

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСиС»

На правах рукописи

КАДИРОВ ПУЛАТ ОМАНОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И РЕЖИМОВ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА
СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ СПЛАВОВ С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ
СИСТЕМЫ FE-MN**

05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент, Пустов Юрий Александрович

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Аналитический обзор литературы	15
1.1. Металлические биоматериалы	15
1.2. Металлические биodeградируемые материалы	16
1.3. Критерии, предъявляемые к биodeградируемым материалам	20
1.4. Диаграмма фазового состояния сплавов системы Fe-Mn-Si	21
1.5. Микроструктура и фазовый состав сплавов системы Fe-Mn-Si	27
1.6. Механические свойства и мартенситное превращение в сплавах системы Fe-Mn-Si 30	
1.7. Сплавы с памятью формы	34
1.8. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов на основе системы Fe-Mn-Si	44
1.9. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Fe-Mn-Si под напряжением	51
1.10. Выводы по главе 1	53
Глава 2. Материалы и методы исследования	55
2.1. Исследуемые сплавы	55
2.2. Режимы ТМО	57
2.3. Методика исследования микроструктуры и фазового анализа	58
2.4. Методика исследования температур мартенситных превращения дифференциальной сканирующей колориметрией	59
2.5. Методы исследования механических и функциональных усталостных испытаний	59
2.6. Методы коррозионно-электрохимических испытаний	61
2.7. Выводы по главе 2	65
Глава 3. Исследование структуры сплавов системы Fe-Mn-Si	66
3.1. Световая микроскопия	66
3.2. Просвечивающая электронная микроскопия	68

3.3. Рентгеноструктурный анализ	70
3.4. Исследование характеристических температур мартенситного превращения	72
3.5. Выводы по главе 3	75
Глава 4. Исследование механических и функциональных усталостных свойств сплавов системы Fe-Mn-Si.....	76
4.1. Статические механические испытания на растяжения до разрушения	76
4.2. Функциональные усталостные испытания	78
4.3. Влияние механоциклирования на фазовый состав.....	83
4.4. Температурная зависимость модуля Юнга.....	87
4.5. Выводы по главе 4	88
Глава 5. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Fe-Mn-Si.....	90
5.1. Хронопотенциометрические и вольтамперометрические исследования коррозионно-электрохимических процессов	90
5.2. Исследование продуктов коррозии методом резонансной фотоэлектронной спектроскопией химического анализа (РФЭС)	96
5.3. Усталостные коррозионные циклические испытания на изгиб в биологическом растворе Хэнкса	102
5.4. Выводы по главе 5	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	111
Приложение А	124

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СПФ – сплавы с памятью формы;

ТО – термическая обработка;

ТМО – термомеханическая обработка;

ГП – горячая прокатка;

ХП – холодная прокатка;

ПДО – последеформационный отжиг;

КТ – комнатная температура;

НТМО – низкотемпературная термомеханическая обработка;

ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

M_n – температура начала прямого мартенситного превращения;

M_k – температура конца прямого мартенситного превращения;

A_n – температура начала обратного мартенситного превращения;

A_k – температура конца обратного мартенситного превращения;

Введение

Использование металлических биодеградируемых имплантатов в травматологии, ортопедии и челюстно-лицевой хирургии в настоящее время вызывает большой интерес у медицинского сообщества. Применение биоматериалов в качестве фиксирующих конструкций подразумевает использование металлических пластин, скоб, винтов и штифтов. В некоторых случаях после полного восстановления костной ткани фиксирующие элементы необходимо удалять из организма человека. Данная процедура является болезненной и дорогостоящей. В связи с этим, биодеградируемые металлические материалы наилучшим образом подходят для использования в качестве временных костных имплантатов. Наряду с биодеградацией данные имплантаты должны сочетать высокую биосовместимость и соответствующие физико-механические свойства.

Потребность в таких материалах обусловлена тем, что традиционные медицинские сплавы (нержавеющая сталь, кобальтовые сплавы, титан и сплавы на его основе, сплавы благородных металлов) не проявляют склонность к биодеградации. Более того, несмотря на высокое сочетание биосовместимости и физико-механических свойств, эти материалы в процессе долгосрочной эксплуатации проявляют определенные недостатки, которые ограничивают их применение. К этим недостаткам следует отнести повторное хирургическое вмешательство с целью удаления имплантата, возможные аллергические реакции, расшатывание имплантата и усталостное разрушение.

В качестве альтернативы традиционным имплантируемым сплавам рассматриваются биоразлагаемые сплавы на основе Mg, Fe и Zn. Сплавы на основе Mg разлагаются слишком быстро (в среднем от 1 до 4 месяцев), а процесс их биодеградации сопровождается выделением газообразного водорода. Кроме того, Mg демонстрирует плохие механические свойства. Скорость биодеградации Fe, напротив, слишком низкая, но в то же время, Fe обладает высокими механическими свойствами. Скорость растворения Zn находится между значениями для Mg и Fe, что на первый взгляд можно считать приемлемым для биоразлагаемых материалов. Однако сплавы на основе Zn обладают низкой прочностью и пластичностью.

Принято считать, что оптимальные значения механических свойств биоразлагаемых металлических материалов должны составлять: предел прочности при растяжении не менее 300 МПа, предел текучести не менее 230 МПа, относительное удлинение до разрушения 15–18 %, модуль Юнга приближенный к модулю Юнга костной ткани для обеспечения высокой биомеханической совместимости. Такое сочетание свойств может быть достигнуто на

перспективных сплавах Fe-Mn-Si с определенным диапазоном состава, в котором возможна реализация эффекта памяти формы за счет обратимого мартенситного превращения γ (ГЦК) \leftrightarrow ϵ (ГПУ).

Необходимыми условиями для достижения выраженного эффекта памяти формы являются низкое значение объемного эффекта при превращении кристаллической решетки фазы γ –аустенит в ϵ –мартенсит и низкая энергия дефектов упаковки. Добавление Si приводит к значительному уменьшению объемного эффекта γ (ГЦК) \leftrightarrow ϵ (ГПУ) превращения. Критическая движущая сила для мартенситного превращения увеличивается с увеличением содержания Mn и уменьшается с увеличением концентрации Si. Благоприятный интервал составов для выраженного эффекта памяти формы в поликристаллических сплавах Fe-Mn-Si составляет 28–33 масс. % Mn и 4–6 масс. % Si. Добавление кремния при постоянном содержании железа и марганца так же приводит к упрочнению сплава. Марганец снижает стационарный потенциал и может придавать сплаву антиферромагнитные свойства. Скорость биодеградации увеличивается с введением в состав сплава Mn.

Несмотря на значительное количество исследований, направленных на улучшение функциональных характеристик сплавов системы Fe-Mn-Si (в том числе полученных методами порошковой металлургии и механического сплавления) с различными концентрациями марганца, кремния и других элементов, оптимальное сочетание химического состава и режимов термомеханической обработки (ТМО), которые позволят привести значения скорости биодеградации и модуля Юнга к оптимальным значениям посредством понижения температуры начала прямого мартенситного превращения (M_n) в область температур близких к температуре человеческого тела, при которой реализуется эффект предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки, еще не достигнуты.

ТМО, включающая различные режимы термических и деформационных условий, хорошо известна как эффективный способ управления структурой металлического материала и, следовательно, его функциональными свойствами. В частности, можно значительно повысить механические свойства, степень реализации и стабильность эффектов памяти формы и сверхупругости в сплавах с памятью формы за счет изменения структурных особенностей фаз, зерен и субзерен. Кроме того, различия в структуре и фазовых состояниях могут существенно повлиять на коррозионно-электрохимическое поведение разрабатываемых материалов, что дает возможность контролировать скорость биодеградации.

В течение всего срока службы имплантируемые металлические материалы подвергаются циклическому механическому нагружению, которое может привести к

накоплению пластической деформации, и соответственно, к возникновению и распространению усталостных трещин в местах концентрации напряжений, что впоследствии приводит к разрушению и выходу из строя имплантата. В связи с этим большой интерес представляет исследование усталостного поведения имплантируемых материалов.

Большинство исследований сплавов системы Fe-Mn-Si направлены на использование сплавов в качестве конструкционных материалов технического назначения. Существенно мало функциональных усталостных исследований, посвященных изучению сплавов системы Fe-Mn-Si в качестве медицинских имплантируемых материалов. В связи с этим, для биodeградируемых материалов особый интерес представляют функциональные усталостные исследования в коррозионной среде, например, в модельном биологическом растворе Хэнкса, имитирующем состав неорганической жидкой фракции костной ткани организма человека, при температурах, близких к температуре человеческого тела.

Исходя из вышесказанного и анализа научной литературы была сформулирована цель данной работы:

Изучение влияния состава и различных режимов ТМО на структуру; температуры прямого и обратного мартенситного превращения; механические и функциональные усталостные характеристики; коррозионно-электрохимическое и усталостное коррозионно-электрохимическое поведение в биологическом растворе Хэнкса, и на основании полученных результатов установить оптимальный состав и режимы ТМО сплава Fe-Mn-Si, при которых наилучшим образом сочетаются биомеханическая совместимость, механические и функциональные свойства, а также скорость биodeградации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. На основании анализа литературных данных выбрать составы и рациональные режимы ТМО сплавов системы Fe-Mn-Si.
2. Провести ТМО сплавов системы Fe-Mn-Si, включая исходное состояние (ИС) - гомогенизационный отжиг при 900 °С в течение 60 минут; горячую прокатку с истинной степенью деформации $\epsilon=0.3$ при 600 (ГП₆₀₀) и 800 °С (ГП₈₀₀), а также холодную прокатку при комнатной температуре с истинной степенью деформации $\epsilon=0.3$ с последеформационным отжигом при 500 (ХП₅₀₀) и 600 °С (ХП₆₀₀) в течение 30 минут.

3. Изучить влияние различных режимов ТМО на структуру, фазовое состояние, характеристические температуры прямого и обратного мартенситного превращения и механические свойства сплавов системы Fe-Mn-Si.

4. Изучить изменения условного предела текучести, модуля Юнга, остаточной деформации в цикле, накопленной деформации после N-числа циклов и общего количества циклов до разрушения в ходе функциональных усталостных испытаний сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после выбранных режимов ТМО.

5. Изучить влияния механоциклирования на фазовый состав сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀.

6. Изучить закономерности изменения модуля Юнга при изменении температуры испытаний от температуры A_k до температуры M_n .

7. Изучить коррозионно-электрохимическое, а также усталостное коррозионно-электрохимическое поведение сплава Fe-30Mn-5Si в модельном растворе Хэнкса.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности изменения структуры и фазового состава сплавов системы Fe-Mn-Si после ТМО.

2. Определены закономерности влияния ТМО на изменение механических свойств и усталостной долговечности сплава Fe-30Mn-5Si.

3. Показано, что сплав Fe-30Mn-5Si, после ТМО по режиму ГП₈₀₀ обладает динамически рекристаллизованной структурой, при которой достигается наименьшая температура M_n (38 °C) и наиболее высокая усталостная долговечность.

4. Экспериментально установлено, что деформация в ходе механоциклирования по схеме растяжение-разгрузка на 0,5 % сплава Fe-30Mn-5Si, после ТМО по режиму ГП₈₀₀, осуществляется за счет образования стабильного ϵ -мартенсита в ходе превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$, который не исчезает при снятии нагрузки, следовательно, в процессе циклической нагрузки наблюдается значительное уменьшение объемной доли γ -аустенита и увеличение объемной доли ϵ -мартенсита.

5. Установлена закономерность изменения модуля Юнга сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀ при приближении к температуре M_n . Показано, что при приближении к температуре M_n наблюдается эффект предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки, что проявляется в уменьшении модуля Юнга при приближении к температуре M_n .

6. Обоснованы причины незначительного уменьшения скорости коррозии сплавов системы Fe-Mn-Si после ТМО по всем используемым режимам по сравнению с их исходным состоянием и более высокой скорости растворения Fe-30Mn-5Si по сравнению с сплавами Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si.

7. Изучена кинетика усталостного коррозионно-электрохимического разрушения сплава Fe-30Mn-5Si в растворе Хэнкса до и после различных режимов ТМО и предложен механизм развития коррозионно-усталостных трещин, основанный на представлении о пластифицирующем действии хемомеханического эффекта, определена роль необратимого мартенситного превращения в ограничении их распространения.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Определены точный состав - Fe-30Mn-5Si, и режимы ТМО, включающей гомогенизационный отжиг при 900 °С в течение 60 минут с последующей горячей прокаткой при 800 °С с истинной степенью деформации $\epsilon=0.3$, при которых наблюдаются минимальная температура $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращения (38 °С), высокий уровень механических свойств и функциональной усталостной долговечности, а также приемлемая скорость коррозии.

2. Разработанные режимы ТМО были успешно апробированы и использованы при изготовлении заготовок сплавов системы Fe-Mn-Si для медицинских имплантатов в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ».

Методология и методы исследования:

Методом световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии изучали структуру сплавов системы Fe-Mn-Si. Механические свойства исследовали посредством статических испытаний на растяжение до разрушения. Функциональное усталостное поведение изучали посредством циклических механических испытаний по схеме деформация-разгрузка. Коррозионно-усталостное поведение проводили посредством циклической деформации на изгиб в модельном биологическом растворе Хэнкса. Оценку скорости коррозии изучали по результатам измерения плотностей токов коррозии методом экстраполяции поляризационных кривых.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности изменения структуры и фазового состава после ТМО по режимам, формирующим динамически полигонизованную и рекристаллизованную, а также статически полигонизованную структуру сплава системы Fe-Mn-Si.

2. Результаты определения характеристических температур прямого и обратного мартенситного $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ превращения сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после выбранных режимов ТМО, в процессе которых наблюдается понижение температуры начала прямого мартенситного превращения близких к температуре человеческого тела.

3. Результаты механических и функциональных усталостных испытаний сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО по выбранным режимам.

4. Результаты исследования усталостных коррозионно-электрохимических испытаний сплава Fe-30Mn-5Si в модельном растворе Хэнкса.

5. Закономерности изменения фазового состава в процессе функциональных усталостных испытаний сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀

6. Закономерности изменения величины модуля Юнга при приближении к температуре M_n сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀.

