

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

МАРТЫНЕНКО Наталья Сергеевна

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫЕ МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ
МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
профессор, д.т.н. Добаткин С.В.

Москва, 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Перспективным и динамично развивающимся направлением использования магния и сплавов на его основе является их применение в медицине. Это применение обусловлено такими преимуществами магниевых сплавов, как их хорошая биосовместимость с живыми тканями и физиологическими жидкостями, а также способность постепенно деградировать в процессе эксплуатации изделия с выделением нетоксичных продуктов коррозии. Однако проведенные исследования показали, что наряду с преимуществами магний имеет также и ряд недостатков, которые ограничивают его применение в заявленных целях. Во-первых, чистый магний, а также большинство его сплавов имеют 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, которые также не должны быть токсичны для организма, например Zn, Ca, Mn, некоторыми редкоземельными металлами. Второй проблемой медицинских магниевых сплавов является то, что хоть магний и обладает уровнем механических свойств близким к уровню костной ткани, 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 требуемый 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 улучшает ряд эксплуатационных свойств, таких как износостойкость, электрическая проводимость, усталостная прочность и коррозионная стойкость. Следовательно, формирование УМЗ структуры в магниевых сплавах может помочь решить сразу обе проблемы, характерные для медицинских магниевых сплавов – повысить прочность, не ухудшая (а возможно и улучшая) при этом коррозионную стойкость.

Наиболее распространенным методом получения УМЗ структуры в настоящее время считается интенсивная пластическая деформация (ИПД). Но методы ИПД, такие как кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование не всегда можно вписать в непрерывную технологическую цепочку. В настоящее время все чаще встречаются работы, которые показывают, что и обычные промышленные методы деформации, такие как радиально-сдвиговая прокатка, ротационная ковка и мультиосевая деформация, способны

привести к формированию в металлах и сплавах УМЗ структуры. Это, однозначно, позволяет расширить возможности использования изделий из магниевых сплавов, так как применение различных методов деформации к медицинским магниевым сплавам не только улучшит прочностные и эксплуатационные свойства, но также позволит получить изделия различной формы, например, винты, скобы, пластины и т.д.

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. Исследования в работе 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 кручения под высоким давлением (КВД), равноканального углового прессования (РКУП), ротационнойковки (РК), мультиосевой деформации (МОД) и радиально-сдвиговой прокатки (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 мультиосевой 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 ротационнойковки 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 магниевоего 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 мышцах.

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 MA2-1пч 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 MA2-1пч 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 биodeградации *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, MA2-1пч) 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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована тема диссертационной работы, изложены задачи и цели работы, ее практическая значимость, научная новизна, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен литературный обзор по основным принципам легирования магниевых сплавов, в том числе и медицинских. Изучены основные методы интенсивной пластической деформации, а также методы традиционной деформационной обработки, позволяющие получать УМЗ структуру. Проведен анализ по влиянию изученных методов на структурообразование магниевых сплавов. Исследовано влияние магния и основных легирующих элементов магниевых сплавов на организм человека.

Во **второй главе** содержится описание материалов исследования, а также методов их обработки и исследования. В качестве материалов исследования были выбраны сплавы МА2-1пч (Mg-4,4%Al-0,9%Zn-0,4%Mn), WE43 (Mg-3,56%Y-2,20%Nd-0,47%Zr) и Mg-0,8%Ca. Деформацию проводили методами КВД (сплав WE43), РКУП (сплав WE43), МОД (сплавы сплав WE43 и Mg-0,8%Ca), РСП (сплав МА2-1пч) и РК (сплавы МА2-1пч и WE43). Кручение под высоким давлением проводили на образцах диаметром 20 мм в лунке 0,9 мм, под давлением 6 ГПа и со скоростью 1 об/мин. Было выполнено 10 оборотов. РКУП осуществляли с постепенным снижением температуры обработки от 425 до 300 °С и увеличением количества проходов до 12 по двум режимам (где в первом проводилось понижение температуры с 400 до 350 °С с шагом 50 °С, а во втором – с 425 до 300 °С с шагом 25 °С). Мультиосевую деформацию также проводили с понижением температуры (с 450 до 300 °С для сплава WE43 и с 450 до 250 °С для сплава Mg-0,8%Ca) и увеличением числа циклов (до 28 и 9 для сплавов WE43 и Mg-0,8%Ca, соответственно) деформации. РСП осуществляли с постепенным снижением температуры до 140 °С и увеличением суммарной истинной степени деформации до 2,63. А ротационную ковку проводили с постепенным понижением температуры (с 400 до 325 °С для сплава WE43 и с 400 до 200 °С для сплава МА2-1пч) обработки и увеличением суммарной вытяжки (до 2,78 и 16 для сплавов WE43 и МА2-1пч, соответственно).

