. Также немаловажным фактом является то, что большое количество границ зерен, тормозя питтингообразование, снижает неоднородность коррозии, что, однозначно, является положительным результатом.

На рисунке 39 представлены результаты изучения усталостной прочности сплава WE43 в исходном состоянии и после МОД.

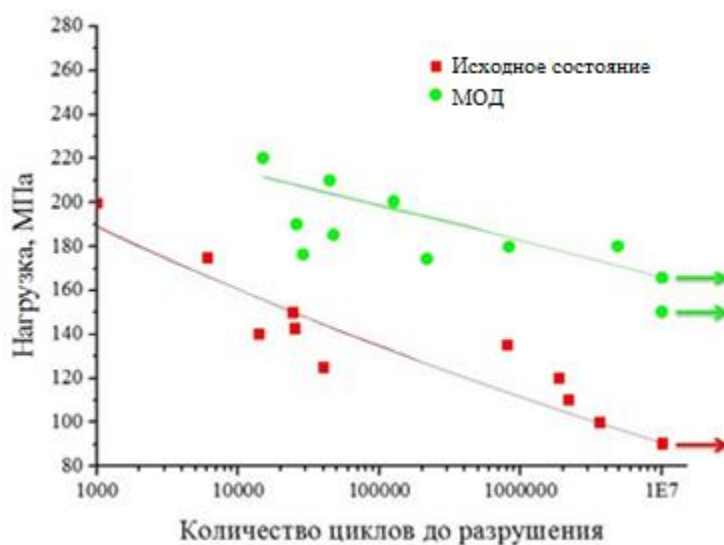


Рисунок 39 – Усталостная прочность сплава WE43 в исходном состоянии и после МОД

И рисунка видно, что усталостная прочность (σ_R) после 10^7 циклов нагружения возрастает более чем в 1,8 раз. В исходном состоянии предел усталости сплава составляет 90 МПа. Мультиосевая деформации сплава приводит к увеличению предела усталости до 165 МПа за счет измельчения зерна до УМЗ состояния. В данном случае значения отношения (σ_R/σ_B) для исходного состояния сплава составляет 0,38, в то время как для сплава, обработанного МОД, оно возрастает до 0,55.

4.3. Выводы по Главе 4

Исходя из результатов проведенного в Главе 4 исследования, можно сделать следующие выводы:

1. Мультиосевая деформация приводит к значительному измельчению микроструктуры сплава Mg-0,8%Ca. После 9 циклов МОД ($T_{\text{конеч}} = 250^\circ\text{C}$) в сплаве Mg-0,8%Ca формируется

однородная рекристаллизованная структура со средним размером зерна $2,1 - 2,8$ мкм и долей высокоугловых границ $\sim 68,2\%$. При этом установлено, что механизмом, контролирующим процесс структурообразования во всем температурном интервале МОД сплава Mg-0,8%Ca, является прерывистая динамическая рекристаллизация. В случае сплава WE43 МОД приводит к формированию УМЗ структуры со средним размером зерна равным $0,93 \pm 0,29$ мкм, а также включений интерметаллической фазы $Mg_{41}Nd_5$ средним размером $0,34 \pm 0,21$ мкм.

2. Показано, что в исходном состоянии сплава Mg-0,8%Ca не наблюдается выраженной текстуры. Гомогенизация приводит к появлению слабых ориентаций призматических и отклоненных базисных типов. МОД литого сплава приводит к образованию довольно острой призматической текстуры, а после МОД гомогенизированного сплава базисный полюс $\{00.4\}$ на полюсной фигуре смещается от периферии к центру с ослаблением остроты максимумов. В случае сплава WE43 МОД приводит к устранению анизотропии текстуры, возникшей в ходе предварительной экструзии. Расчет ориентационных факторов показал, что, в целом, деформация приводит к активации призматического скольжения.

3. Измельчение микроструктуры после МОД сопровождается существенным улучшением механических свойств сплава Mg-0,8%Ca. Условный предел текучести деформированных образцов по сравнению с исходными литыми и гомогенизированными состояниями увеличивается в 4 раза, до 199 МПа и 193 МПа, соответственно. Предел прочности после МОД в случае исходно гомогенизированного сплава достигает 308 МПа, тогда как исходно литого сплава – 264 МПа. Относительное удлинение после деформации увеличивается в 2 раза, до 9,4% для исходно литого состояния и до 7,2% для исходно гомогенизированного. Для сплава WE43 измельчение зерна и трансформация текстуры сплава, вызванные МОД, приводят к росту условного предела текучести и предела прочности со 161 и 234 МПа до 210 и 300 МПа, соответственно, и увеличению относительного удлинения с 9 до 17,2%, благодаря активации призматического скольжения. Усталостная прочность сплава WE43 после МОД увеличивается с 90 МПа до 165 МПа.

4. МОД сплава Mg-0,8%Ca приводит к росту коррозионной стойкости и замедлению скорости коррозии для его обоих исходных состояний. Изменения в структуре сплава WE43, вызванные МОД, не приводят к ухудшению стойкости сплава к электрохимической коррозии, но приводят к уменьшению скорости химической коррозии при краткосрочных испытаниях. МОД не привела к увеличению потери массы относительно исходного состояния после четырех недель иммерсионных тестов.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ И РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКИ НА СТРУКТУРУ, ТЕКСТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ МА2-1пч И WE43

В данной главе было проведено исследование поведения магниевых сплавов МА2-1пч и WE43 в процессе таких методов деформации, как радиально сдвиговая прокатка и ротационная ковка. Данные методы, позволяют эффективно измельчать зерно вплоть до УМЗ состояния, а также являются традиционными методами деформации, которые довольно легко встраиваются в имеющийся в настоящее время промышленный цикл, а также являются сравнительно недорогими при производстве. Кроме того, оба метода позволяют получать на выходе готовый полуфабрикат (прутки заданного диаметра и длины) для дальнейшего производства медицинских изделий (например, ортопедические имплантаты или винты). В настоящей главе были исследованы структура, текстура, механические и эксплуатационные свойства сплавов МА2-1пч и WE43.

5.1. Исследование поведения сплава МА2-1пч в процессе радиально-сдвиговой прокатки и ротационной ковки

5.1.1. Исследование сплава МА2-1пч после радиально-сдвиговой прокатки

При радиально-сдвиговой прокатке (РСП) с одинаковой вытяжкой заготовок, как уже отмечалось в [153], фактическая степень деформации на краю больше, чем в центре, что должно определять неоднородность структуры по поперечному сечению заготовки. И действительно, после исследования структуры сплава МА2-1пч после первого прохода при температуре 420 °С с истинной степенью деформации $\varepsilon = 0,67$ в центре заготовки наблюдаются мало деформированные зерна примерно исходного размера (19,5 мкм) (рисунок 40 а), в то время как на краю заготовки процесс рекристаллизации прошел значительно (рисунок 40 б) и средний размер составил 7,6 мкм.

Для анализа степени проработанности структуры были построены зависимости доли зерен размером ≤ 10 мкм от температуры и степени деформации для середины и края заготовки (рисунок 41 а). Видно, что доля зерен размером менее 10 мкм после первого прохода при 420 °С увеличивается при переходе от центра к краю с ~20% до ~80%. С понижением температуры деформации и повышением степени деформации доля мелких зерен размером менее 10 мкм увеличивается и достигает практически 100 % на краю при 300 °С, а в центре значительно

позже – при конечной температуре деформации 140 °С. Это значит, что при постепенном понижении температуры деформации до 140 °С и повышении истинной степени деформации до $\varepsilon = 2,63$ структура становится практически однородной в поперечном сечении образца с размером зерна менее, чем 10 мкм (рисунки 40 г, 41 а).

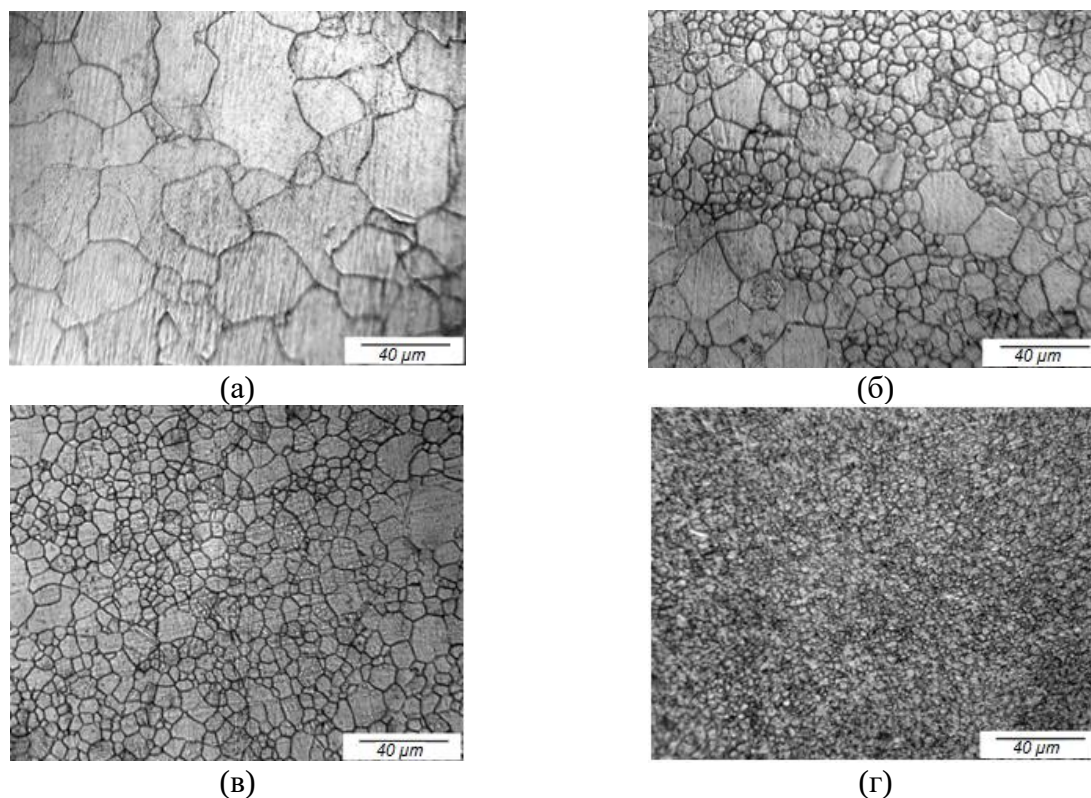
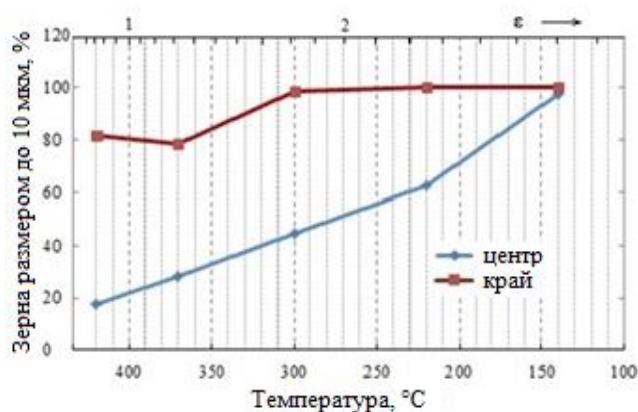
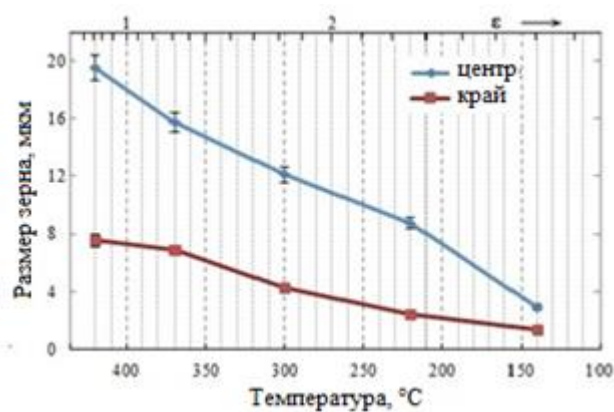


Рисунок 40– Структура магниевого сплава системы МА2-1 после различных режимов радиально-сдвиговой прокатки (РСП): а – $T = 420\text{ °C}$, $\varepsilon = 0,67$, центр образца; б – $T = 420\text{ °C}$, $\varepsilon = 0,67$, край образца; в – $T = 300\text{ °C}$, $\varepsilon = 1,87$; край образца; г – $T = 140\text{ °C}$, $\varepsilon = 2,63$, край образца;

Исследование структуры при понижении температуры и увеличении степени деформации выявило уменьшение среднего размера зерна, как в центре, так и на краю заготовки (рисунок 41 б). С уменьшением температуры различие в размере зерна в обеих областях уменьшается. Если после первого прохода при 420 °С, как уже отмечалось, средний размер зерна в середине заготовки составлял ~19,5 мкм, а на краю 8 мкм, после третьего прохода при 300 °С – 12 и 4 мкм, соответственно, то при конечной температуре деформации 140 °С структура в центре и на краю достаточно близка: размер зерна 3,5 мкм и 1,5 мкм, соответственно (рисунок 41 б). При этом с понижением температуры прокатки однородность структуры повышается (рисунок 40 в, г).



(а)



(б)

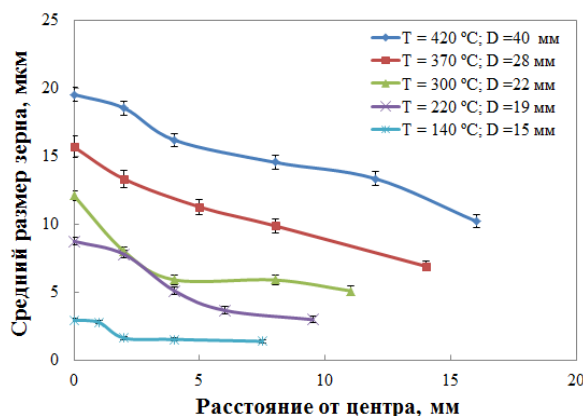
Рисунок 41 – Зависимость объемной доли зерен с размером менее 10 мкм (а) и среднего размера зерна (б) от температуры конца и суммарной степени истинной деформации при радиально-сдвиговой прокатке магниевого сплава МА2-1

Также было изучено распределение средних размеров зерен в поперечном сечении заготовок вдоль радиуса от центра к краю при уменьшении температуры деформации от 420 до 140 °С и увеличении степени истинной деформации до 2,63 (рисунок 42 а). Видно, что с понижением температуры и увеличением степени деформации средний размер зерна уменьшается как в центре, так и на краю заготовки. При этом различие размеров зерен в центре и на краю значительно уменьшается, что свидетельствует о получении достаточно однородной структуры.

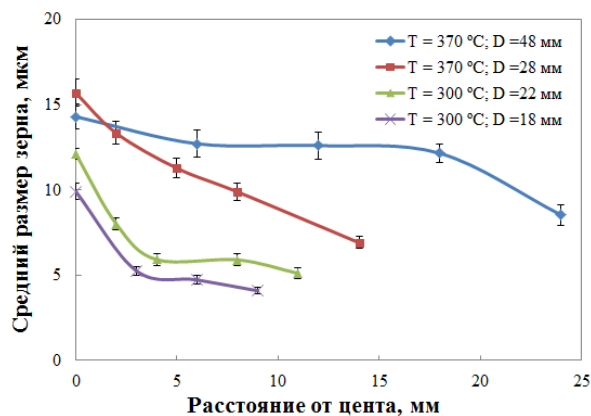
На рисунке 42 б представлено распределение средних размеров зерен в поперечном сечении заготовок вдоль радиуса от центра к краю при $T_{\text{деф.}} = \text{const}$ и увеличении степени деформации. Показано, что увеличение суммарной истинной степени деформации с 0,31 до 1,39 при $T = 370$ °С приводит к уменьшению размера зерна, причем тем большему, чем ближе к краю заготовки. Примерно аналогичная зависимость изменения распределения зерен вдоль радиуса образца была получена при увеличении истинной степени деформации с 1,87 до 2,27 при $T = 300$ °С (рисунок 42 б). Следует отметить, что при понижении температуры прокатки различие в размерах зерен из-за увеличения степени деформации уменьшается (рисунок 42 б). Хотя это может быть обусловлено тем, что изменение степени деформации при 370 °С значительно больше, чем при 300 °С.

На рисунке 42 в представлено распределение средних размеров зерен в поперечном сечении заготовок вдоль радиуса от центра к краю при $\epsilon = \text{const}$ и уменьшении температуры деформации. Показано, что уменьшение температуры деформации с 370 до 340 °С при суммарной истинной степени деформации $\epsilon = 1,39$ приводит к уменьшению размера зерна, в

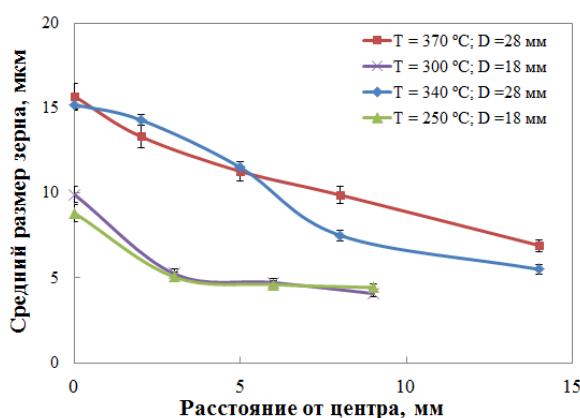
основном, в областях, прилегающих к краю заготовки (рисунок 42 в). При уменьшении температуры деформации с 300 до 250 °С при суммарной истинной степени деформации $\varepsilon = 2,27$ были получены практически подобные распределения средних размеров зерен в поперечном сечении заготовок вдоль радиуса от центра к краю. Небольшое различие размеров зерен наблюдали только в центре заготовки (рисунок 42 в).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 42 – Распределение средних размеров зерен в поперечном сечении заготовок сплава МА2-1 вдоль радиуса от центра к краю при радиально-сдвиговой прокатке:

а – при уменьшении температуры конца прокатки от 420 до 140 °С и увеличении суммарной степени истинной деформации ε до 2,63;

б – при $T = \text{const}$ и увеличении суммарной степени истинной деформации ε ;

в – при $\varepsilon = \text{const}$ и уменьшении температуры конца прокатки.

Таким образом, показано, что с уменьшением температуры и увеличением степени деформации средние размеры зерен как в центре, так и на краю заготовки, уменьшаются. А также значительно уменьшается различие размеров зерен в центре и на краю (рисунок 42 а).

При данной $T_{\text{деф.}} = \text{const}$ различие между размерами зерен в центре и на краю заготовки зависит от различия в степени деформации и это различие уменьшается с понижением $T_{\text{деф.}}$ и увеличением степени деформации (рисунок 42 б). При данной $\varepsilon = \text{const}$ различие в размерах зерен определяется различием в $T_{\text{деф.}}$ и это различие уменьшается с понижением температуры и увеличением степени деформации (рисунок 42 в).

Таким образом, изучение структуры методом оптической микроскопии показало, что радиально-сдвиговая прокатка сплава МА2-1пч в интервале температур 420 – 140 °С и с суммарной истинной степенью деформации 2,63 приводит к формированию достаточно однородной зеренной структуры в поперечном сечении заготовок с размерами зерен 1,5 – 3,5 мкм.

Исследование микроструктуры методом ПЭМ также выявило формирование мелкозернистой структуры с размером зерна 1 – 3 мкм при РСП с окончанием деформации при 140 °С (рисунок 43 а, б).

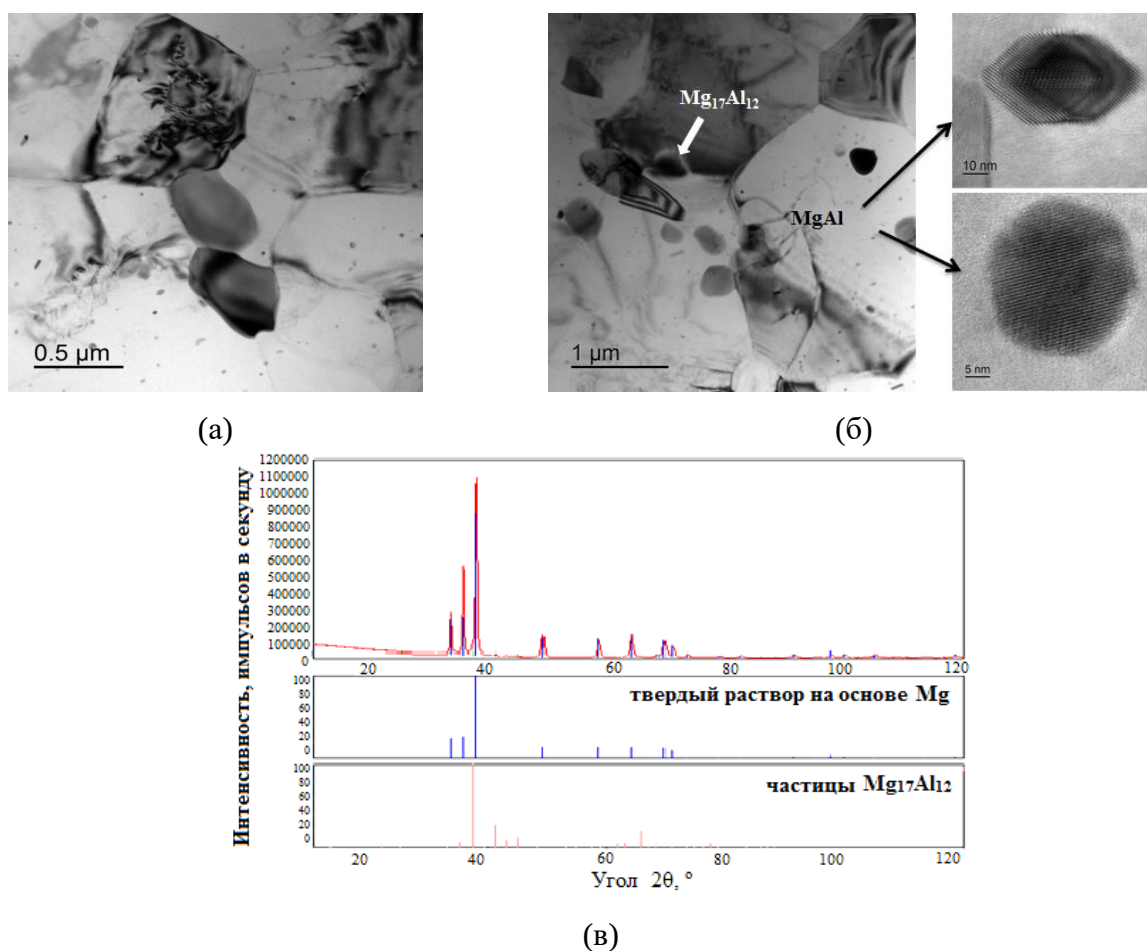


Рисунок 43 – Структура сплава МА2-1пч после радиально-сдвиговой прокатки с температурой конца деформации 140 °С и суммарной истинной степенью деформации 2,63 (а, б – ПЭМ анализ, в – рентгеноструктурный анализ)

Но рисунок 43 также свидетельствует о наличии зерен с размерами менее, чем 1 мкм. ПЭМ анализ также выявил формирование двух типов частиц: относительно «больших» частиц $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ с размером 300 – 500 нм и относительно «маленьких» частиц MgAl с различной формой и размером 20 – 40 нм (рисунок 43 в). Рентгеноструктурный анализ показал, что объемная доля частиц $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ составила 8,4%. Объемную долю частиц MgAl определить рентгеноструктурным анализом не удалось из-за ее малого количества.

Как уже отмечалось выше, при изучении текстуры экспериментально определяли шесть неполных прямых полюсных фигур (рисунок 44).

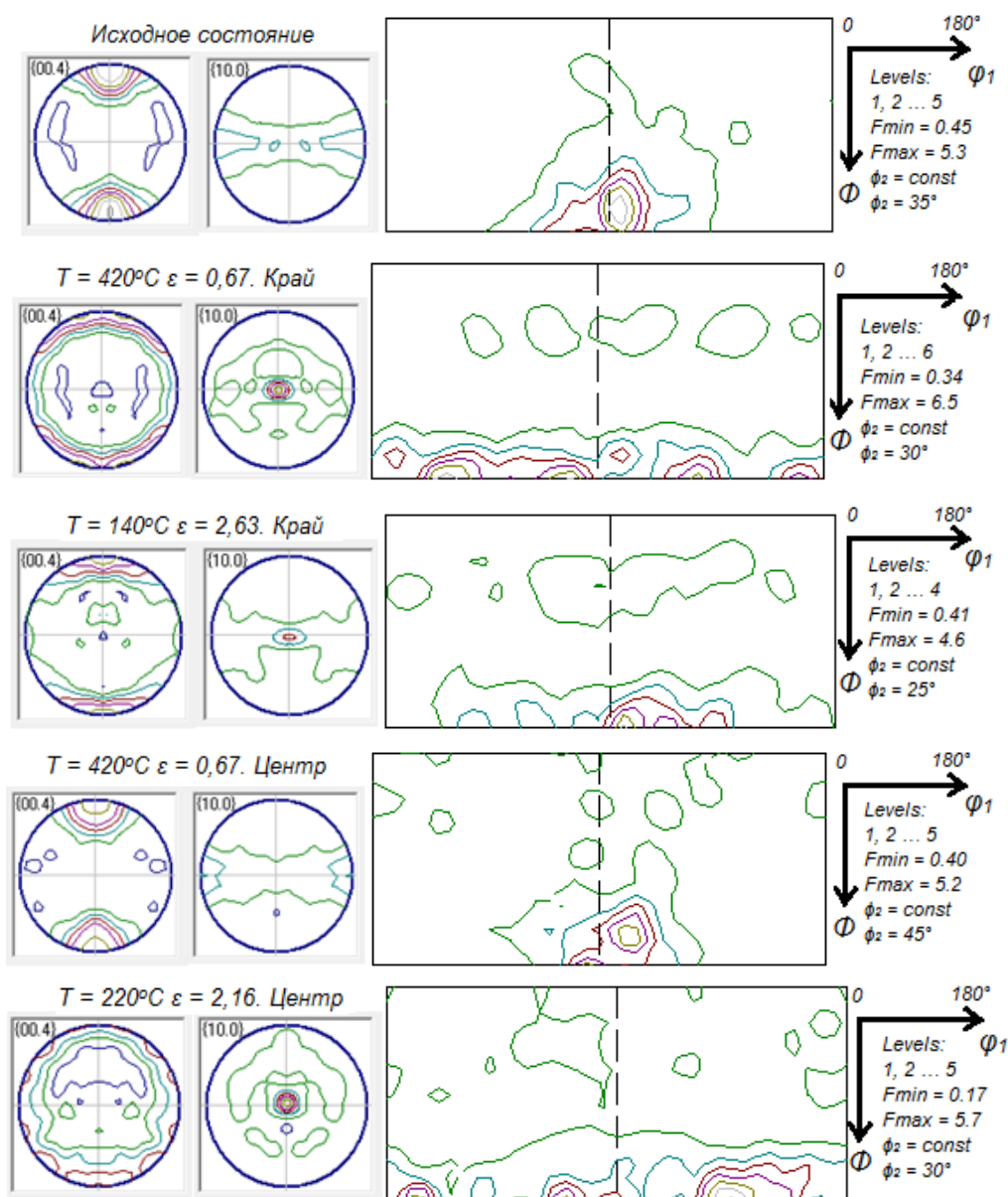


Рисунок 44 – Прямые полюсные фигуры в исходном состоянии и после различных режимов радиально-сдвиговой прокатки (РСР), где ϕ_1 , Φ и ϕ_2 – углы Эйлера по Бунге для моноклинной симметрии и гексагональной решетки, $0^\circ < \phi_1 < 180^\circ$, $0^\circ < \Phi < 90^\circ$, $0^\circ < \phi_2 < 60^\circ$

Из экспериментальных полюсных фигур методом аппроксимации большим числом Гауссовских нормальных распределений определяли сечения функции распределения ориентировок (ФРО). Количественный анализ текстур проводили по оценке обобщенных факторов Шмида, а через них и по оценке ориентационных факторов для активных систем деформации в исследуемом материале.