7. Результаты коррозионно-электрохимических исследований сплавов системы Fe-Mn-Si в исходном состоянии и после ТМО.

Личный вклад автора:

Основные результаты, изложенные в данной диссертации, получены лично автором. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, проведении испытаний, обработке и анализе полученных результатов, составлении аналитического обзора литературы, формулировки выводов и подготовки научных статей.

Вклад соавторов

Научный руководитель доцент, к.ф.-м.н. Пустов Ю. А. осуществлял научное руководство, оказывал непосредственную помощь в анализе и обобщении результатов коррозионно-электрохимических и коррозионно-усталостных испытаний, а также в постановке цели и задач, подготовке научных статей. Профессор, д.ф.-м.н. Прокошкин С. Д., в.н.с., к.т.н. Жукова Ю. С. и в.н.с., к.т.н. Дубинский С. М. оказывали помощь в постановке

целей и задач данной работы, анализе и обобщении результатов структурных, механических и усталостных функциональных испытаний, подготовке научных статей.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена использованием современного научно-исследовательского оборудования, комплексным подходом к решению основных задач, а также отсутствием противоречий полученных результатов с современным научным представлением и имеющимися литературными данными.

Апробация работы:

Основные результаты работы были изложены на следующих научных конференциях:

1. IX-ая Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018", 24-26.04.2018 г., Москва, Россия.
2. Сплавы с эффектом памяти формы. Третья Международная научная конференция, 16–20 авг. 2018 г., Челябинск, Россия.
3. European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2018, 27-31.08.2018 г., Мец, Франция.
4. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 27-31.05.2019 г., Брест, Беларусь.
5. EUROMAT 2019 – European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 01-05.09.2019 г., Стокгольм, Швеция.
6. Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 22-25.04.2019 г., Москва, Россия.
7. VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 1-5.10.2020 г., Суздаль, Россия.
8. X-ая Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/21", 20-22.04.2021, Москва, Россия.

По результатам исследования был получен 1 патент и 1 ноу-хау.

Получены следующие награды:

1. Победитель программы «У.М.Н.И.К» 2019 г.

2. Стипендиат Правительства Российской Федерации по приоритетным направлениям для аспирантов 2020-2021 гг.

Основное содержание исследования отображено в 12 печатных работах, из них 3 входящие в международные базы данных «Web of Science», «Scopus», 4 в перечень ВАК, включая 1 патент:

1. S. Prokoshkin, Y. Pustov, Y. Zhukova, P. Kadirov, S. Dubinskiy, V. Sheremetyev, and M. Karavaeva, Effect of Thermomechanical Treatment on Functional Properties of Biodegradable Fe-30Mn-5Si Shape Memory Alloy, Metallurgical and Materials transactions A, 2021, v. 52A., pp. 2024-2032.
2. S. Prokoshkin, Y. Pustov, Y. Zhukova, P. Kadirov, M. Karavaeva, A. Prosviryakov and S. Dubinskiy, Effect of thermomechanical treatment on structure and functional fatigue characteristics of biodegradable Fe-30Mn-5Si 3 (wt.%) shape memory alloy, Materials, 2021, v. 14.
3. R. Drevet, Y. Zhukova, P. Kadirov, S. Dubinskiy, A. Kazakbiev, Y. Pustov, and S. Prokoshkin, Tunable Corrosion Behavior of Calcium Phosphate Coated Fe-Mn-Si Alloys for Bone Implant Applications, Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, v. 49a, pp. 6553-6560.
4. IX-ая Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018"): «Получение, исследование механического и коррозионно-электрохимического поведения сплавов с памятью формы Fe-Mn медицинского назначения». П.О. Кадиров, П.Е. Маликова, Ю.С. Жукова, С.М. Дубинский, Ю.А. Пустов, С.Д. Прокошкин. Сб. материалов международной научной конференции 24-26.04.2018 г., Москва.
5. Сплавы с эффектом памяти формы. Третья Международная научная конференция (Челябинск, Россия, 16–20 авг. 2018 г.): «Сплавы с памятью формы Fe-Mn-Si как биорезорбируемые материалы медицинского назначения». Ю.С. Жукова, Р. Древе, П.О. Кадиров, С.М. Дубинский, А.С. Конопацкий, С.Д. Прокошкин, сб. мат. международной конференции, стр. 79.
6. European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT 2018 (27-31.08.2018 г., Мец, Франция): "Synthesis and characterization of FeMnSi alloys as potential biomedical materials". Y. Zhukova, R. Drevet, P. Kadirov, Yu. Pustov, S. Prokoshkin.

7. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (27-31.05.2019 г., Брест, Беларусь): «Получение, исследование влияния режимов термомеханической обработки на структуру и коррозионно-электрохимическое поведение биорезорбируемых сплавов медицинского назначения с эффектом памяти формы на основе системы Fe-Mn. Кадиров П.О., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Пустов, Ю.А., Прокошкин С.Д. Сб. материалов международной научной конференции, стр. 543-544.
8. EUROMAT 2019 – European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (01-05.09.2019 г., Стокгольм, Швеция): “The influence of thermomechanical treatment on structure and properties of Fe-30Mn-5Si biodegradable shape memory alloy”, Y. Zhukova, P. Kadirov, Y. Pustov, S. Dubinskiy, S. Prokoshkin.
9. Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», Москва, 22-25 октября 2019 г.: «Влияние режимов термомеханической обработки на структуру и коррозионно-электрохимическое поведение биорезорбируемого сплава медицинского назначения Fe-30Mn-5Si». Кадиров П.О., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Пустов Ю.А. Прокошкин С.Д. Сб. тезисов науч.-техн. семинара, стр.103.
10. VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи: «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, Россия, 1-5 октября 2020 г.: «Влияние режимов термомеханической обработки на структуру и коррозионно-электрохимическое поведение биорезорбируемого сплава медицинского назначения Fe-30Mn-5Si». Кадиров П. О., Жукова Ю. С., Дубинский С. М., Шереметьев В. А., Пустов Ю.А., Прокошкин С. Д., Караваева М. А. Сб. материалов международной научной конференции, стр. 353.
11. X-ая Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/21": «Влияние термомеханической обработки на механические и коррозионно-электрохимические свойства сплава с памятью формы Fe-30Mn-5Si». П.О. Кадиров, Ю.С. Жукова, С.М. Дубинский, В.А. Шереметьев, М.А. Караваева, Ю.А. Пустов, С.Д. Прокошкин, Сб. трудов X-ой Евразийской научно-практической конференции, 2021, с. 126.
12. Устройство для изучения коррозионно-усталостного разрушения металлов и сплавов в ходе механических испытаний в жидком электролите: пат. 2725108 Рос. Федерация: G01N 17/02 (2006.01); G01N 3/32 (2006.01) / Дубинский С.М., Жукова

Ю.С., Коробкова А.А., Рулев М.С., Кадиров П.О., Коротичкий А.В., Пустов. Ю.А., Прокошкин С.Д.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» - № 2019144509; заявл. 27.12.2019, опубл. 29.06.2020, Бюл. № 19 – 9 с.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, выводов. Содержит 59 рисунков, 16 таблиц, библиографический список состоит из 164 источников.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1. Металлические биоматериалы

В настоящее время металлические имплантируемые материалы играют основополагающую роль в современной медицине. Трудно представить область медицины, в которой бы не использовались металлические имплантируемые материалы в качестве функциональных элементов. К данным изделиям следует отнести металлические медицинские фиксирующие элементы, использующиеся в травматологии (винты, шурупы, стяжки, гвозди, пластины и т. д.) с целью восстановления поврежденной костной ткани, стенты в сосудистой хирургии, различные эндопротезы суставов (тазобедренные, коленные, локтевые), а также различные виды крепления кератопротезов в офтальмологии. Разнообразие металлических медицинских конструкций с каждым годом растет, и на данный момент составляет тысячи различных модификаций. Такое активное развитие медицинской имплантологии заключается в стремлении ученых не только улучшить физико-механические свойства, но и приблизить основные свойства металлических изделий к свойствам тканей организма человека. [1]

Первоначальное использование металлических фиксирующих устройств с целью регенерации и восстановления костной ткани подразумевало постоянное внедрение имплантата в организм человека. Подбор материала осуществлялся экспериментальным методом. В качестве имплантируемых материалов использовались такие металлы как золото, серебро, платина, медь, свинец и железо. В дальнейшем было принято решение прекратить использование некоторых металлов из-за ряда причин. В связи с низкими механическими свойствами и высокой стоимостью исходных материалов имплантатов на основе золота и платины. Свинец проявлял высокую токсичность, и только серебро и железо считались подходящими материалами. Несмотря на высокие антибактериальные свойства, имплантаты на основе серебра обладали низкими механическими свойствами. Сообщалось о проявлении негативного эффекта металлоза, который заключается в локальном разрушении мягких и твердых тканей организма человека, основанным на механико-биологическом и химико-токсическом воздействии металлических имплантатов [2]. Из-за проявления эффекта металлоза, было принято решение использовать металлические материалы, которые проявляют высокую стойкость к процессам коррозии.

Первое упоминание использования нержавеющей стали в качестве имплантируемых материалов датируется 1926 г. Наряду с нержавеющей сталью, примерно в это же время

широкое применение находит кобальтохромовый сплав благодаря своим высоким физико-механическим свойствам, а также высокой коррозионной стойкости в организме человека.

В середине 20-го столетия постепенно наблюдается использование новых материалов – тантал, титан и сплавы на его основе. Тантал быстро был выведен из использования из-за высокого удельного веса, высокого модуля Юнга и низкого предела текучести, в то время как сплавы на основе титана нашли широкое применение благодаря низкому удельному весу, высоким физико-механическим свойствам и высокой коррозионной стойкости.

В начале 70-ых годов 20-ого столетия в качестве медицинских имплантатов активно применяются функциональные сплавы с памятью формы (СПФ), основным материалом которого являлся сплав никелида титана TiNi. Сплав никелида титана нашел широкое применение почти во всех отраслях медицины. На сегодняшний день данные материалы используются в качестве внутрикостных штифтов, имплантатов для соединения костных отломков, фиксирующих элементов позвоночника для снятия деформационного искривления в ортопедии и т.д.

Однако, к началу 21 столетия начали появляться работы, в которых изучалось явление биодеградации металлических имплантатов. Это обусловлено тем, что традиционные материалы, такие как титан и сплавы на его основе, кобальтовые сплавы, сплавы благородных металлов и нержавеющей стали обладают рядом недостатков. К этим недостаткам следует отнести ограничение роста костной ткани и аллергические реакции в долгосрочном применении [3, 4], а также повторное хирургическое вмешательство, так как в некоторых случаях после полного восстановления костной ткани фиксирующие элементы необходимо удалять из организма человека. Данная процедура является дорогостоящей и болезненной. В связи с этим, биодеградируемые металлические материалы наилучшим образом подходят для использования в качестве временных костных имплантатов [5].

1.2. Металлические биодеградируемые материалы

Все металлы, стандартный электродный потенциал которых ниже водорода (принятого за нуль), демонстрируют возможность проявления коррозионных процессов в нейтральной водной среде [6] (рисунок 1).



Рисунок 1 – Электрохимический ряд активности металлов

В качестве альтернативы традиционным сплавам рассматриваются биорезорбируемые сплавы на основе Mg, Fe и Zn [7].

Сплавы на основе Mg считаются одними из перспективных биodeградируемых материалов для костных имплантатов, благодаря высокой удельной прочности при подходящем модуле Юнга, высокой способности к биodeградации и хорошей биосовместимости. Модуль Юнга сплавов на основе Mg близок к модулю Юнга костной ткани и составляет примерно 45 ГПа. Традиционные медицинские сплавы, такие как титан и сплавы на его основе, кобальтовые сплавы и нержавеющие стали обладают более высоким модулем Юнга. Высокое значение модуля Юнга имплантируемого материала негативным образом влияет на костную ткань. Имплантат, обладающий высоким модулем Юнга, экранирует поступающее внешнее напряжение из окружающей среды, что приводит к атрофии костной ткани, а также к ослаблению имплантата и к преждевременному выходу имплантата из строя [8, 9].

В последние годы сплавы на основе Mg завоевали хорошую репутацию в качестве биodeградируемых костных имплантатов, однако, существует ряд проблем при использовании данного материала в ортопедии и травматологии. Одной из проблем является низкая механическая прочность чистого Mg, которой недостаточно для поддержания физиологической нагрузки организма, что делает его использование в качестве несущего нагрузку имплантата невозможным [10]. По этой причине необходимо усиливать чистый Mg различными легирующими компонентами. Другой проблемой при использовании биodeградируемых имплантатов на основе магния является их чрезмерно высокая скорость биodeградации в физиологической среде. Высокая скорость биodeградации отрицательно влияет на способность поддерживать механическую целостность имплантата в течении всего процесса регенерации костной ткани, а растворение магниевых сплавов сопровождается выделением газообразного водорода. Выделяемые пузыри водорода из имплантата на основе

магния, могут образовывать «карманы» в окружающих тканях, что приводит к торможению заживления тканей организма человека [11-14, 15].

В начале 20-го века начали появляться работы по изучению сплавов на основе Zn в качестве биodeградируемых имплантатов. Стандартный электродный потенциал чистого Zn выше, чем у Mg, и ниже, чем у Fe. Клинически доказано, что сплавы на основе Mg деградируют слишком быстро, а сплавы на основе Fe, наоборот, слишком медленно. Скорость биodeградации сплавов на основе Zn является приемлемой, что было доказано клиническими испытаниями [16].

Основным недостатком, препятствующим использованию имплантатов из чистого и низколегированного Zn, является их слабые механические свойства. Опубликованные работы по цинку касаются в основном его биосовместимости и скорости коррозии, а также влияния различных легирующих элементов, таких как Mg и Ca. Но, необходимо отметить, что скорость биodeградации чистого цинка является более подходящей, чем скорость биodeградации чистого Mg и чистого Fe. Были предприняты попытки улучшить его механические свойства, добавляя различные легирующие элементы (Mg и Ca), при дальнейшем использовании различных режимов ТМО. Исследования показали, что в большинстве случаев наилучшее сочетание прочности и пластичности было получено при добавлении 1 масс. % Mg. Методы, представленные в литературе, дали некоторые хорошие результаты, но необходимые механические свойства до сих пор не достигнуты.