Исследование структуры сплавов проводилось методами оптической микроскопии (микроскоп Reichert "Me F"), просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-1400) и дифракции обратно рассеянных электронов, который проводился с помощью растрового электронного микроскопа FEI Nova Nano SEM 450. Текстурные исследования проводились на рентгеновском текстурном дифрактометре ДРОН-7 в $\text{CuK}\alpha$ – излучении методом «на отражение» с помощью съемки шести неполных полюсных фигур. Измерение микротвердости осуществляли с помощью микротвердомера Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments с нагрузкой 50 г и выдержкой 10 с. Испытания на растяжение проводились на испытательной машине Instron 3382 на цилиндрических образцах с рабочим диаметром равным 3 мм и рабочей длиной – 15 мм (ГОСТ 1497-84) и плоских образцах с рабочей частью $2 \times 1 \times 5,75$ мм (КВД). Испытания на усталостную прочность проводили на плоских образцы с рабочим сечением 1×1 мм и рабочей длиной 4,46 мм по схеме циклического растяжения при частоте циклов 30 Гц и коэффициенте асимметрии цикла $R = 0,1$ на сервогидравлической машине Instron Electropuls E3000. Коррозионную стойкость исследовали методами измерения потери массы и объема выделившегося в процессе коррозии водорода, а также методом потенциодинамической поляризации в растворе 0,9% NaCl при комнатной температуре и при 37 °С. Исследование биосовместимости *in vitro* проводили путем оценки гемолиза эритроцитов, жизнеспособности лейкоцитов и пролиферации мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК), а также измерения скорости биodeградации образцов сплава в сыворотке крови крупного рогатого скота при температуре 37 °С и 5% CO_2 . Для проведения испытаний на биосовместимость *in vivo* в качестве экспериментальных животных использовали линейных мышей, которым подкожно в область спинки были имплантированы образцы сплавов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования влияния кручения под высоким давлением и равноканального углового прессования на структуру, текстуру, механические и коррозионные свойства сплава WE43.

Установлено, что в процессе КВД при различных температурах, преимущественно путем двойникования, происходит формирование частично нанокристаллической структуры с размером структурных элементов 30 – 100 нм, которые растут до 130 нм в результате старения. При этом при всех температурах формируется смещенная базисная текстура, которая становится более острой с повышением температуры деформации. КВД также приводит к значительному ускорению распада магниевое твердого раствора при последующем старении. Измельчение сплава в процессе КВД сопровождается его значительным упрочнением с ростом предела прочности с 234 МПа до 374 МПа, а при последующем старении и до 390 МПа, однако с падением пластичности до нулевого уровня

(таблица 1). Наноструктурное состояние, сформировавшееся в ходе КВД, приводит к росту потенциала коррозии сплава WE43, что говорит об увеличении его коррозионной стойкости. Однако последующее старение приводит к ухудшению коррозионных характеристик сплава. Таким образом, формирование наноструктурного состояния в процессе КВД ведет к росту прочности магниевых сплавов WE43 и падению его пластичности до нулевого уровня, без потери стойкости к электрохимической коррозии. Последующее старение ведет к дополнительному упрочнению сплава, а также к ухудшению коррозионной стойкости, но не влияет на его пластичность.

Показано, что РКУП сплава WE43, проведенное по двум режимам с поэтапным понижением температуры и увеличением числа проходов, приводит к образованию УМЗ структуры со средним размером зерна $1,00 \pm 0,14$ мкм для режима 1 (в интервале температур с 400 до 350 °С) и $0,69 \pm 0,13$ мкм для режима 2 (в интервале температур с 425 до 300 °С). При этом в процессе нагревов под обработку и деформации происходит образование интерметаллических частиц $Mg_{41}Nd_5$ со средним размером $0,41 \pm 0,18$ мкм для режима 1 и $0,45 \pm 0,18$ мкм для режима 2 (рисунок 1).

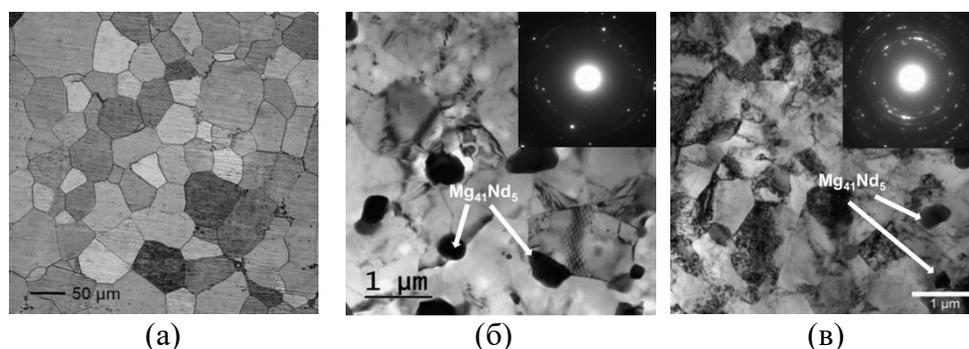


Рисунок 1 –
Микроструктура
сплава WE43 в
исходном состоянии
(а) и после РКУП по
режиму 1 (б) и
режиму 2 (в)

Кроме того, в процессе РКУП происходит трансформация текстуры от базисной к призматической через наклоненную базисную. При этом первый режим характеризуется наклоненной базисной текстурой, которая является типичной для магниевых сплавов, подвергнутых РКУП, а во втором режиме происходит формирование призматической текстуры (рисунок 2).

Установлено, что 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% одновременно с увеличением значений пределов текучести и прочности до 260 и 300 МПа, соответственно (таблица 1).