Уже после первого прохода при 420 °С структура на краю образца хорошо прорабатывается и исходная базисная текстура заменяется на достаточно острую призматическую (рисунок 44 а, б). С понижением температуры и увеличением степени деформации призматическая текстура ослабевает и рассеивается (рисунок 43 б, в). В центре образца после первого прохода сохраняется базисная текстура, которая с увеличением степени деформации превращается в призматическую, усиливается и достигает максимума интенсивности при $T = 220$ °С (рисунок 44 г, д). Далее призматическая текстура рассеивается и при $T = 140$ °С текстуры на краю и в центре близки. Таким образом, формирование призматической текстуры в центре запаздывает по сравнению с краем. Но при одинаковом размере зерна (один проход на краю и четыре прохода в центре) текстуры подобны (рисунок 44 б, д).

Активность систем деформации (двойникование, базисное, призматическое и пирамидальное скольжение) сплава системы Mg-Al-Zn-Mn в ходе радиально-сдвиговой прокатки в интервале температур 420 – 140 °С количественно оценивали по изменению ориентационных факторов (таблица 19). Активность базисного скольжения понижается в центре образца с уменьшением температуры деформации и увеличением степени деформации, о чем свидетельствует увеличение значений ориентационных факторов базисного скольжения (таблица 19). При этом активность призматического скольжения в центре образцов остается достаточно высокой и не меняется при понижении температуры за исключением температуры прокатки 220 °С, где активность призматического скольжения максимальна, что соответствует минимальному значению ориентационного фактора, а также подрастает активность пирамидального скольжения и двойникования. На периферии образцов при тех же условиях в начале деформации при 420 °С наблюдается резкое снижение активности базисного скольжения, что соответствует значительному повышению значения ориентационного фактора (таблица 19). В дальнейшем активность базисного скольжения на периферии меняется плавно несколько увеличиваясь. Призматическое скольжение на периферии активнее, чем в центре, и с уменьшением температуры деформации практически не изменяется. Это объясняется тем, что при формировании текстуры первый же проход резко меняет вид текстуры на периферии от базисной к призматической, а дальнейшее изменение параметров обработки не меняет вид текстуры. В центре текстура постепенно изменяется от базисной к призматической, что связано

с медленным изменением активности базисного скольжения. Следует отметить, что после заключительной температуры РСП 140 °С активности призматического, базисного, пирамидального скольжения и двойникования в центре и на периферии образцов практически одинаковы (таблица 19).

Таблица 19 – Ориентационные факторы для сплава МА2-1пч в различных состояниях

Состояние сплава		Базис $\{0001\}\langle 1120 \rangle$	Призма $\{1010\}\langle 1120 \rangle$	Пирамида $\langle c + a \rangle$	Двойникование $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$
Исходное ($\varepsilon = 0$)		5,5	4,6	5,5	5,7
420 °С $\varepsilon = 0,67$	Центр	5,3	4,7	5,4	5,6
	Край	6,4	4,4	5,1	5,0
370 °С $\varepsilon = 1,39$	Центр	5,9	4,5	5,0	4,9
	Край	6,2	4,5	5,1	5,1
300 °С $\varepsilon = 1,87$	Центр	6,0	4,6	5,3	5,3
	Край	6,0	4,7	5,4	5,6
220 °С $\varepsilon = 2,16$	Центр	6,0	4,2	4,8	4,7
	Край	6,0	4,5	5,1	5,1
140 °С $\varepsilon = 2,63$	Центр	5,5	4,8	5,3	5,5
	Край	5,7	4,7	5,2	5,2

Далее были изучены закономерности изменения значений микротвердости в центре и на периферии поперечного сечения заготовки сплава МА2-1пч системы Mg-Al-Zn-Mn после РСП в зависимости от температуры окончания прокатки, а, следовательно, и от степени суммарной деформации. После прокатки при температурах 420 и 370 °С значения микротвердости в центре и на периферии практически одинаковы и составляют примерно 600 МПа (рисунок 45 а). При понижении температуры прокатки до 300 °С значения микротвердости повышаются до 710 МПа, оставаясь равными на краю и в центре. Дальнейшее понижение температуры конца прокатки до 220 и 140 °С приводит к монотонному повышению значений микротвердости в центре образца. На краю среднее значение микротвердости повышается значительно сильнее, чем в центре, при уменьшении температуры деформации до 220 °С, оставаясь практически неизменным при дальнейшем понижении до 140 °С. Таким образом, средние значения микротвердости на краю и в центре поперечного сечения заготовки после РСП с конечной температурой 140 °С и степенью суммарной истинной деформации 2,63 составляют 810 и 760 МПа, соответственно (рисунок 45 а). Но следует отметить, несмотря на то, что средние

значения микротвердости на краю выше, чем в центре при температурах деформации 220 и 140 °С, они лежат в пределах ошибки измерения этих значений.

Исследование распределения значений микротвердости по радиусу поперечного сечения заготовки сплава системы Mg-Al-Zn-Mn после РСП с шагом 1 – 3 мм в зависимости от температуры окончания прокатки в интервале 420 – 140 °С при уменьшении диаметра образца с 36 до 14 мм представлено на рисунке 45 б. Как и на рисунке 45 а, в центре образца значения микротвердости при температуре прокатки в интервале 420 – 370 °С одинаковы, также как и в интервале 300 – 140 °С, хотя во втором случае они выше. На краю образцов, также аналогично рисунку 45 а, значения микротвердости совпадают для температур 420 – 370 °С и 220 – 140 °С и также во втором случае они выше (рисунок 45 б). Распределения значений микротвердости в зависимости от температуры конца прокатки несколько отличаются. Если в интервале температур 420 – 300 °С значения микротвердости по радиусу поперечного сечения практически не изменяются, то в интервале температур 220 – 140 °С наблюдается тенденция увеличения средних значений микротвердости при переходе от центра к краю (рисунок 45 б). Хотя следует заметить, что эти изменения находятся на грани ошибки измерения.

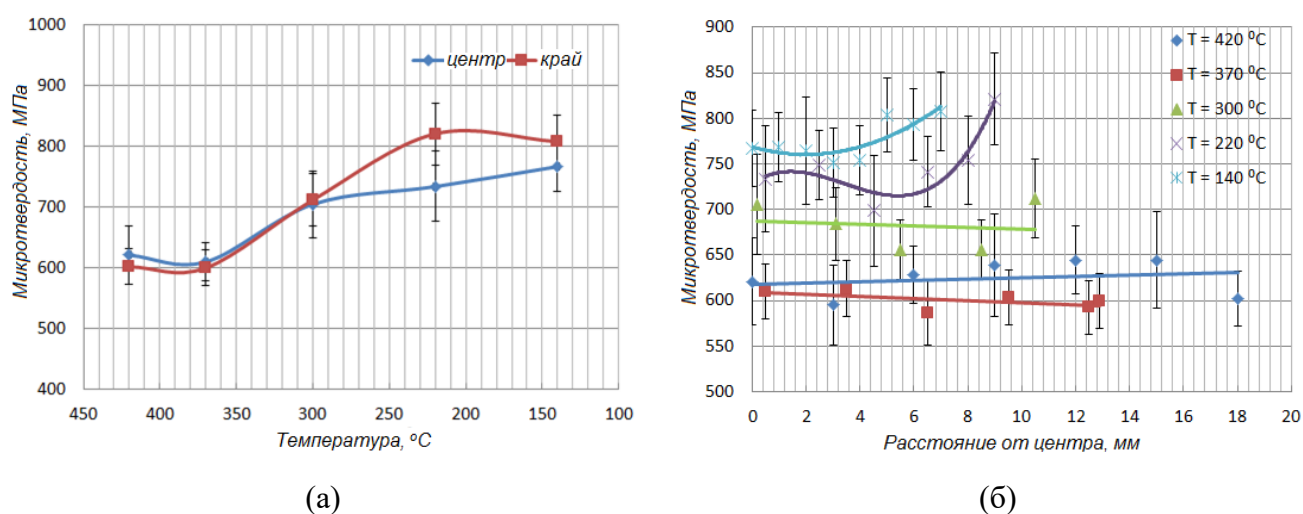


Рисунок 45 – Зависимость микротвердости в центре и на периферии поперечного сечения образцов магниевого сплава МА2-1пч после радиально-сдвиговой прокатки в интервале температур 420 – 140 °С (а) и распределение значений микротвердости по радиусу поперечного сечения образцов в зависимости от температуры окончания прокатки при уменьшении диаметра образцов с 36 до 14 мм (б)

Значения пределов прочности и текучести образцов, вырезанных из центра и из края заготовки, повышаются с понижением температуры прокатки и повышением степени деформации (за исключением значения условного предела текучести в центре заготовки при

температуре прокатки 300 °С), причем в отличие от микротвердости это повышение носит монотонный характер (рисунок 46 а, б).

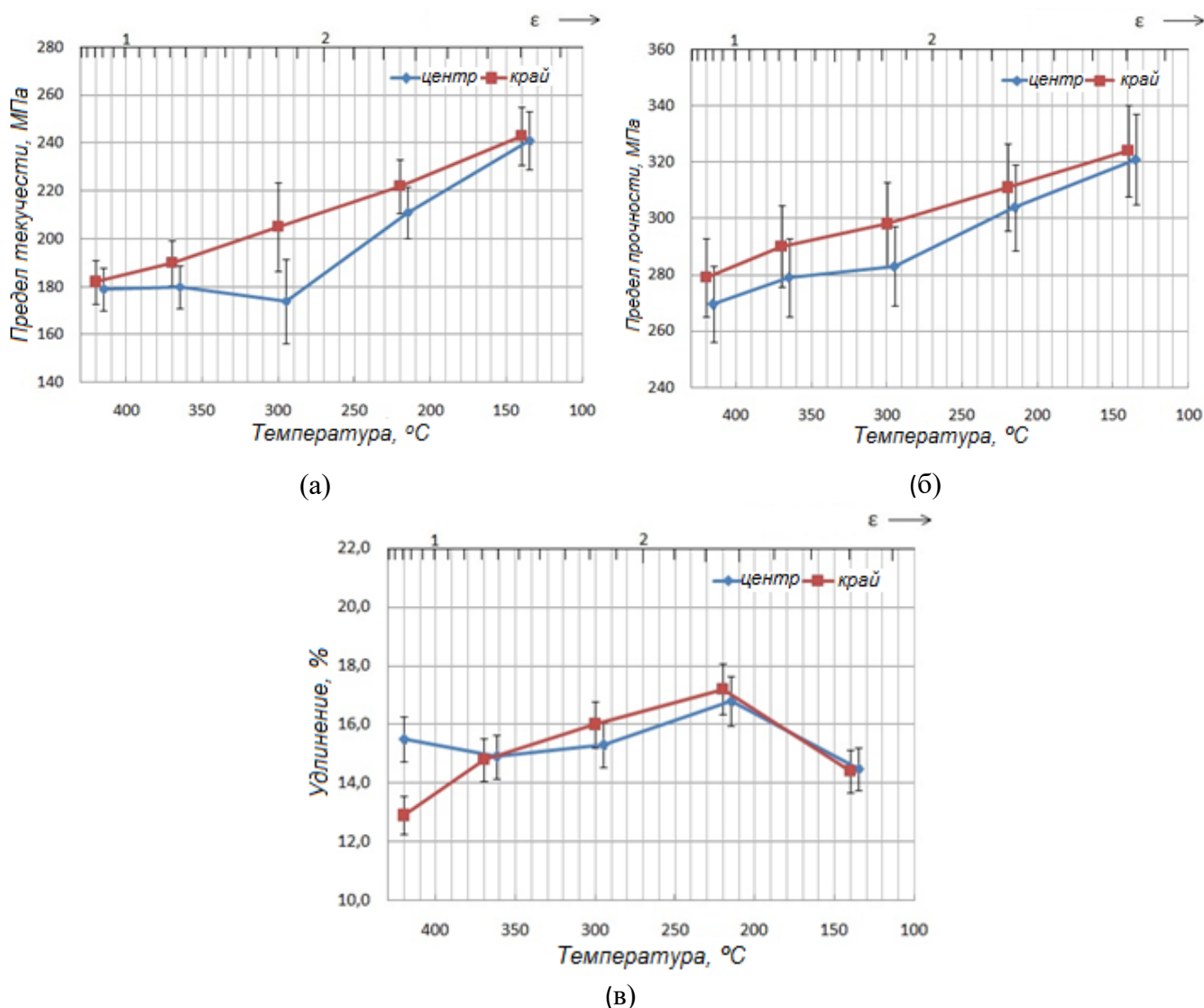


Рисунок 46 – Механические свойства магниевого сплава МА2-1 после радиально-сдвиговой прокатки в зависимости от температуры и степени деформации: а – условный предел текучести, б – предел прочности, в – относительное удлинение

Средние значения пределов прочности и текучести на краю прутка выше, чем в центре, но это повышение находится в пределах ошибки эксперимента. При температуре конца прокатки 140 °С значения пределов прочности и текучести в центре и на краю заготовки практически одинаковы и достигают высоких значений: $\sigma_B = 324$ МПа, а $\sigma_{0,2} = 243$ МПа (рисунок 46 а, б). Относительное удлинение сплава МА2-1чп при понижении температуры РСП с 420 до 220 °С повышается в центре с 15,5 до 16,5% и на краю с 13 до 17% (рисунок 46 в). При

понижении температуры РСП до 140 °С значения относительного удлинения, как на краю, так и в центре заготовки уменьшаются до 14,5%.

Как уже отмечалось, целью данной части исследования являлось изучение закономерностей развития структуры, текстуры и механических свойств магниевого сплава МА2-1пч, а также их однородности по сечению заготовки, в широком диапазоне степеней и температур радиально-сдвиговой прокатки. Показано, что с увеличением степени деформации и уменьшением температуры радиально-сдвиговой прокатки с 420 до 140 °С происходит измельчение рекристаллизованного зерна как в центре (с 19,5 до 3,5 мкм), так и на периферии образцов (с 7,6 до 1,5 мкм). При этом на периферии процесс измельчения происходит более интенсивно. Но с увеличением суммарной степени деформации и понижением температуры деформации различие размеров рекристаллизованных зерен в центре и на краю образцов существенно уменьшается. Помимо этого, просвечивающий электронномикроскопический анализ (ПЭМ) выявил наличие зерен на краю заготовки с размерами менее, чем 1 мкм при температуре деформации 140 °С, а также формирование двух типов частиц: относительно «больших» частиц $Mg_{17}Al_{12}$ с размером 300 – 500 нм и относительно «маленьких» частиц $MgAl$ с различной формой и размером 20 – 40 нм (рисунок 42).

В процессе РСП с увеличением степени и понижением температуры деформации как в центре, так и на периферии происходит превращение повернутой на 90° к направлению прокатки исходной базисной текстуры в призматическую текстуру с основной $[10\bar{1}0]$ и второстепенной $[11\bar{2}0]$ аксиальными компонентами, параллельными направлению деформации. Степень остроты обеих компонент призматической текстуры возрастает с последующим увеличением степени и понижением температуры деформации, но все же остается не очень высокой.

Повышение степени деформации и понижение температуры РСП также приводят к одновременному повышению как прочностных, так и пластических свойств (рисунок 46). Так, РСП с температурой деформации 140 °С приводит к существенному упрочнению при повышении пластичности сплава МА2-1пч ($\sigma_B = 324$ МПа, $\sigma_{0,2} = 243$ МПа, $\delta = 14,5\%$) по сравнению с исходным горячекатаным состоянием ($\sigma_B = 270$ МПа, $\sigma_{0,2} = 150$ МПа, $\delta = 12\%$). В соответствии с меньшими размерами зерен на краю образцов по сравнению с центром, средние значения прочностных характеристик практически во всем интервале температур деформации на краю выше, чем в центре, но все же они лежат в пределах ошибки измерения свойств (рисунок 46 а, б). Следует отметить, что хоть удлинение при конечной температуре деформации и выше, чем в исходном состоянии, но максимального значения ~ 17% как на краю, так и в центре оно достигает при температуре прокатки 220 °С (рисунок 46 в). Дальнейшее повышение

пределов текучести и прочности при понижении температуры РСП до 140 °С сопровождается некоторым снижением относительного удлинения, как на краю, так и в центре. Это можно объяснить максимальной активизацией призматического и пирамидального скольжения, а также двойникования при температуре деформации 220 °С как в центре образцов, так и на краю, о чем свидетельствуют минимальные значения ориентационных факторов для призматического и пирамидального скольжения, а также двойникования (рисунок 44). Ранее также была отмечена максимальная острота призматической текстуры после РСП при 220 °С в центре образца, которая рассеивалась при понижении температуры деформации. Таким образом, повышение прочностных свойств магниевого сплава МА2-1пч после РСП можно объяснить уменьшением размера зерна.

5.1.2. Исследование сплава МА2-1пч после ротационнойковки

Как говорилось ранее ротационная ковка – это метод деформационной обработки, который нашел широкое применение при производстве полых заготовок, например нарезных стволов ружей. Однако данный метод все чаще применяется как основной метод измельчения структуры отдельных сплавов. Существует ограниченный ряд работ, в котором изучалось влияние ротационнойковки на магнелиевые сплавы. Поэтому целью данной части работы было изучение поведения магнелиевых сплавов в процессе ротационнойковки, а также выбор оптимальных маршрутов на сплаве МА2-1пч и WE43.

На рисунке 47 представлена структура сплава МА2-1пч, полученная методом оптической микроскопии, до и после ротационнойковки при различных температурах и вытяжке, соответствующих промежуточным и конечной стадиям обработки. В исходном состоянии сплав имел достаточно однородную структуру со средним размером зерна ~ 19 мкм (рисунок 47 а). Ротационная ковка при наибольшей температуре 400 °С и наименьшем коэффициенте вытяжки $\mu = 1,78$ привела к образованию несколько неоднородной структуры. В центре и на краю прутка присутствовали как зерна с размером ~ 20 мкм, так и относительно мелкие зерна с размером ~ 6 мкм. При этом в структуре также наблюдали двойники деформации. Причем в центре прутка структура характеризовалась большой долей мелких рекристаллизованных зерен и меньшим количеством двойников деформации (рисунок 47 б), а на краю прутка наблюдали больше двойников деформации, которые располагались преимущественно в зернах размером ~ 20 мкм (рисунок 47 в). Видимо, наличие двойников и меньшую долю зерен размером 6 мкм на краю прутка можно объяснить подстуживанием поверхности прутка в ходе ротационнойковки. Принимая во внимание все вышесказанное, было рассчитано, что после ротационнойковки при 400 °С и $\mu = 1,78$ среднее расстояние между

границами (включающее в себя расстояние между границами фрагментов, ширину двойников и размер рекристаллизованных зерен) составляло ~ 10 мкм как в случае центра кованой заготовки, так и ее периферии (таблица 17).

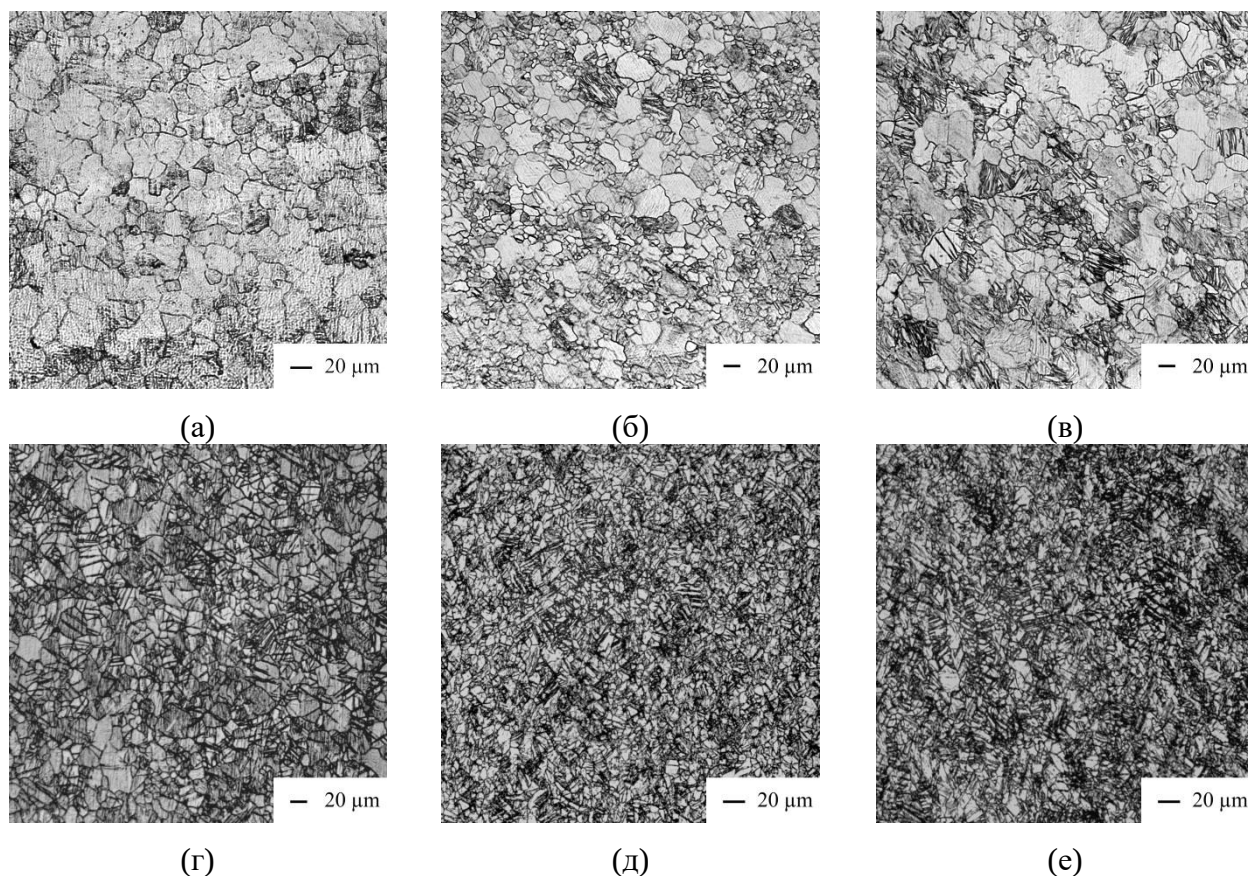


Рисунок 47 – Микроструктура сплава МА2-1пч в исходном состоянии (а) и после деформации при 400 °С, $\mu = 1,78$ в центре (б) и на краю (в); 350 °С, $\mu = 4$ (г); 300 °С, $\mu = 16$ (д) и 200 °С, $\mu = 16$ (е)

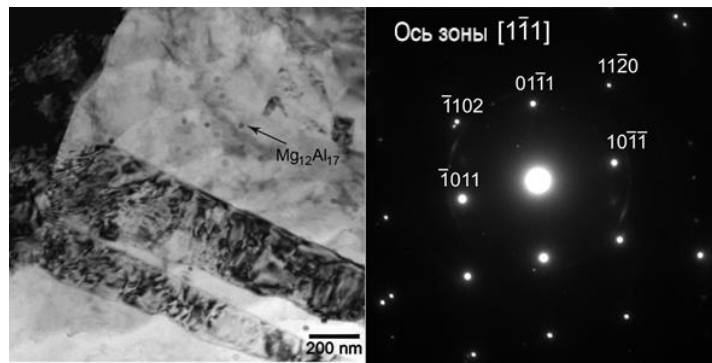
Последующая обработка при более низких температурах и повышенных коэффициентах вытяжки привела к измельчению структуры за счет увеличения общей доли границ, благодаря двойникованию. При увеличении вытяжки до $\mu = 4$ и с понижением температуры деформирования с 400 °С до 375 °С, 350 °С (рисунок 47 г) и 300 °С по режимам 1, 2 и 3, соответственно, количество двойников в структуре возрастало, а расстояние между границами (как зерен, так и двойников) уменьшалось до ~ 5 мкм при всех температурах (таблица 18). При увеличении вытяжки до $\mu = 16$ структура прутков сплава, деформированных при температурах 350 °С, 300 °С и 200 °С, соответственно, оказалась подобной (рисунок 47 д, е) и характеризовалась средним расстоянием между границами $\sim 2,5 - 3$ мкм и высокой плотностью двойников деформации. Для каждого режима ротационнойковки с увеличением вытяжки и понижением температуры деформирования характерно измельчение структуры при

значительном повышении плотности двойников, что позволяет говорить о том, что фрагментация структуры происходит, в основном, за счет интенсивного двойникования. Однако при одинаковой вытяжке $\mu = 16$ различие температур по режимам 1, 2 и 3 (350 °С, 300 °С и 200 °С, соответственно) не оказывает значительного влияния на структуру сплава, а именно на расстояние между границами и плотность двойников деформации. Ширина двойников, измеренных металлографически, практически не зависит от температуры деформирования и составляет 1,5 – 1,9 мкм для интервала коэффициентов вытяжки $\mu = 1,78 – 16$. Измеренные параметры структуры сплава МА2-1пч до и после ротационнойковки приведены в таблице 20.