Биodeградируемые имплантаты на основе Fe рассматриваются как перспективные новые материалы для изготовления временных медицинских имплантатов [17-19]. Сплавы на основе Fe являются одними из наиболее изученных биodeградируемых металлов. Изучено влияние различных легирующих элементов, таких как Mn, Si, C, S, Pd, и режимов термомеханической обработки, которые направлены на контроль их механических свойств и скорости коррозии [20].

Механические свойства сплавов на основе Fe являются более подходящими для использования в качестве сердечно-сосудистых стентов и ортопедических имплантатов, в отличие от сплавов на основе Mg и сплавов на основе Zn [21]. В отличие от Mg сплавов, биodeградация Fe в организме человека протекает медленнее, зато, не сопровождается выделением водорода [22, 23]. Недостаточно высокая скорость биodeградации чистого Fe препятствует использованию его в качестве материала для биodeградируемых имплантатов [20]. В связи с этим, в качестве легирующего элемента добавляется Mn, который сдвигает стационарный потенциал в область отрицательных значений, что приводит к увеличению

скорости биодegradации [24]. Дальнейшее увеличение скорости растворения может быть улучшено добавлением Si. Кроме того, легирование кремнием приводит к улучшению механических свойств [25]. В связи с этим, система сплавов Fe-Mn-Si является перспективным для изучения в качестве биодegradируемых имплантатов.

Авторы работы [26], использовали Ag, для ускорения биодegradации поверхности чистого Fe. Добавление Ag в сплавы на основе Fe представляют собой интересный метод для обеспечения антибактериальных свойств. Поэтому, целью многих работ является разработка новых антибактериальных биоразлагаемых сплавов на основе Fe-Mn, при добавлении Ag. Набор сплавов Fe-30Mn-(1-3)Ag был разработан с помощью механического легирования, и были изучены микроструктура, механические свойства, скорость биодegradации и антибактериальная активность.

В настоящее время существует множество работ, посвященные исследованию функциональных свойств сплавов системы Fe-Mn-Si (в том числе порошковых композиций и сплавов, полученных методом механического сплавления) с различным содержанием Fe, Mn и Si. Однако до сих пор не определены точный состав и режимы ТМО, которые наряду с приемлемой скоростью биодegradации, понижают температуру начала прямого мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ в область температур человеческого тела. Понижение температуры начала прямого мартенситного превращения до температур человеческого тела позволяет минимизировать значение модуля Юнга, за счет эффекта предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки [27-29], что как следствие, приводит к увеличению биомеханической совместимости имплантата с костной тканью [30].

Наиболее близкими к обеспечению вышеупомянутых свойств необходимо считать результаты работ [31, 32], в которых исследовано различное содержание Fe, Mn (23-30 масс., %) и Si (5 масс., %) на скорость биодegradации и температуры начала прямого мартенситного превращения. Установлено, что сплав Fe-30Mn-5Si обладает максимальной скоростью биодegradации (0,8 мм/год) и минимальной температурой M_n (60 °C). Необходимо отметить, что скорость биодegradации сплава Fe-30Mn-5Si в 6 раз выше скорости биодegradации чистого Fe. Доказано [31], что в случае медицинского применения сплавов системы Fe-Mn-Si важна реализация не столько эффекта памяти формы (так как восстановление формы происходит при слишком высоких температурах), сколько протекание прямого мартенситного превращения вблизи температуры человеческого тела. На основании полученных данных можно сделать вывод, что существует необходимость понижения температуры M_n сплава Fe-30Mn-5Si до

температур человеческого тела, при сохранении высокой скорости коррозии и высоких механических свойств.

Известно, что термомеханическая обработка (ТМО), включающая различные режимы термического и деформационного воздействия на материал, является эффективным способом управления его внутренней структурой и, соответственно, его функциональными свойствами. В частности, за счет получения различной фазовой, зеренной и субзеренной структуры сплавов с памятью формы возможно существенно повысить механические свойства, степень реализации и стабильность эффектов памяти формы и сверхупругости, варьировать температуры мартенситных превращений. Кроме того, различия в структурном и фазовом составе могут оказывать влияние на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов, что в случае биорезорбируемых материалов открывает возможность регулирования скорости растворения.

1.3. Критерии, предъявляемые к биodeградируемым материалам

Существуют некоторые критерии, предъявляемые к биodeградируемым материалам: значения предела текучести и предела прочности не менее 230 МПа и 300 МПа, соответственно. Значения пластичности не менее 15 %, а также значение модуля Юнга, приближенное к модулю Юнга костной ткани. Не менее важным критерием биodeградируемых материалов является отсутствие выделения газообразного водорода в процессе биodeградации. Скорость биodeградации, в зависимости от вида изделия и места имплантации должна находиться в диапазоне от 6 до 12 месяцев [33]. В таблице 1 представлены критерии, предъявляемые к биodeградируемым материалам.

Таблица 1 – Требуемые свойства для биodeградируемых материалов

Свойство	Требования	Основные биodeградируемые материалы		
		Mg сплавы	Zn сплавы	Fe сплавы
Скорость биodeградации	> 6 месяцев	1–4 месяца	> 6 месяцев	> 6 месяцев
Предел текучести, МПа	> 230	30	20 – 30	320 - 400
Предел прочности, МПа	> 300	80 - 120	100- 250	500 – 800
Пластичность, %	15-18	8	0,5 – 1	14,5 – 18
Модуль Юнга, ГПа	Приближенный к костной ткани	Оптимальный модуль Юнга (45)	120	Приемлемый модуль Юнга (90–100)
Выделение водорода	-	+	-	-

Благоприятным условием для протекания эффекта памяти формы в сплавах системы Fe-Mn-Si является низкое значение объемного эффекта решетки при переходе γ -аустенита в ϵ -мартенсит. Установлено [34], что добавление Si приводит к значительному снижению объемного эффекта превращения $\gamma \leftrightarrow \epsilon$. Показано [35, 36], что благоприятный диапазон составов для реализации эффекта памяти формы составляет от 28 до 33 масс. % Mn и от 4 до 6 масс. % Si. Добавление Si приводит к упрочнению сплава [34]. Si является важным микроэлементом для регенерации костной ткани, поскольку стимулирует синтез остеогенеза и коллагена [37]. Исследования *in vivo* и *in vitro* показали, что Si может вызвать ангиогенез во время регенерации кости [38]. Mn снижает стандартный электродный потенциал сплава [39] и влияет на его антиферромагнитное поведение [40]. Скорость биодеградации увеличивается с введением в состав сплава Mn [41, 20].

1.4. Диаграмма фазового состояния сплавов системы Fe-Mn-Si

Диаграмма фазового состояния сплава Fe-Mn

Диаграмма фазового состояния системы сплавов Fe-Mn включает в себя большую область твердых растворов от ГЦК γ -Fe до ГЦК γ -Mn, фазовых областей стабильных растворов, таких как ОЦК α -Fe, δ -Fe, α -Mn, β -Mn, δ -Mn.

Диаграмма состояния системы сплавов Fe-Mn по данным [42, 43] показывает, что в данных сплавах могут протекать два перитектических превращения:

Жидкая фаза + δ -Fe \leftrightarrow γ -Fe, γ -Mn при температуре 1473 °С.

Жидкая фаза + δ -Mn \leftrightarrow γ -Fe, γ -Mn при температуре 1230 °С.

Линии солидуса и ликвидуса фазы γ -Fe, γ -Mn имеют минимальную точку при концентрации марганца 86%. Следует отметить, что в сплавах Fe-Mn при концентрации 86,5 % при температуре 1155 °С конгруэнтно образуется твердый раствор β -Mn, из соответствующего твердого раствора γ -Fe, γ -Mn, который имеет широкую область гомогенности. При температуре 700 °С твердый раствор β -Mn по эвтектической реакции распадается на (γ -Fe, γ -Mn) + α -Mn. Изучено влияние содержания марганца на превращение α -Fe \leftrightarrow γ -Fe. Методами рентгеновского и микроструктурного анализа показано, что при 400 °С

границы двухфазной области α -Fe + (γ -Fe, γ -Mn) расположены в интервале концентрации марганца 3,2-30 (ат.%) [44].

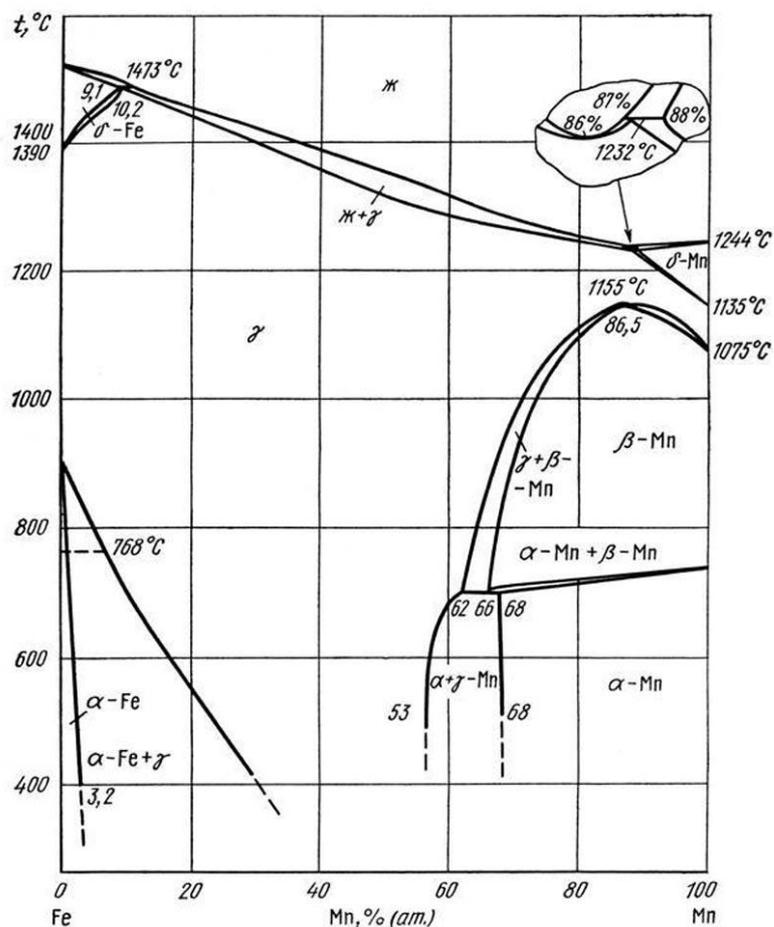


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы Fe-Mn [42,43]

Метастабильная фаза ϵ -мартенсит существует в сплавах Fe-Mn при концентрации марганца в диапазоне 16-25 (ат. %), которая распадается на α -Fe + (γ -Fe, γ -Mn). Авторами работы [45] предполагается, что мартенситная ϵ -фаза является равновесной и имеет вид: α -Fe + (γ -Fe, γ -Mn) \leftrightarrow ϵ . Метастабильная мартенситная ϵ -фаза при содержании $\leq 18,5$ (ат., %) марганца имеет ГПУ решетку типа Mg, с параметрами $a = 0,2530$ нм, $c = 0,4079$ нм [44].

Установлено [46], что параметры α -Fe увеличивается с 0,28610 до 0,28702 нм с увеличением содержания марганца с 0 до 8,5 (ат. %). Соответственно марганец равен 0,35807 и 0,36237 нм [43].

Непрерывный твердый раствор (γ -Fe, γ -Mn) претерпевает превращения при содержании Mn 25–55 ат. % при 700-800 °C, что доказано [45] методами измерения удельного электросопротивления, твердости и микротвердости, а также рентгеноструктурным анализом. Сингулярные точки на диаграмме *свойство – состав* указывают на образование соединения FeMn и Fe₂Mn. Необходимо отметить хорошее совпадение диаграммы состояния Fe-Mn, рассчитанной по термодинамическим свойствам и построенной авторами [47, 48] по экспериментальным данным.

В сплавах системы Fe-Mn ниже температуры 500 °C фаза γ -аустенит проявляет способность к быстрому переохлаждению, и превращается бездиффузионно в фазы α - и ϵ -мартенсит, которые являются твердым раствором марганца в железе. При содержании Mn до 8 % по данным [49-51] структура закаленного сплава от температуры 1100 °C полностью состоит из α -мартенситной фазы. При концентрации марганца выше 8 % мартенситное превращение может протекать при медленном охлаждении, а также посредством низкотемпературной термомеханической обработки (НТМО). В сплавах с содержанием Mn от 10 до 15 % при комнатной температуре содержатся парамагнитные γ - и ϵ - фазы, а также ферромагнитная α - фаза. Авторами работы [52] методами рентгеноструктурного и металлографического анализа установлено, что в сплавах с концентрацией Mn 15-30 % фаза γ -аустенит становится устойчивой к образованию α -фазы, и превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ начинается в области отрицательных значений температур. В диапазоне температур от 20 до 180 °C может протекать только $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращение. В сплавах с содержанием больше 30 % Mn наблюдается только однофазная аустенитная структура (γ – сплавы).

Температуры фазовых превращений были хорошо изучены различными методами. Авторам работ [53-55] удалось установить критические температуры фазовых превращений дилатометрическим методом. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа был изучен сплав Fe-Mn [56-61]. Увеличение концентрации марганца приводит к понижению температур начала и конца прямого мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \alpha$, а также к увеличению температурного гистерезиса между началом прямого и началом обратного мартенситного превращения.

Некоторыми исследователями [62-64] было предложено, что главная причина в расхождении данных о критических температурах фазового превращения является тот факт, что предыдущие исследования проводились без учета чистоты сплавов. Авторами работы [65] установлено, что повышение чистоты исследуемых сплавов Fe-Mn приводит к расширению области и увеличению количества ϵ -фазы (рисунок 3).