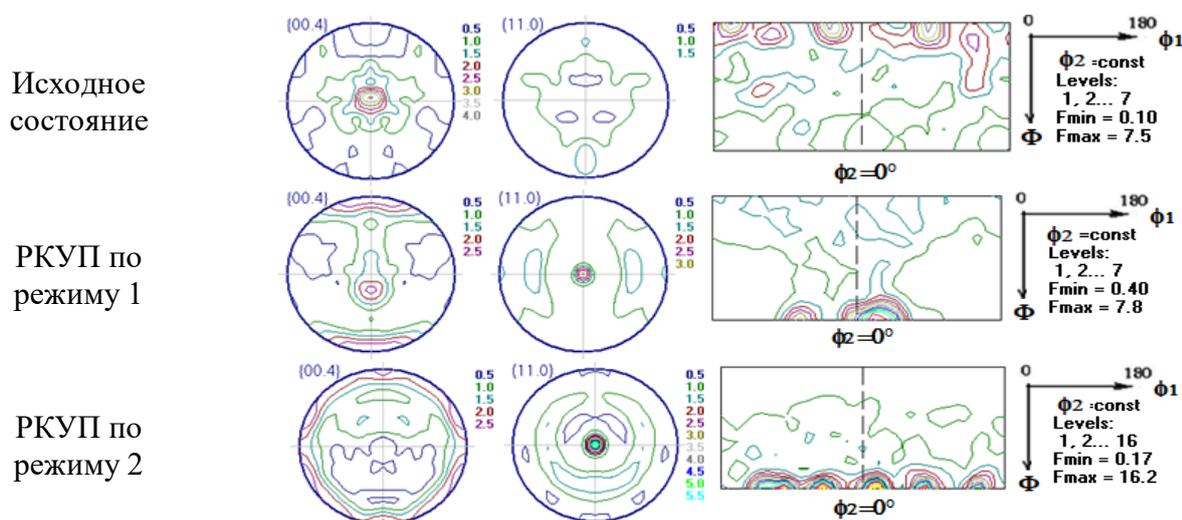


Рисунок 2 – Полусные фигуры (00.4) и (11.0) и сечения ФРО при $\phi_2 = \text{const}$ для сплава WE43 в исходном состоянии и после обоих режимов РКУП

Таблица 1 – Механические свойства сплава WE43 после различных обработок

Состояние сплава	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Исходное	161	234	9,0
КВД при комнатной температуре	353	371	~ 1,0
КВД 200 °С	333	364	~ 1,0
КВД 300 °С	355	374	1,2
Гомогенизация + Старение 200 °С, 32 ч	254	310	1,6
КВД 200 °С + Старение 200 °С, 2 ч	383	390	~ 1,0
РКУП по режиму 1	180	250	7,0
РКУП по режиму 2	260	300	13,2

Более дисперсная структура, образовавшаяся в случае РКУП по режиму 2, где конечная температура деформации ниже, приводит к более существенному упрочнению. Однако, в то же время, формирование УМЗ структуры в случае первого режима РКУП не привело к существенному упрочнению. Это можно объяснить формированием наклоненной базисной текстуры, которая способствует повышению пластичности магниевых сплавов, активируя базисное скольжение, но при этом уменьшает эффект упрочнения. В данном случае ожидаемого увеличения пластичности не происходит из-за легирования РЗМ, которое вызывает осаждение интерметаллических частиц на базисных плоскостях, затрудняя базисное скольжение. Рост относительного удлинения в случае РКУП по режиму 2 происходит из-за активации призматического скольжения.

Также показано, что сформировавшаяся в процессе РКУП УМЗ структура не ухудшает стойкости к электрохимической коррозии (рисунок 3), но уменьшает скорость химической коррозии при кратковременных испытаниях и не влияет на скорость резорбции в течение

четырёх недель иммерсионных тестов. Для режима 1 потенциал коррозии остается неизменным в пределах погрешности относительно потенциала коррозии исходного состояния сплава (-1622 ± 19 мВ и -1630 ± 34 мВ, соответственно). 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).

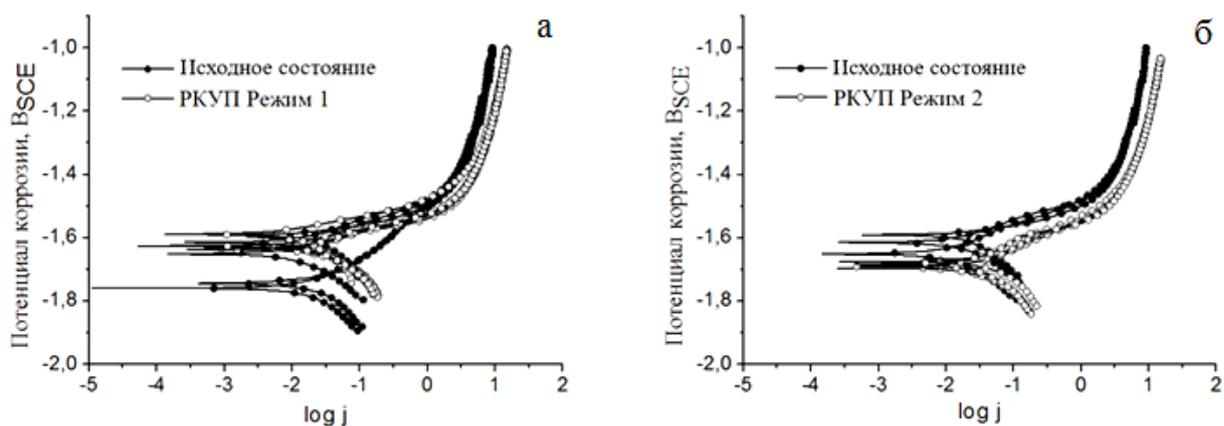


Рисунок 3 – Поляризационные кривые, снятые для сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП по режимам 1 (а) и 2 (б) (SCE – насыщенный каломельный электрод)

В то же время исследование устойчивости к химической коррозии выявило улучшение коррозионной стойкости после РКУП при краткосрочных испытаниях. Так скорость коррозии, измеренная после суток инкубации в исследуемом растворе при 37 °С, составляет $0,56 \pm 0,09$ и $0,87 \pm 0,08$ мг/см²*день относительно $1,09 \pm 0,24$ мг/см²*день для материала, подверженного РКУП по первому и второму режиму, а также в исходном состоянии, соответственно. Величина потери массы после четырех недель инкубации составила $10,5 \pm 1,3\%$ и $10,8 \pm 1,5\%$ для исходного состояния и сплава после РКУП по второму режиму, соответственно.