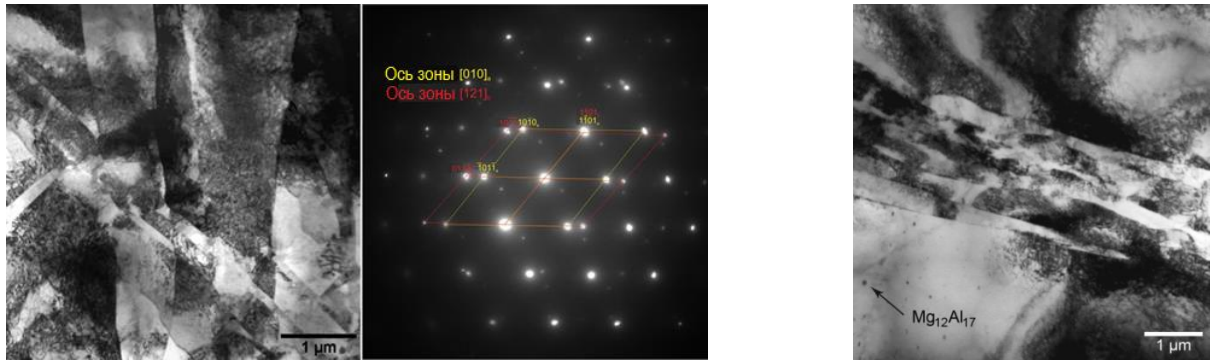
Таблица 20 – Результаты исследований микроструктуры и механических свойств сплава МА2-1пч после ротационнойковки

	Состояние сплава	Расстояние между границами, мкм	Ширина двойников, мкм	Механические свойства		
				σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
	Исходное	$19,4 \pm 1,1$	—	280	220	10,2
	T = 400°C, $\mu = 1,78$ (центр)	$9,7 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,1$	310	230	10,0
	T = 400°C, $\mu = 1,78$ (край)	$10,7 \pm 0,9$	$2,3 \pm 0,1$			
Режим 1	T = 375°C, $\mu = 4$	$5,0 \pm 1,0$	$1,9 \pm 0,1$	340	230	8,0
	T = 350°C, $\mu = 16$	$3,0 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$	380	330	12,6
Режим 2	T = 350°C, $\mu = 4$	$5,5 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	355	280	8,6
	T = 300°C, $\mu = 16$	$2,9 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,1$	340	295	8,0
Режим 3	T = 300°C, $\mu = 4$	$5,2 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$	350	285	8,3
	T = 200°C, $\mu = 16$	$2,6 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,2$	360	320	7,5

На рисунке 48 приведены микроструктуры, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сплава МА2-1пч после ротационнойковки при наибольшей вытяжке $\mu = 16$ и наиболее низких температурах 200 °С (рисунок 48 а), 300 °С (рисунок 48 б – г) и 350 °С (рисунок 48 д). При более низкой температуре ротационнойковки 200 °С в структуре наблюдались отдельные двойники деформации шириной 0,2 мкм (рисунок 48 а). Так же в структуре присутствовали мелкие частицы интерметаллической фазы $Mg_{12}Al_{17}$.

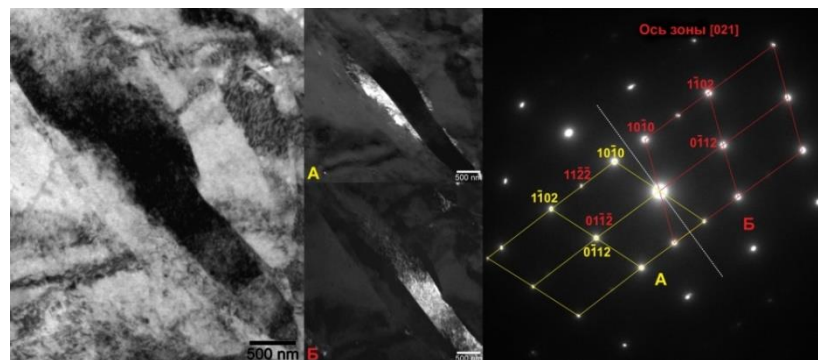
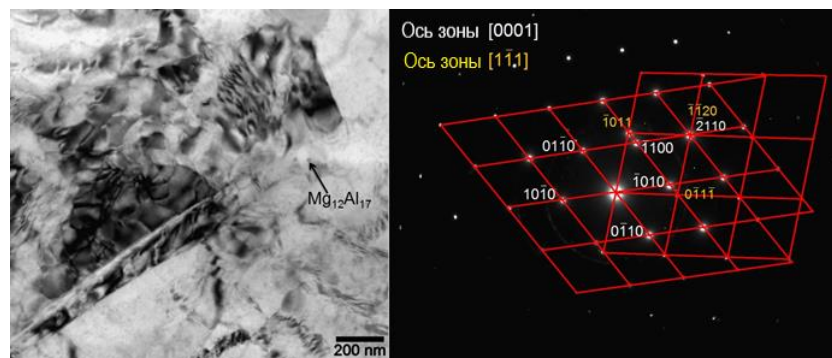


(a)



(6)

(B)


$$(\Gamma)$$


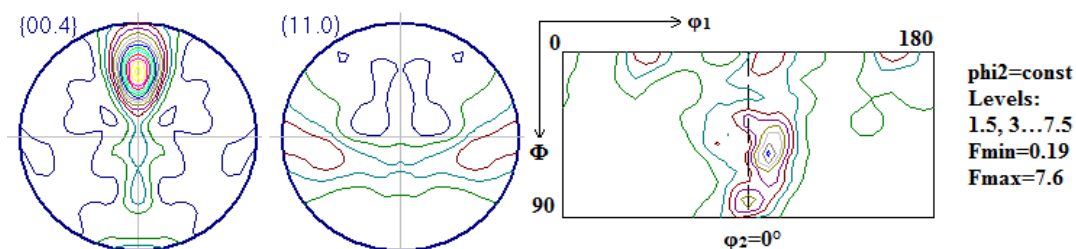
(Д)

Рисунок 48 – Микроструктура сплава МА2-1пч, полученная методом ПЭМ, после РК при 200 °С, $\mu = 16$ (а); при 300 °С, $\mu = 16$ (б – г): (в) – двойник $\{10\bar{1}1\} < 10\bar{1}2 >$, (г) – двойник $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$, дифракционная картина и темнопольное изображение; (д) – при 350 °С, $\mu = 16$

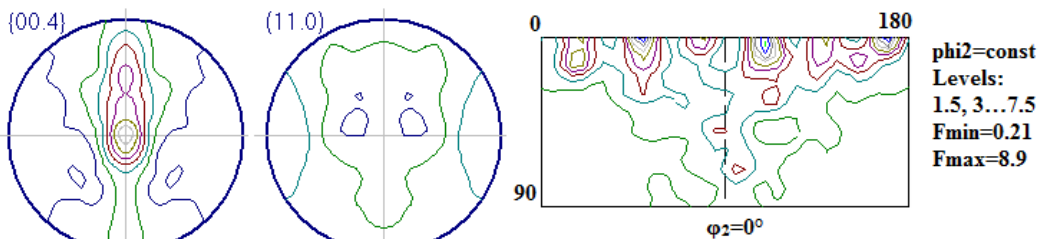
При температуре деформации 300 °С электронномикроскопически также выявлено двойникование, причем наблюдали множественное двойникование по нескольким кристаллографическим направлениям, приводящим к пересечению двойников, имеющих ширину 0,2 – 1,5 мкм (рисунок 48 б). Стоит отметить то, что кроме пересечения двойников, также было отмечено формирование различных элементов структуры (субзерен, полос сдвига) внутри самих двойников (рисунок 48 в). Анализ структуры послековки при 350 °С ($\mu = 16$) показал, что, в отличие от более низких температур обработки, в данном случае наряду с двойниками деформации шириной ~0,15 мкм формируются субзерна со средним размером 0,1 – 0,2 мкм (рисунок 48 д).

На рисунке 49 представлены полюсные фигуры $\{00.4\}$, $\{11.0\}$ и сечения ФРО сплава МА2-1пч после деформации методом ротационнойковки для режимов 1 – 3. Текстура исходного состояния характеризуется основными ориентировками: $(0001)[10\bar{1}0]$ и $(0001)[2\bar{1}\bar{1}0]$ с ориентационной плотностью 5,0. При этом степень рассеяния ориентировок достаточно высока. После деформации ($\mu = 1,78$) при 400 °С происходит частичное изменение текстуры сплава. Текстура описывается тремя основными ориентировками: $(0001)[2\bar{1}\bar{1}0]$, которая сохраняется от исходного состояния, но с меньшей ориентационной плотностью (3,0), и новые $(\bar{2}4\bar{2}5)[\bar{1}435]$, $(23\bar{5}1)[\bar{1}2\bar{3}.23]$ с ориентационными плотностями 7,6 и 5,0, соответственно. В целом, острота текстуры возрастает по сравнению с исходным состоянием. В результате ротационнойковки по первому режиму после деформации ($\mu = 4$) и понижения температуры до 375 °С изменение текстуры сопровождается появлением квазиаксиальной компоненты $(0001)[hki0]$, включающей набор отдельных ориентировок (0001) с различными направлениями $[hki0]$, и ориентировки $(01\bar{1}1)[\bar{1}6\bar{5}.10]$ с ориентационными плотностями 8,9 и 4,0, соответственно. Острота текстуры по сравнению с предыдущим шагом данного режима слегка возрастает. Дальнейшее увеличение вытяжки ($\mu = 16$) и понижение температуры до 350 °С приводит к рассеянию квазиаксиальной компоненты $(0001)[hki0]$ (ориентационная плотность падает до 4,0) и появлению двух новых достаточно рассеянных ориентировок $(\bar{1}2\bar{1}1)[\bar{1}2\bar{1}6]$ и $(\bar{1}2\bar{1}3)[\bar{1}2\bar{1}2]$ с ориентационными плотностями 5,5 и 3,0, соответственно. В целом острота текстуры уменьшается по сравнению с предыдущим шагом. В результате ротационнойковки по второму режиму после деформации ($\mu = 4$) и понижения температуры до 350 °С текстура характеризуется квазиаксиальной компонентой $(0001)[hki0]$ и ориентировкой $(13\bar{4}3)[\bar{1}\bar{3}49]$ с ориентационными плотностями 7,8 и 4,0, соответственно.

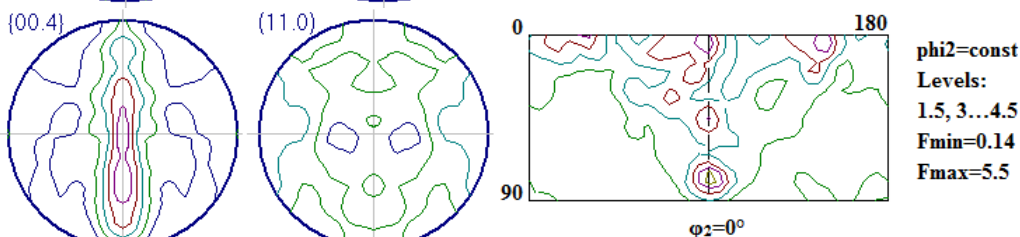
Режим 1
Режим 2
Режим 3
 $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 1,78$



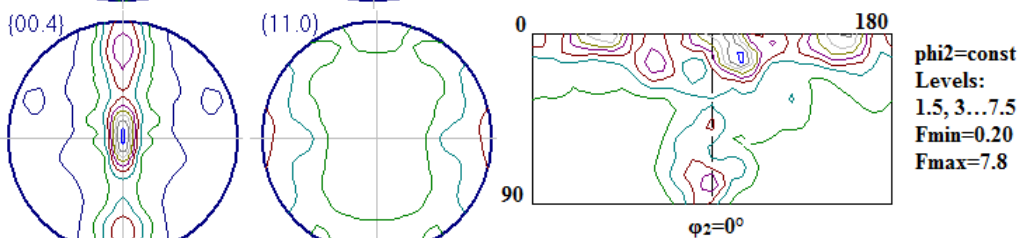
Режим 1
 $T = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 4$



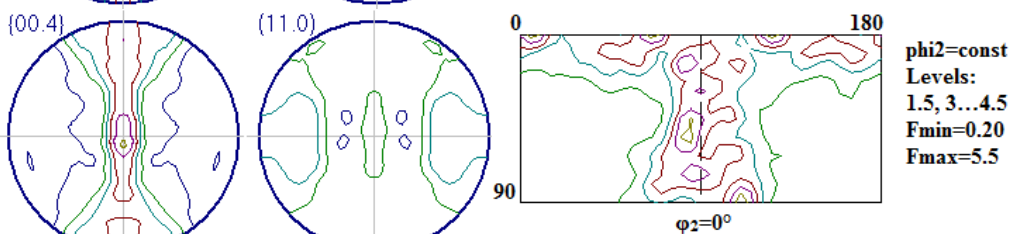
Режим 1
 $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 16$



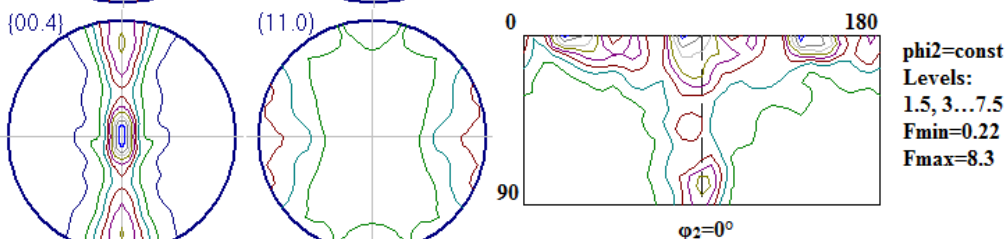
Режим 2
 $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 4$



Режим 2
 $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 16$



Режим 3
 $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 4$



Режим 3
 $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 16$

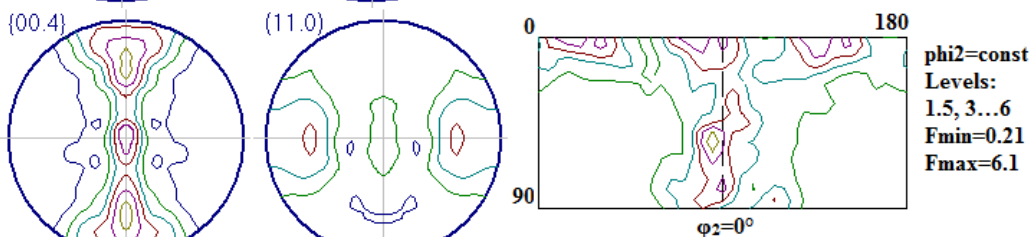


Рисунок 49 – Полюсные фигуры $\{00.4\}$ и $\{11.0\}$ и сечение ФРО для $\phi_2 = 0^{\circ}$, снятые в продольном направлении для различных режимов ротационной ковки

Дальнейшее увеличение деформации ($\mu = 16$) и понижение температуры до 300 °С приводит к рассеянию квазиаксиальной компоненты (0001)[hki0] (ориентационная плотность падает до 5,0) и появлению трех новых достаточно рассеянных ориентировок ($\bar{1}2\bar{1}0$)[$\bar{1}013$], ($\bar{2}4\bar{2}5$)[$2\bar{3}14$] и ($\bar{1}2\bar{1}1$)[$2\bar{3}19$] с ориентационными плотностями 5,5, 5,0 и 4,0, соответственно. В целом острота текстуры уменьшается по сравнению с предыдущим шагом данного режима. Однако, по сравнению с аналогичной вытяжкой 1-го режима (350 °С, $\mu = 16$) текстура все же менее рассеянная. В результате ротационнойковки по третьему режиму после деформации ($\mu = 4$) и понижения температурыковки до 300 °С текстура характеризуется квазиаксиальной компонентой (0001)[hki0] и ориентировками ($\bar{2}4\bar{2}1$)[$1\bar{2}1.10$], ($\bar{1}2\bar{1}3$)[$2\bar{3}13$] с ориентационными плотностями 8,3, 5,0 и 3,0, соответственно. Дальнейшее увеличение вытяжки ($\mu = 16$) и понижение температуры до 200 °С приводит к рассеянию квазиаксиальной компоненты (0001)[hki0] (ориентационная плотность падает до 4,0) и появлению двух новых ориентировок ($\bar{1}2\bar{1}1$)[$1\bar{2}16$] и ($\bar{1}2\bar{1}2$)[$3\bar{4}16$] с ориентационными плотностями 6,1 и 5,0, соответственно. В целом острота текстуры уменьшается по сравнению с предыдущим шагом данного режима, но она выше, чем для аналогичной вытяжки ($\mu = 16$) 1-го и 2-го режимов.

Механические испытания на растяжение при комнатной температуре показали, что ротационнаяковка обеспечивает значительное повышение прочностных характеристик сплава МА2-1пч (таблица 20). В исходном состоянии предел прочности сплава составлял $\sigma_B = 280$ МПа, условного предела текучести – $\sigma_{0,2} = 220$ МПа при относительном удлинении $\delta = 10,2\%$. Ротационнаяковка при 400 °С и $\mu = 1,78$ привела к небольшому упрочнению сплава ($\sigma_B = 310$ МПа, $\sigma_{0,2} = 230$ МПа) с сохранением пластичности на том же уровне (10%). Последующая деформация с понижением температуры и увеличением степени деформации способствовала дополнительному повышению прочности сплава. Так по режиму 1, при наиболее высоких температурах деформации с минимальным шагом её изменения 25 °С, ротационнаяковка при 375 °С и $\mu = 4$ обеспечила повышение предела прочности до 340 МПа с небольшим снижением пластичности до 8%. Однако, после деформации при 350 °С и $\mu = 16$ предел прочности повысился еще на 40 МПа ($\sigma_B = 380$ МПа), предел текучести – на 100 МПа ($\sigma_{0,2} = 330$ МПа) с одновременным повышением пластичности до 12,6%, что выше пластичности сплава, не подвергнутого ротационнойковке. Ротационнаяковка по режиму 2, где шаг уменьшения температуры составлял 50 °С, также способствовала повышению прочностных характеристик сплава до $\sigma_B = 340 - 355$ МПа и $\sigma_{0,2} = 280 - 295$ МПа при пластичности ~8%. При этом механические свойства при понижении температуры с 350 °С до 300 °С и увеличении вытяжки от 4 до 16 отличались незначительно. После ротационнойковки по режиму 3 с шагом понижения температуры деформации 100 °С прочность повысилась при некотором снижении

пластичности. С понижением температуры от 300 до 200 °С предел прочности достиг 360 МПа, предел текучести повысился с 285 до 320 МПа, а пластичность несколько снизилась до 7,5%.

Как известно, в магниевых сплавах изменение механических характеристик зависит не только от измельчения структурных параметров, но также и от трансформации текстуры в процессе обработки. Известны случаи, когда даже сильное измельчение зерна не приводило к существенному упрочнению магниевых сплавов из-за формирования неблагоприятной для повышения прочности текстуры [146]. Однако в таких случаях малое упрочнение часто сопровождается повышением пластичности сплава. Поэтому, крайне важно анализировать текстурные изменения на каждом этапе обработки. В данном случае в процессе обработки, в целом, происходит рост прочностных характеристик при небольшом падении пластичности сплава. Однако для конечного этапа режима 1 (350 °С, $\mu = 16$) наблюдается как рост прочности, которая в этом случае имеет максимальное значение, так и рост относительного удлинения. Величина пределов прочности и текучести для разных режимовковки также несколько различается (таблица 20). Поэтому объяснить такое поведение одним только измельчением зерна и двойникованием не представляется возможным, так как судя по данным, представленным в таблице 20, среднее расстояние между границами для конечных температур деформации всех трех режимов одинаково. Очевидно, что на поведение сплава оказывает влияние дополнительный фактор, которым, вероятнее всего, и является текстура.

Общеизвестно, что деформационные процессы в магнии и его сплавах обусловлены скольжением дислокаций в плоскостях базиса, призмы и пирамиды, а также двойникованием. Причем двойникование и базисное скольжение являются характерными для более низких температур деформации, в то время как призматическое и пирамидальное скольжение активируется при повышенных температурах. Поэтому для анализа вклада в деформационные процессы каждого из них были рассчитаны ориентационные факторы систем деформации и системы двойникования $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$, которая является наиболее распространенной для ГПУ металлов (таблица 21).

Из таблицы 21 видно, что ориентационные факторы систем скольжения для первого режима отличаются от ориентационных факторов для режимов 2 и 3. Особенно это заметно для конечных температурковки при $\mu = 16$. В первом режиме с ростом вытяжки и понижением температуры деформации сильно уменьшаются значения ориентационных факторов для призматического скольжения и несколько возрастают ориентационные факторы для двойникования, а также пирамидального и базисного скольжения, что свидетельствует о существенном усилении призматического скольжения и небольшом ослаблении двойникования, пирамидального и базисного скольжения. Во втором и третьем режимах такая тенденция отсутствует. Помимо этого, следует отметить, что сравнение ориентационных

факторов для конечных температур всех трех режимов деформации с суммарной вытяжкой $\mu = 16$ выявило ослабление призматического и базисного скольжения, а также усиление двойникования и пирамидального скольжения при последовательном понижении температур окончания ротационнойковки с 350 до 200 °С (таблица 21), что, в целом, и следовало ожидать.

Таблица 21 – Ориентационные факторы для режимовковки 1 – 3 сплава МА2-1пч, рассчитанные для основных систем скольжения и системы двойникования $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$

Состояние сплава		Базис $\{0001\} < 1120 >$	Призма $\{1010\} < 1120 >$	Пирамида $< c + a >$	Двойникование $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$
Режим 1	T = 400°C, $\mu = 1,78$	4,4	6,3	4,4	4,4
	T = 375°C, $\mu = 4$	4,9	5,0	4,9	5,0
	T = 350°C, $\mu = 16$	4,7	4,9	4,8	4,9
Режим 2	T = 400°C, $\mu = 1,78$	4,4	6,3	4,4	4,4
	T = 350°C, $\mu = 4$	5,1	5,2	4,6	4,6
	T = 300°C, $\mu = 16$	4,8	5,9	4,4	4,4
Режим 3	T = 400°C, $\mu = 1,78$	4,4	6,3	4,4	4,4
	T = 300°C, $\mu = 4$	5,2	5,5	4,4	4,3
	T = 200°C, $\mu = 16$	4,7	6,3	4,3	4,2

Усиление двойникования, как упоминалось выше, приводит к увеличению прочностных характеристик. Это действительно наблюдалось для конечных температур в режимах 2 и 3, где было установлено, что рост условного предела текучести и предела прочности коррелирует с усилением двойникования. Однако упрочняющий эффект для конечной температуры режима 1 был больше, чем для аналогичных этапов режимов 2 и 3 ($\mu = 16$), хотя двойникование в первом случае было наименее активным, как видно из соответствующих значений ориентационных факторов. Микроструктурные особенности, включая размеры двойников, были одинаковыми для всех трех режимов обработки. Расстояние между границами для всех режимов (3,0, 2,9 и 2,6 мкм) и ширина двойников (1,5, 1,5 и 1,8 мкм) были определены металлографически для режимов 1, 2 и 3, соответственно. Размер двойников деформации, обнаруженных с помощью электронной микроскопии, также был одинаков для всех трех режимов и их ширина варьировалась в пределах 0,15 – 0,2 мкм. Единственное различие между образовавшимися микроструктурами заключалось в появлении субзеренной структуры с размером субзерна 0,1 – 0,2 мкм внутри двойников деформации после последнего этапа РК по режиму 1, проведенного

при 350 °С. Эта особенность не наблюдалась после ротационнойковки по режимам 2 и 3. Считается, что возникновение субзеренной структуры приводит к дополнительному упрочнению сплава. Причиной повышения пластичности в случае РК по режиму 1 является активация призматического скольжения наряду с достаточно высокой активностью базисного скольжения.

Следует, однако, отметить, что в магнии и его сплавах существуют также системы двойникования, отличные от рассматриваемой системы $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$. Динамические сжимающие нагрузки при ротационнойковке создают благоприятные условия для процессов двойникования, в то время как вращательно-поступательное передвижение заготовки в процессековки приводит к возникновению необходимого для двойникования напряжения в различных плоскостях. В данном случае электронномикроскопические исследования выявили возможность двойникования в плоскостях типа $\{10\bar{1}1\}$ (рисунок 48). Но кроме этого, для того чтобы оценить активность других систем двойникования, был проведен литературный поиск по аналогичным материалам на основе магния. В работе [116] был проведен анализ процессов двойникования в композите Ti-AZ31, обработанном ротационнойковкой при комнатной температуре. Исследования композита методом EBSD-анализа показало наличие пиков на кривой относительная интенсивность – угол разориентировки, расположенных в районе углов 33°, 40,7°, 41,4°, 42,8°, 58°, 63° и 87°. Было установлено, что данные пики соответствуют различным системам двойникования. Так пики в районе 33° и 58° соответствовали двойникованию в плоскостях $\{11\bar{2}1\}$ и $\{10\bar{1}1\}$, для пиков 40,7°, 41,4° и 42,8° характерно вторичное двойникование в плоскостях $\{\bar{1}012\} - \{11\bar{2}3\}$, $\{\bar{1}013\} - \{11\bar{2}3\}$ и $\{\bar{1}012\} - \{11\bar{2}2\}$, соответственно, пик в районе 63° – следствие двойникования в плоскостях типа $\{\bar{1}013\}$. Последний пик в районе 87° соответствует двойникованию в плоскости $\{10\bar{1}2\}$. Руководствуясь этим анализом, была оценена активность данных систем двойникования и их вклад в измельчение микроструктуры и сопутствующее упрочнение сплава МА2-1пч. Это было сделано путем вычисления ориентационных факторов для вышеупомянутых систем двойникования (таблица 22).

Как видно из таблицы 22, все рассматриваемые системы двойникования довольно активны при ротационнойковке. В случае системы двойникования $\{\bar{1}013\} < 30\bar{3}2 >$, как и в случае $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$, сравнение ориентационных факторов для всех режимов РК показывает увеличение активности двойникования в этих плоскостях с уменьшением конечной температуры РК от 350 до 200 °С. Такой особенности не наблюдается для системы двойникования $\{10\bar{1}1\} < 10\bar{1}2 >$, которая может считаться одинаково активной после всех трех режимов РК. Для системы двойникования $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ наблюдается картина,

противоположная той, которая найдена для первых двух систем: активность этой системы двойникования уменьшается по мере уменьшения конечной температуры РК (при $\mu = 16$) от 350 до 200 °С.

Таблица 22 – Ориентационные факторы для режимов ковки 1 – 3 сплава МА2-1пч, рассчитанные для основных систем двойникования

Состояние сплава		Двойникование			
		$\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$	$\{\bar{1}013\} < 30\bar{3}2 >$	$\{10\bar{1}1\} < 10\bar{1}2 >$	$\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$
Режим 1	T = 400°C, $\mu = 1,78$	4,4	4,4	4,6	4,5
	T = 375°C, $\mu = 4$	5,0	5,2	4,1	4,3
	T = 350°C, $\mu = 16$	4,9	5,0	4,3	4,3
Режим 2	T = 400°C, $\mu = 1,78$	4,4	4,4	4,6	4,5
	T = 350°C, $\mu = 4$	4,6	4,6	4,1	4,4
	T = 300°C, $\mu = 16$	4,4	4,5	4,3	4,5
Режим 3	T = 400°C, $\mu = 1,78$	4,4	4,4	4,6	4,5
	T = 300°C, $\mu = 4$	4,3	4,6	4,0	4,4
	T = 200°C, $\mu = 16$	4,2	4,3	4,4	4,6

Таким образом, анализируя данные, представленные в таблице 22, можно заключить, что системы двойникования $\{10\bar{1}1\} < 10\bar{1}2 >$ и $\{11\bar{2}1\} < \bar{1}\bar{1}26 >$ наиболее активны в исследованном сплаве МА2-1пч после РК по режиму 1. Для режима 2 активность всех четырех систем двойникования находится на близком уровне, но наиболее активной является система $\{10\bar{1}1\} < 10\bar{1}2 >$. Наконец, для режима 3 наиболее активны системы $\{10\bar{1}2\} < 10\bar{1}1 >$ и $\{\bar{1}013\} < 30\bar{3}2 >$, причем активность двух других систем двойникования также довольно высока. Другими словами, если одна система двойникования ослаблена, активируется другая система. Это является причиной того, что, несмотря на то, что конечная температура ковки при переходе от режима 1 к режиму 2, а затем и к режиму 3, снижается, характер двойникования и общая плотность двойников в обработанном сплаве весьма близки во всех трех режимах. Учитывая, что для всех трех режимах РК плотность двойников деформации в полученном материале при $\mu = 16$ довольно велика (70 – 75%), увеличение активности двойникования с уменьшением температуры ковки от 350 до 200 °С не было обнаружено металлографически.