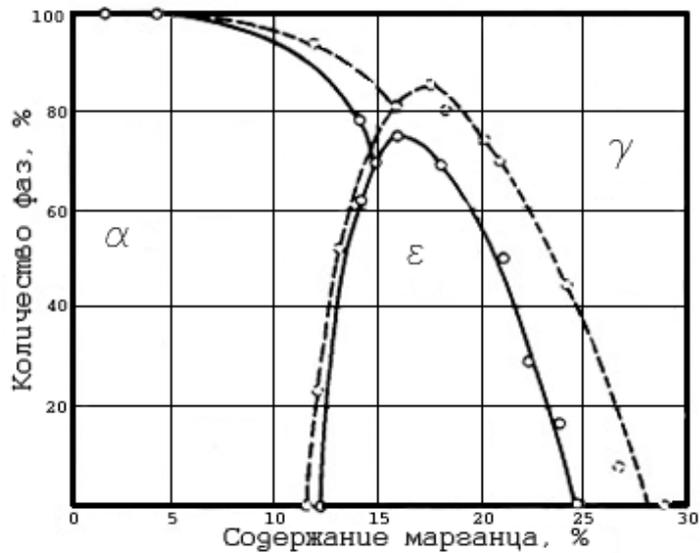


Рисунок 3 – Диаграмма фазового состояния высокочистых (пунктирная линия) и промышленных (сплошная) сплавов [65]

Пластическая деформация играет важную роль в соотношении α -, γ - и ϵ - фаз. В сплавах с содержанием Mn до 20 %, в которых в исходном состоянии наряду с γ - и ϵ - фазой присутствует α - твердый раствор, пластическая деформация стимулирует образование α - фазы [64, 66]. В сплавах с содержанием выше 20 % Mn, в которых превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ заторможено, пластическая деформация приводит к повышению содержания ϵ -фазы.

На рисунке 4 изображено линиями термодинамическое равновесие (T0) фаз для фазовых превращений типа $\gamma \rightarrow \alpha$, $\gamma \leftrightarrow \epsilon$, $\epsilon \leftrightarrow \alpha$ [67]. Линия термодинамического равновесия фазового перехода $\alpha \rightarrow \epsilon$ почти параллельна оси температур и лежит в диапазоне содержания марганца от 18 до 20 %. В отличие от фазового перехода $\gamma \leftrightarrow \alpha$ и $\gamma \leftrightarrow \epsilon$, превращение $\alpha \rightarrow \epsilon$ протекает при изменении температуры при содержании марганца от 18 до 20 %. Фазы γ -аустенит и α -мартенсит находятся в термодинамическом равновесии от температуры плавления до температуры абсолютного нуля при нормальном атмосферном давлении.

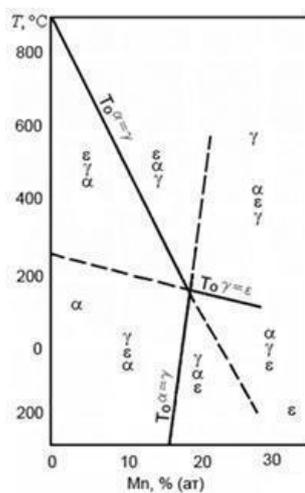


Рисунок 4 – Термодинамическое равновесие фаз системы Fe-Mn [67]

Диаграмма состояния сплавов Fe-Si

Диаграмма состояния системы сплавов Fe-Si изучена хорошо, и различные кристаллохимические и металловедческие вопросы были раскрыты в работах [44-46] (рисунок 5). Ниже представлена диаграмма состояния Fe-Si, которая построена на основании работ [42,43].

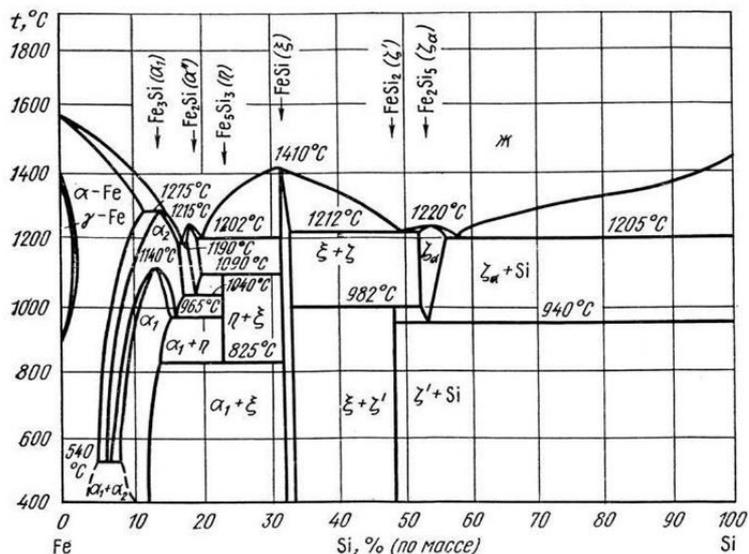


Рисунок 5 – Диаграмма состояния Fe-Si [43, 43]

В сплаве Fe-Si существует наличие твердых растворов кремния на основе γ -Fe и α -Fe, и интерметаллических фаз Fe_2Si (β -фаза), FeSi (ϵ -фаза), FeSi_2 (HT), FeSi_2 (BT) и Fe_5Si_3 (η -фаза). При температуре 1150 °C наступает предельная растворимость Si в γ -Fe, концентрация которого равна 3,84 (ат. %) [42], а при 1350 °C – 0,88 (ат. %) [67]. В области, обогащенной Fe, твердый раствор на основе α -Fe может существовать в трех полиморфных модификациях: неупорядоченной α -Fe, упорядоченных α_1 и α_2 . При температуре 965–1150 °C фаза α_1 претерпевает полиморфное превращение при концентрации Si 21–27 (ат. %). Авторами работы [68] установлено, что фаза α_2 может образовываться при температуре 1302 °C, по перитектической реакции: жидкая фаза + α -Fe \leftrightarrow α_2 . При температуре 1250 °C образуется высокотемпературная (BT) модификация α_1 - фазы по перитектической реакции: жидкая фаза + $\alpha_2 \leftrightarrow \alpha_1$ (BT), а также при 1156 °C по перитектоидной реакции низкотемпературная (HT) модификация $\alpha_2 + \alpha_1$ (BT) \leftrightarrow α_1 (HT). При температурах 1212, 1410 и 1220 °C образуются следующие соединения: Fe_2Si , FeSi и FeSi_2 соответственно. При температуре 1040 °C эвтектоидно распадается соединение Fe_2Si . Две эвтектики могут образовываться с участием Fe_2Si : $\alpha_1 + \text{Fe}_2\text{Si}$ при 1200 °C и концентрации Si 32 (ат. %); $\text{Fe}_2\text{Si} + \text{FeSi}$ при 1203 °C и концентрации 36 (ат. %). Также необходимо отметить, что соединение Fe_5Si_3 кристаллизуется при температуре 1060 °C и эвтектоидно распадается при 825 °C.

В диапазоне концентраций от 49 до 50,8 (ат. %) Si существует соединение FeSi . При постоянном содержании Si, значение которого составляет 66,7 (ат. %), образуется соединение FeSi_2 (HT) при температуре 982 °C. При дефиците атомов Fe образуется высокотемпературная модификация соединения FeSi_2 (BT), имеющего область гомогенности, которая постепенно снижается с понижением температуры и эвтектоидно распадается при температуре 937 °C на чистый Si и FeSi_2 (HT).

Растворимость Fe в Si может достигать 4 (ат. %) при быстром охлаждении от температуры 1100 °C и выше. В случае охлаждения с более низких температур данная растворимость не наблюдается. В таблице 2 представлены соединения системы Fe-Mn.

При составлении диаграммы состояния Mn-Si были использованы результаты рентгеновского и термического анализов. Система Mn-Si включает в себя семь интерметаллических фаз. При температурах 1238 и 1269 °C наблюдается конгруэнтное плавление фаз Mn_5Si_3 и MnSi , соответственно. По перитектоидным реакциям образуются фазы $\text{R}(\text{Mn}_6\text{Si})$ и Mn_5Si , а также по перитектическим реакциям фазы Mn_6Si_2 , Mn_3Si , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$. При температуре 677 °C фаза Mn_3Si претерпевает полиморфное превращение. При температуре

1060 °C растворимость Si в β -Mn достигает 16,7 (ат. %), 6 (ат. %) в α -Mn при 635 °C. Mn практически не растворяется в Si [73].

Таблица 2 – Кристаллическая структура соединений системы Fe-Mn

Соединение	Прототип	Параметры решетки, нм			Источник
		a	b	c	
FeSi ₂ (HT)	FeSi ₂	0.98792	0.77991	0.78388	[69]
FeSi ₂ (BT)	FeSi ₂	0.2683- 0.2698	-	0.5127- 0.5147	[69]
FeSi	FeSi	0.44891	-	-	[70]
Fe ₅ Si ₃	Mn ₅ Si ₃	0.6755	-	0.4717	[68]
α_1	BiF ₃	0.5608	-	-	[71]
α_2	CsCl	0.281	-	-	[72]

1.5. Микроструктура и фазовый состав сплавов системы Fe-Mn-Si

Рентгеноструктурный анализ чистого железа и сплава Fe-30Mn показывает [74], что Fe в основном состоит из α -феррита (ОЦК), а сплав Fe-30Mn состоит из γ -аустенита (ГЦК) и ϵ -мартенсита (ГПУ). Данные рентгеноструктурного анализа подтверждаются фотографиями микроструктуры рисунок 6.

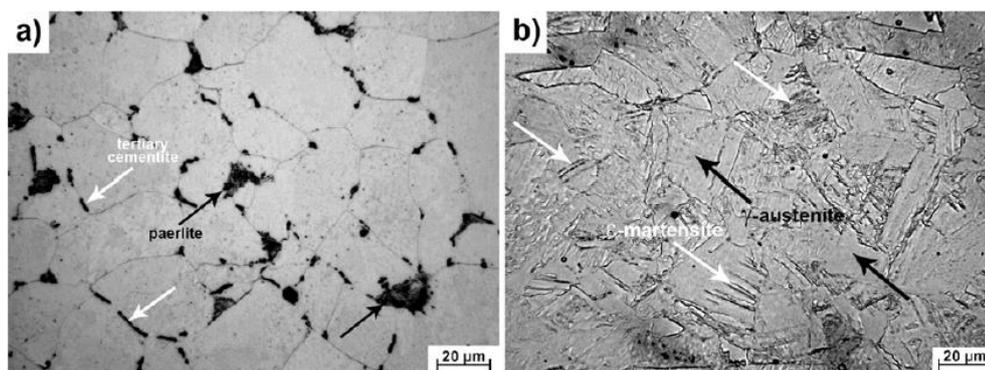


Рисунок 6 – Микроструктура чистого железа (а) и сплава Fe-30Mn (б) [74]

Микроструктура чистого железа наряду с α -ферритом содержит цементит (рисунок 6). Цементит не был обнаружен рентгеноструктурным анализом, так как его содержание

недостаточно для определения данным методом. Сплав Fe-30Mn состоит из аустенитных зерен, в которых расположены иглы ϵ -мартенсита (рисунок 6).

Установлено [31], что микроструктура сплавов системы Fe-Mn-Si в литом состоянии, после выплавки, без учета термообработки состоит из дендритов. Гомогенизационный отжиг сплавов системы Fe-Mn при 850 °C в течение 60 минут приводит к полному исчезновению дендритной структуры [20]. Однако, микроструктура сплава Fe-30Mn-5Si, после термообработки при 850 °C в течение 60 минут существенно не меняется (рисунок 7).

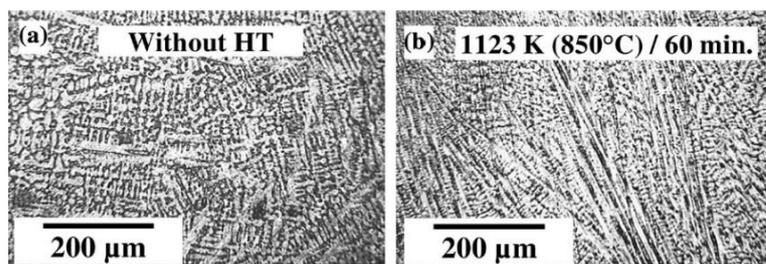


Рисунок 7 – Микроструктура сплава Fe-30Mn-5Si до (а) и после гомогенизационного отжига при 850 °C в течение 60 минут (б) [31]

Данные сведения указывают на необходимость повышения температуры гомогенизационного отжига. В связи с этим, авторы работ [31, 32] увеличили температуру термообработки сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si до 900 °C с сохранением времени отжига 60 минут с последующей закалкой в воде, что привело к появлению аустенитных зерен диаметром несколько сотен микрометров с кристаллами мартенсита внутри (рисунок 8).

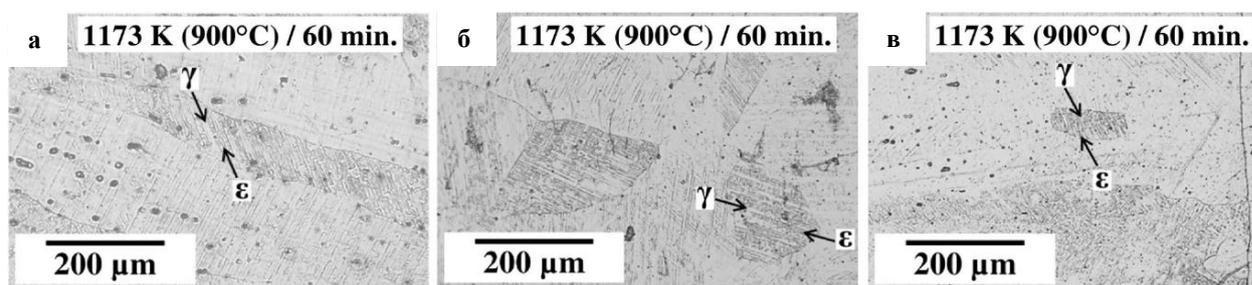


Рисунок 8 – Микроструктура сплава Fe-30Mn-5Si (а), Fe-23Mn-5Si (б) и Fe-26Mn-5Si (в) после гомогенизационного отжига при 900 °C в течение 60 минут [31]

Авторами работы [32] изучено влияние различных режимов термической и термомеханической обработки на структуру сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si. Установлено, что прокатка сплава Fe-30Mn-5Si с истинной степенью деформации $\epsilon = 0.3$ при комнатной температуре с последующим гомогенизационным отжигом при 850 °С в течение 60 минут с закалкой в воде, а также гомогенизационный отжиг при 1050 °С в течение 30 минут не приводят к устранению дендритной ликвации. Между тем, данные режимы приводят к появлению игольчатой структуры мартенсита. По мнению авторов, именно гомогенизационный отжиг при температуре 900 °С в течение 60 минут приводит к значительному уменьшению объемной доли дендритов, а также к появлению зерен аустенита и равномерному распределению химических элементов по всему объему исследуемых сплавов.