Установлено, что формирование УМЗ структуры приводит к увеличению предела усталости практически в два раза с 90 МПа в исходном состоянии до 170 МПа после РКУП по режиму 2 (рисунок 4).

В четвертой главе изложены результаты исследования структуры и свойств сплавов Mg-0,8%Ca и WE43 после мультиосевой деформации (МОД).

Показано, что МОД сплава Mg-0,8%Ca с понижением температуры приводит к значительному измельчению исходной крупнозернистой микроструктуры. После 9 циклов мультиосевой деформации ($T_k = 250^\circ\text{C}$) формируется однородная рекристаллизованная структура со средним размером зерен 2 – 2,8 мкм и долей высокоугловых границ до 68,2%.

Показано, что прерывистая динамическая рекристаллизация является основным механизмом, контролирующим процесс структурообразования при МОД в сплаве Mg-0,8%Ca. Измельчение микроструктуры сопровождается значительным ростом механических свойств сплава Mg-0,8%Ca. Предел текучести, в сравнении с исходным литым и гомогенизированным состояниями, возрастает ~ в 4 раза, до 199 и 193 МПа, а предел прочности – в 1,3 – 1,6 раз до 264 и 308 МПа, соответственно. Относительное удлинение

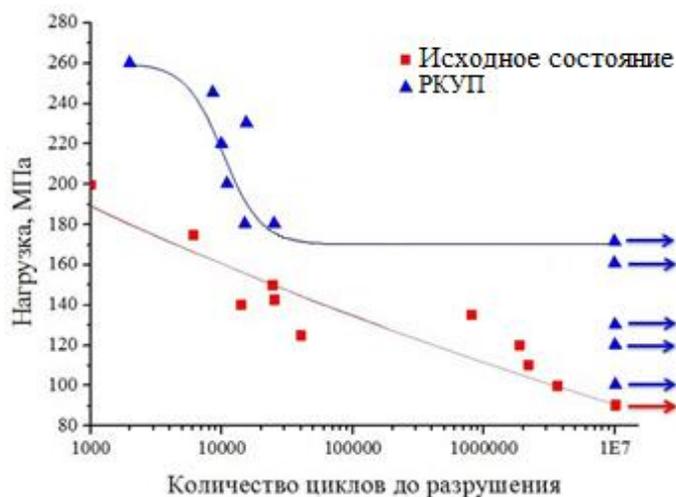


Рисунок 4 – Усталостная прочность сплава WE43 в исходном состоянии и после РКУП

после мультиосевой деформации возрастает более чем в 2 раза для обоих исходных состояний (таблица 2) за счет появления призматической и отклоненной базисной текстур. Мультиосевая деформация приводит к росту электрохимической коррозионной стойкости сплава и замедлению скорости электрохимической коррозии для обоих исходных состояний.

Таким образом, сочетание мелкого зерна и специфической текстуры в сплаве Mg-0,8%Ca после МОД приводит к одновременному росту его прочности и пластичности, а также улучшению стойкости к электрохимической коррозии.

Установлено, что МОД сплава WE43 приводит к формированию УМЗ структуры со средним размером зерна $0,93 \pm 0,29$ мкм и частиц интерметаллической фазы $Mg_{41}Nd_5$ со средним размером $0,34 \pm 0,21$ мкм (рисунок 5). При этом формирование УМЗ структуры приводит к увеличению прочности сплава. Так в исходном состоянии условный предел текучести сплава составлял 161 МПа, а предел прочности – 234 МПа. После МОД они

возросли до 210 и 300 МПа, соответственно. Стоит отметить, что МОД также приводит к активации призматического скольжения, которое становится причиной увеличения пластичности. Относительное удлинение сплава растет с 9% в исходном состоянии до 17,2% после МОД (таблица 2).

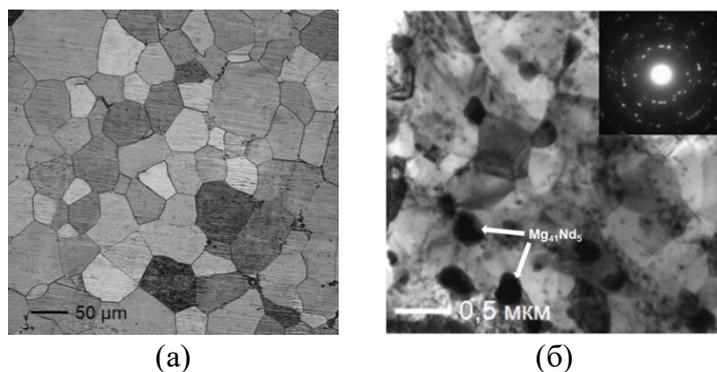


Рисунок 5 – Структура сплава WE43 в исходном состоянии (а) и после мультиосевой деформации (б)

возросли до 210 и 300 МПа, соответственно. Стоит отметить, что МОД также приводит к активации призматического скольжения, которое становится причиной увеличения пластичности.

Относительное удлинение сплава растет с 9% в исходном состоянии до 17,2% после МОД (таблица 2).