5.2. Исследование поведения сплава WE43 в процессе ротационнойковки

В главе 5.2 рассмотрено влияние ротационнойковки на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость магниевого сплава WE43 (Mg–3,56%Y–2,20%Nd–0,47%Zr).

На рисунке 50 представлены результаты исследования микроструктуры сплава WE43 до и после ротационнойковки. Как уже было сказано ранее, в исходном состоянии сплав был предварительно отожжен при температуре 525 °C в течение 8 часов. После отжига сплав состоит из равноосных зерен магниевого твердого раствора со средним размером ~ 65 мкм (рисунок 50 а). Также на границах зерен можно наблюдать небольшое количество интерметаллического соединения $Mg_{41}Nd_5$ [144], которое не растворяется полностью в процессе гомогенизации.

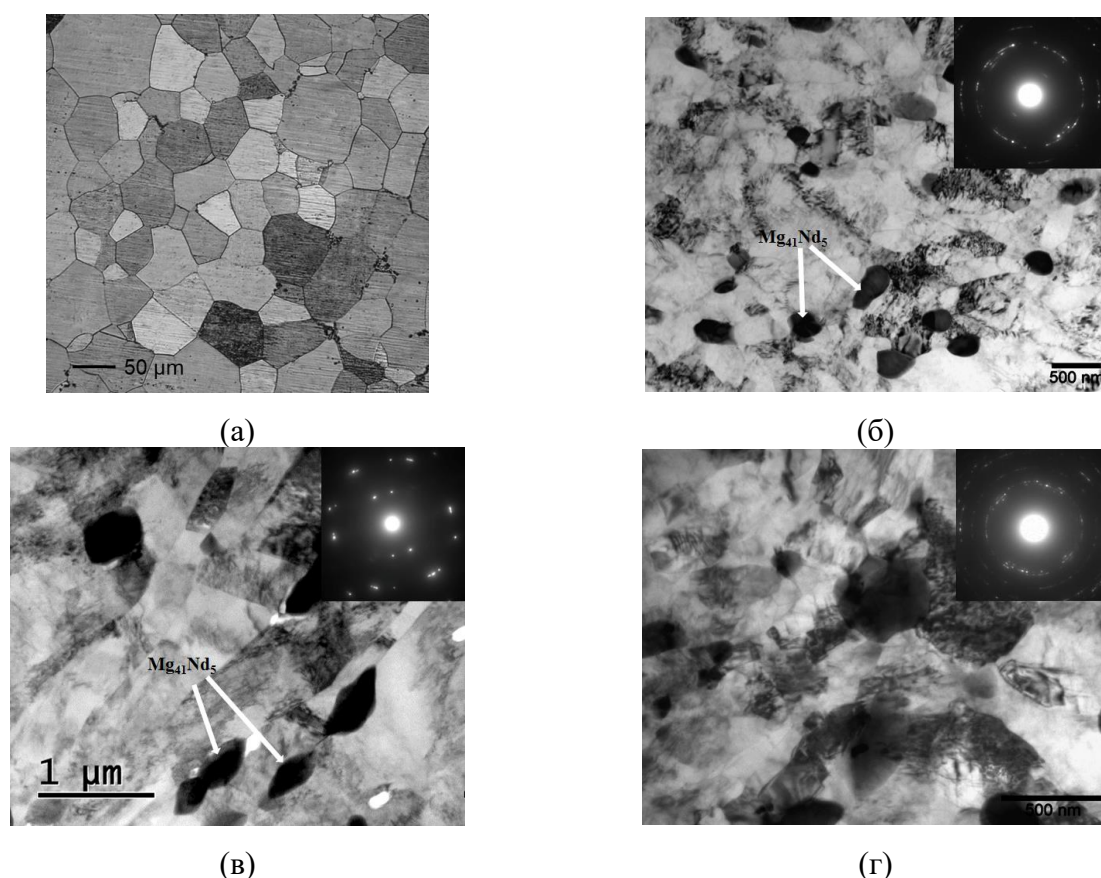


Рисунок 50 – Микроструктура сплава WE43 в исходном состоянии (а), а также после ротационнойковки по режиму 1 при температуре 350 °C (б) и режиму 2 при температуре 325 °C (в, г).

После ротационнойковки при температуре 400 °C и вытяжке 1,78 в структуре присутствуют двойники деформации шириной 0,5 – 1,5 мкм. Структура в целом неоднородная и состоит преимущественно из субзерен с расстоянием между границами структурных

элементов 0,8 – 1 мкм. После ротационнойковки при температуре 350 °С и суммарной вытяжке 2,78 (режим 1) формируется зеренно-субзеренная структура (рисунок 50 б). Наличие точечных кольцевых рефлексов на электронограмме указывает на то, что в структуре сплава присутствуют большеугловые границы, а азимутальное размытие рефлексов свидетельствует о присутствии субзерен с малоугловыми границами. При этом средний размер структурных элементов (зерен и субзерен магниевого твердого раствора) составляет 658 ± 24 нм. Также следует отметить, что в ходе деформации и нагревов под обработку происходит распад пересыщенного магниевого твердого раствора с образованием интерметаллического соединения $Mg_{41}Nd_5$ со средним размером частиц 391 ± 18 нм. Понижение температурыковки до 325 °С при суммарной вытяжке, равной 2,56 (режим 2), приводит как к измельчению зерна до 610 ± 19 нм, так и к формированию двойников деформации шириной 400 – 800 нм, которые имеют собственную внутреннюю структуру, в том числе и вторичные двойники (рисунок 50 в, г). Преимущественно точечные рефлексы на электронограмме указывают на присутствие зерен с большеугловыми границами. Также стоит отметить наличие включений второй фазы $Mg_{41}Nd_5$ размером 310 ± 9 нм.

Измельчение структуры сплава WE43 в процессе ротационнойковки привело к улучшению механических характеристик сплава. Как видно из таблицы 23, микротвердость сплава, в целом, растет с понижением температурыковки, вероятно, за счет измельчения зерна и накопления дефектов кристаллической решетки. Заметим, однако, что значения микротвердости при температурах окончания деформации 350 и 325 °С близки и лежат в пределах ошибки измерения.

Таблица 23 – Механические характеристики сплава WE43 до и после ротационнойковки.

Состояние сплава	Микротвердость, МПа	Механические свойства		
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходное	800 ± 28	234	161	9,0
Режим 1				
T=400°C, $\mu = 1,78$	981 ± 34	336	220	15,2
T=350°C, $\mu = 2,78$	1121 ± 82	393	260	12,5
Режим 2				
T=400°C, $\mu = 1,78$	981 ± 34	336	220	15,2
T=325°C, $\mu = 2,56$	1076 ± 44	416	287	7,9

Прочностные характеристики, в отличие от микротвердости, более чувствительны к изменению структуры сплава. Уже первый этапковки при температуре 400 °С и вытяжке $\mu = 1,78$ приводит к увеличению предела текучести на 37%, а предела прочности сплава на 44%. При этом относительное удлинение сплава возрастает до 15,2% по сравнению с 9% в исходном состоянии. Увеличение пластичности сплава может быть связано с осаждением мелкодисперсных интерметаллических частиц, которое происходит преимущественно на базисных плоскостях скольжения [143]. Эти частицы являются препятствиями для скольжения дислокаций в базисных плоскостях, вследствие чего в сплаве активируется призматическое скольжение, которое приводит к росту относительного удлинения сплава. Дальнейшее понижение температурыковки до 350 °С и измельчение структуры приводит к монотонному росту прочностных характеристик и снижению относительного удлинения. Однако следует отметить, что значение относительного удлинения все же остается выше исходного уровня (12,5% против 9%). Ротационнаяковка по второму режиму ($T = 325$ °С при суммарной вытяжке $\mu = 2,56$) приводит к наибольшему росту прочностных характеристик по сравнению как с исходным состоянием, так и с другими режимамиковки, при небольшом снижении относительного удлинения до 7,9%. Вероятно, такое поведение обусловлено не только уменьшением размера зерна, но также и наличием в структуре двойников деформации. Полученные послековки при температуре 325 °С значения пределов прочности и текучести соизмеримы с механическими характеристиками после кручения под высоким давлением (КВД) (глава 3.1.1), которое из-за жесткой схемы деформации является одним из наиболее эффективных схем упрочнения магниевых сплавов. Однако следует отметить, что после КВД происходит более значительное падение пластичности (таблица 4), чего не наблюдается после ротационнойковки. Кроме того, ротационнаяковка имеет ряд преимуществ, среди которых наиболее важными являются относительно невысокая цена метода, промышленная применимость, а также возможность получения массивных заготовок.

Коррозионные свойства сплава WE43 исследовали в исходном гомогенизированном состоянии, а также после ротационнойковки при температуре 325 °С и суммарной вытяжке, равной 2,56 (рисунок 51). Результаты испытаний на потенциодинамическую поляризацию показали, что, в целом, формирование УМЗ структуры не ухудшает стойкости к электрохимической коррозии. Ротационнаяковка приводит к небольшому увеличению потенциала коррозии сплава, отвечающего за стойкость к коррозии, до значения -1608 ± 27 мВ по сравнению с исходным -1630 ± 34 мВ. При этом также происходит рост плотности тока коррозии с $21,3 \pm 4,5$ мА/см² в исходном состоянии до $30,0 \pm 11,6$ мА/см² послековки, что

соответствует небольшому увеличению скорости коррозии. Однако, стоит подчеркнуть, что оба параметра изменяются в пределах ошибки измерения.

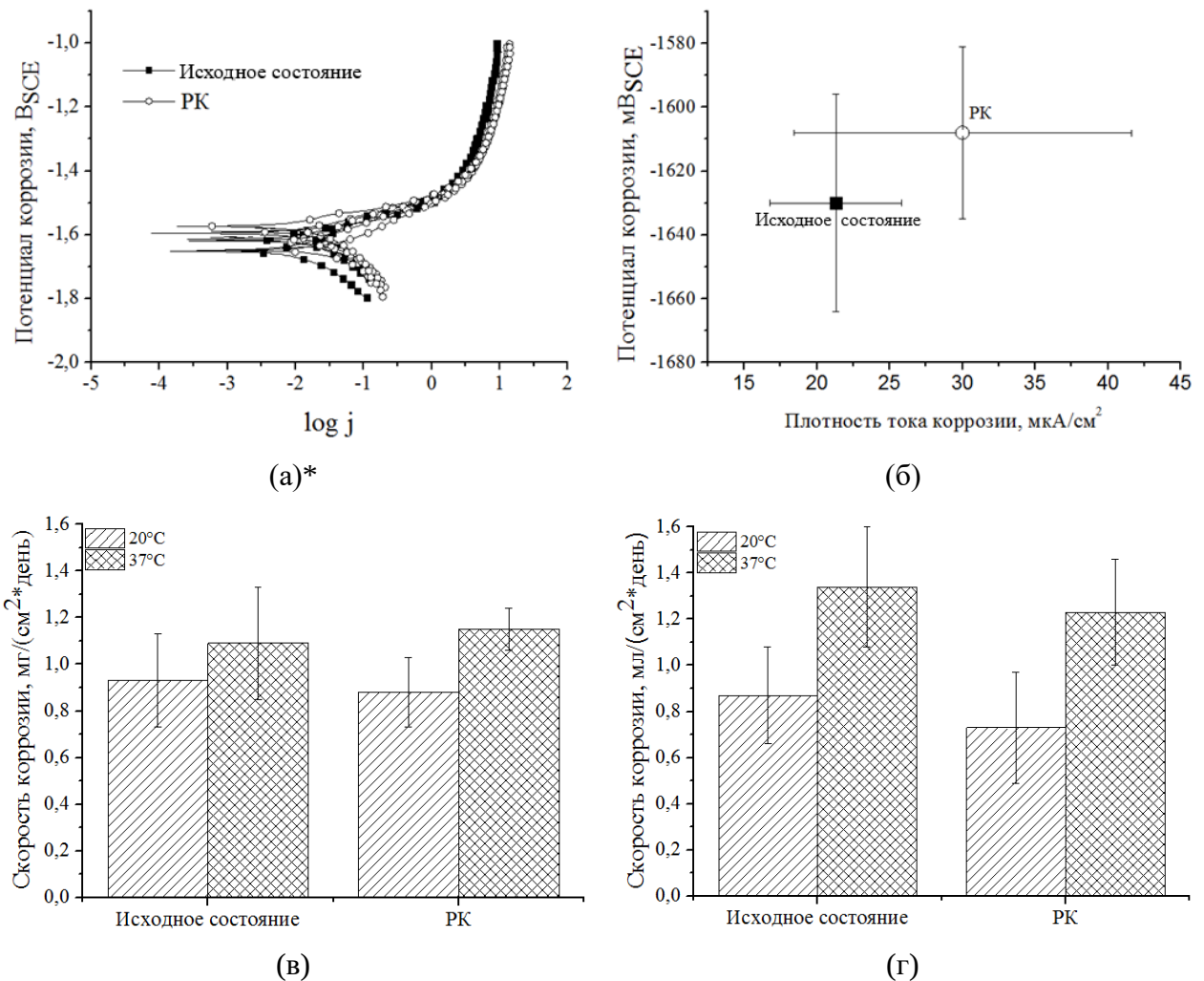


Рисунок 51 – Результаты коррозионных испытаний сплава WE43 методом потенциодинамической поляризации (а, б), а также методами потери массы (в) и выделения водорода (г).

* j — плотность тока коррозии, $мА/см^2$; SCE — насыщенный каломельный электрод

Результаты изучения коррозионного поведения, исследованного с помощью методов потери массы и выделения водорода, имеют подобную закономерность изменения параметров. Испытания, проведенные при комнатной температуре, показали, что измельчение структуры сплава, вызванное ротационной ковкой, не приводит к существенному изменению скорости коррозии сплава, как в случае потери массы, так и в случае измерения количества выделившегося водорода. Все значения укладываются в пределы погрешности измерений: для скорости коррозии, измеренной методом потери массы, значения составляют $0,93 \pm 0,20$ $мг/см^2 \cdot \text{день}$ в исходном состоянии сплава и $0,88 \pm 0,15$ $мг/см^2 \cdot \text{день}$ после деформации, а для

скорости коррозии, измеренной методом выделения водорода, $0,87 \pm 0,21$ мл/см²*день и $0,73 \pm 0,24$ мл/см²*день для исходного и деформированного состояний, соответственно. Следует также отметить хорошее согласие результатов данных, полученных двумя методами измерения скорости коррозии. Известно, что в водных растворах магний корродирует согласно реакции (4.2.1) [154]. Согласно выражению (4.2.1) 1 моль деградированного магния соответствует 1 литру выделившегося водорода, что, в целом, хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Изучение коррозионной стойкости при температуре 37 °С показало, что повышение температуры испытания оказывает слабое влияние на скорость коррозии сплава. Происходит небольшой рост скоростей коррозии, измеренных обоими методами, однако, их можно считать одинаковыми в пределах ошибки измерения. При этом скорость коррозии, измеренная методом потери массы, составляет $1,09 \pm 0,24$ мг/см²*день для исходного состояния сплава и $1,15 \pm 0,09$ мг/см²*день после деформации, а скорость коррозии, измеренная методом выделения водорода, $1,34 \pm 0,26$ мл/см²*день и $1,23 \pm 0,23$ мл/см²*день для исходного и деформированных состояний, соответственно. В остальном, все закономерности, описанные выше, сохраняются.

К сожалению, закономерности коррозионного поведения ультрамелкозернистых магниевых сплавов точно до сих пор не установлены. С одной стороны, увеличение протяженности границ вследствие измельчения зерна, а также накопления большого количества дефектов должны приводить к росту скорости коррозии. Однако существуют работы, в которых показано, что формирование однородной УМЗ структуры также приводит к снижению шероховатости поверхности сплава и ускорению возникновения защитного поверхностного слоя, состоящего из оксида магния и гидроксида магния ($\text{MgO} + \text{Mg}(\text{OH})_2$) [126]. Кроме того, граница зерна может действовать как барьер для распространения язвенной коррозии, характерной для магниевых сплавов [155]. Вероятно, взаимная компенсация позитивных и негативных процессов приводит к тому, что коррозионная стойкость, а также скорость коррозии после ротационнойковки, остаются неизменными.

5.3. Выводы по Главе 5

Из проведенного в Главе 5. исследования, можно сделать следующие выводы:

1. Традиционные методы деформации, такие как РСП и РК, позволяют эффективно измельчать зерно в магниевых сплавах вплоть до получения УМЗ структуры. Изучение структуры сплава МА2-1пч методом оптической микроскопии показало, что РСП в интервале температур 420 – 140 °С с суммарной степенью истинной деформации 2,63 приводит к формированию достаточно однородной структуры с размером зерна 1,5 – 3,5 мкм. В то же

время ПЭМ анализ выявил формирование зерен с размерами менее чем 1 мкм после РСП с окончанием деформации при 140 °С. Ротационная ковка сплава МА2-1пч приводит к измельчению структуры сплава МА2-1пч преимущественно путем фрагментации в процессе двойникования по разным плоскостям. Средний размер фрагментов одинаков для всех трех режимов ковки и составляет $\sim 2,6 - 3,0$ мкм. РК сплава WE43 приводит к формированию УМЗ структуры с размером зерна $\sim 500 - 800$ нм.

2. В процессе РСП сплава МА2-1пч с увеличением степени и понижением температуры деформации, как в центре, так и на периферии происходит превращение повернутой на 90° к направлению прокатки исходной базисной текстуры в призматическую текстуру с основной $[10\bar{1}0]$ и второстепенной $[11\bar{2}0]$ аксиальными компонентами, параллельными направлению деформации. Такое превращение базисной текстуры в призматическую запаздывает в центре заготовки по отношению к краю. РК сплава по режиму 1 (350 °С, $\mu = 16$) приводит к активации призматического скольжения при достаточно высокой активности базисного скольжения.

3. РСП позволяет получить в сплаве МА2-1пч высокий уровень прочностных свойств при хорошей пластичности благодаря сочетанию мелкого зерна с повышенной активностью небазисных систем скольжения за счет изменения текстуры сплава в процессе РСП. После последнего прохода РСП (140 °С, $\varepsilon = 2,63$) механические свойства сплава возрастают до $\sigma_{0,2} = 243$ МПа, $\sigma_B = 324$ МПа при $\delta = 14,5\%$. Ротационная ковка по режиму 1 с понижением температуры ковки с 400 до 350 °С (μ увеличивается до 16) обеспечила лучший комплекс механических свойств ($\sigma_{0,2}$ и σ_B повышались, соответственно, до 330 и 380 МПа, а относительное удлинение возросло с 10,2 до 12%). Упрочнение связано с измельчением микроструктуры, образованием субзеренной структуры и повышением активности двойникования, а наблюдаемое в этом случае увеличение пластичности объясняется активацией призматического скольжения наряду с достаточно высокой активностью базисного скольжения. РК улучшает механические свойства сплава WE43. Наилучшее сочетание механических свойств было получено в случае ковки при конечной температуре 325 °С и суммарной вытяжке, равной 2,56, для которых $\sigma_{0,2} = 287$ МПа, $\sigma_B = 416$ МПа при $\delta = 7,9\%$.

4. Сформировавшаяся в процессе РК в сплаве WE43 УМЗ структура не влияет на стойкость сплава WE43 к электрохимической и химической коррозии.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА БИОСОВМЕСТИМОСТЬ *IN VITRO* И *IN VIVO* МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43

Биосовместимость является одним из наиважнейших эксплуатационных свойств материалов, предназначенных для медицинского применения. Именно это свойство показывает насколько материал может встраиваться в организм без побочных проявлений со стороны живой ткани. В целом, материал должен быть нетоксичен, не аллергенен, не вызывать возникновение тромбов и т.д. Применительно к биорезорбируемым материалам это свойство должно распространяться также на продукты коррозионного распада, возникающие в процессе эксплуатации.

В данной работе биосовместимость оценивалась по типу *in vitro* и *in vivo*. Оценка биосовместимости *in vitro* проводилась путем оценки гемолиза, цитотоксичности, пролиферации клеток и биodeградации в сыворотке крови крупного рогатого скота. Биосовместимость *in vivo* изучалась путем имплантации образцов сплава под кожу линейным мышам. В качестве материала для исследования биосовместимости был выбран сплав WE43 в крупно- и мелкозернистом состояниях, так как для него было получено наилучшее сочетание прочностных и коррозионных свойств. Сплав МА2-1пч, который после ротационнойковки показал близкие к WE43 механические свойства, не рассматривался из-за наличия в составе алюминия.

6.1 Исследование биосовместимости *in vitro* сплава WE43 после различных методов деформирования

Исследование биосовместимости *in vitro* было проведено на сплаве WE43 в исходном (крупнозернистом) состоянии, а также после равноканального углового прессования, мультиосевой деформации и ротационнойковки. Было проведено исследование гемолиза эритроцитов, жизнеспособности лейкоцитов, пролиферации мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК) и биodeградации сплава в сыворотке крови крупного рогатого скота. Перед исследованием биосовместимости сплава образцы были простерилизованы паром в течение 40 минут под давлением 1 атм. Отмывка образцов производилась в десятикратном объеме стерильного физиологического раствора.

Первым этапом проведения исследования биосовместимости *in vitro* являлось исследование гемолиза эритроцитов крови. Гемолиз является процессом повреждения эритроцитов, что приводит к высвобождению внутриклеточного содержимого эритроцитов в

плазму крови. Доминирующим внутриклеточным белком эритроцитов является гемоглобин. Он играет ключевую роль в переносе кислорода в другие клетки и ткани. Однако внеклеточный гемоглобин, высвобождаемый при гемолизе, может быть токсичным для тканей сосудов, почек, сердца и центральной нервной системы. В организме гемолиз может вызвать каскад системных заболеваний. Поэтому все медицинские материалы, которые контактируют с кровью, должны быть проверены на предмет потенциальных гемолитических свойств.

В нашем случае, чтобы оценить влияние сплава WE43 на гемолиз эритроцитов, проводили тесты при инкубировании сплава во взвеси эритроцитов мыши линии C57Bl/6 в физиологическом растворе в течение одних суток при температуре 37 °C на орбитальном шейкере 210 об/мин. Динамику гемолиза и изменения pH суспензии эритроцитов оценивали каждый час в течение первых 5 часов инкубации и через 24 часов после начала инкубации.

Результаты исследования гемолиза эритроцитов крови, а также степени защелачивания среды представлены на рисунке 52. Видно, что деформационная обработка сплава WE43 замедляла гемолиз в течение одного часа после начала инкубации. Наблюдали достоверное снижение индекса гемолиза в присутствии сплава после РКУП, РК и МОД в сравнении с исходным состоянием сплава WE43: 4%; 34% и 8% по сравнению с 80%, соответственно. В целом, медленнее всего уровень гемолиза нарастал под воздействием образцов сплава, подвергнутых МОД. В течение первых пяти часов наблюдения уровень гемолиза, индуцированный данными образцами, был достоверно ниже в сравнении с исходным состоянием сплава WE43. В то же время, гемолиз, индуцированный образцами после РК, быстро нарастал в течение первых двух часов, а затем плавно увеличивался с течением времени. Гемолитическая активность сплава после РКУП была ниже, чем активность недеформированного сплава, который вызывал ~ 80% гемолиза в течение 1 часа. Однако с увеличением времени инкубации сплав, подверженный РКУП, демонстрировал быстрое увеличение гемолитической активности. В целом, после суток коинкубации наиболее щадящее воздействие на клетки также оказывал сплав после МОД – индекс гемолиза через сутки составил 74% в сравнении с 98 – 100% воздействия остальных образцов (рисунок 52 а).

Исследование pH среды показало, что в процессе коинкубации с образцами происходит быстрое защелачивание среды инкубации. При этом в течение первого часа исследований повышение pH минимально для всех исследуемых состояний сплава. После часа инкубации pH среды в присутствии исходного и кованого сплава показывает быстрый рост с течением времени, в то время как активное защелачивание среды в присутствии сплава после РКУП начинается только на третий час инкубации. Сплав, подвергнутый мультиосевой деформации, приводит к наименьшему защелачиванию среды, которое плавно возрастает с течением

времени (рисунок 52 б). Вероятно, изменение рН среды могло стать одной из причин массивного гемолиза.

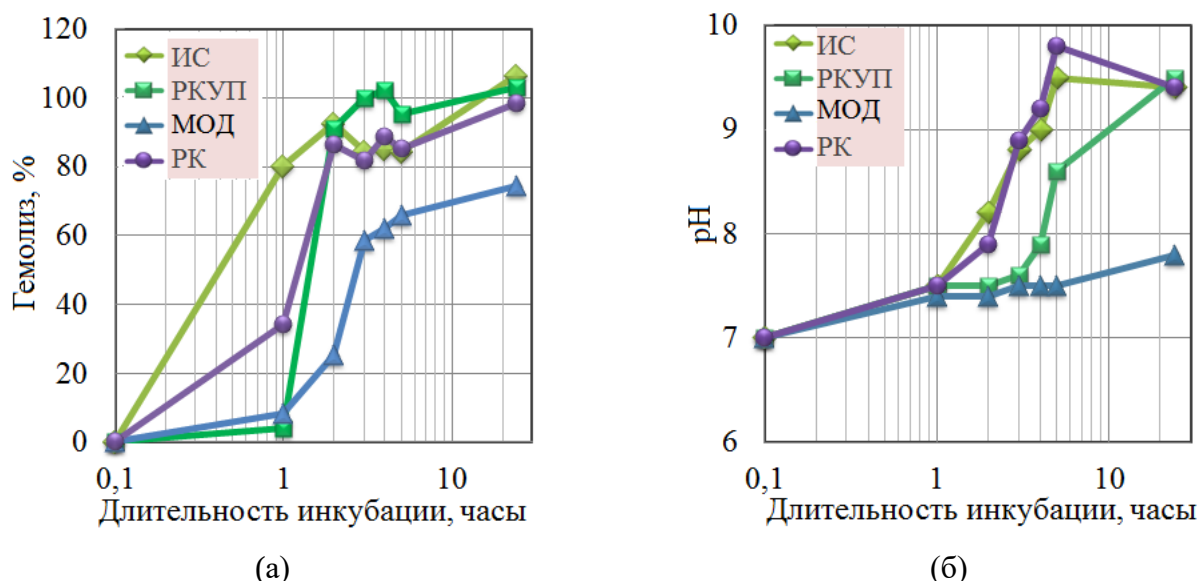


Рисунок 52 – Результаты исследования гемолиза эритроцитов мышей (а), а также исследования рН среды (б) в присутствии сплава в исходном состоянии (ИС) и после различных методов деформации

Для дальнейшего изучения безопасного использования сплава WE43 в кровотоке было исследовано его влияние на основные иммунологические клетки – мононуклеарные лейкоциты. Для этого образцы инкубировали со взвесью мононуклеарных лейкоцитов крови мыши линии C57Bl/6 в культуральной среде на основе RPMI-1640 в течение 1 суток при температуре 37 °C и 5% CO₂. Динамику количества живых клеток и изменения рН культуральной среды оценивали через 2, 4 и 24 ч после начала инкубации (рисунок 53) .