На данный момент точно не установлено влияние температуры и времени гомогенизационного отжига на фазовый состав сплава Fe-Mn-Si. Однако авторы работ [75] утверждают, что режимы гомогенизационный отжиг не влияют на содержание ϵ -фазы. В других работах показано [50], что с повышением температуры гомогенизационного отжига наблюдается уменьшение ϵ -фазы.

Авторами работы [76] установлено, что температура гомогенизационного отжига почти не влияет на количественное содержание ϵ -фазы. При температуре гомогенизационного отжига от 700 до 900 °С наблюдается одинаковое содержание мартенситной ϵ -фазы, примерно 60 % при охлаждении на воздухе и 90 % при резком охлаждении в воду.

Однако, длительный высокотемпературный отжиг выше точки A_k ведет к увеличению неоднородности твердого раствора [77]. В связи с этим, в сплаве Fe-(20–40)Mn обогащенные марганцем участки будут иметь структуру γ -фазы после охлаждения, если содержание в них марганца превысит 26 %, ϵ -фазу при содержании до 26 %, и, соответственно, α -фазу, если до 10 %.

Изучено [25] влияние марганца на фазовый состав в бинарных сплавах Fe-Mn. Установлено, что сплав Fe-20Mn и Fe-25Mn масс. % состоит из фазы γ -аустенита и ϵ -мартенсита. Увеличение содержания марганца до 30 масс. % приводит к исчезновению ϵ -мартенситной фазы. Это связано с тем, что с увеличением содержания марганца до 30 масс. % наблюдается прекращение мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$, как показано на рисунке 9. На мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \epsilon$ существенное влияние оказывает пластическая деформация. После проведения холодной деформации с истинной степенью деформации $\epsilon=0.2$ на рентгенограммах обнаруживается ϵ -мартенситная фаза в сплавах Fe-30Mn и Fe-35Mn масс. %.

В сплавах с содержанием марганца 20 и 25 масс. % после холодной деформации наблюдается увеличение ϵ -мартенситной фазы.

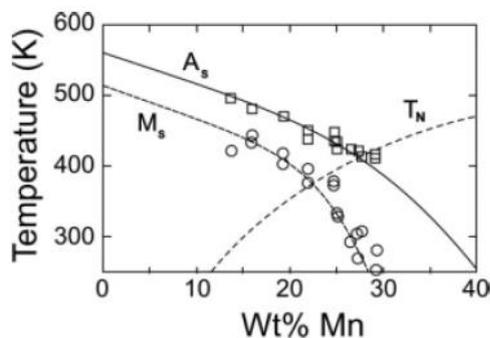


Рисунок 9 – Влияние концентрации марганца на температуру мартенситных превращений [25]

Исследование фазового состава сплава Fe-23Mn-5Si позволило установить, что данный сплав состоит из трех фаз – ϵ -мартенсит (ГПУ), γ -аустенит (ГЦК) и α -мартенсит (ОЦК). Сплав Fe-26Mn-5Si содержит фазу ϵ -мартенсит, α -мартенсит и очень низкое значение фазы γ -аустенит и β -марганца. Сплав Fe-30Mn-5Si демонстрирует наличие только фазы ϵ -мартенсита и γ -аустенита. Из литературных данных известно [25], что в двойных сплавах системы Fe-Mn содержание марганца в диапазоне от 13-22 % способствует присутствию фазы ϵ -мартенсита, а содержание марганца выше 22 % способствует присутствию фазы γ -аустенита. Однако, из-за присутствия в сплавах Fe-Mn-Si кремния данное свойство выражено намного меньше. Это свидетельствует о том, что мартенситное превращение в сплавах Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si более развито по сравнению со сплавом Fe-30Mn-5Si. Кремний снижает энергию дефектов упаковки γ -аустенита, что способствует образованию ϵ -мартенсита [78].

1.6. Механические свойства и мартенситное превращение в сплавах системы Fe-Mn-Si

Механические свойства сплава Fe-30Mn значительным образом отличаются от механических свойств чистого железа. Сплав Fe-30Mn обладает более низким значением модуля Юнга и условного предела текучести, и значительно более высоким пределом прочности. Рентгеноструктурный анализ показал [25], что сплав Fe-(20–25)Mn при комнатной температуре находится в двухфазном состоянии – γ -аустенит и ϵ -мартенсит в отличие от сплава Fe-(30–35)Mn, который состоит только из одной γ -фазы. На рисунке 10 представлены

диаграммы деформации, полученные в результате испытаний на растяжение до разрушения. В таблице 3 представлены результаты механических испытаний.

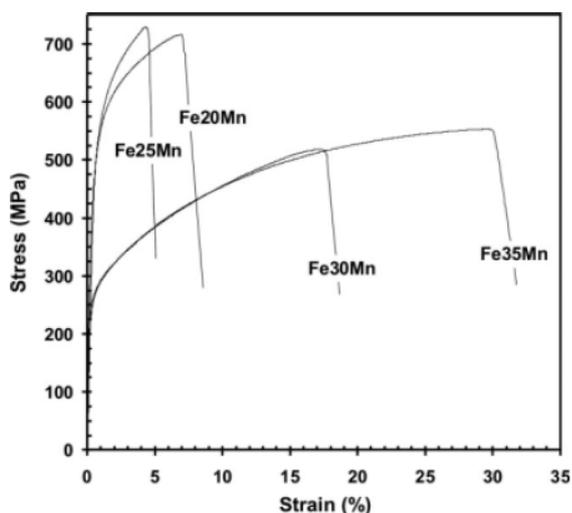


Рисунок 10 – Диаграммы деформации бинарного сплава Fe-Mn [25]

Таблица 3 – Механические свойства и фазовый состав сплава Fe-Mn [25]

Сплав	Фазовый состав при $T_{ком}$	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение до разрушения, %
Fe-20Mn	$\gamma + \epsilon$	420	700	8
Fe-25Mn	$\gamma + \epsilon$	360	720	5
Fe-30Mn	γ	240	520	20
Fe-35Mn	γ	230	430	30

Фазовый состав сильно влияет на механические свойства. Как представлено в таблице 3, сплавы Fe-20Mn и Fe-25Mn характеризуются наличием ϵ -мартенситной фазы. Фаза ϵ -мартенсит обладает более высокими прочностными свойствами [80]. Следовательно, более высокие показания значений предела прочности и предела текучести и меньшее значение пластичности сплавов Fe-20Mn и Fe-25Mn обусловлены наличием ϵ -мартенситной фазы по сравнению со сплавами Fe-30Mn и Fe-35Mn, у которых эта фаза отсутствует. Небольшое уменьшение пластичности и увеличение предела прочности сплава Fe-25Mn по сравнению со сплавом Fe-20Mn объясняется частичным разупрочнением сплава Fe-20Mn в ходе деформации, при которой образуется α -фаза, и которая не может быть образована в сплаве Fe-25Mn [81].

Сплавы Fe-30Mn и Fe-35Mn при комнатной температуре содержат только фазу γ -аустенит. Однако, при деформации данные сплавы претерпевают $\gamma \rightarrow \epsilon$ мартенситное превращение, при котором образуется мартенсит деформации. Сплав Fe-30Mn проявляет более высокую склонность к протеканию процесса $\gamma \rightarrow \epsilon$ мартенситного превращения, что приводит к большему образованию ϵ -мартенситной фазы. Кристаллы ϵ -мартенситной фазы являются барьерами на пути распространения дислокаций [82], что в свою очередь, обеспечивает увеличение предела прочности и снижение пластичности.

Механические свойства сплавов на основе системы Fe-Mn-Si главным образом зависят от степени стабильности аустенита. Распад γ -фазы при быстром охлаждении или пластической деформации, приводит к повышению прочностных и уменьшению пластических свойств, вследствие формирования тонкой структуры, появлению дефектов упаковки и образования новых фаз [49].

В сплавах системы Fe-Mn-Si, в которых ϵ -фаза является основной, наблюдается низкое значение предела текучести ($\sigma_{0,2}$) 320 МПа, при значении предела прочности (σ_b) 600 МПа. Увеличение количества ϵ -фазы, а также ее стабилизация во время деформации приводит к снижению сопротивления деформации [83, 84]. При проведении испытаний при более низких температурах наблюдается повышение механических свойств благодаря образованию α -фазы, которая образуется при отрицательных температурах [49].

В сплавах с содержанием марганца от 17,5 масс. % наблюдаются повышение механических свойств благодаря увлечению фазы γ -аустенит и, соответственно, уменьшению фазы ϵ -мартенсит. Наибольший прирост прочностных свойств наблюдается у сплавов с содержанием марганца от 21 до 24 масс. %.

При содержании марганца от 22 до 31 % наблюдается увеличение значения относительного удлинения до разрушения (пластичность). Это связано, во-первых, с увеличением γ -фазы в структуре сплава и, во-вторых, с повышением устойчивости к фазовому превращению при деформации γ - и ϵ - фаз [84].

Авторами работ [85-88] был изучен интервал порога хладноломкости на литых сплавах Fe-Mn. Было показано, что интервал порога хладноломкости имеет ярко выраженный и растянутый температурный интервал. Также установлено, что снижение чистоты полученных сплавов приводит к уменьшению значения ударной вязкости и увеличению порога хладноломкости [89].

Процесс старения мартенсита на сплавах Fe-Mn-Si приводит к повышению прочностных и упругих характеристик [62]. После закалки и дополнительного старения при

550 °C в течение 3 часов наблюдаются следующие механические свойства: предел упругости 1200 МПа, предел текучести ($\sigma_{0,2}$) 1500 МПа, предел прочности (σ_B) 1600 МПа, относительное удлинение до разрушения (δ) 9 %.

Изучены характеристические температурные точки начала прямого мартенситного превращения сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si [31]. Прямое мартенситное превращение в сплаве Fe-23Mn-5Si характеризуется ярко выраженным экзотермическим превращением $\gamma \rightarrow \epsilon$, после которого следует $\epsilon \rightarrow \alpha$ превращение. Температура M_n составляет 143 °C. Аналогичное последовательное превращение можно наблюдать на кривых охлаждения, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии сплава Fe-26Mn-5Si, для которого фазы ϵ -мартенсит и γ -аустенит являются основными. По сравнению со сплавом Fe-23Mn-5Si температура M_n немного ниже 128 °C. Полученные результаты значительно отличаются от характера превращения и температурных точек прямого мартенситного превращения сплава Fe-30Mn-5Si. Увеличение содержания марганца до 30 масс.%, % приводит к увеличению температурного интервала превращения, экзотермический пик выражен гораздо слабее, а также наблюдается значительное снижение температуры M_n , которая равна 50 °C. Температура M_k находится в области отрицательных температур, примерно минус 60 °C. Понижение температур M_n и M_k в сплаве Fe-30Mn-5Si может быть связано с деформацией кристаллической решетки из-за более высокого содержания марганца [25]. Эти данные подтверждаются результатами рентгеноструктурного анализа, которые указывают на большее содержание фазы γ -аустенит. Это свидетельствует о том, что мартенситные превращения ($\gamma \rightarrow \epsilon$ и $\epsilon \rightarrow \alpha$) менее развиты. Несмотря на то, что кинетика мартенситных превращений замедляется вследствие увеличения содержания марганца, необходимо отметить, что наиболее важным является значительное понижение температуры M_n .

В работе [31] проведены механические испытания на сжатие. По ветвям разгрузки диаграмм деформации был рассчитан модуль Юнга для сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si, результаты которых составили 145, 133 и 118 ГПа соответственно. Установлено, что увеличение содержания марганца приводит к снижению модуля Юнга. Как было сказано ранее, использование сплавов Fe-Mn-Si в качестве костных имплантатов, подразумевает низкое значение модуля Юнга. В случае несоблюдения данных критериев наступает атрофия костной ткани за счет экранирования имплантатом поступающей внешней нагрузки [9, 90]. Значение предела текучести $\sigma_{0,2}$ составляет 198, 211 и 171 МПа для сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si соответственно. Данные значения являются близкими к значениям

наиболее прочной кортикальной костной ткани 135–205 МПа, что обеспечивает высокую механическую надежность имплантатов в течение всего срока службы [91]. Сравнивая механические свойства трех сплавов, можно утверждать, что сплав Fe-30Mn-5Si демонстрирует наилучшие показатели биомеханической совместимости. Дальнейшее увеличение содержания марганца не является целесообразным, так как возможно подавление мартенситного превращения.

1.7. Сплавы с памятью формы

СПФ – уникальные материалы, которые способны достигать значительных деформаций и восстанавливать (полностью или частично) свою исходную форму после нагрева или снятия нагрузки [92]. Восстановление формы СПФ осуществляется по особым структурным механизмам, которые отличаются от механизмов нормальной упругой деформации. К особым структурным механизмам относятся термоупругое мартенситное превращение и обратимое структурообразование в термоупругом мартенсите, которые наблюдаются в сплавах Fe-Mn-Si [93]. СПФ нашли широкое применение в разных областях техники, таких как медицинская техника, авиакосмическая техника, приборостроение специальное машиностроение и т. д. Наиболее перспективной областью применения СПФ является медицинская техника.

Эффект памяти формы (ЭПФ) является результатом обратимого фазового превращения – мартенситного превращения. Мартенситное превращение может быть вызвано как при изменении температуры (мартенсит охлаждения), так и при воздействии приложенной нагрузки (мартенсит деформации или мартенсит напряжения). В первом случае прямое и обратное мартенситное превращение происходит при определенных температурах. Прямое мартенситное превращение начинается при температуре M_n и заканчивается при температуре M_k , по окончании которого формируется структура мартенсита охлаждения [94]. Обратное мартенситное превращение реализуется при нагреве СПФ, которое начинается при температуре A_n и заканчивается при температуре A_k . Второй случай, реализация мартенситного превращения при воздействии нагрузки будет описан ниже.