Показано, что изменения в структуре, вызванные мультиосевой деформацией, не приводят к ухудшению стойкости сплава к электрохимической коррозии (рисунок 6 а), но приводят к уменьшению скорости химической коррозии при краткосрочных испытаниях.

Таблица 2 – Механические свойства сплавов Mg-0,8%Ca и WE43 в различных состояниях

Состояние сплава		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Mg-0,8%Ca	Литое	51	97	4,1
	Гомогенизированное	50	78	3,0
	Литье + МОД	199	264	9,4
	Гомогенизация + МОД	193	308	7,2
WE43	Исходное	161	234	9,0
	МОД	210	300	17,2

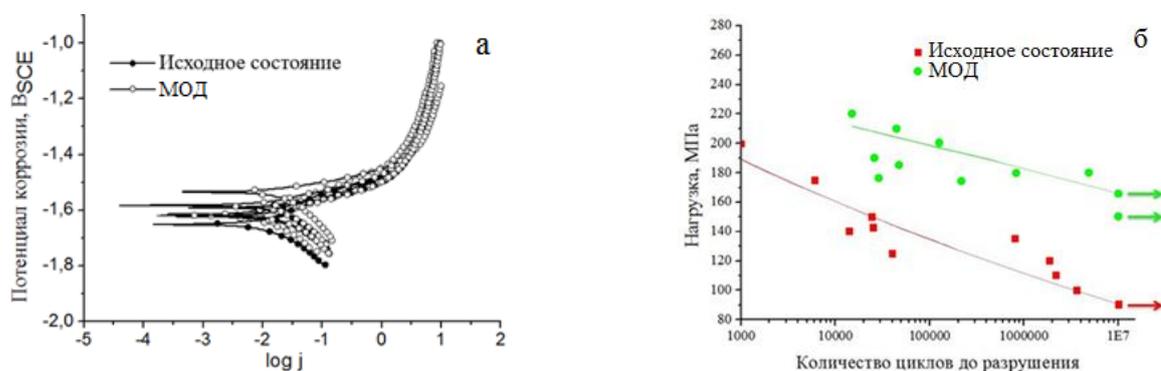


Рисунок 6 – Результаты исследования электрохимической коррозии (SCE – насыщенный каломельный электрод) (а) и усталостной прочности (б) сплава WE43 в исходном состоянии и после МОД

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. При этом исследования химической коррозии, проведенные при 37 °С, показали, что потеря массы образца, обработанного методом мультиосевой деформации, уменьшается до $0,80 \pm 0,06$ мг/см²*день по сравнению с $1,09 \pm 0,24$ мг/см²*день в исходном состоянии. Количество выделившегося водорода также имеет тенденцию к снижению. В исходном состоянии этот показатель равен $1,34 \pm 0,26$ мл/см²*день, а после деформации $-0,74 \pm 0,12$ мл/см²*день. Величина потери массы после четырех недель испытаний равнялась $10,5 \pm 1,3\%$ и $11,0 \pm 2,2\%$ для исходного состояния и сплава после МОД, соответственно.

Усталостная прочность сплава WE43 после МОД увеличивается с 90 МПа до 165 МПа (рисунок 6 б).

Таким образом, формирование УМЗ структуры и активация призматического скольжения в сплаве WE43 после МОД ведет к росту его прочности (как статической, так и циклической) и пластичности. При этом МОД не оказывает влияния на стойкость сплава к электрохимической коррозии, но улучшает стойкость к химической коррозии.

В **пятой главе** представлены результаты исследования сплава МА2-1пч после радиально-сдвиговой прокатки (РСП) и сплавов МА2-1пч и WE43 после ротационной ковки (РК).

Показано, что радиально-сдвиговая прокатка (РСП) сплава МА2-1пч в интервале температур 420 – 140 °С с суммарной степенью истинной деформации 2,63 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, а также к образованию двух типов частиц: частиц $Mg_{17}Al_{12}$ с размером 300 – 500 нм и частиц MgAl с различной формой и размером 20 – 40 нм. Установлено, что в процессе РСП с увеличением степени и понижением температуры деформации происходит превращение повернутой на 90° к направлению прокатки исходной базисной текстуры в призматическую текстуру, как в центре, так и на периферии заготовки. Такое превращение базисной текстуры в призматическую запаздывает в центре заготовки по отношению к краю. РСП сплава МА2-1пч приводит к высокому уровню прочностных свойств при хорошей пластичности благодаря сочетанию мелкого зерна с повышенной активностью небазисных систем скольжения за счет изменения текстуры сплава после РСП. При этом предел прочности повышается до 324 МПа, условный предел текучести – до 243 МПа, а относительное удлинение – до 14,5% (таблица 3).

Установлено, что ротационная ковка сплава МА2-1пч приводит к измельчению структуры преимущественно путем фрагментации в процессе двойникования по разным плоскостям. Средний размер фрагментов одинаков для всех трех режимов ковки и составляет ~ 2,6 – 3,0 мкм. Кроме того, в структуре сплава после РК при $\mu = 16$ (для всех трех режимов) также наблюдаются двойники деформации шириной ~0,2 мкм. Измельчение структуры обеспечивает высокий уровень механических свойств. После ротационной ковки при понижении температуры деформации с 400 °С до 350 °С и обеспечении суммарной вытяжки равной 16 (режим 1) были получены наилучшие механические свойства: $\sigma_B = 380$ МПа и $\sigma_{0,2} = 330$ МПа при относительном удлинении $\delta = 12,6\%$ (таблица 3).