Как показано на рисунке 53 а под воздействием сплава WE43 в исходном состоянии наблюдался наиболее интенсивный цитотоксический эффект. Уже через 2 часа инкубации наблюдалась гибель 29% лейкоцитов. Цитотоксичность сплава после РК составила 16%. Образцы, подвергнутые РКУП и МОД, в течение 2 часов достоверно не вызывали гибель клеток в сравнении исходным состоянием сплава (3% и 0% по сравнению с 29%, соответственно). Кроме того, в случае сплава после МОД не только не наблюдалась гибель лейкоцитов, но также наблюдался их прирост на 10%. Через 24 часа максимальный уровень гибели лейкоцитов также регистрировался вследствие воздействия сплава WE43 в исходном состоянии – 70%, а минимальный – сплава после МОД – 39%. Цитотоксичность сплава после РК составила 62%, а после РКУП – 46%. При этом с увеличением времени инкубации наблюдается нарастание рН

среды. Причем наибольший прирост наблюдается для сплава в исходном и кованом состояниях, а наименьший – для образцов, подвергнутых МОД и РКУП (рисунок 53 б).

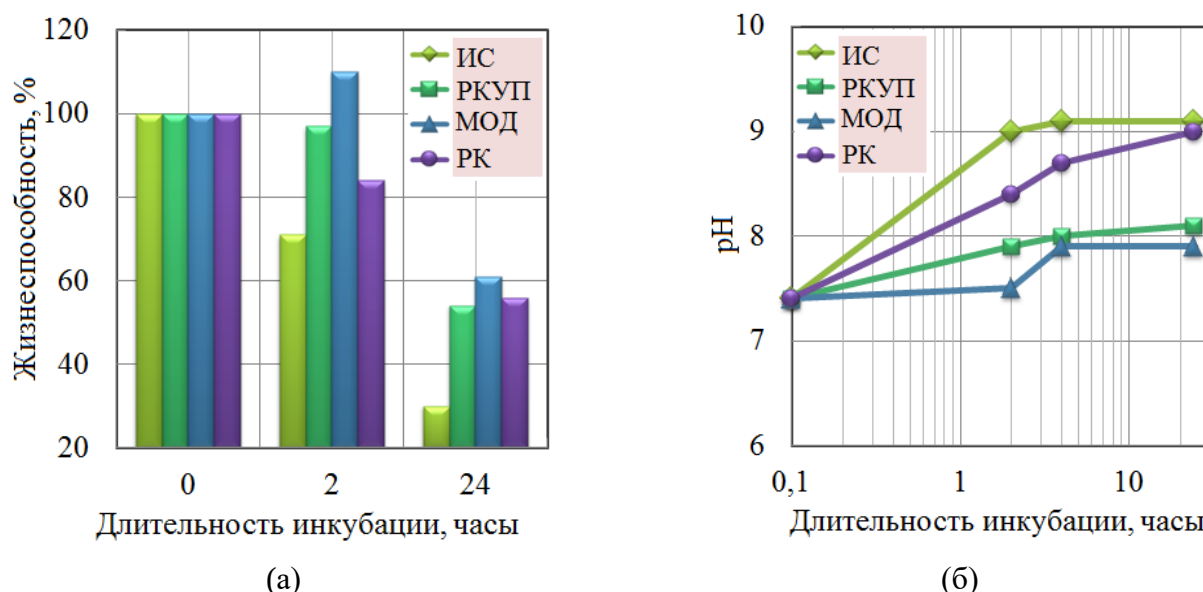
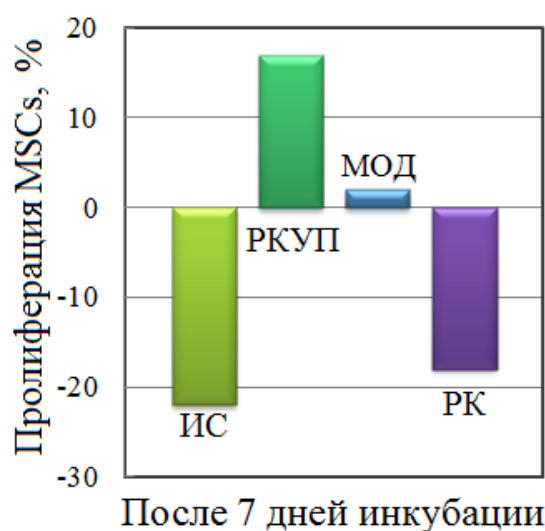


Рисунок 53 – Результаты исследования цитотоксичности лейкоцитов мышей (а), а также исследования pH среды (б) в присутствии сплава в исходном состоянии (ИС) и после различных методов деформации

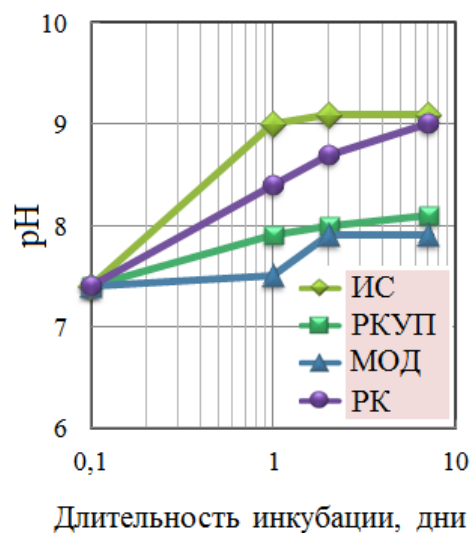
Еще одним из наиболее важных свойств материалов для создания имплантатов является его возможность выступать в качестве подложки для адгезии, роста и пролиферации клеток. В данном исследовании было изучено влияние образцов сплава WE43 на пролиферацию мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК) в стандартном МТТ тесте. При этом образцы инкубировали с культурой ММСК костного мозга собаки в течение 7 суток при температуре 37 °C и 5% CO₂. Динамику индекса жизнеспособности ММСК оценивали через 7 суток после начала инкубации, а изменения pH культуральной среды оценивали через 1, 2 и 7 суток после начала инкубации (рисунок 54). Выбор данных клеток не случаен. Мультипотентные мезенхимальные стромальные клетки являются предшественниками стволовых клеток и способны дифференцироваться в клетки костной ткани (остеобласты) хрящевой ткани (хондроциты) и жировой ткани (адипоциты). Поэтому такое исследование становится особенно важным в контексте применения данного материала орто хирургии.

Как показано на рисунке 54, все испытываемые образцы сплава WE43 проявляли сильное ингибирование пролиферации. Результаты показали, что сплав в исходном состоянии и после ротационнойковки был довольно цитотоксичен для ММСК костного мозга без существенной разницы между ними -18% и -22%. С другой стороны сплав после РКУП и МОД подавлял пролиферацию ММСК значительно меньше, чем исходный WE43. РКУП вызывало 17%, а МОД

– 2% пролиферации. Соответственно, сплав после РКУП и МОД продемонстрировал относительно менее выраженный цитопатогенный эффект на ММСК (рисунок 54 а). При этом нарастание рН среды идет плавно для всех исследуемых состояний, однако скорость изменения быстрее для сплава в исходном состоянии и после ротационнойковки (рисунок 54 б)



(а)

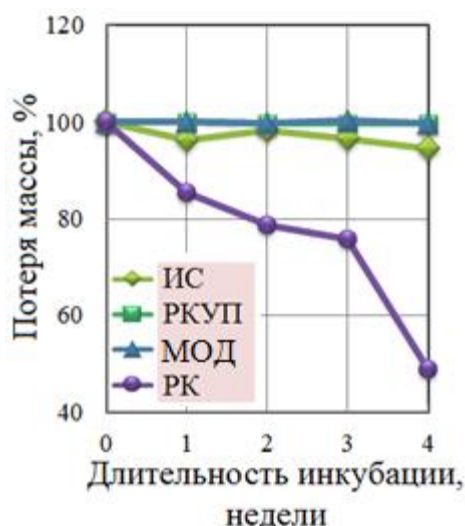


(б)

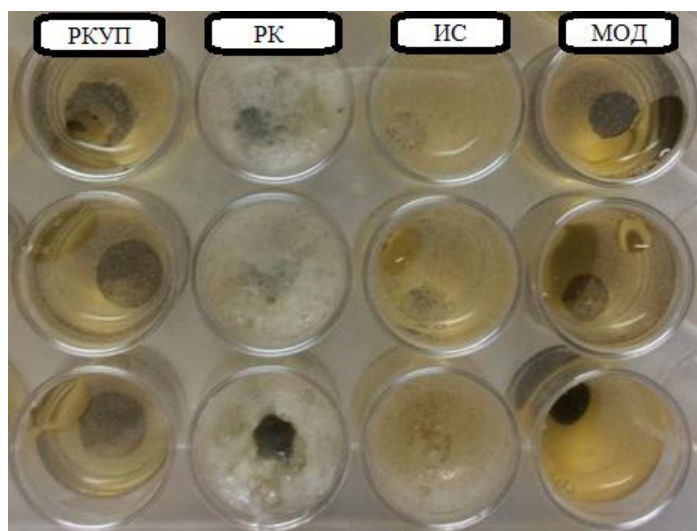
Рисунок 54 – Результаты исследования пролиферации ММСК (а), а также исследования рН среды (б) в присутствии сплава в исходном состоянии (ИС) и после различных методов деформации

Исследование образцов после инкубации методом световой микроскопии показало, что на образцах не было обнаружено значительных признаков прикрепившихся клеток. Поверхность образцов (в особенности исходного и кованого WE43) была покрыта толстым слоем кристаллов. Единственным состоянием, сохранившим гладкую полированную поверхность с минимумом дефектов к концу периода инкубации, был сплав после МОД. На дне краевой части лунок с образцами, обработанными МОД, РКУП, под слоем кристаллов отмечали сохранение отдельных функционально активных клеток. Возможно, что более интенсивному росту ММСК мешали кристаллы, покрывающие дно лунки и механически препятствующие тем самым нормальному росту культуры клеток.

Для изучения скорости биodeградации образцы сплава WE43 инкубировали в сыворотке крови крупного рогатого скота в течение 4 недель при температуре 37 °C и 5% CO₂. Результаты измерения потери массы образцов, а также фотография планшета с образцами сплава WE43 в различных состояниях на шестой день инкубации в тестируемой среде (рисунок 55).



(а)



(б)

Рисунок 55 – Результаты исследования биодegradации сплава в исходном состоянии (ИС) и после различных методов деформации (а), а также выделение H_2 в процессе коррозии (б)

Приведенные данные показывают, что наиболее выраженные деструктивные изменения наблюдали у сплава после ротационнойковки, а наименьшую потерю массы – у образцов после МОД и РКУП. В частности через 4 недели инкубации в сыворотке крови потеря массы образцов составила: для РКУП – $0,2 \pm 0,04\%$; для МОД – $0,02 \pm 0,06\%$; для РК – $51,1 \pm 0,07\%$; в сравнении с исходным состоянием сплава WE43 – $5,5 \pm 0,16\%$.

Для попытки объяснить причины улучшения биосовместимости *in vitro* сплава WE43 после РКУП и МОД, была проведена оценка состояния поверхности образцов (рисунок 56).

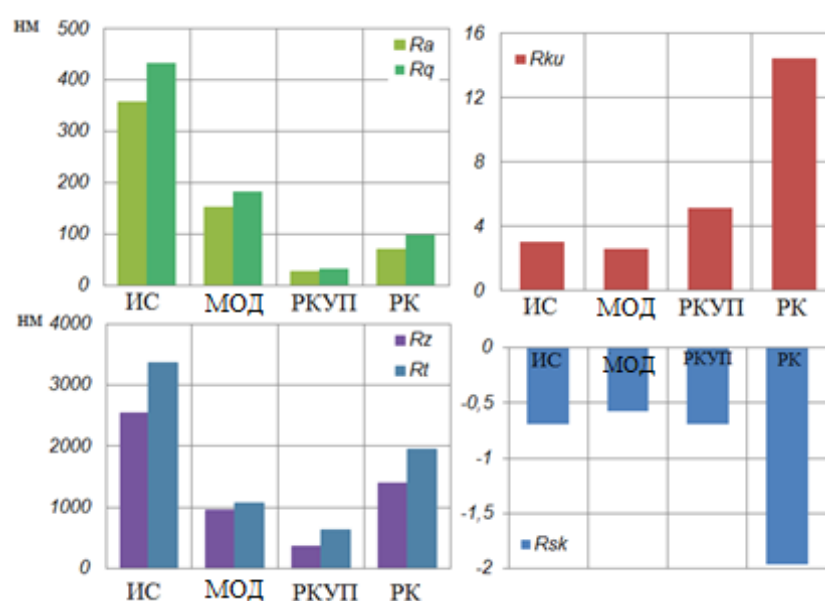


Рисунок 56 – Исследование шероховатости поверхности сплава WE43 в исходном состоянии (ИС) и после различных деформационных обработок

Была проведена оценка таких параметров как средняя арифметическая высота профиля (значение средней линии) (R_a), высота неровности (R_t), высота по десяти точкам (R_z), среднеквадратичная шероховатость (R_q), а также коэффициенты асимметрии (R_{sk}) и эксцесса (R_{ku}) [156]. Параметр R_a является универсальным параметром оценки качества поверхности и позволяет оценить абсолютное отклонение неровностей шероховатости от средней линии по одной длине выборки. Высота неровности (R_t) дает оценку разности между самым низким и самым высоким измерением. Параметр R_z более чувствителен к случайным высоким или глубоким перепадам поверхности, чем R_a . Параметр R_q представляет собой стандартное отклонение распределения высоты поверхности, а также является более чувствительным, чем среднеарифметическая высота (R_a), к большим отклонениям от средней линии. Коэффициент асимметрии R_{sk} используется для измерения асимметрии профиля относительно средней линии. Этот параметр наиболее чувствителен к случайным глубоким впадинам или высоким пикам. Коэффициент эксцесса – это мера остроты пика распределения случайной величины. Если $R_{ku} < 3$, то кривая распределения имеет отрицательный эксцесс (platykurtic) и содержит относительно мало высоких пиков и низких долин. Если $R_{ku} > 3$, кривая распределения обладает положительный эксцесс (leptokurtic) и имеет относительно много высоких пиков и низких долин.

Из рисунка 56 видно, что параметры шероховатости R_a , R_t , R_z , R_q зависят от обработки так же, как скорость коррозии и параметры биосовместимости, такие как гемолиз, цитотоксичность и пролиферация клеток. Например, параметры высокого профиля соответствуют ухудшению коррозионной стойкости и биосовместимости сплава. Это особенно очевидно для образца без деформации. В то же время самые низкие значения, связанные с сплавом после МОД, показывают лучшую биосовместимость. Если посмотреть на эксцесс и асимметрию, сплав после РК демонстрирует самые большие значения этих параметров. Вероятно, что именно эти параметры могут влиять на чрезвычайно высокую скорость биodeградации в сыворотке крови крупного рогатого скота даже по сравнению с недеформированным состоянием.

6.2 Исследование биосовместимости *in vivo* сплава WE43

Исследование биосовместимости *in vivo* проводилось в два этапа: сначала было исследовано влияние на живые ткани самого материала, а затем проведено сравнение скорости биodeградации *in vivo* для сплава в исходном состоянии и после мультиосевой деформации. Сплав, обработанный МОД, был выбран из-за лучших параметров биосовместимости *in vitro*, исследованных в главе 6.1.

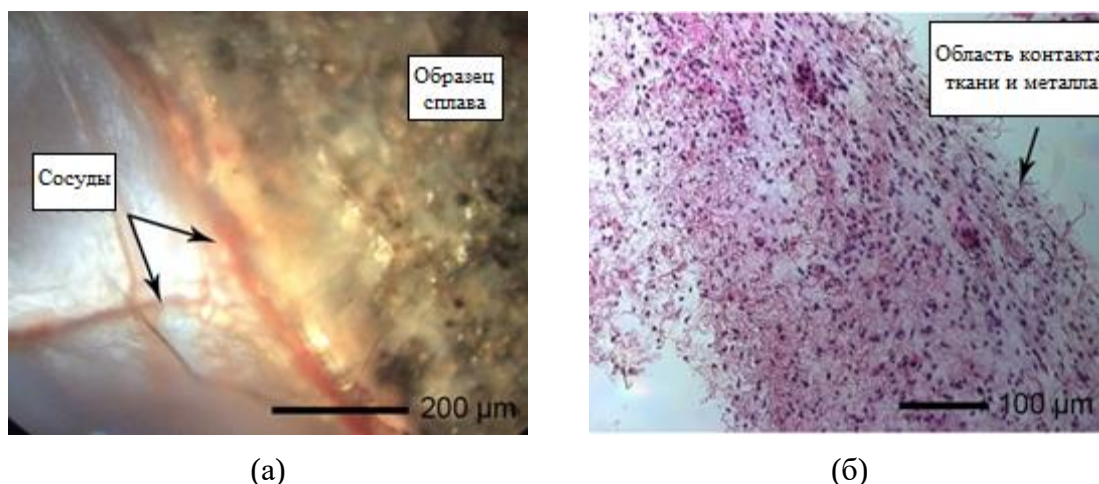
Для проведения первого этапа эксперимента предварительно отполированные образцы сплава диаметром 8 мм и толщиной 2 мм имплантировались под кожу линейных мышей (1 образец на мышь), после чего края раны ушивались (рисунок 57). Перед имплантацией образцы выдерживались в 70-ти процентном этиловом спирте в течение шести часов с последующей отмывкой в стерильном физиологическом растворе NaCl. Срок имплантации составлял два месяца.



Рисунок 57 – Дизайн эксперимента по изучению биосовместимости *in vivo*

Через 2 месяца проводилась эвтаназия мышей, а затем проводился макроскопический патоморфологический осмотр области имплантации и внутренних органов. В области имплантации оценивалось наличие макроскопических признаков, отторжения, воспаления, инъекции кровеносными сосудами дермы и подкожной фасции. Внутренние органы оценивались на предмет изменения размеров, однородности окраски, наличия кровоизлияний. Затем образцы извлекались из соединительнотканной капсулы для оценки прорастания сосудов к их поверхности. Части внешней капсулы, прилегавшей к образцу, а также ткань печени и почек мышей были исследованы с использованием гистологических подходов.

Морфологическое исследование органов мышей с образцом WE43, имплантированным подкожно в течение двух месяцев, не обнаружило значимых признаков токсических эффектов имплантатов. Ни в области имплантации, ни во внутренних органах животных, включая сердце, легкие, почки, печень и селезенку, не было никаких локальных или системных симптомов гнойного воспаления, отеков или кровоизлияния. В области имплантации образца WE43 наблюдалось образование умеренно или слегка выраженной волокнистой капсулы, пронизанной определенным количеством видимых кровеносных сосудов. Капсула плотно прилегала к поверхности образца (рисунок 58).



(а)

(б)

Рисунок 58 – Область имплантации образца сплава WE43: кровеносные сосуды в капсуле, плотно прилегающие к поверхности образца (а) и волокнистая капсула, образованная вокруг образца (б)

После двух месяцев, проведенных в теле мыши, внешний вид образцов не претерпел значительных изменений. Поверхность образцов оставалась блестящей без видимых больших очагов деградации. Небольшие области окисления на поверхности образцов наблюдались только с использованием лупы. Изучение образцов с помощью оптической лупы показало наличие признаков незначительно выраженной деградации поверхности образцов с признаками окисления, а также плотное подрастание ткани внутреннего слоя фиброзной капсулы, инъецированной кровеносными сосудами (рисунок 59).



Рисунок 59 – Внешний вид образца сплава WE43 после имплантации в течение двух месяцев

Полученные данные показывают, что сплав WE43, в целом, не вызывает противопоказаний к использованию его в качестве материала для создания имплантатов. Он не токсичен, не вызывает воспалительных процессов, а также не оказывает патологического воздействия на внутренние органы.

Вторым этапом исследования было изучение скорости коррозии *in vivo*, путем имплантации образцов сплава в крупнозернистом (исходном) и мелкозернистом (после МОД) состояниях под кожу в латеральной торакальной области мышам линии Balb/c (самцы массой 20 ± 2 г). В данном случае были имплантированы образцы в форме пластин с параметрами $10 \times 5 \times 0,35$ мм, где описанные параметры это длина, ширина и толщина, соответственно. Каждая пластина была немного изогнута для придания образцу кривизны, соответствующей кривизне грудной клетки животного (рисунок 60).

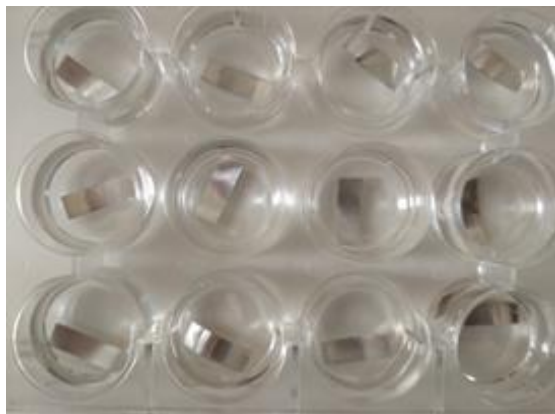


Рисунок 60 – Образцы, подготовленные для проведения исследований *in vivo*

Форма образцов была выбрана таким образом, чтобы обеспечить наиболее полный контакт образцов с живыми тканями, тем самым увеличивая склонность материала к деградации. Кроме того для стимулирования деградации образцы сплава в виде пластин не подвергались предварительной полировке. Подготовка образцов перед имплантацией состояла из последовательной полировки на абразивной бумаге (от P800 до P2500).

До испытания образцы выдерживались в 70° этиловом спирте в течение 18 часов, а затем высушивались в стерильных условиях. Образцы извлекали из тела животных через 2, 4 и 6 недель. В каждой точке эутаназировали по 2 мыши из каждой группы. После эвтаназии мышей, проводили аутопсию для морфологического осмотра области имплантации и извлечения образцов сплавов. В области имплантации оценивали наличие макроскопических признаков, отторжения, воспаления, инъекции кровеносными сосудами дермы и подкожной фасции. Затем образцы извлекали из соединительнотканной капсулы, оценивая подрастание сосудов к их поверхности.

В процессе наблюдения за животными в постоперационном периоде было замечено появление припухлости в области имплантации, которое было выражено значительно более ярко у животных группы с имплантированными образцами сплава в исходном состоянии (рисунок 61).

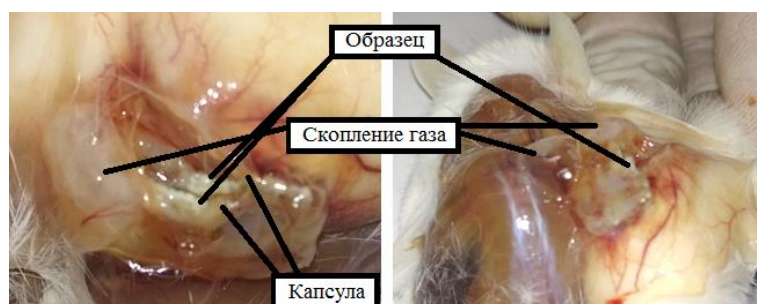


(a)

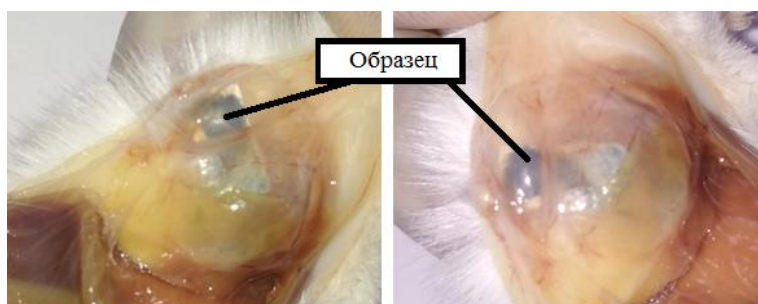
(б)

Рисунок 61 – Припухлость в области имплантации чрез 2 недели после операции образцов сплава WE43 в гомогенизированном (а) и деформированном (б) состояниях

Вскрытие животных через 2 недели показало, что у животных, которым был имплантирован сплав в исходном состоянии, наблюдалось формирование толстой капсулы вокруг образца (рисунок 62).



(a)

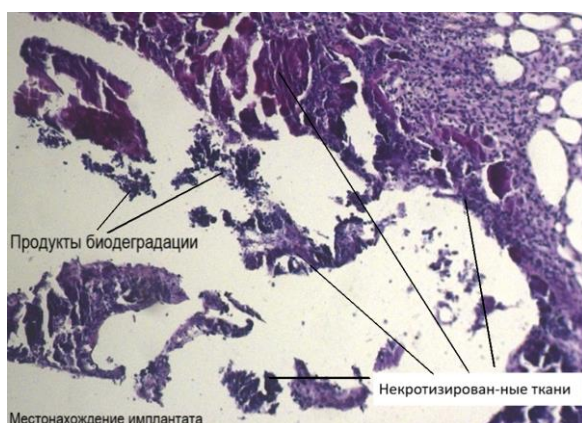


(б)

Рисунок 62 – Образцы сплава WE43 в исходном (а) и деформированном (б) состояниях и область имплантации через 2 недели после операции

В полости капсулы и в межфасциальном пространстве окружающей области было обнаружено скопление газа. Капсула вокруг образца была богато инъецирована сосудами. При

этом сосуды и капилляры вокруг капсулы расширены, область отека. После имплантации в течение 2 недель поверхность образца сплава носила следы биокоррозии, а сам образец был сломан пополам, с краями отломков заходящими друг за друга (рисунок 62 а). Вскрытие животных группы, которым был имплантирован сплав в исходном состоянии, через 2 недели показало, что у животных данной группы наблюдается формирование толстой капсулы вокруг образца. В полости капсулы и в межфасциальном пространстве окружающей области обнаружено скопление газа. Капсула вокруг образца богато инъецирована сосудами. Сосуды и капилляры вокруг капсулы расширены, а область имплантации отека (рисунок 63).