На рисунке 5 (а) показано одностороннее восстановление формы при нагреве после деформации. Сплавы с памятью формы могут также восстанавливать форму после снятия нагрузки после деформации, это свойство имеет название сверхупругость или псевдоупругость (рисунок 11 б) [93].

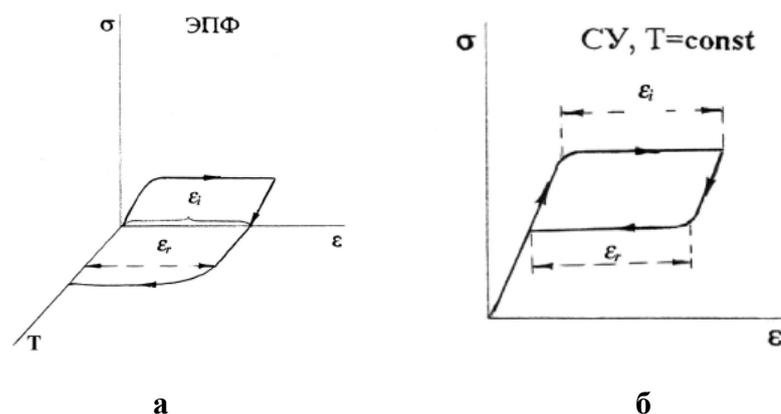


Рисунок 11 – Реализация эффекта памяти формы (а) и эффекта сверхупругости (б): ϵ_i – наведенная деформация; ϵ_r – обратимая деформация [93]

1.7.1. Условия проявления и механизмы эффекта памяти формы

Процесс восстановления формы заключается в обратном движении обратимых носителей деформации, таких как межфазных, межкристалльных и междвойниковых границ. С целью глубокого понимания механизмов восстановления формы и температурных режимов их реализации необходимо знать структурные механизмы предшествующей деформации и температурные условия их реализации.

На рисунке 12 показана температурная зависимость дислокационного (условного) предела текучести (σ_y) для сплавов системы Fe-Mn-Si, по достижению которого при данной температуре начинается пластическая деформация по механизму дислокационного скольжения; фазового предела текучести (σ_{tr}), по достижению которого начинается мартенситное превращение в аустенитной фазе под воздействием внешних напряжений; критическое напряжение переориентации мартенсита (σ_{cr}^M) в области $T_{деф}$ (температура деформации) $< M_k$, и критическое напряжение образования мартенсита σ_{cr}^M в еще аустенитной фазе при $M_k < T_{деф} < M_n$; предел прочности, по достижению которого начинается разрушение экспериментального образца [95].

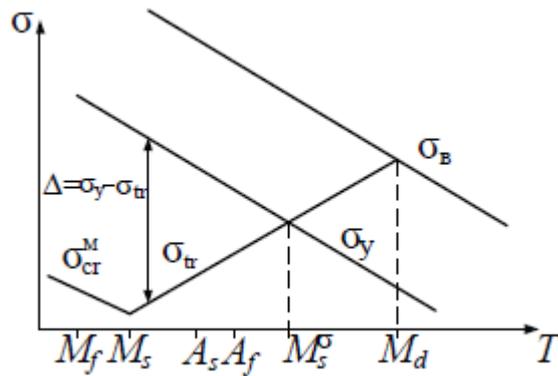


Рисунок 12 – Зависимость фазового предела текучести σ_{tr} , дислокационного предела текучести σ_y , предела прочности σ_B и критического напряжения переориентации мартенсита σ_{cr}^M от температуры [95]

Для изучения наведения эффектов памяти формы и сверхупругости необходимо детально изучить области и температурные режимы мартенситных превращений (рисунок 12).

Область $T_{деф} > M_d$. Образование мартенситной фазы выше точки M_d (пересечение фазового предела текучести σ_{tr} и предела прочности σ_B) невозможно, так как при данной температуре предел прочности достигается при более малых напряжениях, чем фазовый предел текучести. Другими словами, наступает разрушение образца до начала образования мартенситной фазы.

На рисунке 13 (а) изображена диаграмма деформации - разгрузки для данной температурной области.

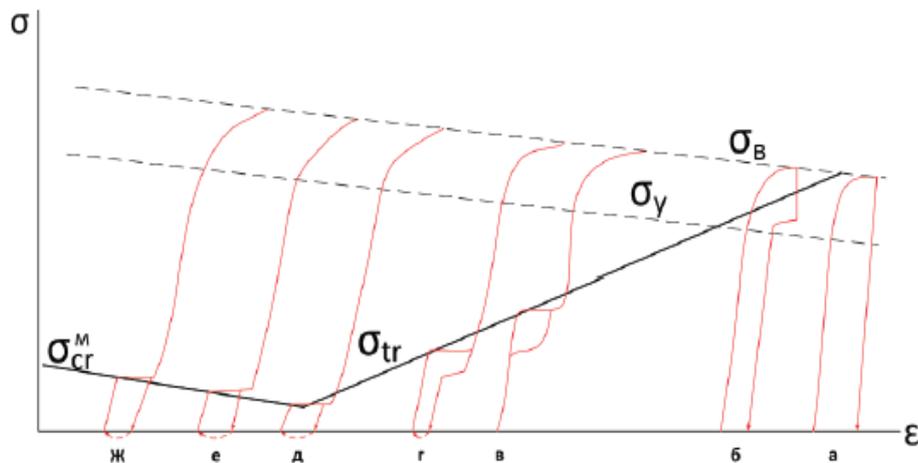


Рисунок 13 – Диаграммы деформации и разгрузки СПФ Fe-Mn-Si в характерных температурных интервалах [93]

Область $M_d > T_{\text{деф}} > M_n^\sigma$. При нагружении в данном интервале температур первым достигается дислокационный предел текучести σ_y , при котором начинается обычная пластическая деформация. Повышение напряжения до фазового предела текучести приводит к образованию мартенсита, который имеет название мартенсит деформации. На рисунке 13 б представлена диаграмма деформации-разгрузки.

Область $M_n^\sigma > T_{\text{деф}} > M_n$. При нагружении в данном интервале температур в зоне упругой деформации достигается фазовый предел текучести, после которого начинается образование мартенсита. В данном случае мартенсит имеет название «мартенсит напряжения». После достижения фазового предела текучести $\sigma_{\text{г}}$ деформация осуществляется только за счет образования благоприятно ориентированного мартенсита напряжения без упрочнения, либо при частичной деформации без увеличения нагрузки. Такая область имеет название «плато текучести» (рисунок 13 в, г, д). Далее следует упругая деформация мартенсита до момента достижения дислокационного предела текучести σ_y , после которого следует обычная пластическая деформация.

Область $T_{\text{деф}} < M_k$. Охлаждение ниже точки M_k приводит к образованию мартенсита охлаждения. Деформация в данной области приводит к переориентировке мартенсита по достижению критического напряжения переориентации мартенсита $\sigma_{\text{ст}}$. На диаграмме деформации наблюдается плато текучести, деформация материала осуществляется только за счет переориентации мартенсита охлаждения до тех пор, пока не исчерпается ее ресурс. Далее следует упругая, а затем обычная пластическая деформация мартенсита (рисунок 13, ж).

Область $M_n > T_{\text{деф}} > M_k$. В данной области при приложении нагрузки могут происходить сразу два процесса, образование благоприятно ориентированного мартенсита в аустенитном зерне и переориентация мартенсита охлаждения. Это обусловлено тем, что в области $M_n > T_{\text{деф}} > M_k$ существует аустенит и уже образовавшийся в процессе охлаждения мартенсит. Диаграмма деформации представлена на рисунке 13, е.

1.7.2. Термомеханические условия наведения и реализации эффекта памяти формы и сверхупругости

Рассмотрим область $A_n > T_{\text{деф}} > M_n$. По достижению фазового предела текучести, начинается образование ориентированного мартенсита напряжения. Так как $A_n > T_{\text{деф}}$ и образованный при деформации мартенсит напряжения стабилен, то после снятия упругой нагрузки останется наведенная деформация. Дальнейший нагрев в области $A_n - A_k$ приведет к

обратному мартенситному превращению, при котором произойдет восстановление формы. Этот эффект называется эффект памяти формы.

Деформация выше точки A_k приводит к восстановлению формы и к обратному мартенситному превращению в процессе разгрузки, так как выше точки A_k термодинамически стабилен аустенит. Это явление называется эффект сверхупругости или псевдоупругости, которое связано с обратным превращением мартенсита напряжения.

Если провести деформацию в области $A_k > T_{\text{деф}} > A_n$ и $M_d > T_{\text{деф}} > M_n\sigma$, то эффект сверхупругости будет реализован частично. В первом случае из-за присутствующих мартенситной и аустенитной фазы полное восстановление формы может быть достигнуто только после нагрева выше точки A_k . Поэтому область $A_n - A_k$ следует отнести к частичной реализации эффекта памяти формы и эффекта сверхупругости. В случае $M_d > T_{\text{деф}} > M_n\sigma$ оставшаяся деформация необратима, так как является результатом пластической деформации.

При деформации ниже точки M_k после снятия нагрузки восстановление формы не произойдет. Это связано с тем, что в данной области термодинамически стабилен мартенсит охлаждения. Восстановление формы произойдет в процессе нагрева в точке A_n . Однако восстановление формы может произойти ниже точки A_n , если силы возвращающие напряжения превысят напряжение трения для обратного движения носителей деформации. В данном случае восстановление формы произойдет за счет обратной переориентации мартенсита. По достижению точки A_n начнется восстановление формы за счет обратного мартенситного превращения. В этом случае наблюдается два «типа» восстановления формы: восстановление формы за счет обратной переориентации мартенсита и за счет обратного мартенситного превращения [95].

Деформация в области $M_n > T_{\text{деф}} > M_k$ приводит к комбинации эффектов, проявляемых в результате деформации при температуре близких с обеих сторон этой области.

На рисунке 14 показана диаграмма, представляющая термомеханические условия наведения реализации эффектов памяти формы и сверхупругости [95].

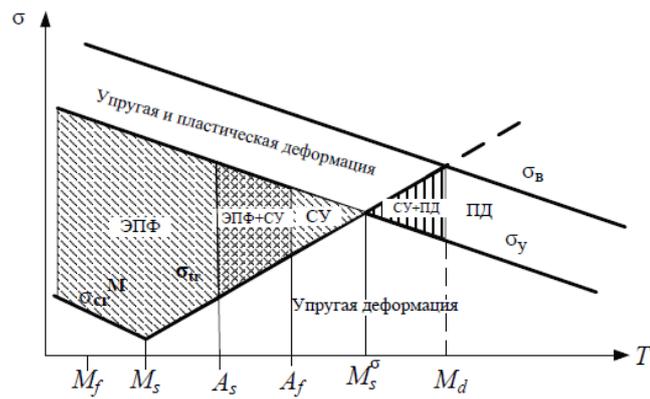


Рисунок 14 – Термомеханические условия наведения и реализации ЭПФ и СУ [95]

1.7.3. Морфология и структура мартенсита сплавов системы Fe-Mn-Si

ЭПФ сплавов системы Fe-Mn-Si осуществляется путем обратимого превращения высокотемпературной γ -аустенитной фазы (ГЦК) в ϵ -мартенситную фазу (ГПУ). При преобразовании $\gamma \rightarrow \epsilon$ мартенситная фаза образуется в виде однородных тонких пластин размером 100–1000 Å. Теоретически рассчитаны ориентировки кристаллических решеток. Данные расчеты были подтверждены рентгенографически на практике авторами работ [96] и методом просвечивающей электронной микроскопии авторами [97]. Между кристаллическими решетками γ и ϵ фаз наблюдаются следующие ориентационные соотношения: $(111) \gamma \parallel (0001) \epsilon$, $[110] \gamma \parallel [1120] \epsilon$. Плоскость (111) ОЦК решетки γ -фазы полностью совпадает с базисной плоскостью (0001) ГПУ решетки ϵ -фазы и, следовательно, является габитусной плоскостью (рисунок 15).

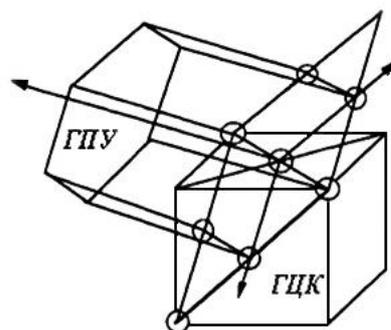


Рисунок 15 – Взаимное расположение γ - и ϵ - фаз сплавов системы Fe-Mn-Si [96, 97]

Установлено [98, 99], что мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \epsilon$ протекает по сдвиговому механизму. Наблюдается уменьшение удельного объема на 2,1 % при образовании фазы ϵ -

мартенсит, в то время как при образовании α -фазы, наблюдается увеличение объема на 2 % по сравнению с фазой γ -аустенит. Образование ε -фазы по мнению авторов работ [100] осуществляется по дислокационному механизму, при котором ГЦК решетка с чередованием плотноупакованных слоев *ABCABCABC* претерпевает превращение посредством движения полудислокаций в каждой второй плоскости 111, в результате которого образуется ГПУ решетка с чередованием слоев *ABABAB*. В действительности, в реальных кристаллах из-за малой энергетической разницы между ГЦК и ГПУ решетках движение полудислокаций приводит к появлению дефектов упаковки. Процесс образования дефектов упаковки подразумевается, как расщепление одной полной дислокации $a/2 \langle 110 \rangle$ γ -фазы плоскости 111 на две полудислокации $a/2 \langle 112 \rangle$ γ при охлаждении или посредством деформации [101].

Дефекты упаковки ε -фазы могут быть расположены как хаотично, так и упорядочено, которые появляются вследствие кристаллизации из жидкой фазы или при быстром охлаждении в исходном аустенитном зерне [102]. В сплавах на основе системы Fe-Mn-Si зародышами ГЦК решетки считаются упорядоченные дефекты упаковки. Упорядочение дефектов упаковки приводит к релаксации полей упругих напряжений. Расстояние между плотноупакованными плоскостями $\{111\}$ γ уменьшается. При приближении к температуре M_n энергия дефектов упаковки исчезает. Это приводит к тому, что дислокационные конфигурации дефектов упаковки могут расширяться в объеме ГЦК кристалла за счет потери термодинамической устойчивости [103].