Показано, что ротационная ковка сплава WE43 по обоим режимам приводит к формированию УМЗ структуры. После РК при 350 °С и суммарной вытяжке 2,78 (режим 1) формируется зеренно-субзеренная структура со средним размером структурных элементов 658 ± 24 нм, а также частицы 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, а также к образованию включений второй фазы $Mg_{41}Nd_5$ средним размером 310 ± 9 нм (рисунок 7).

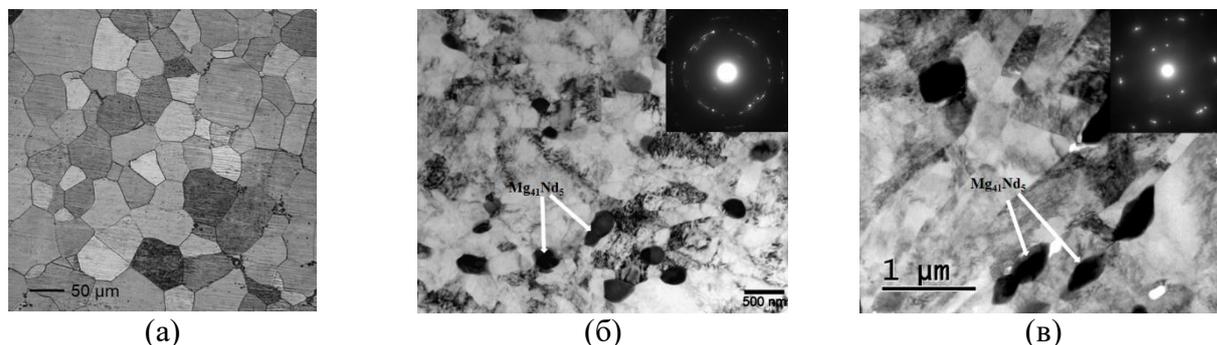


Рисунок 7 – Микроструктура сплава WE43 в исходном состоянии (а), а также после РК по режиму 1 при температуре 350 °С (б) и режиму 2 при температуре 325 °С (в)

Показано, что измельчение структуры сплава WE43 в процессе ротационнойковки привело к улучшению механических характеристик сплава. Ротационнаяковка при 350 °С и суммарной вытяжки 2,78 приводит к росту прочностных характеристик и относительного удлинения до значений $\sigma_B = 393$ МПа и $\sigma_{0,2} = 260$ МПа и $\delta = 12,5\%$. Увеличение пластичности сплава может быть связано с осаждением мелкодисперсных интерметаллических частиц, которое происходит преимущественно на базисных плоскостях скольжения. Эти частицы являются препятствиями для скольжения дислокаций в базисных плоскостях, вследствие чего в сплаве активируется призматическое скольжение, которое и приводит к росту относительного удлинения сплава. В то же время, 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, до $\sigma_B = 416$ МПа и $\sigma_{0,2} = 287$ МПа при небольшом падении относительного удлинения до $\delta = 7,9\%$ за счет формирования двойников деформации.

Таблица 3 – Механические свойства сплавов МА2-1пч и WE43 в различных состояниях

Состояние сплава		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
МА2-1пч	Исходное	220	280	10,2
	РСП, 140 °С, $\varepsilon = 2,63$	243	324	14,5
	РК, 350 °С, $\mu = 16$	330	380	12,0
WE43	Исходное	161	234	9,0
	РК, Режим 1, 350 °С, $\mu = 2,78$	260	393	12,5
	РК, Режим 2, 325 °С, $\mu = 2,56$	287	416	7,9

Установлено, что формирование ультрамелкозернистой структуры в процессе ротационной ковки не влияет на стойкость сплава WE43 к электрохимической (рисунок 8) и химической коррозии.

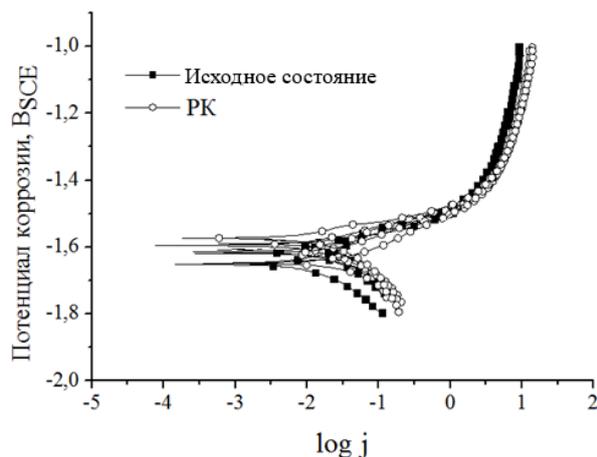


Рисунок 8 – Результаты исследования электрохимической коррозии сплава WE43 до и после РК (SCE – насыщенный каломельный электрод)

Ротационная ковка 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 после ковки, однако рост укладывается в пределы погрешности измерения. Результаты изучения коррозионного поведения, исследованного с помощью методов потери массы и выделения водорода, имеют схожую закономерность изменения параметров.

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.

Таким образом, ротационная ковка является эффективным методом получения УМЗ структуры в магниевых сплавах. Измельчение структуры сплава МА2-1пч, а также формирование высокой плотности двойников деформации позволяет повысить прочность сплава МА2-1пч, а активация призматического скольжения – увеличить его пластичность. В случае сплава WE43 РК приводит к формированию УМЗ структуры, которая позволяет существенно повысить его прочность, при небольшом снижении пластичности, и не влияет на стойкость сплава к электрохимической коррозии.