Скопление продуктов коррозии и некроз тканей в контактной области



Скопление газов рядом с областью имплантации образца



Некроз тканей, продукты биодеградации металла, расширение



Начальный этап формирования капсулы вокруг образца и участков некротизированной ткани

Рисунок 63 – Гистологическое исследование тканей мышцы в области контакта с образцами сплава WE43 в исходном состоянии через 2 недели после имплантации

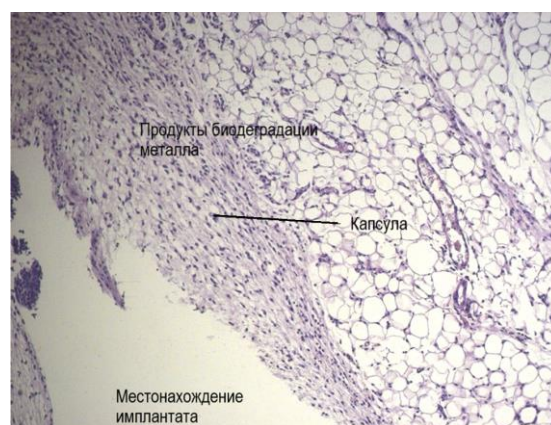
В то же время результаты аутопсии группы животных, которым был имплантирован сплав после МОД, показали формирование капсулы вокруг образца. Однако не наблюдалось признаков местного отека и усиленного кровотока в области имплантации, кровеносные сосуды

не были расширены. Кровоизлияний и скоплений газа также не наблюдалось (рисунок 62 б). При этом на образцах сплава после МОД не видно следов выраженной эрозии. Потемнение металла, свидетельствующее о начальной стадии биодеструкции. Отмечалось только в центральной области пластины.

Гистологическое исследование тканей мышечной области контакта с образцами сплава WE43 после МОД показало, что основная часть образца была окружена тонкостенной капсулой без признаков значимой клеточной инфильтрации окружающих тканей. Очевидно, что за описанное время (2 недели) процесс биodeградации образца наблюдался в области углов пластины. Об этом свидетельствует локализованное утолщение капсулы с аттракцией лейкоцитов в области прилегания угловой части пластины образца, а также наличие продуктов деградации с внутренней стороны капсулы (рисунок 64).



Тонкостенная капсула вокруг основной части образца



Локальное утолщение капсулы, инфильтрация лейкоцитами, появление продуктов биodeградации металла в области прилегания угла образца

Рисунок 64 – Гистологическое исследование тканей мышцы в области контакта с образцами сплава WE43 после МОД через 2 недели после имплантации

После четвертой недели объем припухлости в области имплантации у животных группы, с вживленным сплавом в исходном состоянии, начал несколько уменьшаться, но все же превышал объем припухлости у мышечной группы с имплантированным ультрамелкозернистым сплавом (рисунок 65).

Аутопсия через 4 недели имплантации показала сильную деструкцию образца сплава WE43 в исходном состоянии и значительно менее выраженную – образца сплава WE43 после МОД. Вокруг образца исходного сплава зафиксировано формирование толстостенной фиброзной капсулы, обильно инъецированной кровеносными сосудами.

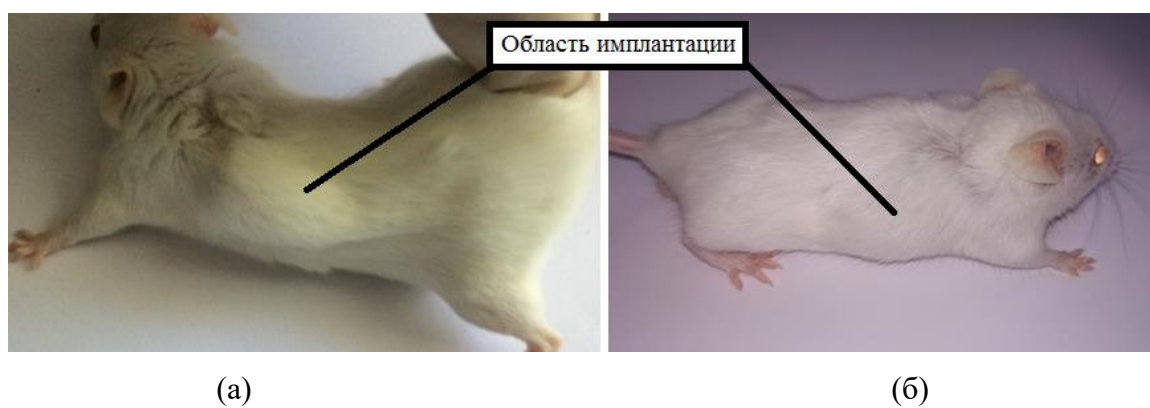


Рисунок 65 – Местное увеличение объема тканей в области имплантации образцов сплава в исходном (а) и деформированном (б) состояниях

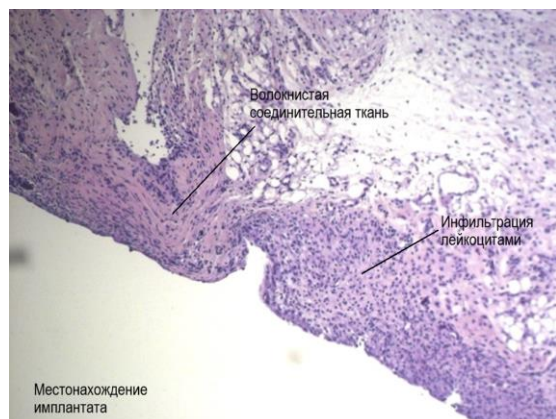
В области имплантации зафиксирована гиперплазия подкожной фасции, прилежащей к образцу. Не было заметно признаков скопления газа. По всей поверхности образца и по его краям обнаружены признаки деструкции. Целостность пластины потеряна – обнаружен обломок примерно 1/5 части пластины. Внутри капсулы, вокруг образца сплава после МОД, зафиксировано накопление незначительного количества газа. В области имплантации нет признаков отека и формирования грануляций. Образец сохранил свою целостность, но полностью изменил цвет на темный, что означает начала протекание коррозионных процессов (рисунок 66).



Рисунок 66 – Результаты аутопсии мышей через 4 недели имплантации: а – сплав в исходном состоянии, б – сплав после МОД

Гистологическое исследование показало, что в области контакта тканей животного с образцами сплава в обоих состояниях наблюдалась сходная картина: к образцам прилегала толстая капсула, содержащая волокна соединительной ткани, инъецированная кровеносными сосудами, а вокруг нее наблюдалась клеточная инфильтрация с вовлечением гигантских многоядерных клеток. Очаги некроза, возникшие в результате контакта с образцом на

начальном этапе, и продуктов деградации сплава были погружены в новообразованную соединительную ткань, которая прорастая в полость капсулы, начала постепенно замещать объем дефекта – искусственно сформированной подкожной полости (рисунок 67).

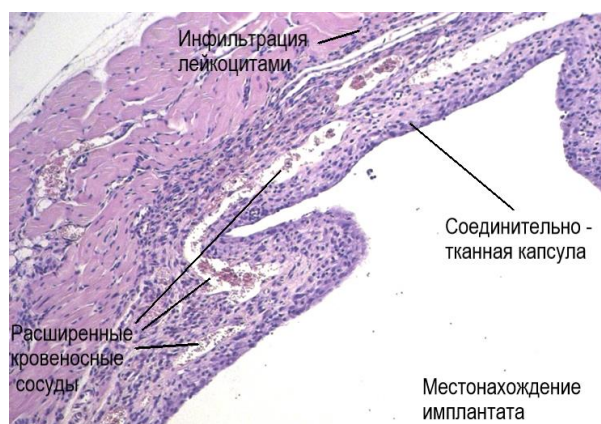


Фиброз и лейкоцитарная инфильтрация в области имплантации

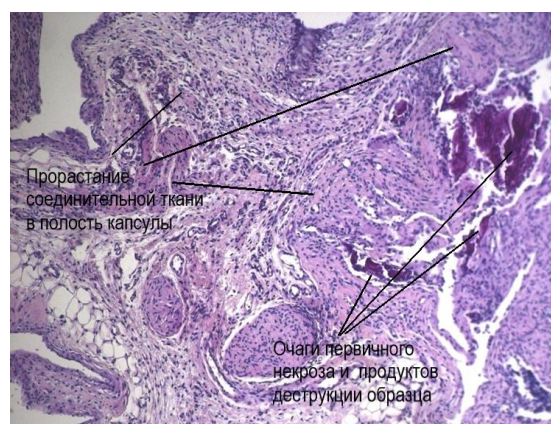


Прорастание соединительной ткани и деградация очагов первичного некроза и продуктов деградации металла в полости капсулы

(а)



Фиброз, инъецирование сосудами и лейкоцитарная инфильтрация в области имплантации



Прорастание соединительной ткани и деградация очагов первичного некроза и продуктов деградации металла в полости капсулы

(б)

Рисунок 67 – Гистологическое исследование тканей мышцы в области контакта с образцами сплава WE43 в исходном состоянии (а) и после МОД (б) через 4 недели после имплантации

Через 6 недель наблюдалось значительное снижение объема газа в области имплантации у мышей, которым был имплантирован сплав в исходном состоянии. При пальпации – область

плотная, без признаков крепитации, безболезненна. В то же время, у мышей группы с имплантированным деформированным сплавом, напротив, наблюдалось значительное увеличение объема в области фиксации образца. При пальпации – умеренная болезненность, крепитация, что свидетельствует о накоплении воздуха в тканях (рисунок 68).



Рисунок 68 – Местное увеличение объема тканей в области имплантации через 6 недель после операции для сплава в исходном (а) и деформированном (б) состояниях

При аутопсии через 6 недель не удалось обнаружить целостных частей образца сплава WE43 в исходном состоянии в области имплантации (рисунок 69 а).

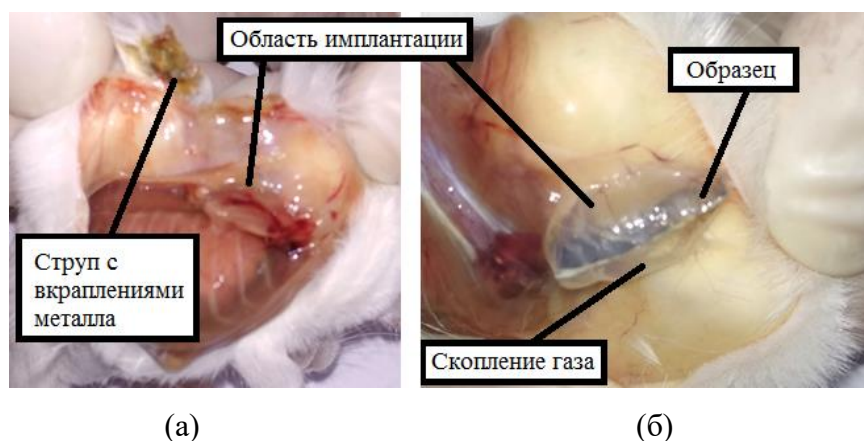
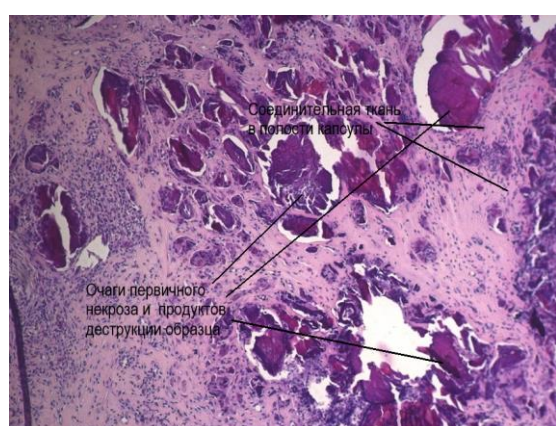


Рисунок 69 – Результаты аутопсии мышей через 6 недель имплантации: а – сплав в исходном состоянии, б – сплав после МОД

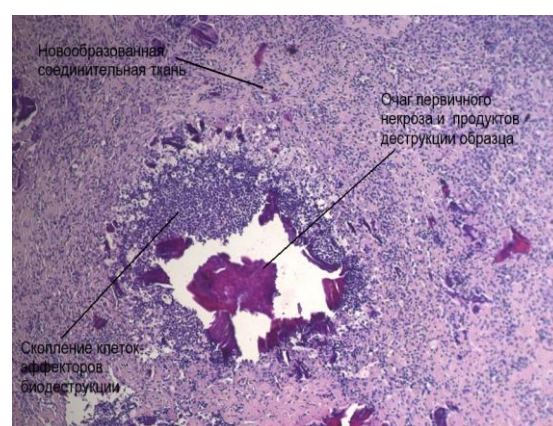
Вкрапления нескольких незначительных частиц удалось обнаружить в нажном струпе. Подкожная фасция в области имплантации значительно гиперемирована с очагами гиперплазии соединительной ткани. В капсуле вокруг образца сплава WE43 после МОД обнаружено скопление газа. Наблюдается расширение отдельных кровеносных сосудов, инъецирующих область имплантации. Образец сохранил структурную целостность. Наблюдаются признаки

незначительной деструкции по краям пластины (рисунок 69 б). При этом скопления газа в случае сплава, обработанного МОД, не превышает количество газа, скопившегося в области имплантации исходного образца (таблица 24). В целом, видно, что межгрупповая разница была статистически достоверной только в первой трети срока наблюдения.

Гистологическое исследование тканей мышц после имплантации образцов сплава WE43 после МОД выявило накопление значительного количества газа не только в полости капсулы, окружающей образец, но и в ее стенке и прилегающих тканях, которые были обильно инфильтрированы гистиоцитами. В препаратах другой группы этого не наблюдали (рисунок 70).

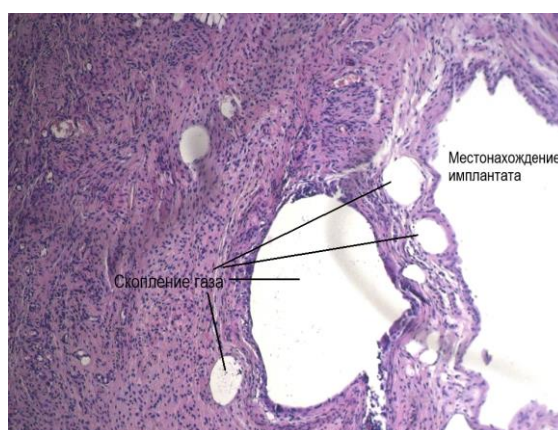


деструкция образца и замещение полости имплантации соединительной тканью



включение продуктов деструкции имплантата в новообразованную соединительную ткань

(а)



(б)

Рисунок 70 – Гистологическое исследование тканей мышцы в области контакта с образцами сплава WE43 в исходном состоянии (а) и после МОД (б) через 4 недели после имплантации

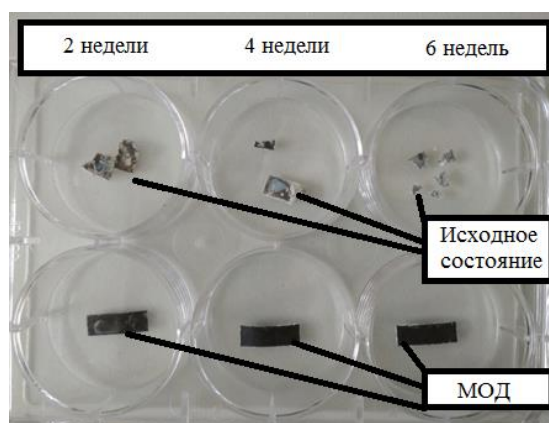
Через 6 недель после имплантации мышам образцов сплава WE43 в исходном состоянии наблюдали значительное количество мелких разобщенных очагов продуктов деструкции сплава

имплантата и некротизированной ткани, окруженных клеточным валом и включенным в новообразованную волокнистую соединительную ткань, заполняющую объем полости, сформированной для размещения имплантата. Однако стоит учитывать, что после 6 недель имплантации образцы из сплава в исходном состоянии практически полностью растворились, а образцы, изготовленные из деформированного сплава, практически не претерпели изменений.

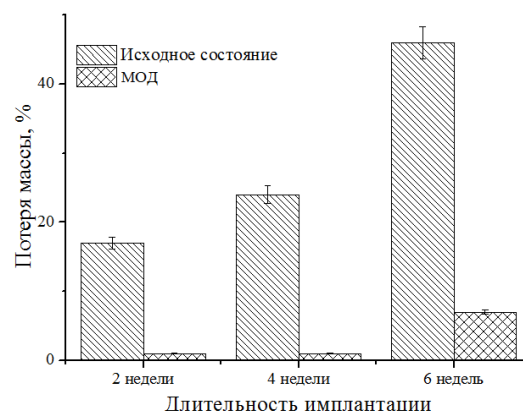
Таблица 24 – Динамика изменения объема опухоли ткани в области имплантации образцов

Состояние сплава	Объем газа, мм ³		
	2 недели	4 недели	6 недель
Исходное	4828 ± 1106,7	4878 ± 1422,0	3329 ± 787,5
МОД	1101 ± 567,1	1700 ± 100,0	3381 ± 507,5

В целом, проведенные исследования показали, что биодеструкция образцов сплава WE43 в исходном состоянии в организме мыши протекала значительно быстрее в сравнении с образцами сплава WE43 после мультиосевой деформации (рисунок 71 а и б).



(а)



(б)

Рисунок 71 – Внешний вид образцов после имплантации животным на 2, 4 и 6 недель (а) и динамика потери массы образцов *in vivo* (б)

Потеря целостности платины из исходного сплава была зафиксирована уже через 2 недели после операции. Деструкция сплава в исходном состоянии протекала с выделением значительного объема газа, о чем свидетельствует его накопление в тканях окружающих образец, локализованных в нескольких точках. Возможно, что именно множественная травматизация тканей, сопровождавшая этот процесс, привела к фиброзу окружающих тканей и развитию гиперплазий по типу рубцовой ткани, что обеспечило сохранение местного уплотнения тканей даже в конце наблюдения, когда процесс деструкции был завершен и

накопления газа больше не отмечалось. Формирование местного струпа к шестой неделе наблюдения, может свидетельствовать о сухом некрозе тканей, прилежащих к образцу. Итогом наблюдения стала полная деструкция исходного образца сплава WE43 на шестой неделе наблюдения.

Процесс биодеструкции образца WE43 в УМЗ состоянии протекал значительно медленнее. Начало процесса активной деструкции, сопровождаемого накоплением газа в тканях и краевой эрозией образца, наблюдалось только через четыре недели после имплантации. В дальнейшем описанный эффект прогрессировал. Тем не менее, к концу наблюдения изменения со стороны образца были минимальны – его форма была полностью сохранена, целостность не потеряна, изменился только цвет поверхности пластины (рисунок 71 а).

6.1. Выводы по Главе 6

Исходя из результатов проведенного в Главе 6 исследования, можно сделать следующие выводы:

1. Измельчение зерна с помощью РКУП и МОД улучшает биосовместимость *in vitro* сплава WE43 по сравнению с исходным состоянием: гемолиз эритроцитов замедляется, повышается жизнеспособность лейкоцитов, улучшается пролиферация ММСК, а скорость деградации сплава снижается. В случае сплава, обработанного методом ротационнойковки, наблюдается только улучшение жизнеспособности лейкоцитов, однако не происходит уменьшение гемолитической активности эритроцитов и улучшение клеточной пролиферации. Также для образцов сплава после РК отмечено ускорение деградации в сыворотке крови крупного рогатого скота, что, вероятно, связано с увеличением параметров шероховатости поверхности а также наличием в структуре двойников деформации.

2. Мультиосевая деформация сплава WE43 приводит к значительному замедлению скорости *in vivo* биodeградации. Потеря массы сплава в исходном состоянии после 6 недель имплантации составила 46% от исходной массы, в то время как сплав после МОД потерял только 7%. Образец сплава после МОД показывает менее продолжительное газовыделение в процессе имплантации.

3. Имплантация образцов сплавов WE43 в обоих состояниях (исходном и после МОД) приводит к развитию местного токсического эффекта в виде скопления газов в межтканевом пространстве и формированию некротических масс в контактной области. Однако через достаточно короткий срок очаги скопления газа исчезает, некротические массы прорастают новообразованной соединительной тканью. Таким образом, в области имплантации наблюдается развитие интенсивных репаративных процессов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1) Кручение под высоким давлением (КВД) сплава WE43 приводит к формированию нанокристаллической структуры с размером зерна 30 – 100 нм и смещенной базисной текстуры. КВД также приводит к значительному ускорению распада магниевого твердого раствора при последующем старении. Измельчение зерна сопровождается значительным упрочнением сплава (до $\sigma_B = 390$ МПа) при падении пластичности до нулевого уровня. КВД, приводит к увеличению коррозионной стойкости, которая ухудшается при старении.

2) Равноканальное угловое прессование (РКУП) сплава WE43 приводит к формированию ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерна 0,7 – 1,0 мкм и частиц фазы $Mg_{41}Nd_5$ со средним размером 0,41 – 0,45 мкм, а также к трансформации текстуры от базисной к призматической. Эти преобразования приводят к повышению прочности сплава до $\sigma_{0,2} = 260$ МПа и $\sigma_B = 300$ МПа, усталостной прочности до $\sigma_R = 170$ МПа, а также росту пластичности до 13,2%. РКУП не ухудшает стойкости к электрохимической коррозии, но уменьшает скорость химической коррозии.

3) Мультиосевая деформация (МОД) приводит к измельчению зерна в сплаве Mg-0,8%Ca до 2,0 – 2,8 мкм, а в сплаве WE43 – до ~0,93 мкм. При этом происходит рост пределов текучести и прочности до 193 и 308 МПа и 210 и 300 МПа, и удлинения – до 9,4 и 17,2% для сплавов Mg-0,8%Ca и WE43, соответственно. При этом усталостная прочность сплава WE43 увеличивается с 90 МПа до 165 МПа. Установлено, что МОД сплава WE43 не приводит к ухудшению стойкости сплава к электрохимической коррозии, но приводит к уменьшению скорости химической коррозии.

4) Радиально-сдвиговая прокатка (РСП) сплава МА2-1пч приводит к формированию достаточно однородной по сечению образца структуры со средним размером зерна 3,5 мкм в центре образца и 1,5 мкм на его краю и двух типов частиц: $Mg_{17}Al_{12}$ с размером 300 – 500 нм и MgAl с размером 20 – 40 нм. Установлено, что в процессе РСП происходит превращение исходной базисной текстуры в призматическую текстуру. Показано, что РСП сплава МА2-1пч приводит к высокому уровню прочностных свойств при хорошей пластичности ($\sigma_B = 324$ МПа, $\sigma_{0,2} = 243$ МПа, $\delta = 14,5\%$).

5) Показана возможность измельчения структуры магниевых сплавов в процессе ротационнойковки (РК). После РК в сплаве WE43 формируется структура с размером структурных элементов 500 – 800 нм, в то время как в сплаве МА2-1пч – 2,6 – 3,0 мкм, а также двойники деформации шириной 0,2 мкм. Показано, что РК позволяет повысить прочность сплава WE43 в 1,8 раз без существенной потери пластичности ($\sigma_B = 416$ МПа, $\sigma_{0,2} = 287$ МПа, $\delta = 7,9\%$), а сплава МА2-1пч – в 1,4 раза при росте удлинения ($\sigma_B = 380$ МПа, $\sigma_{0,2} = 330$ МПа, $\delta =$

12,5%). Установлено, что РК не влияет на стойкость как к электрохимической, так и к химической коррозии сплава WE43.

б) Выявлено, что измельчение зерна в сплаве WE43 методами РКУП и МОД улучшает биосовместимость *in vitro*: цитотоксичный эффект уменьшается, пролиферация клеток улучшается, а для сплава после МОД также замедляется гемолиз. Испытания биосовместимости *in vivo* показали, что имплантация не приводит к воспалениям, отекам, кровоизлияниям или некрозу. Для сплава WE43 после мультиосевой деформации наблюдается значительное снижение скорости биокоррозии *in vivo*.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список статей в рецензируемых журналах:

1. Добаткин, С.В. Структура и свойства магниевого сплава Mg-0,3%Ca после мультиосевой деформации и равноканального углового прессования / С.В. Добаткин, Л.Л. Рохлин, Г.А. Салищев, В.И. Копылов, В.Н. Серебряный, Н.Д. Степанов, И.Е. Тарытина, И.С. Курошев, Н.С. Мартыненко // Металлы. – 2014. – Т. 6. – С. 70 – 79.
2. Lukyanova, E.A. Strengthening of an age-hardenable WE43 magnesium alloy processed by high pressure torsion / E.A. Lukyanova, N.S. Martynenko, I.E. Shakhova, A.N. Belyakov, L.L. Rokhlin, S.V. Dobatkin, Yu.Z. Estrin // Materials Letters. – 2016. – V. 170. – P. 5 – 9.
3. Мартыненко, Н.С. Влияние ротационнойковки на структуру, текстуру и механические свойства промышленного магниевого сплава МА2-1пч / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова В.Н. Серебряный, М.В. Горшенков, М.М. Морозов, В.С. Юсупов, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Технология легких сплавов. – 2016. – Т. 4. – С. 68 – 76.
4. Dobatkin, S.V. Strength, corrosion resistance, and biocompatibility of ultrafine-grained Mg alloys after different modes of severe plastic deformation / S.V. Dobatkin, E.A. Lukyanova, N.S. Martynenko, N.Yu. Anisimova, M.V. Kiselevskiy, M.V. Gorshenkov, N.Yu. Yurchenko, G.I. Raab, V.S. Yusupov, N. Birbilis, G.A. Salishchev, Y.Z. Estrin // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017, – V.194, – 012004 doi:10.1088/1757-899X/194/1/012004.
5. Лукьянова, Е.А. Структура, механические и коррозионные свойства магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Zr после кручения под высоким давлением / Е.А. Лукьянова, Н.С. Мартыненко, В.Н. Серебряный, А.Н. Беляков, Л.Л. Рохлин, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Металлы. – 2017. –Т.6. – С. 11 – 22.
6. Martynenko, N.S. Increasing strength and ductility of magnesium alloy WE43 by equal-channel angular pressing / N.S. Martynenko, E.A. Lukyanova, V.N. Serebryany, M.V. Gorshenkov, I.V. Shchetinin, G.I. Raab, S.V. Dobatkin, Y. Estrin // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – V. 712. – P. 625 – 629.
7. Martynenko, N.S. Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43 / N.S. Martynenko, E.A. Lukyanova, N.Yu. Anisimova, M.V. Kiselevskiy, S.V. Dobatkin, Y. Estrin // Materials Letters. – 2018. – V. 215. – P. 308 – 311.
8. Мартыненко, Н.С. Исследование структуры, механических свойств и коррозионной стойкости магниевого сплава WE43 после ротационнойковки / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, М.М. Морозов, В.С. Юсупов, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2018. – Т.4. – С. 51 – 56.

9. Мартыненко, Н.С. Влияние мультиосевой деформации на структуру, текстуру, механические и эксплуатационные свойства магниевого сплава WE43, используемого в медицине / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, В.Н. Серебряный, Н.Ю. Анисимова, М.В. Киселевский, Н.Ю. Юрченко, Г.А. Салищев, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Технология легких сплавов. – 2018. – Т. 2. – С. 50 – 62.