Уменьшение свободной энергии осуществляется за счет упорядочения хаотично расположенных дефектов упаковки. Фаза ε -мартенсит имеет отличие в тонкой структуре по сравнению с фазой γ -аустенит. В безуглеродном аустените наблюдается малое значение хаотично расположенных дефектов вследствие обеспечения благоприятных условий для их упорядочения в отсутствие углерода. Это объясняется тем, что внедренные в кристаллическую решетку атомы углерода представляют препятствие для обеспечения упорядочения дефектов упаковки [104].

Существование термодинамической устойчивой ε -фазы в железе обеспечивается за счет наличия и радиуса внешних электронов у легирующих элементов. Число внешних электронов должно составлять от 7 до 10; атомный радиус легирующих элементов не должен превышать 10 % от основного элемента. Это приводит к появлению сжимающих напряжений вокруг атома легирующего элемента, что обеспечивает благоприятные условия для построения ГПУ решетки.

Возникновение ГПУ ϵ -фазы в системе Fe-Mn-Si осуществляется за счет наличия сжимающих напряжений в местах, где наблюдается минимальная концентрация атомов марганца (или полное отсутствие), за счет неоднородного распределения химических элементов. Химическая неоднородность возникает за счет увеличения параметров γ -фазы, что в свою очередь, приводит к возникновению всесторонних сжимающих напряжений в местах с наименьшим содержанием марганца, где, собственно, и зарождается ϵ -мартенситная фаза [51].

1.7.4. Эффект памяти формы в сплавах Fe-Mn-Si

В отличие от систем сплавов Ti-Ni, Au-Cd, In-Tl, склонных к полному восстановлению формы после деформации, сплавы системы Fe-Mn-Si демонстрируют частичный возврат [105]. Восстановление формы железомарганцевых сплавов протекает в три стадии. Первая стадия осуществляется при температуре 100–200 °С, при которой восстанавливается небольшая часть наведенной деформации. Далее следует вторая основная стадия восстановления формы. На данном этапе скорость и температура зависят от степени предварительной деформации образца. Температурный интервал второй стадии составляет от 200 до 500 °С. Максимальная скорость восстановления формы при значении предварительной деформации 1–3 % наблюдается при температуре 220 °С, и при 300 °С при деформации более 50 %. Интервал температур от 300 до 500 °С характеризуется резким уменьшением скорости восстановления формы. Однако, при температуре от 500 до 550 °С начинается третья стадия восстановления формы, которая заканчивается при 600 °С. ЭПФ в сплавах Fe-Mn-Si главным образом осуществляются за счет содержания Si. ЭПФ усиливается за счет увеличения концентрации Si и практически не зависит от содержания марганца [106].

Авторами работы [107] установлены основные причины протекания ЭПФ в сплавах Fe-Mn-Si, среди которых $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращение, объемный эффект при протекании $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращения, энергия дефектов упаковки. Максимальной степенью восстановления формы обладают сплавы с содержанием марганца от 28 до 33 % и от 4 до 6 % кремния [108, 109]. Установлено [110], что температура деформации влияет на ЭПФ. Деформация от 1 до 5 % при температуре 196 °С обеспечивает максимальное восстановление формы в сплаве Fe-19Mn.

По сравнению с термоупругим мартенситом в сплаве Ti-Ni механизм проявления ЭПФ у сплавов системы Fe-Mn-Si совершенно иной. Обратное мартенситное превращение в сплаве Ti-Ni протекает строго по определенному механизму. При достижении точки A_n , первыми «исчезают» последние образовавшиеся кристаллы мартенсита. В случае сплава Fe-Mn-Si

обратное мартенситное превращение $\varepsilon \rightarrow \gamma$ протекает не в том же порядке, как в сплаве Ti-Ni. Из-за различий в механизме мартенситного превращения проявление эффекта памяти формы в сплавах на основе системы Fe-Mn-Si немного уступает ЭПФ в сплавах на основе Ti-Ni. Ресурс обратимой деформации сплавов Ti-Ni составляет 11 %, в то время как сплав Fe-Mn-Si может полностью восстанавливать форму при деформации не более 4 % [111].

Важными факторами, характеризующими сплавы с памятью формы являются ресурс обратимой деформации и реактивное напряжение. Одним из основных методов улучшения степени восстановления формы является термомеханическая тренировка, которая заключается в нагреве и охлаждении через интервал мартенситных превращений. Ресурс обратимой деформации сплавов Fe-Mn-Si составляет 2 % и может быть увеличен посредством термоциклической тренировки до 4 %. Аналогичным образом проявляет себя реактивное напряжение. В исходном состоянии до термоциклической тренировки значение реактивного напряжения составляет 130 МПа и 180 МПа после.

В работах [112, 113] предложены режимы механотермической тренировки, которые заключались в небольшой деформации, порядка 2,5 %, и последеформационном отжиге при температуре 600 °С. После пяти циклов механотермической тренировки достигается полное восстановление формы (рисунок 16) [114] за счет повышения плотности дислокаций. Повышение плотности дислокаций приводит к повышению прочности аустенитной матрицы и способствует образованию мартенсита при более низком напряжении.

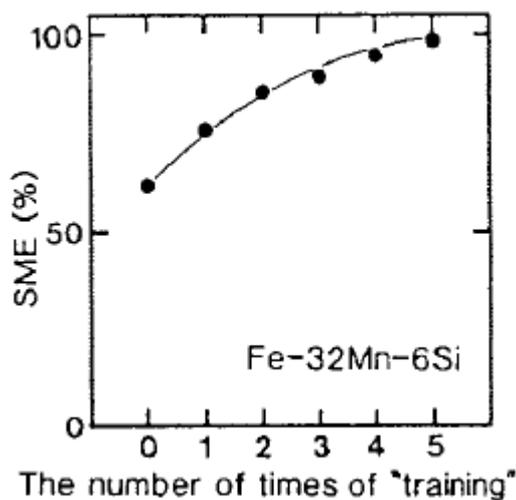


Рисунок 16 – Влияние механотермической обработки на степень восстановления формы сплава Fe-32Mn-6Si [114]

В работе [31] рассматриваются три различных состава сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si (масс. %). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии доказано влияние содержания марганца на температуру начала прямого мартенситного превращения. С увеличением содержания марганца от 23 % до 30 % наблюдается снижение температуры начала прямого мартенситного превращения до (143, 128 и 50 °С) соответственно. Также с увеличением содержания марганца наблюдается снижение значения модуля Юнга. Для сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si – 145, 133 и 118 ГПа, соответственно. Показания модуля Юнга для всех трех сплавов значительно ниже модуля Юнга чистого железа – 220 ГПа. Увеличение содержания марганца в сплаве Fe-Mn-Si благоприятно влияет на скорость биодеградации. Скорость биодеградации возрастает с 0,48, 0,59 до 0,8 мм/год, соответственно.

Эффект памяти формы на основе Fe-Mn особенно хорошо известен благодаря низкой стоимости составляющих химических элементов, таких как Fe, Mn, Si, Al, Cr. Главная особенность сплавов с памятью формы на основе Fe-Mn, связана с инженерным применением при комнатной температуре [89, 115]. Сплавы на основе железа представляют собой основу конструкционных материалов.

Не менее важными свойствами сплавов Fe-Mn-Si с эффектом памяти формы являются их более высокая жесткость и потенциально более высокая прочность по сравнению со сплавами на основе Ni, обладающими этим же эффектом.

Предложена методика [116] изготовления сверхмелкозернистых сплавов с памятью формы на основе Fe-Mn-Si с высокой прочностью, которые получали путем индукционного плавления в вакууме. После гомогенизационного отжига при 1100 °С в течении 13 ч образец подвергали горячей ковке, а затем горячей прокатке до толщины 2,5 мм при 1000 °С с закалкой в воде. Обработанный сплав показал значительно более высокое значение реактивного напряжения по сравнению со сплавами, у которых размер зерен значительно больше. Формирование рекристаллизованных зерен произошло во время последующего отжига, при котором размер зерна уменьшился до 1,54 мкм.

Сплав Fe-30Mn-6Si был получен [118, 119, 120] из элементарных порошков методом механического сплавления. Исследованы эффект памяти формы, микроструктура и механические свойства. Механическое сплавление сыграло существенную роль в стабилизации γ -фазы, что связано с эффектом памяти формы в этой системе сплавов. После последующего спекания образовалась γ -фаза с небольшими количествами ϵ - и α -мартенситных фаз. Под действием внешней нагрузки осуществлялось $\gamma \rightarrow \epsilon$ мартенситное

превращение. После последующего нагрева наблюдалось восстановление формы, связанное с обратным превращением мартенсита $\varepsilon \rightarrow \gamma$. Размер зерна составлял около 2–3 мкм. Предел текучести составлял около 500 МПа. Эти результаты показывают, что порошковая металлургия, комбинация механического сплавления и последующего спекания, имеет потенциал для производства сплава с памятью формы Fe-Mn-Si.

Авторы работы [121] подвергали СПФ Fe-13.51Mn-4.82Si-8.32Cr-3.49Ni-0.15C интенсивной пластической деформации, с отжигом от 600 до 1100 °С с целью определения факторов, влияющих на восстановление формы. По мере увеличения температуры отжига и, соответственно с увеличением размера зерна, обратимая деформация возрастала. В текущем исследовании показано, что уменьшение размера зерна не является хорошим показателем для получения высокой обратимой деформации.

1.8. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов на основе системы Fe-Mn-Si

Скорость коррозии сплавов на основе Fe-Mn значительно выше, чем скорость коррозии чистого железа. Считается, что основной причиной увеличения скорости коррозии железа после добавления марганца является снижение стационарного потенциала сплава [22, 25, 82, 122]. После добавления марганца сплав Fe-Mn имеет более отрицательный потенциал коррозии, чем чистое железо. Стационарный потенциал чистого железа минус 0,44, а чистого марганца минус 1,18 В [48]. Однако не следует игнорировать влияние других факторов, в первую очередь влияние микроструктуры. Фаза α -феррит проявляет более устойчивое поведение к коррозионным процессам, чем фазы ε -мартенсит и γ -аустенит [123]. Изменение относительного объемного содержания фаз сплава Fe-Mn оказывает непосредственное влияние на скорость коррозии [74]. Марганец окисляется по следующему механизму [124, 125]:



Исследования *in vitro* в растворе Хэнкса показали [126], что марганец в продуктах коррозии может существовать в двух валентных состояниях Mn^{2+} и Mn^{3+} . Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявлены следующие соединения: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OOH})$ и Mn_2O_3 .

Содержание марганца в оксидном слое может оказывать влияние на скорость коррозии. По мнению авторов работ [127, 128] оксид марганца в поверхностном оксидном слое способствует процессу коррозии. Присутствие марганца изменяет электрическую природу оксидного слоя Fe-Mn. Это изменение, вероятно, связано с несоответствием структуры оксида марганца и железа [129]. Благодаря разной природе оксидного слоя чистого железа и сплава Fe-Mn, перенос ионов металла сплава Fe-Mn осуществляется в большей степени, и, следовательно, увеличивается скорость коррозии.

Показано влияние пластической деформации на скорость коррозии. Установлено [128], что холодная прокатка сплава Fe-20Mn снижает скорость коррозии. Авторы предположили, что наличие остаточных деформаций на поверхности сплава делает оксидный слой более защищенным к процессу коррозии. Однако авторами работ [130] показано, что холодная деформация на 10 и 20 % не оказала значительного влияния на скорость коррозии сплава Fe-13Mn-1.2C. Можно утверждать, что разница двух исследований может быть связана с различием в составе.

Несмотря на подавляющее количество работ, в которых указывается увеличение скорости коррозии после добавления марганца, существуют некоторые исследования, где наблюдается снижение способности к биодegradации. В работе [22] установлено, что скорость коррозии литого и пластически деформированного сплава Fe-3Mn меньше, чем у аналогов из чистого железа. Исследованный сплав Fe-xMn ($x = 0,5, 2,7$ и $6,9$ масс. %, %) продемонстрировал [131] схожее поведение, имело место понижение скорости коррозии сплава Fe-Mn по сравнению с чистым железом. Причиной понижения скорости коррозии в этом случае может быть низкое содержание марганца в сплавах Fe-Mn (не более 7 масс. %). Это указывает на то, что увеличение скорости коррозии за счет добавления марганца зависит от концентрации и осуществляется только выше критической ее величины.

Объектом исследования большинства работ являются сплавы Fe-Mn, содержание марганца в которых большее или равное 20 масс. %. Это связано с антиферромагнитным поведением сплава Fe-Mn по достижению 20 и выше масс. %, %. Проявление антиферромагнитных свойств имплантируемого материала является важным аспектом, поскольку антиферромагнитное состояние обеспечивает совместимость имплантата с магнитно-резонансной томографией (МРТ) при изучении– обследовании внутренних органов и тканей пациента. В сплавах Fe-Mn могут существовать две антиферромагнитные фазы, ϵ -мартенсит и γ -аустенит [132] при содержании марганца 20 и более масс. %. В этом случае в сплаве Fe-Mn будет наблюдаться антиферромагнитное поведение.

Методом экстраполяции потенциодинамических кривых [74] рассчитаны плотности тока чистого железа и сплава Fe-30Mn, по которым была рассчитана скорость биодеградации рисунок 17.

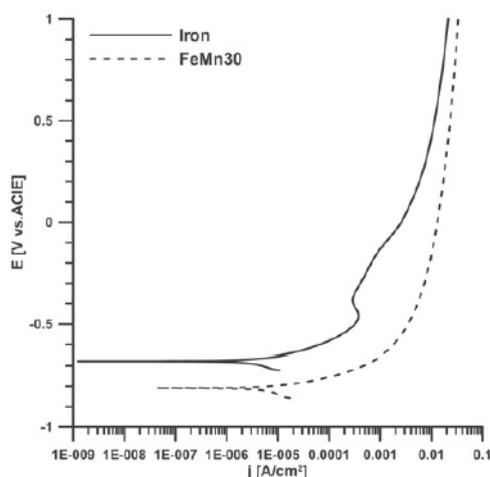


Рисунок 17 – Потенциодинамические кривые чистого железа и сплава Fe-30Mn

Скорость биодеградации сплава Fe-30Mn значительно выше по отношению к чистому железу. Плотность тока сплава Fe-30Mn составляет $7,6 \cdot 10^{-5}$ А/см², плотность тока чистого железа $0,87 \cdot 10^{-5}$ А/см².