Шестая глава содержит результаты исследования биосовместимости *in vitro* сплава WE43 в исходном крупнозернистом состоянии и после различных деформационных обработок (РКУП, МОД и РК). Также приведены результаты исследования биосовместимости *in vivo* сплава WE43 в исходном состоянии и в УМЗ состоянии после мультиосевой деформации.

Было показано, что измельчение зерна с помощью равноканального углового прессования и мультиосевой деформации, в целом, улучшает биосовместимость *in vitro* сплава WE43 по сравнению с исходным состоянием: повышается жизнеспособность

лейкоцитов, улучшается пролиферация мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК) костного мозга собаки, а скорость деградации сплава снижается. При этом в сплаве после МОД также наблюдается замедление гемолиза эритроцитов, которое для сплава подвергнутого РКУП происходит только на начальном этапе инкубации. В случае сплава, обработанного методом ротационной ковки, наблюдается только улучшение жизнеспособности лейкоцитов, однако не происходит уменьшения гемолитической активности эритроцитов и улучшение клеточной пролиферации. Также для образцов сплава после РК отмечено существенное ускорение деградации в сыворотке крови крупного рогатого скота, что, вероятно, связано с увеличением параметров шероховатости поверхности (рисунок 9).

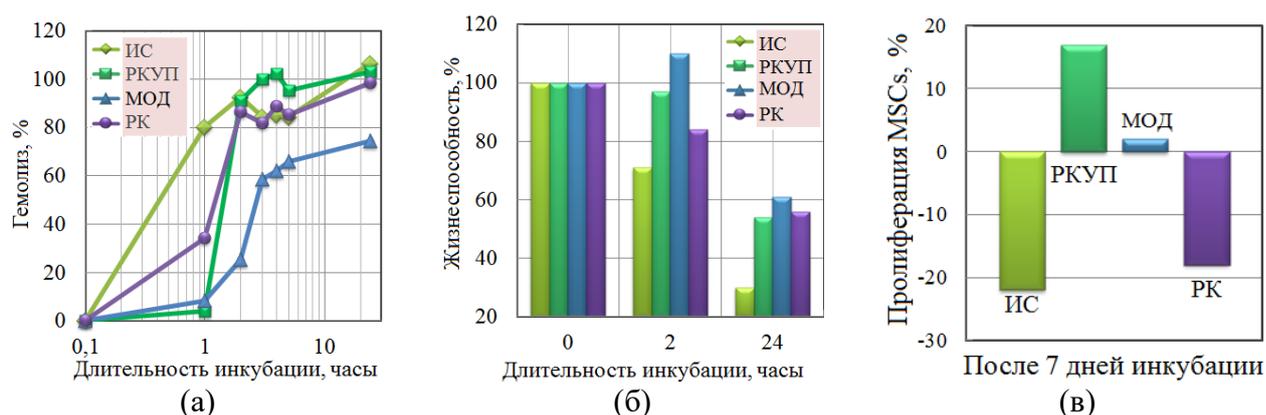


Рисунок 9 – Биосовместимость *in vitro* сплава WE43 в исходном состоянии и после ИПД, где а – гемолиз эритроцитов, б – жизнеспособность лейкоцитов, в – пролиферация ММСК

По результатам исследования биосовместимости *in vivo* установлено, что сплав WE43 является перспективным сплавом для создания биорезорбируемых имплантатов. После двух месяцев имплантации образцов сплава в исходном состоянии под кожу линейным мышам не было обнаружено никаких видимых признаков общего токсического воздействия имплантатов на внутренние органы. По сравнению с контрольными мышами не выявлено признаков острой гепатотоксичности.

Сравнение биодеградации *in vivo* сплава в исходном состоянии и после МОД показало, что биодеградация образцов сплава WE43 в исходном состоянии в организме мыши протекала значительно быстрее в сравнении с образцами сплава WE43 после мультиосевой деформации (рисунок 10). Потеря целостности пластин из сплава в исходном состоянии была зафиксирована уже через 2 недели после операции. При этом деградация сплава в исходном состоянии протекала с выделением значительного объема газа, о чем свидетельствует его локализованное в нескольких точках накопление в окружающих образец тканях. Итогом наблюдений стало разрушение исходного образца сплава WE43 на шестой неделе

имплантации. Процесс биодеградации образцов сплава WE43 в УМЗ состоянии протекал значительно медленнее. Начало процесса активной деструкции, сопровождаемого накоплением газа в тканях и краевой эрозией образцов, наблюдалось только через четыре недели после имплантации. В дальнейшем описанный эффект прогрессировал. Тем не менее, к концу наблюдения изменения со стороны образцов сплава после МОД были минимальны – их форма была полностью сохранена, целостность не потеряна, изменился только цвет поверхности пластин (рисунок 10). В целом, потеря массы образцов после 6 недель имплантации составила 46% от исходной массы для недеформированного сплава и 7% для сплава после мультиосевой деформации.