10. Юрченко, Н.Ю. Изучение закономерностей структурообразования при сжатии для выбора режимов мультиосевой деформации сплава системы Mg-Ca / Н.Ю. Юрченко, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев, Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, С.В. Добаткин // Металлы. – 2018. – Т. 6. – С. 38 – 53.

11. Серебряный, В.Н. Исследование текстуры и механизмов деформации в магниевом сплаве МА2-1пч в процессе ротационнойковки / В.Н. Серебряный, И.А. Малышев, Д.Н. Цайклер, Н.С. Мартыненко, М.М. Морозов, С.В. Добаткин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – № 84. – Т. 8. – С. 25 – 31.

12. Dobatkin, S. Grain refinement, texture and mechanical properties of magnesium alloy after radial-shear rolling / S. Dobatkin, S. Galkin, Yu. Estrin, V. Serebryany, M. Diez, N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Perezhogin // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 774. – P. 969 – 979.

13. Martynenko N. Effect of equal channel angular pressing on structure, texture, mechanical and in-service properties of a biodegradable magnesium alloy / N. Martynenko E. Lukyanova, V. Serebryany, D. Prosvirnin, V. Terentiev, G. Raab, S. Dobatkin, Y. Estrin // Materials Letters. – 2019. – V. 238. – P. 218 – 221.

14. Martynenko N. Strengthening of Magnesium Alloy WE43 by Rotary Swaging / N. Martynenko, E. Lukyanova, M. Gorshenkov, M. Morozov, V. Yusupov, N. Birbilis, S. Dobatkin, Y. Estrin // Materials Science Forum. – 2018. – V. 941. – P. 808 – 813.

Список статей в не рецензируемых журналах:

1. Lukyanova, E.A. Effect of high pressure torsion on the structure, microhardness and heating behaviour of the magnesium alloy WE43 / E.A. Lukyanova, N.S. Martynenko, E.V. Li, V.N. Serebryany, A.N. Belyakov, L.L. Rokhlin, S.V. Dobatkin, Yu.Z. Estrin // Material science. Non-equilibrium phase transformations. – 2017. – Y. III. – I. 4. – P. 161 – 164.

2. Martynenko, N.S. Structure, mechanical properties and corrosion resistance of magnesium alloy WE43 after equal-channel angular pressing / N.S. Martynenko, E.A. Lukyanova, A.A. Tokar, G.I. Raab, N. Birbilis, S.V. Dobatkin, Yu.Z. Estrin // Material science. Non-equilibrium phase transformations. – 2017. – Y. III. – I. 5. – P. 176 – 179.

Патенты:

1. Добаткин, С.В. Способ обработки магниевого сплава системы Mg-Al-Zn методом ротационнойковки / С.В. Добаткин, Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, В.Н. Серебряный, М.М. Морозов, В.С. Юсупов, Ю.З. Эстрин // Патент № RU 2664744C1, 2018 г.

2. Мартыненко, Н.С. Способ обработки магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Zr методом равноканального углового прессования / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, В.Н. Серебряный, Г.И. Рааб, С.В. Добаткин // (положительное решение от 24.10.2018), 2018 г.

Список тезисов конференций:

1. Добаткин, С.В. Структура и свойства магниевого сплава Mg-0,3%Ca после комбинированной интенсивной пластической деформации / С.В. Добаткин, Л.Л. Рохлин, Г.А. Салищев, В.И. Копылов, В.Н. Серебряный, Н.Д. Степанов, И.Е. Тарытина, И.С. Курошев, Н.С. Мартыненко // Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов. – М.: НИТУ «МИСиС». – 2014. – С. 70 – 71.

2. Лукьянова, Е.А. Ультрамелкозернистые магниевые сплавы с иттрием после кручения под высоким давлением / Е.А. Лукьянова, Н.С. Мартыненко, Т.В. Добаткина, Я.Э. Шахова, А.Н. Беляков, Л.Л. Рохлин, Ю.З. Эстрин, С.В. Добаткин // VI-ая Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – М.: ИМЕТ РАН. – 2015. – С. 295 – 296.

3. Мартыненко, Н.С. Структура, текстура и механические свойства магниевого сплава МА2-1пч после радиально-сдвиговой прокатки / Н.С. Мартыненко // XII-ая Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН. – 2015. – С. 76 – 78.

4. Dobatkin, S. Microstructure, texture and mechanical properties of pure Mg and magnesium alloy Mg-Al-Zn-Mn after radial-shift rolling / S. Dobatkin, Yu. Estrin, S. Galkin, V. Serebryany, M. Diez, N.S. Martynenko, V. Perezhogin // The International Conference “Advanced Materials Week – 2015” (AMW 2015). Section 1. The International Workshop on the structure and mechanisms of plasticity of advanced magnesium alloys and related materials. – AMW. – 2015. – P. 20.

5. Мартыненко, Н.С. Особенности кручения под гидростатическим давлением сплавов Mg-Y-Nd-Zr и Mg-Y-Gd-Zr / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, Л.Л. Рохлин, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в материаловедении". – М.: ИМЕТ РАН. – 2015. – С. 217 – 219.

6. Лукьянова, Е.А. Упрочнение магниевых сплавов после ротационнойковки / Е.А. Лукьянова, Н.С. Мартыненко, В.Н. Серебряный, В.С. Юсупов, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин //

VIII-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ 2016. – М.: ПОЧЕРК МАСТЕРА. – 2016. – С. 117.

7. Lukyanova, E.A. Microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Al-Zn-Mn alloy processed by rotary swaging / E.A. Lukyanova, N.S. Martynenko, V.N. Serebryany, V.S. Yusupov, S.V. Dobatkin, Y. Estrin // 12th International Symposium of Croatian Metallurgical Society (SHMD'2016). – METALURGIJA. – 2016. – V. 55. – P. 557.

8. Dobatkin, S.V. Ultrafine-Grained High Strength Mg-Al-Zn-Mn Alloy After Radial-Shift Rolling / S.V. Dobatkin, Y. Estrin, S. Galkin, V. Serebryany, M. Diez, N. Martynenko // 12th International Symposium of Croatian Metallurgical Society (SHMD'2016). – METALURGIJA. – 2016. – V. 55. – P. 569.

9. Лукьянова, Е.А. Влияние равноканального углового прессования на микроструктуру, механические и коррозионные свойства и биосовместимость магниевого сплава WE43 / Е.А. Лукьянова, Н.С. Мартыненко, Н.Ю. Анисимова, М.В. Горшенков, Г.И. Рааб, Н. Бирбилис, М.В. Киселевский, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Сборник тезисов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». – М: НИТУ «МИСиС». – 2016. – С. 42 – 43.

10. Мартыненко, Н.С. Повышение механических и коррозионных свойств магниевого сплава WE43 после мультиосевой деформации / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, Н.Ю. Юрченко, М.В. Горшенков, Г.А Салищев., Н. Бирбилис, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Сборник тезисов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». – М: НИТУ «МИСиС». – 2016. – С. 44 – 45.

11. Мартыненко, Н.С. Повышение коррозионной стойкости магниевого сплава WE43, упрочненного методом ротационнойковки / Н.С. Мартыненко, М.С. Шарипов, Е.А. Лукьянова, М.В. Горшенков, М.М. Морозов, В.С. Юсупов, Н. Бирбилис, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Сборник тезисов научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». – М: НИТУ «МИСиС». – 2016. – С. 77.

12. Лукьянова, Е.А. Структура, механические свойства и биосовместимость ультрамелкозернистого магниевого сплава WE43, полученного различными методами интенсивной пластической деформации / Е.А. Лукьянова, Н.С. Мартыненко, Н.Ю. Анисимова, М.В. Киселевский, М.В. Горшенков, Н.Ю. Юрченко, Г.И. Рааб, В.С. Юсупов, Г.А. Салищев, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Сборник материалов VI-ой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2016». – М.: ИМЕТ РАН. – 2016. – С. 299 – 300.

13. Мартыненко, Н.С. Формирование ультрамелкозернистой структуры в магниевом сплаве МА2-1пч после ротационнойковки / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, В.Н.

Серебряный, М.В. Горшенков, М.М. Морозов, В.С. Юсупов, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Сборник материалов VI-ой Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО 2016». – М.: ИМЕТ РАН. – 2016. – С. 300 – 302.

14. Dobatkin, S.V. Structure, mechanical properties, and biocompatibility of ultrafine-grained magnesium alloy WE43 with different severe plastic deformation histories / S.V. Dobatkin, E.A. Lukyanova, N.S. Martynenko, Y. Estrin // Russia-Japan Workshop on Advanced Materials MRC International Symposium, MRC2016. ». – Kyoto (Japan). – 2016. – P. 5.

15. Мартыненко, Н.С. Влияние мультиосевой деформации на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость биорезорбируемого магниевого сплава Mg-0,8%Ca / Н.С. Мартыненко // XIII-ая Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН. – 2016. – С. 373 – 374.

16. Мартыненко, Н.С. Влияние кручения под высоким давлением на структуру, механические и коррозионные свойства биорезорбируемого магниевого сплава WE43 / Н.С. Мартыненко, С.В. Добаткин // Физическое материаловедение: VIII Международная школа с элементами научной школы для молодежи (Тольятти, 3-12 сентября 2017 года); «Актуальные проблемы прочности»: LIX Международная конференция (Тольятти, 5-8 сентября 2017 года): сборник материалов и конкурсных докладов. – Тольятти: ТГУ. – 2017. – С. 231 – 235.

17. Martynenko, N. Formation of Ultrafine Grained Structure in a Mg-Al-Zn-Mn Alloy Processed by Rotary Swaging / N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, M. Gorshenkov, M. Morozov, V. Yusupov, S. Dobatkin, Y. Estrin // European congress and exhibition on advanced materials and processes EUROMAT 2017. – Thessaloniki (Greece). – Abstract № B4-P-THU-P2-1.

18. Martynenko, N.S. Biocompatibility of ultrafine-grained magnesium alloy WE43 processed by equal channel angular pressing / N.S. Martynenko, E.A. Lukyanova, N.Yu. Anisimova, M.V. Gorshenkov, G.I. Raab, M.V. Kiselevsky, N. Birbilis, S.V. Dobatkin, Y. Estrin // European Symposium and Exhibition on Biomaterials and Related Areas 4th Euro BioMAT 2017. – Weimar (Germany). – Abstract № A3 (Biodegradable materials) (<https://biomat2017.dgm.de/the-conference/scientific-programme/>).

19. Martynenko, N.S. Mechanical and corrosion properties and biocompatibility of ultrafine-grained magnesium alloy WE43 after severe plastic deformation / N.S. Martynenko, E.A. Lukyanova, N.Yu. Anisimova, M.V. Kiselevskiy, N.Yu. Yurchenko, G.A. Salishchev, G.I. Raab, N. Birbilis, S.V. Dobatkin, Yu.Z. Estrin // 9th Symposium on Biodegradable Metals for Biomedical Applications. – Bertinoro (Italy). – 2017. – P. 55.

20. Мартыненко, Н.С. Улучшение биосовместимости in vitro магниевого сплава WE43 после равноканального углового прессования / Н.С. Мартыненко // Сборник трудов XIII

Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН. – 2017. – С. 241 – 243.

21. Мартыненко, Н.С. Повышение прочности и коррозионной стойкости магниевого сплава WE43 после интенсивной пластической деформации / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, М.В. Горшенков, Н.Ю. Юрченко, Г.А. Салищев, Г.И. Рааб, Н. Бирбилис, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // Сборник материалов VII-ой Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», – М.: ИМЕТ РАН. – 2017. – С. 283 – 285.

22. Мартыненко, Н.С. Упрочнение магниевых сплавов после ротационнойковки / Н.С. Мартыненко, Е.А. Лукьянова, М.С. Шарипов, М.В. Горшенков, М.М. Морозов, В.С. Юсупов, Н. Бирбилис, С.В. Добаткин, Ю.З. Эстрин // IX-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур». – М.: ПОЧЕРК МАСТЕРА. – 2018. – С. 95.

23. Страумал, П.Б. Фазовый состав и свойства композита магниевосплавас керамикой, подвергнутого интенсивной пластической деформации / П.Б. Страумал, Н.С. Мартыненко, С.В. Добаткин // IX-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» – М.: ПОЧЕРК МАСТЕРА. – 2018. – С. 96.

24. Страумал, П.Б. Фазовый состав и свойства композита магниевосплавас керамикой, подвергнутого интенсивной пластической деформации / П.Б. Страумал, Н.С. Мартыненко // XVI Российская научная студенческая конференция "Физика твердого тела". – Издательство НТЛ. - 2018. – С. 126.

25. Martynenko, N. Effect of equal-channel angular pressing on the corrosion resistance of magnesium alloy WE43 in various bioactive media / N. Martynenko, E. Lukyanova, N. Anisimova, M. Kiselevskiy, G. Raab, S. Dobatkin, Y. Estrin // NANO 2018, XIV International Conference on Nanostructured Materials. – Hong Kong (China). – ST11/CS5/OR-01 ABST-324.

26. Martynenko, N. Structure, Texture, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Mg-Zn-Ca Alloy after Equal Channel Angular Pressing / N. Martynenko, E. Lukyanova, D. Shangina, V. Serebryany, S. Dobatkin, Y. Estrin // NANO 2018, XIV International Conference on Nanostructured Materials. – Hong Kong (China). – ST11_P07/ABST-315.

27. Dobatkin, S. Grain Refinement in a Mg-Al-Zn-Mn Alloy Processed by Rotary Swaging / S. Dobatkin, N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, M. Gorshenkov, M. Morozov, V. Yusupov, Y. Estrin // THERMEC'2018 – International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials. – Paris (France). – 2018. – P. 263.

28. Martynenko, N. Strengthening of the WE43 Magnesium Alloy by Rotary Swaging / N. Martynenko, E. Lukyanova, M. Gorshenkov, M. Morozov, V. Yusupov, N. Birbilis, S. Dobatkin, Y.

Estrin // THERMEC'2018 – International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials. – Paris (France). – 2018. – P. 621.

29. Dobatkin, S. Mechanical and in-service properties of magnesium alloy WE43 after equal-channel angular pressing / S. Dobatkin, N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, D. Prosvirnin, V. Terentiev, G. Raab, N. Birbilis, Y. Estrin // 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials ICSAM 2018. – St. Petersburg (Russia). – 2018. – P. 25.

30. Martynenko, N. Enhanced mechanical properties, corrosion resistance and fatigue strength of magnesium alloy WE43 after multiaxial deformation / N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, D. Prosvirnin, V. Terentiev, N. Yurchenko, G. Salishchev, N. Birbilis, S. Dobatkin, Y. Estrin // 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials ICSAM 2018. – St. Petersburg (Russia). – 2018. – P. 61.

31. Martynenko, N. Effect of temperature of high pressure torsion on structure, texture, microhardness and thermal stability of Mg-Zn-Ca alloy / N. Martynenko, E. Lukyanova, D. Shangina, V. Serebryany, S. Dobatkin, Y. Estrin // 13th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials ICSAM 2018. – St. Petersburg (Russia). – 2018. – P. 88.

32. Straumal, B. Effect of Equal Channel Angular Pressing on Structure, Texture, and Mechanical Properties of a Magnesium Alloy Containing Rare Earth Elements / B. Straumal, N. Martynenko, E. Lukyanova, G. Raab, S. Dobatkin, Y. Estrin // 2018 Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition. – Rio De Janeiro (Brazil). – 2018. – Abstract ID 309.

33. Martynenko, N. Effect of Equal Channel Angular Pressing on Mechanical and In-Service Properties of Mg-1%Zn-0.3%Ca Alloy / N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, D. Prosvirnin, V. Terentiev, G. Raab, S. Dobatkin, Y. Estrin // Materials Science and Engineering Congress 2018 (MSE). – Darmstadt (Germany). – 2018. – Abstract № S05. (<https://www.mse-congress.de/program/scientific-program/>)

34. Anisimova, N. Mechanism of tumor cell apoptosis mediated by a rare earth-containing magnesium alloy / N. Anisimova, N. Martynenko, E. Lukyanova, M. Kiselevskiy, S. Dobatkin, Y. Estrin // Materials Science and Engineering Congress 2018 (MSE). – Darmstadt (Germany). – 2018. – Abstract № B03. (<https://www.mse-congress.de/program/scientific-program/>)

35. Kiselevskiy, M. Biocompatibility of magnesium alloys in vitro and in vivo: understanding the pitfalls / M. Kiselevskiy, N. Anisimova, N. Martynenko, E. Lukyanova, S. Dobatkin, Y. Estrin // Materials Science and Engineering Congress 2018 (MSE).). – Darmstadt (Germany). – 2018. – Abstract № B03. (<https://www.mse-congress.de/program/scientific-program/>)

36. Мартыненко, Н.С. Влияние легирования и равноканального углового прессования на структуру и свойства медицинских магниевых сплавов / Н.С. Мартыненко // Сборник трудов

XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН. – 2018. – С. 512 – 514.

37. Yurchenko, N. Effect of Multiaxial Deformation on Structure, Texture, Mechanical and Corrosion Properties of Mg-0.8%Ca Alloy / N. Yurchenko, N. Martynenko, E. Lukyanova, A. Tokar, V. Serebryany, N. Birbilis, G. Salishchev, S. Dobatkin, Yu. Estrin // 13-th International Symposium “Materials and Metallurgy”. – Metallurgy. – 2018. – V.57. – №3. – P. 190.

38. Martynenko, N. Ultrafine-Grained High Strength Biodegradable Mg-Y-Nd-Zr Alloy After Rotary Swaging / N. Martynenko, E. Lukyanova, E. Li, M. Gorshenkov, M. Morozov, V. Yusupov, N. Birbilis, S. Dobatkin, Yu. Estrin // 13-th International Symposium “Materials and Metallurgy”. – Metallurgy. – 2018. – V.57. – №3. – P. 190.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев, А.И. Металлургия легких металлов / А.И. Беляев. – М.: Металлургия, 1970. – 367 с.
2. Рейнор, Г.В. Металловедение магний и его сплавов / Г.В. Рейнор. – М.: Металлургия, 1964. – 486 с.
3. Пузь, А.В. Многофункциональные покрытия для сплавов медицинского назначения: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 – физическая химия / Пузь Артем Викторович. – Владивосток, 2014. – 164 с.
4. Виноградов, А.Ю. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-Zn-Ca / А.Ю. Виноградов, Е.В. Васильев, М.Л. Линдеров и др. // Вектор науки ТГУ. – 2015. – Т. 4. – № 34. – С. 18 – 24.
5. Чемирис, А.И. Биорезорбтивные свойства сплавов магния / А.И. Чемирис, Э.И. Цивирко, В.Н. Черный и др. // Травма. – 2011. – Т. 12. – №3. – С. 144 – 146.
6. Головаха, М.Л. Регенерация костной ткани при остеосинтезе имплантатами из сплавов на основе магния в эксперименте / М.Л. Головаха, В.Н. Черный, Е.В. Яцун и др. // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2013. – № 2. – С. 45 – 50.
7. Sanchez, A.H.M. Mg and Mg alloys: How comparable are in vitro and in vivo corrosion rates? A review / A.H.M. Sanchez, B.J.C. Luthringer, F. Feyerabend et al. // Acta Biomaterialia. – 2015. – V. 13. – P. 16 – 31.
8. Virtanen, S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility / S. Virtanen // Materials Science and Engineering B. – 2011. – V. 176. – P. 1600 – 1608
9. Niinomi, M. Development of new metallic alloys for biomedical applications / M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda // Acta Biomaterialia. – 2012. – V. 8. – P. 3888 – 3903.
10. Kannan, M.B. Influence of living cells (L929) on the biodegradation of magnesium–calcium alloy / M.B. Kannan, A. Yamamoto, H. Khakbaz // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2015. – V. 126. – P. 603 – 606.
11. Zheng, Y.F. Biodegradable metals / Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte // Materials Science and Engineering R. – 2014. – V. 77. – P. 1 – 34.
12. Li, X. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface / X. Li, X. Liu, S. Wu et al. // Acta Biomaterialia. – 2016. – V. 45. – P. 2 – 30.
13. Atrens, A. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants / A. Atrens, M. Liu, N.I.Z. Abidin // Materials Science and Engineering B. – 2011. – V. 176. – P. 1609 – 1636.

14. Chen, Y. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants / Y. Chen, Z. Xu, C. Smith et al. // *Acta Biomaterialia*. – 2014. – V. 10. – P. 4561 – 4573.

15. Рогожников, Г.И. Влияние модуля упругости губчатой и кортикальной кости на напряженное состояние в области пластинчатого имплантата при окклюзионной нагрузке / Г.И. Рогожников, С.Г. Конюхова, Ю.И. Няшин и др. // *Российский журнал биомеханики*. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 54 – 60.

16. Анурьев, В.И. Справочник конструктора-машиностроителя в 3т. Т. 1. 8-е изд. перераб. и доп / В.И. Анурьев, под ред. И.Н. Жестковой – М.: Машиностроение, 2001. – 920 с.

17. Ahmadkhaniha, D. Corrosion Behavior of Severely Plastic Deformed Magnesium Based Alloys: A review / D. Ahmadkhaniha, M. Fedel, S.M. Heydarzadeh et al. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2017. – V. 53. – I. 5. – P. 439 – 448.

18. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения / Р.З. Валиев, А.П. Жияев, Т.Дж. Лэнгдон. – Санкт-Петербург: Эко Вектор, 2017. – 479 с.

19. Радюченко, Ю.С. Ротационная ковка. Обработка деталей на ротационно-ковочных обжимных машинах / Ю.С. Радюченко. – М: МАШГИЗ, 1962. – 191 с.

20. Zharebtsov, S.V. Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti–6Al–4V billet by warm severe deformation processing / S.V. Zharebtsov, G.A. Salishchev, R.M. Galeyev et al. // *Scripta Materialia*. – 2004. – V. 5. – I. 12. – P. 1147 – 1151.

21. Галкин, С.П. Технология и мини-станы радиально-сдвиговой прокатки – оптимальная техника для создания бережливого производства / С.П. Галкин // *Сталь*. – 2014. – № 1. – С. 39 – 42.

22. Эйдензон, М.А. Магний / М.А. Эйдензон. – М.: Металлургия, 1969. – 351 с.

23. Стефанюк, С.Л. Металлургия магния и других легких металлов / С.Л. Стефанюк. – М.: Металлургия, 1985. – 200 с.

24. Альтман, М.Б. Магниево-алюминиевые сплавы I. Справочник. Металловедение магния и его сплавов. Области применения / М.Б. Альтман, А.П. Антипова, В.А. Блохина и др. под редакцией М.Б. Альтмана, М.Е. Дрица, М.А. Тимоновой, М.В. Чухрова. – М.: Металлургия, 1978. – 234 с.

25. Zhang, Y. The influences of Al content on the microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-6Zn magnesium alloys / Y. Zhang, X. Huang, Z. Ma et al. // *Materials Science and Engineering A*. – 2017. – V. – 686. – P. 93 – 101.

26. Němec, M. Influence of alloying element Zn on the microstructural, mechanical and corrosion properties of binary Mg-Zn alloys after severe plastic deformation / M. Němec, A. Jäger, K. Tesař et al. // *Materials Characterization*. – 2017. – V. 134. – P. 69 – 75.
27. Bakhsheshi-Rad, H.R. Relationship between the corrosion behavior and the thermal characteristics and microstructure of Mg–0.5Ca–xZn alloys / H.R. Bakhsheshi-Rad, M.R. Abdul-Kadir, M.H. Idris et al. // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 64. – P. 184 – 197.
28. Bakhsheshi-Rad, H.R. Characterization and Corrosion Behavior of Biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn Implant Alloys / H.R. Bakhsheshi-Rad, M.H. Idris, M.R. Abdul-Kadir et al. // *Applied Mechanics and Materials*. – 2012. – V. 121 – 126. – P. 568 – 572.
29. Boyer, J.A. The corrosion of magnesium and of the magnesium aluminum alloys containing manganese. Report 248 / J.A. Boyer // American Magnesium Corporation, 1927.
30. Simanjuntak, S. The influence of iron, manganese and zirconium on the corrosion of magnesium: An artificial neural network approach / S. Simanjuntak, M.K. Cavanaugh, D.S. Gandel et al. // *Corrosion*. – 2015. – V. 71. – I. 2. – P. 199 – 208.
31. Дуюнова, В.А. Магниевые сплавы: научные исследования центрального аэрогидродинамического института и всесоюзного института авиационных материалов. 1930–1935 гг. / В.А. Дуюнова // *История науки и техники*. – 2012. – Т. 6. – С. 27 – 35.
32. Fang, X.Y. Effect of Zr, Mn and Sc additions on the grain size of Mg–Gd alloy / X.Y. Fang, D.Q. Yi, J.F. Nie et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 470. – I. 1 – 2. – P. 311 – 316.
33. Yu, Z. Effect of high content of manganese on microstructure, texture and mechanical properties of magnesium alloy / Z. Yu, A. Tang, J. He et al. // *Materials Characterization*. – 2018. V. 136. – P. 310 – 317.
34. StJohn, D.H. Grain refinement of magnesium alloys / D.H. StJohn, Ma Qian, M.A. Easton et al. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – V. 36. – I. 7. – P. 1669 – 1679.
35. Lee, Y.C. The role of solute in grain refinement of magnesium / Y.C. Lee, A.K. Dahle, D.H. StJohn // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2000. – V. 31. – I. 11. – P. 2895 – 2906.
36. Wang, S.C. Effect of adding Sc and Zr on grain refinement and ductility of AZ31 magnesium alloy / S.C. Wang, C.P. Chou // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2008. – V. 197. – I. 1 – 3. – P. 116 – 121.
37. Li, R. Effect of Li addition on the mechanical behavior and texture of the as-extruded AZ31 magnesium alloy / R. Li, F. Pan, B. Jiang et al. // *Materials Science and Engineering A*. – 2013. – V. 562. – P. 33 – 38.

38. Рохлин, Л.Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы / Л.Л. Рохлин. – М.: Наука, 1980. – 192 с.
39. Лукьянова, Е.А. Исследование магниевых сплавов с редкоземельными металлами для создания новых легких конструкционных материалов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов / Лукьянова Елена Александровна. – Москва, 2014. – 158 с.
40. Рохлин, Л.Л. Влияние диспрозия на кинетику и структурные превращения при распаде пересыщенного твердого раствора в сплавах магний-самарий / Л.Л. Рохлин, Е.А. Лукьянова, Н.Ю. Табачкова и др. // Металлы. – 2017. – Т. 2. – С. 39 – 46.
41. Рохлин, Л.Л. Влияние церия на кинетику распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Mg-Y / Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, Н.И. Никитина и др. // Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 100. – № 2. – С. 70 – 75.
42. Furuya, Y. Effect of carbon and phosphorus addition on the fatigue properties of ultrafine-grained steels / Y. Furuya, S. Matsuoka, S. Shimakura et al. // Scripta Materialia. – 2005. – V. 52. – I. 11. – P. 1163 – 1167.
43. Okayasu, M. Fatigue properties of ultra-fine grained dual phase ferrite/martensite low carbon steel / M. Okayasu, K. Sato, M. Mizuno et al. // International Journal of Fatigue. – 2008. – V. 30. – I. 8. – P. 1358 – 1365.
44. Li, J. Wear resistance of an ultrafine-grained Cu-Zr alloy processed by equal-channel angular pressing / J. Li, J. Wongsan-Ngam, J. Xu et al. // Wear. – 2015. – V. 326–327. – P. 10 – 19.
45. Abd El Aal, M.I. Wear properties of ECAP-processed ultrafine grained Al-Cu alloys / M.I. Abd El Aal, N. El Mahallawy, F.A. Shehata et al. // Materials Science and Engineering A. – 2010. – V. 527. – P. 3726 – 3732.
46. Purcek, G. Improvement of mechanical and tribological properties of Cu-Cr-Zr alloy by high pressure torsion and aging / G. Purcek, H. Yanar, D.V. Shangina et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 742. – P. 325 – 333.
47. Hadzima, B. Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel / B. Hadzima, M. Janecek, Y. Estrin et al. // Materials Science and Engineering A. – 2007. – V. 462. – I. 1 – 2. P. 243 – 247.
48. Vinogradov, A. Structure and properties of ultra-fine grain Cu-Cr-Zr alloy produced by equal-channel angular pressing / A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki et al. // Acta Materialia. – 2002. – V. 50. – I. 7. – P. 1639 – 1651.

49. Shangina, D.V. Influence of microalloying with zirconium on the structure and properties of Cu–Cr alloy after high pressure torsion / D.V. Shangina, N.R. Bochvar, M.V. Gorshenkov et al. // *Materials Science and Engineering A*. – 2016. – V. 650. – P. 63 – 66.
50. Dobatkin, S. Ultrafine-grained low carbon steels by severe plastic deformation / S. Dobatkin, J. Zrník, I. Mamuzić. // *Metallurgija (Metallurgy)*. – 2008. – V. 47. – I. 3. – P. 181 – 186.
51. Valiev, R. Nanostructuring of metallic materials by SPD processing for advanced properties / R. Valiev // *International Journal of Materials Research*. – 2009. – V. 100. – I. 6. – P. 757 – 761.
52. Кузнецов, Р.И. Пластическая деформация твердых тел под давлением. Оборудование и методика: Учеб.пос./ Р.И. Кузнецов, В.И. Быков, В.П. Чернышев и др. – Свердловск: ИФМ УНЦ РАН, 1982. – Препринт 4/85.
53. Dobatkin, S.V. Formation of fully austenitic ultrafine-grained high strength state in metastable Cr–Ni–Ti stainless steel by severe plastic deformation / S.V. Dobatkin, O.V. Rybalchenko, N.A. Enikeev et al. // *Materials Letters*. – 2016. – V. 166. – P. 276 – 279.
54. Vafaei, R. Evaluation of mechanical behavior of nano-grained 2024 Al alloy during high pressure torsion (HPT) process at various temperatures / R. Vafaei, M.R. Toroghinejad, R. Pippan // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – V. 536. – P. 73 – 81.
55. Shirooyeh, M. Microhardness evolution and mechanical characteristics of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion / M. Shirooyeh, J. Xu, T.G. Langdon // *Materials Science and Engineering A*. – 2014. – V. 614. – P. 223 – 231.
56. Alhajeri, S.N. Microstructure and microhardness of an Al-6061 metal matrix composite processed by high-pressure torsion / S.N. Alhajeri, K.J. Al-Fadhalah, A.I. Almazrouee et al. // *Materials Characterization*. – 2016. – V. 118. – P. 270 – 278.
57. Stráská, J. Evolution of microstructure and hardness in AZ31 alloy processed by high pressure torsion / J. Stráská, M. Janeček, J. Gubicza et al. // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – V. 625. – P. 98 – 106.
58. Маркушев, М.В. К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов / М.В. Маркушев // *Письма о материалах*. – 2011. – Т.1. – С. 36 – 42.
59. Фахретдинова, Э.И. Исследование деформационных параметров и особенностей микроструктуры алюминиевого сплава при реализации процесса мульти-РКУП-конформ // Э.И. Фахретдинова, Р.Ф. Галлямова, Г.И. Рааб. – *Механическое оборудование металлургических заводов*. – 2016. – Т. 2(7). С. 18 – 23.

60. Боткин, А.В. Научно-методологические основы проектирования процессов углового прессования: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.05 – обработка металлов давлением / Боткин Александр Васильевич. – Уфа, 2013. – 282 с.
61. Zharebtsov, S.V. Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti–6Al–4V billet by warm severe deformation processing/ S.V. Zharebtsov, G.A. Salishchev, R.M. Galeev, et al. // Scripta Materialia. – 2004. V. 51. – P. 1147 – 1151.
62. Валиахметов, О.Р. Механические свойства титанового сплава ВТ8 с субмикрокристаллической структурой/ О.Р. Валиахметов, Р.М. Галеев, Г.А. Салищев // Физика металлов и металловедение. – 1990. – Т. 10. – С. 204 – 206.
63. Ситдилов, О.Ш. Микроструктура, механические свойства и термическая стабильность ультрамелкозернистого Al-Mg-Sc-Zr сплава, полученного всесторонней изотермической ковкой / О.Ш. Ситдилов, Е.В. Автократова, О.Э. Мухаметдинова и др. // Materials Physics and Mechanics. – 2017. – Т. 33. – С. 137 – 151.
64. Ситдилов, О.Ш. Влияние всестороннейковки на формирование мелкозернистой микроструктуры в высокопрочном алюминиевом сплаве / О.Ш. Ситдилов // Письма о материалах. – 2013. – Т. 3. – С. 215 – 220.
65. Сергеев, С.Н. Влияние всесторонней изотермическойковки на структуру и свойства низкоуглеродистой стали 12ГБА / С.Н. Сергеев, И.М. Сафаров, А.В. Корзников и др. // Письма о материалах. – 2012. – Т. 2. – №3. – С. 117 – 120.
66. Romberg, J. Ti/Al Multi-Layered Sheets: Accumulative Roll Bonding (Part A) / J. Romberg, J. Freudenberg, H. Bauder et al. // Metals. – 2016. – V. 6. – I. 2. – 30 (doi:10.3390/met6020030).
67. Lee, S.-H. Fabrication of ultrafine grained aluminum by differential speed accumulative roll-bonding (ARB) process / S.-H. Lee, T. Sakai, D.H. Shin // Materials Transactions. – 2003. – V. 44. – I. 7. – P. 1382 – 1385.
68. Hausöl, T. Microstructure and mechanical properties of accumulative roll bonded aluminium alloy AA5754 / T. Hausöl, H. W. Höppel, M. Göken // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 240. – 012128.
69. Tsuji, N. Ultra-fine grained bulk steel produced by accumulative roll-bonding (ARB) process / N. Tsuji, Y. Saito, H. Utsunomiya et al. // Scripta Materialia. – 1999. – V. 40(7). – P. 795 – 800.
70. Suresh, K.S. Development of microstructure and texture in Copper during warm accumulative roll bonding / K.S. Suresh, S. Sinha, A. Chaudhary et al. // Materials Characterization. – 2012. – V. 70. – P. 74 – 82.

71. Mashhadi, A. Mechanical and microstructural investigation of Zn/Sn multilayered composites fabricated by accumulative roll bonding (ARB) process // A. Mashhadi, A. Atrian, L. Ghalandari // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 727. – P. 1314 – 1323.

72. Nizolek, T. Tensile behavior and flow stress anisotropy of accumulative roll bonded Cu-Nb nanolaminates / T. Nizolek, I.J. Beyerlein, N.A. Mara et al. // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 108. – 051903.

73. Lin, J. Effect of the Cyclic Extrusion and Compression Processing on Microstructure and Mechanical Properties of As-Extruded ZK60 Magnesium Alloy // J. Lin, Q. Wang, L. Peng et al. // *Materials Transactions*. – 2008. – V. 49. – I. 5. – P. 1021 – 1024.

74. Wu, Q. The microstructure and properties of cyclic extrusion compression treated Mg-Zn-Y-Nd alloy for vascular stent application / Q. Wu, S. Zhu, L. Wang et al. // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2012. – V. 8. – P. 1 – 7.

75. Zhang, L. Effects of cyclic extrusion and compression on the microstructure and mechanical properties of AZ91D magnesium composites reinforced by SiC nanoparticles / L. Zhang, Q. Wang, W. Liao et al. // *Materials Characterization*. – 2017. – V. 126. – P. 17 – 27.

76. Huang, J. Development of repetitive corrugation and straightening / J. Huang, Y.T. Zhu, D.J. Alexander et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V. 371(1 – 2). – P. 35 – 39.

77. Bhovi, P.M. A comparison of repetitive corrugation and straightening and high-pressure torsion using an Al-Mg-Sc alloy / P.M. Bhovi, D.C. Patil, S.A. Kori et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2016. – V. 5. – I. 4. – P. 353 – 359.

78. Varyukhin, V. Twist Extrusion: Fundamentals and Applications / V. Varyukhin, Y. Beygelzimer, R. Kulagin et al. // *Materials Science Forum*. – 2011. – V. 667 – 669. – P. 31 – 37.

79. Zendehdel, H. Influence of twist extrusion process on microstructure and mechanical properties of 6063 aluminum alloy / H. Zendehdel, A. Hassani // *Materials and Design*. – 2012. – V. 37. – P. 13 – 18.

80. Bahadori, Sh.R. Comparison of microstructure and mechanical properties of pure copper processed by twist extrusion and equal channel angular pressing / Sh.R. Bahadori, K. Dehghani, S.A.A. Akbari Mousavi // *Materials Letters*. – 2015. – V. 152. – P. 48 – 52.

81. Bahadori, Sh.R. Examination of an aluminum alloy behavior under different routes of twist extrusion processing / Sh.R. Bahadori, S.A.A. Akbari Mousavi // *Materials Science and Engineering A*. – 2011. – V. 528. – P. 6527 – 6534.

82. Голышев, И.В. Ротационная ковка полых цилиндрических заготовок: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.03.05 – технологии и машины обработки давлением / Голышев Игорь Владимирович. – Тула, 2008. – 139 с.

83. Пасько, А.Н. Влияние технологических параметров на толщину стенки заготовки при ротационной ковке / А.Н. Пасько, О.А. Ткач // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2010. – Т. 2 – 2. – С. 70 – 74.
84. Lim, S.-J. Forming characteristics of tubular product through the rotary swaging process / S.-J. Lim, H.-J. Choi, C.-H. Lee // Journal of Materials Processing Technology. – 2009. – V. 209. – I. 1. – P. 283 – 288.
85. Zhang, Q. Tube/tube joining technology by using rotary swaging forming method / Q. Zhang, K. Jin, D. Mu // Journal of Materials Processing Technology. 2014. – V. 214. – I. 10. – P. 2085 – 2094.
86. Zang, Q. Rotary Swaging Forming Process of Tube Workpieces / Q. Zhang, K. Jin, D. Mu et al. // Procedia Engineering. – 2014. – V. 81. – P. 2336 – 2341.
87. Chen, S. Improving the strength and ductility of reduced activation ferritic/martensitic steel by cold-swaging and post-annealing / S. Chen, X. Jin, L. Rong // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – V. 631. – P. 139 – 143.
88. Pachla, W. Effect of severe plastic deformation realized by hydrostatic extrusion and rotary swaging on the properties of CP Ti grade 2 / W. Pachla, M. Kulczyk, S. Przybysz et al. // Journal of Materials Processing Technology. – 2015. – V. 221. P. 255 – 268.
89. Abdulstaar, M.A. Severe plastic deformation of commercial purity aluminum by rotary swaging: Microstructure evolution and mechanical properties / M.A. Abdulstaar, E.A. El-Danaf, N.S. Waluyo et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V. 565. – P. 351 – 358.
90. Kolobov, Y.R. Nanotechnologies for the formation of medical implants based on titanium alloys with bioactive coatings / Y.R. Kolobov // Nanotechnologies in Russia. – 2009. – V. 4.- I. 11 – 12. – P. 758 – 775.
91. Иванов, М.Б. Теплая поперечно-винтовая прокатка в валках конической формы как метод интенсивной пластической деформации / М.Б. Иванов, А.В. Пенкин, Ю.Р. Колобов, и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – Т. 9. – С.13 – 19.
92. Diez, M. Improving the mechanical properties of pure magnesium by three-roll planetary milling / M. Diez, H.-E. Kim, V. Serebryany et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2014. – V. 612. – P. 287 – 292.
93. Stefanik, A. Properties of the AZ31 magnesium alloy round bars obtained in different rolling processes / A. Stefanik, P. Szota, S. Mroz et al. // Archives of Metallurgy and Materials. – 2015. – V. 60(4). – P. 3001 – 3005.

94. Валеев, И.Ш. Изменение микротвердости и микроструктуры меди М1 при радиально-сдвиговой прокатке / И.Ш. Валеев, А.Х. Валеева // Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – С. 38 – 40.
95. Wang, Y.L. Gradient structure produced by three roll planetary milling: Numerical simulation and microstructural observations / Y.L. Wang, A. Molotnikov, M. Diez et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – V. 639. – P. 165 – 172.
96. Stefanik, A. Theoretical and experimental analysis of aluminium bars rolling process in three-high skew rolling mill / A. Stefanik, A. Morel, S. Mroz et al. // Archives of Metallurgy and Materials. – 2015. – V. 60(2). – P. 809 – 813.
97. Найзабеков, А.Б. Влияние поперечно-винтовой прокатки на микроструктуру стали 40Х / А.Б. Найзабеков, А.С. Арбуз // Вестник КазНТУ. – 2015. – Т. 5. – С. 249 – 255.
98. Naizabekov, A.B. The effect of cross rolling on the microstructure of ferrous and non-ferrous metals and alloys / A.B. Naizabekov, S.N. Lezhnev, H. Dyja et al. // Metalurgija (Metallurgy). – 2017. – V. 56(1). – P. 199 – 202.
99. Рыбальченко, О.В. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру, механические и служебные свойства стали 08Х18Н10Т: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов и сплавов / Рыбальченко Ольга Владиславовна. – Москва, 2014. – 167 с.
100. Langdon, T.G. The principles of grain refinement in equal-channel angular pressing / T.G. Langdon // Materials Science and Engineering A. – 2007. – V. 462. – P. 3 – 11.
101. Minárik, P. Exceptional mechanical properties of ultra-fine grain Mg-4Y-3RE alloy processed by ECAP / P. Minárik, J. Veselý, R. Král et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – V. 708. – P. 193 – 198.
102. Yuan, Y. Effect of heat treatment and deformation temperature on the mechanical properties of ECAP processed ZK60 magnesium alloy / Y. Yuan, A. Ma, X. Gou et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – V. 677. – P. 125 – 132.
103. Salandari-Rabori, A. Microstructure and superior mechanical properties of a multi-axially forged WE magnesium alloy / A. Salandari-Rabori, A. Zarei-Hanzaki, S.M. Fatemi et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 693. – P. 406 – 413.
104. Salandari-Rabori, A. Micro and macro texture evolution during multiaxial forging of a WE43 magnesium alloy // A. Salandari-Rabori, A. Zarei-Hanzaki, H.R. Abedi et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 739. – P. 249 – 259.
105. Нугманов, Д.Р. Структура магниевых сплавов МА14 после всесторонней изотермическойковки и последующей изотермической прокатки / Д.Р. Нугманов, О.Ш.

Ситдииков, М.В. Маркушев // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116. - №10. – С. 1047 – 1055.

106. Markushev, M. Structure, Texture and Strength of Mg-5.8Zn- 0.65Zr Alloy after Hot-to-Warm Multi-Step Isothermal Forging and Isothermal Rolling to Large Strains / M. Markushev, D. Nugmanov, O. Sitdikov et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2018. – V. 709. – P. 330 – 338.

107. Karparvarfard, S.M.H. Fatigue Characteristics and modeling of Cast and Cast-Forged ZK60 Magnesium Alloy / S.M.H. Karparvarfard, S.K.Shaha, S.B. Behravesht et al. // International Journal of Fatigue. – 2018. – In Press. Available online – 22 March 2018. (doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.03.019).

108. Trivedi, P. Grain refinement to submicron regime in multiaxial forged Mg-2Zn- 2Gd alloy and relationship to mechanical properties / P. Trivedi, K.C. Nune, R.D.K. Misra et al. // Materials Science and Engineering A. – 2016. – V. 668. – P. 59 – 65.

109. Li, K. Nanoscale deformation of multiaxially forged ultrafine-grained Mg-2Zn-2Gd alloy with high strength-high ductility combination and comparison with the coarse-grained counterpart / K. Li, V.S.Y. Injeti, P. Trivedi et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2018. – V. 34(2). – P. 311 – 316.

110. Gao, L. Enhancement of ductility in high strength Mg-Gd-Y-Zr alloy // L. Gao, R. Chen, E. Han // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – V. 21. – I. 4. – P. 863 – 868.

111. Божко, С.А. Закономерности формирования структуры и свойств сплава Mg-Al-Zn-Mn при воздействии пластической деформацией прокаткой / С.А. Божко, С.Я. Бецофен, Ю.Р. Колобов и др. // Металлы. – 2015. – Т. 2. – 47 – 47.

112. Gan, W.M. Microstructures and mechanical properties of pure Mg processed by rotary swaging / W.M. Gan, Y.D. Huang, R. Wang et al. // Materials & Design. – 2014. – V. 63. P. 83 – 88.

113. Gan, W.M. Bulk and local textures of pure magnesium processed by rotary swaging / W.M. Gan, Y.D. Huang, R. Wang et al. // Journal of Magnesium and Alloys. – 2013. – V. 1. – P. 341 – 345.

114. Rong, L. 3D finite element modeling of cogging-down rotary swaging of pure magnesium square billet – Revealing the effect of high-frequency pulse stroking / L. Rong, Z. Nie, T. Zuo // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – V. 464. – P. 28 – 37.

115. Minárik, P. Effect of Microstructure on the Corrosion Resistance of the AE42 Magnesium Alloy Processed by Rotary Swaging / P. Minárik, M. Zemková, R. Král et al. / Acta Physica Polonica A. – 2015. – V. 128. – I. 4. – P. 805 – 807.

116. Knauer, E. Grain Refinement and Deformation Mechanisms in Room Temperature Severe Plastic Deformed Mg-AZ31 / E. Knauer, J. Freudenberger, T. Marr et al. // *Metals*. – 2013. – V. 3. – P. 283 – 297.

117. Chen, J. Effects of Nd and rotary forging on mechanical properties of AZ71 Mg alloys / J. Chen, Y. Chen., H. Li et al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2015. – V. 25. – P. 3223 – 3231.

118. Русин, Н.М. Влияние термомеханической обработки на структуру и свойства магниевых сплавов АМ60 / Н.М. Русин // *Перспективные материалы*. – 2009. – Т. 1. – С. 13 – 17.

119. Русин, Н.М. Изменение структуры магниевых сплавов АМ60 + 0,3%TiC при ротационной ковке / Н.М. Русин // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2008. – Т. 3. – С. 46 – 51.

120. Uddin, M.S. Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants / M.S. Uddin, C. Hall, P. Murphy // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – V. 16(5). – 053501.

121. Lambotte, A. L'utilisation du magnésium comme matériel perdurant l'ostéosynthèse [The use of magnesium as material for osteosynthesis] / A. Lambotte // *Bulletin Et Mémoires De La Société Des Chirurgiens De Paris*. – 1932. – V. 28. – P. 1325 – 1334.

122. Verbrugge, J. Le matériel métallique résorbable en chirurgie osseuse Resorbable metallic material in bone surgery] / J. Verbrugge // *La Presse Médicale*. – 1934. – V. 23. – P. 460 – 465.

123. Walker, J. Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective / J. Walker, S. Shadanbaz, T.B.F. Woodfield et al. // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2014. – V. 102. – P. 1316 – 1331.

124. Medvedev, A.E. Combined effect of grain refinement and surface modification of pure titanium on the attachment of mesenchymal stem cells and osteoblast-like SaOS-2 cells / A.E. Medvedev, A. Neumann, H.P. Ng et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – V. 71. – P. 746 – 757.

125. Argade, G.R. Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium / G.R. Argade, S.K. Panigrahi, R.S. Mishra // *Corrosion Science*. – 2012. – V. 58. – P. 145 – 151.

126. Ahmadkhaniha, D. Corrosion behavior of severely plastic deformed magnesium based alloys: a review / D. Ahmadkhaniha, M. Fedel, M. Heydarzadeh et al. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. – 2017. – V. 53. – I. 5. – P. 439 – 448.

127. Trincă, L.C. In vivo degradation behavior and biological activity of some new Mg–Ca alloys with concentration's gradient of Si for bone grafts / L.C. Trincă, M. Fântânariu, C. Solcan et al. // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 352. – P. 140 – 150.
128. Wang, J. Effects of gas produced by degradation of Mg-Zn-Zr Alloy on cancellous bone tissue / J. Wang, H. Jiang, Y. Bi et al. // *Materials Science and Engineering C*. – 2015. – V. 55. – P. 556 – 561.
129. Барашков, В.А. Химические элементы в организме человека. Справочные материалы / В.А. Барашков, Т.С. Копосова, А.И. Белых, и др., под ред. Л.В. Морозовой – Архангельск: Издательский центр ПГУ, 2001. – 45 с.
130. Poinern, G.E. Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant / G.E. Poinern, S. Brundavanam, D. Fawcett // *American Journal of Biomedical Engineering*. – 2012. – V. 2. – P. 218 – 240.
131. Xu, L. In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy / L. Xu, F. Pan, G. Yu et al. // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30. – P. 1512 – 1523.
132. Xu, L. In vivo corrosion behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application / L. Xu, G. Yu, E. Zhang et al. // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2007. – V. 83. – P. 703 – 711.
133. Kirkland, N.T. A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys / N.T. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis et al. // *Corrosion Science*. – 2010. – V. 52. – P. 287 – 291.
134. Castellani, C. Bone-implant interface strength and osseointegration: Biodegradable magnesium alloy versus standard titanium control / C. Castellani, R.A. Lindtner, P. Hausbrandt et al. // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – V. 7(1). – P. 432 – 440.
135. Mao, L. Nanophasic biodegradation enhances the durability and biocompatibility of magnesium alloys for the next-generation vascular stents / L. Mao, L. Shen, J. Niu et al // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 9517 – 9522.
136. Feyerabend, F. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines / F. Feyerabend, J. Fischer, J. Holtz et al. // *Acta Biomaterialia*. – 2010. – V. 6. – P. 1834 – 1842.
137. Куртасов, С.Ф. Методика количественного анализа текстур прокатки материалов с кубической симметрией кристаллической решетки / С.Ф. Куртасов // *Заводская лаборатория*. – 2007. – Т. 73(7). – С. 29 – 35.
138. Серебряный, В.Н. Вклад текстуры и структуры в повышение низкотемпературной пластичности сплава МА2-1пч системы Mg-Al-Zn-Mn, подвергнутого РКУП и отжигам / В.Н.

Серебряный, Г.С. Дьяконов, В.И. Копылов и др. // Физика Металлов и Металловедение. – 2013. – Т. – 114(5). – С. 488 – 496.

139. Lukyanova, E. Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43 / E. Lukyanova, N. Anisimova, N. Martynenko et al. // Materials Letters. – 2018. – V. 215. – P. 308 – 311.

140. Senatov, F.S. Biocompatible polymer composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene perspective for cartilage defects replacement / F.S. Senatov, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 586(SUPPL. 1). – P. 544 – 547.

141. Yaochite, J.N. Multipotent mesenchymal stromal cells from patients with newly diagnosed type 1 diabetes mellitus exhibit preserved in vitro and in vivo immunomodulatory properties / J.N. Yaochite, K.W. De Lima, C. Caliri-Oliveira et al. // Stem Cell Research & Therapy. – 2016. – V. 7(1). – 7:14 (электронная публикация, doi.org/10.1186/s13287-015-0261-4).

142. Zhilyaev, A.P. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon // Progress in Materials Science. – 2008. – V. 53. – P. 893 – 979.

143. Nie, J.F. Precipitation and Hardening in Magnesium Alloys / J.F. Nie // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2012. – V.43(11). – P. 3891 – 3939.

144. Okamoto, H. Mg-Nd / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2007. – V. 28(4). – P.405.

145. Kim, W.J. Mechanical properties and microstructures of an AZ61 Mg Alloy produced by equal channel angular pressing / W.J. Kim, C.W. An, Y.S. Kim et al. // Scripta Materialia. – 2002. – V. 47(1). – P. 39 – 44.

146. Agnew, S.R. Enhanced ductility in strongly textured magnesium produced by equal channel angular processing / S.R. Agnew, J.A. Horton, T.M. Lillo et al. // Scripta Materialia. – 2004. – V. 50. – P. 377 – 381.

147. Imandoust, A. A review on the effect of rare-earth elements on texture evolution during processing of magnesium alloys / A. Imandoust, C.D. Barrett, T. Al-Samman et al. // Journal of Materials Science. – 2017. – V. 52. – P. 1 – 29.

148. Ding, S.X. Improvement of strength of magnesium alloy processed by equal channel angular extrusion / S.X. Ding, W.T. Lee, C.P. Chang et al. // Scripta Materialia. – 2008. – V. 59. – P. 1006 – 1009.

149. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. – Москва, МИСИС, 2005. – 432 с.

150. Добаткин, С.В. Структура и свойства магниевого сплава Mg-0,3%Ca после мультиосевой деформации и равноканального углового прессования / С.В. Добаткин, Л.Л. Рохлин, Г.А. Салищев и др. // *Металлы*. – 2014. - №6. – С. 70 – 79.
151. Funami, K. Grain refinement of magnesium alloy by multiaxial alternative forging and hydrogenation treatment / K. Funami, M. Noda // *Magnesium Alloys-Design, Processing and Properties*. InTech. – 2011. – P. 245 – 264.
152. Humphreys, F.J. Recrystallization and related annealing phenomena (1st Edition) / F.J. Humphreys, M. Hatherly // Pergamon, Netherlands, 1996.
153. Потапов, И.Н. Технология винтовой прокатки / И.Н. Потапов, П.И. Полухин. – Москва, Металлургия, 1975. – 344 с.
154. Wu, G. Surface design of biodegradable magnesium alloys — A review / G. Wu, J.M. Ibrahim, P.K. Chu // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 233. – P. 2 – 12.
155. Han, G. Preferred crystallographic pitting corrosion of pure magnesium in Hanks' solution / G. Han, J.-Y. Lee, Y.-C. Kim et al. // *Corros. Sci.* – 2012. – V. 63. – P. 316 – 322.
156. Gadelmawla, E.S. Roughness parameters / E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud et al. // *J. Mater. Process. Technol.*. – 2002. – V. 123(1). – P. 133 – 145.