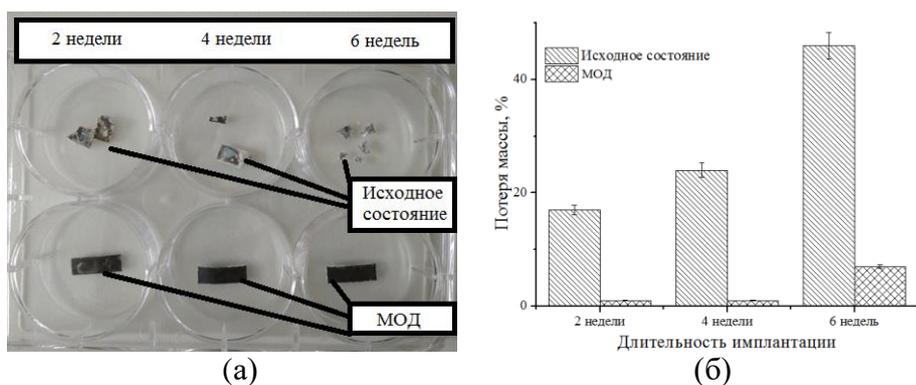


Рисунок 10 – Образцы сплава WE43 после имплантации мышам на 2, 4 и 6 недель (а) и динамика потери массы образцов *in vivo* (б)

Гистологические исследования после 6 недель имплантации показали, что в области контакта тканей с образцами сплава в обоих состояниях наблюдалась подобная картина: к образцам прилежала толстая капсула, содержащая волокна соединительной ткани, инъецированная кровеносными сосудами, а вокруг нее наблюдалась клеточная инфильтрация с вовлечением гигантских многоядерных клеток (рисунок 11).

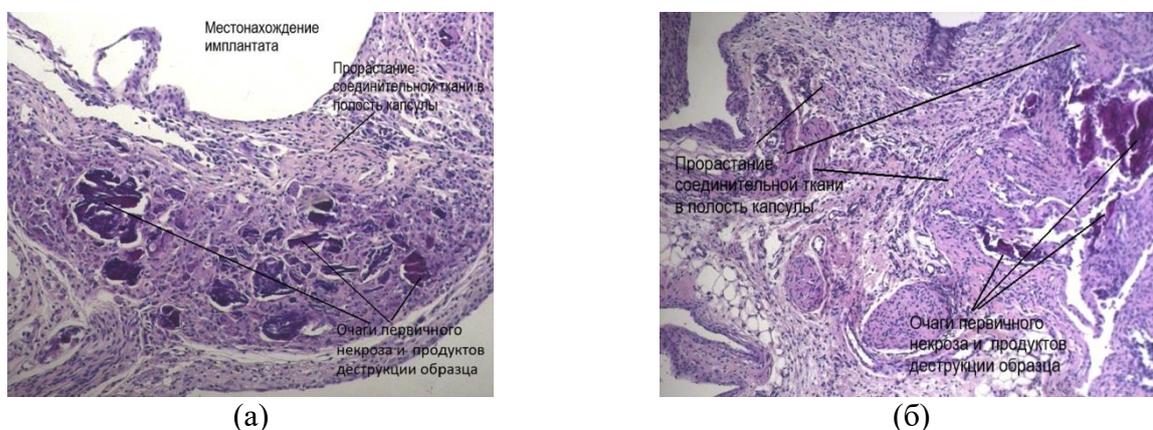


Рисунок 11 – Гистологическое исследование тканей в области контакта с образцами сплава WE43 в исходном состоянии (а) и после МОД (б) через 4 недели после имплантации

При этом вокруг продуктов деградации и очагов некроза, образовавшихся в результате контакта тканей с образцами сплава на начальном этапе имплантации, отмечено появление

новообразованной соединительной ткани. Эта ткань, прорастая в полость образованной ранее капсулы, постепенно начала замещать подвергнутую некрозу ткань вокруг дефекта, образовавшегося на начальном этапе имплантации. Имплантация сплава WE43 в обоих состояниях (как исходном, так и после МОД) хоть и привела к скоплению газов в межтканевом пространстве и формированию некротических масс в области контакта тканей и образцов сплава, однако эти дефекты через достаточно короткий срок постепенно исчезали: очаги скопления газа рассасывались, а некротические массы прорастали новообразованной соединительной тканью. То есть, в области имплантации наблюдалось развитие интенсивных восстановительных процессов. Кроме того, стоит отметить, что негативные эффекты были более выраженными для сплава в исходном состоянии.

Таким образом, МОД, в целом, приводит к улучшению биосовместимости *in vivo*. Помимо снижения скорости деградации *in vivo* более чем в 6 раз, отмечалось также уменьшение скорости выделения водорода, а, следовательно, и уменьшение объема накопленного вокруг имплантированного образца газа. При этом интенсивные восстановительные процессы привели к постепенному устранению негативных эффектов (скопление газа, некроз тканей). Это говорит о том, что данный материал (особенно после МОД), в настоящий момент, не имеет противопоказаний к применению в качестве материала для изготовления имплантатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Кручение под высоким давлением (КВД) сплава WE43 приводит к формированию нанокристаллической структуры с размером зерна 30 – 100 нм и смещенной базисной текстурой. 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 MA2-1пч 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 MA2-1пч 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 ротационной ковки (РК). После РК в сплаве WE43 формируется структура с размером структурных элементов 500 – 800 нм, в то время как в сплаве MA2-1пч – 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 MA2-1пч – 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.

6) 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*.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Список статей в рецензируемых журналах:

1. Добаткин, С.В. Структура и свойства магниевых сплавов 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 основных тезисов конференций:

1. Мартыненко, Н.С. Повышение механических и коррозионных свойств магниевоегосплава 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.

2. 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.

3. 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/>).

4. 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.

5. Мартыненко, Н.С. Улучшение биосовместимости *in vitro* магниевое 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.

6. Мартыненко, Н.С. Повышение прочности и коррозионной стойкости магниевое 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. 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/>)

12. 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.

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.