Длительным коррозионным испытаниям [74] подвергались чистое железо и сплав Fe-30Mn в SBF (synthetic body fluid)–растворе, который по своему химическому составу идентичен составу плазмы крови. Скорость биодеградации Fe и сплава Fe-30Mn после 10-недельных коррозионных испытаний выше, чем после 2-недельных испытаний. Это обусловлено появлением продуктов коррозии на поверхности исследуемых образцов, под которыми, очевидно, распространяется локальная форма коррозии [133]. Необходимо отметить, что скорость биодеградации сплава Fe-30Mn после длительных коррозионных испытаний значительно ниже, чем после потенциодинамических испытаний. Как было сказано выше, в процессе долговременных коррозионных испытаний на поверхности образцов образуются твердые продукты коррозии, которые затрудняют доступ коррозионной среды к поверхности образца. Это приводит к понижению скорости биодеградации по сравнению с методом экстраполяции поляризационных диаграмм, при котором твердые продукты коррозии не успевают сформироваться. Методом сканирующей электронной спектроскопии установлено, что продукты коррозии после 10-недельного помещения в SBF-раствор состоят из кислорода, натрия, кальция и фосфора. Таким образом, можно предположить, что продукты

коррозии состоят из гидратированного оксида железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), оксидов железа и марганца, а также из осадков богатых кальцием и фосфором, которые способствуют регенерации костной ткани [134]. Внешний поверхностный слой продуктов коррозии сплава Fe-30Mn в основном состоит из кальция и марганца. Внутренний слой, прилегающий к металлу, богат железом. В работе [80] продукты коррозии исследуемых биодеградируемых имплантатов системы Fe-Mn-Si были изучены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). В таблице 4 и на рисунке 18 представлены химический состав продуктов коррозии подкожного имплантата и имплантата большеберцовой кости.

Таблица 4 – Химический состав продуктов коррозии сплава Fe-Mn-Si исследован методом ЭРС [80]

Исследуемый образец	Fe, масс. %	Mn, масс. %	Si, масс. %	O, масс. %	P, масс. %	C, масс. %	Na, масс. %	Ca, масс. %	K, масс. %	S, масс. %
Fe-Mn-Si (до имплантации)	91,75	1,1	2,1	5,05	-	-	-	-	-	-
Fe-Mn-Si (подкожный имплантат)	62,45	0,45	0,9	28,05	1,78	1,13	-	0,79	0,75	0,7
Fe-Mn-Si (имплантат большеберцовой кости)	67,1	0,5	1,07	19,24	4,52	4,14	2,17	1,26	-	-

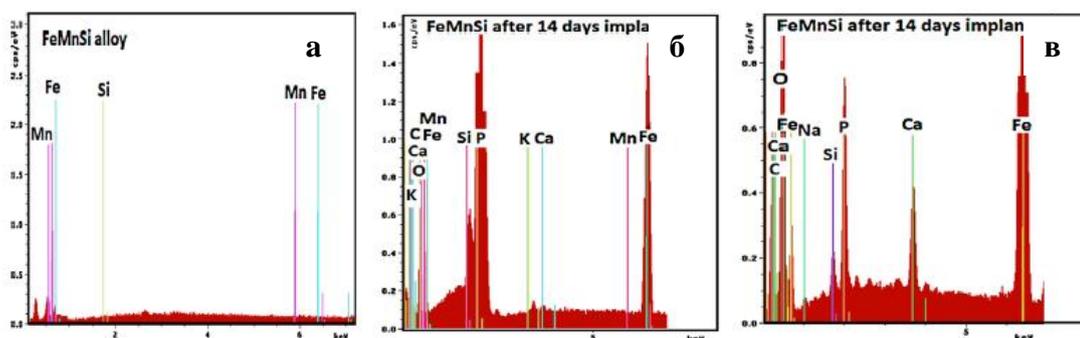


Рисунок 18 – Результаты химического состава сплава Fe-Mn-Si до имплантации (а), подкожного имплантата (б) и большеберцового имплантата (в) [80]

В работе [74] показано, что скорость биодеградации чистого железа выше, чем у сплава Fe-30Mn при долговременном погружении в исследуемый SBF-раствор. Это объясняется накоплением марганца на внешнем поверхностном слое, который повышает значение pH коррозионной среды вблизи поверхности образца. Следовательно, pH коррозионной среды,

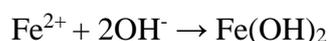
контактирующей с поверхностью образца, имеет тенденцию быть выше, когда сплав содержит большое количество марганца. В связи с этим, более высокое значение pH замедляет процесс коррозии, затормаживая катодную реакцию:



Повышение pH также влияет на состав продуктов. При более низком значении pH Fe окисляется с образованием двухвалентного железа:



При достижении предела растворимости образуется гидроксид железа, образованный в результате взаимодействия с гидроксильными анионами:



При более высоком значении pH гидроксид железа окисляется с образованием оксида железа:



В процессе биодеградации сплава Fe-30Mn увеличивается pH среды, контактирующей с поверхностью сплава, что приводит к изменению дальнейшего процесса коррозии [135].

В работе [24] изучалась глубина коррозионного воздействия в сплаве Fe-25Mn и Fe-35Mn (масс. %). В первом случае глубина коррозионного проникновения немного выше. Причиной этого является двухфазное состояние сплава Fe-25Mn, в котором фаза ϵ -мартенсит способствует развитию процессов коррозии. Также было установлено, что в случае сплавов Fe-25Mn и Fe-35Mn наблюдается межкристаллитная коррозия, которая приводит к локальной деградации металла [136]. Авторами данного исследования рассчитана скорость биодеградации путем измерения глубины коррозионного разрушения. Скорость биодеградации сплава Fe-25Mn после трех месяцев гравиметрических испытаний составила 130 мкм, и 110 мкм для сплава Fe-35Mn, что соответствует 520 и 440 мкм в год соответственно. Данная скорость биодеградации значительно выше скорости коррозии чистого железа [137]. Известно, что деградация *in vivo* протекает намного медленнее, чем *in vitro* [138].

Концентрация ионов железа и марганца в исследуемом растворе демонстрирует дополнительные данные о скорости биодеградации (рисунок 19).

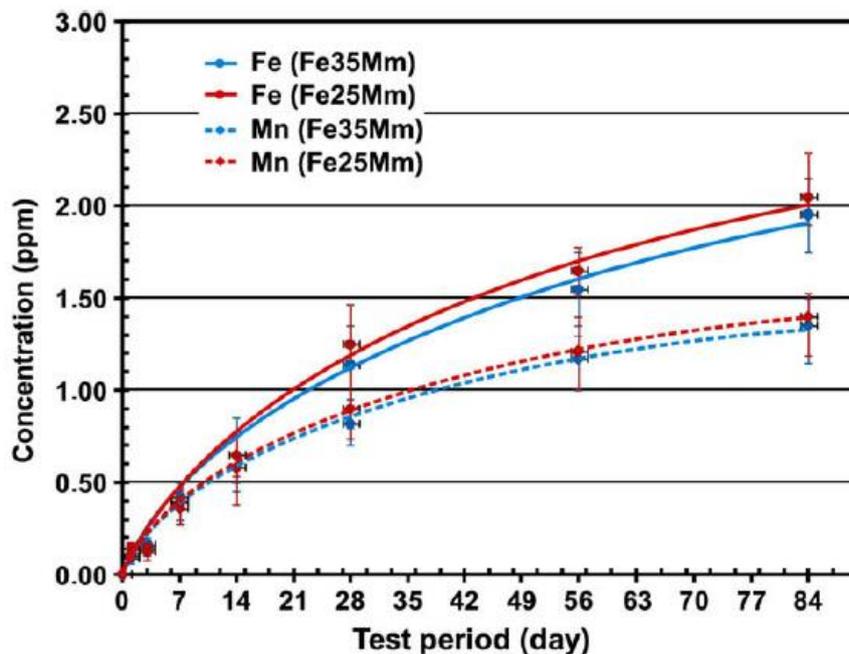


Рисунок 19 – Зависимость концентрация ионов железа и марганца в исследуемом растворе от времени исследования сплава Fe-25Mn Fe-35Mn [136]

Наивысшая средняя концентрация после трех месяцев испытаний составила 2 ppm для железа и 1,4 для марганца в сплаве Fe-25Mn. По сравнению с магниевыми сплавами, концентрация ионов которых достигает 100 ppm за 14 дней, концентрация высвобожденных ионов железа и марганца мала. Это связано с тем, что продукты коррозии сплава Fe-Mn не растворялись, а прилипали к поверхности образцов, тем самым замедляли ионный обмен между сплавом и раствором.

В работе [25] изучалась биодеградация сплавов Fe-(20–35)Mn методом гравиметрических испытаний. Скорость биодеградации, рассчитанная по потере веса, всех исследуемых сплавов не отличалась друг от друга и составила 0,23–0,24 мм/год. Все образцы Fe-Mn после испытаний продемонстрировали одинаковый внешний вид поверхности. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что продукты коррозии состоят из четырех основных элементов: Fe, Mn, Cl и O.

Методом экстраполяции поляризационных кривых рассчитаны скорости биодеградации железа и сплавов Fe-(20-35)Mn [25]. Сплавы Fe-Mn имеют более высокий ток коррозии по сравнению с чистым железом. Ток коррозии был выше у сплавов с содержанием γ - и ϵ - фазы, чем у сплавов, содержащих только одну γ -фазу. Изучено влияние пластической

деформации на скорость биодеградации. Пластическая деформация увеличила скорость биодеградации всех изучаемых сплавов. Причиной этого является протекание мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$, вызванного пластической деформацией. В случае Fe-20Mn и Fe-25Mn наблюдается увеличение, а в случае Fe-30Mn и Fe-35Mn появление ϵ -мартенситной фазы. Фаза ϵ -мартенсит смещает потенциал коррозии в область отрицательных значений, тем самым увеличивая скорость биодеградации.

Добавление кремния в двойной сплав Fe-Mn приводит к дальнейшему увеличению скорости коррозии [31]. Способность тройного сплава Fe-Mn-Si к биодеградации в физиологическом растворе увеличивается с увеличением содержания марганца в нем. Стационарный потенциал смещается в сторону более отрицательных значений. Следовательно, увеличение содержания марганца в сплаве Fe-Mn-Si способствует увеличению его электрохимической активности в физиологическом растворе [139, 140]. Добавление кремния вызывает так же увеличение скорости коррозии благодаря образованию неметаллических катодных включений SiO_2 на поверхности сплава. Увеличение катодных участков приводит к облегчению протекания катодной реакции.

В работе [20] проводились коррозионно-электрохимические исследования сплава Fe-30Mn-6Si в физиологическом растворе Хэнкса. В качестве контрольных образцов использовались железо и сплав Fe-30Mn. По потенциодинамическим поляризационным кривым установлено, что сплав Fe-30Mn-6Si обладает самым низким потенциалом коррозии и самой высокой плотностью тока из всех трех исследуемых образцов. Эти результаты свидетельствуют о наибольшей способности сплава Fe-30Mn-6Si к проявлению процесса биодеградации. Основываясь на электрохимических данных, можно установить, что последовательность скорости коррозии от более высокой к более низкой составляет – Fe-30Mn-5Si, Fe-30Mn и чистое железо. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, сплавы Fe-30Mn и Fe-30Mn-6Si состоят из фазы ϵ -мартенсита и фазы γ -аустенита, в то время как чистое железо состоит из α -ферритной фазы. Фазы α -феррит считается более устойчивой фазой к процессам коррозии, чем ϵ -мартенсит и γ -аустенит [123]. Следовательно, сплавы Fe-30Mn-6Si и Fe-30Mn демонстрируют более высокую скорость коррозии.

1.9. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Fe-Mn-Si под напряжением

Исследованы функциональные усталостные испытания сплава Fe-Mn-Si-Cr-Ni [142] при высоких температурах (800, 900 и 1000 °C). С целью детального изучения процесса коррозии (увеличение или потери массы) при температуре 900 °C было проведено несколько испытаний с разными, но одинаковыми параметрами образцов сплава Fe-Mn-Si-Cr-Ni на 2, 57, 130 и 987 циклов. Данные показали, что потери массы образцов начинаются после 2 цикла и продолжаются до достижения 57 цикла. Далее наблюдалось падение скорости коррозии до 130 цикла. После 130 цикла начинается аномальный прирост скорости коррозии, который выражен линейной зависимостью на рисунке 20 (пунктирная линия).

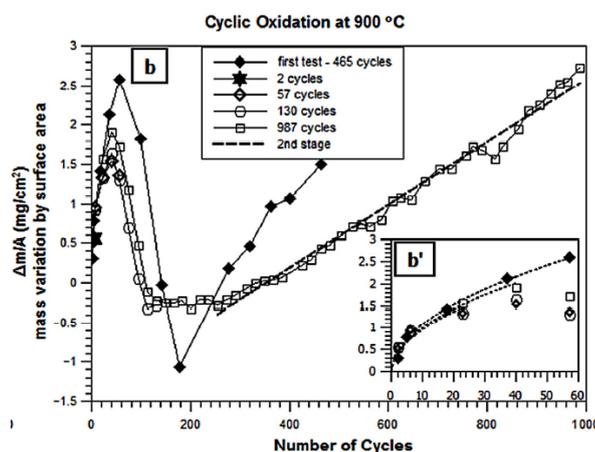


Рисунок 20 – Изменение массы от количества циклов образцов сплава Fe-Mn-Si-Cr-Ni при 900 °C [142]

Во всех случаях наблюдается прирост массы после циклических испытаний (рисунок 21). В случае испытаний при 800 и 900 °C наблюдается растрескивание материала с последующим возрастанием массы. Данное поведение считается аномальным при циклическом окислении, так как процесс коррозии в области высоких температур под напряжением и без ограничивается только набором массы или потерей в процессе распространения трещины [143]. Такое поведение может проявляться в случае межкристаллитной коррозии, вызывающей быстрое и сильное разрушения материала в процессе аномального увеличения массы образца [144].

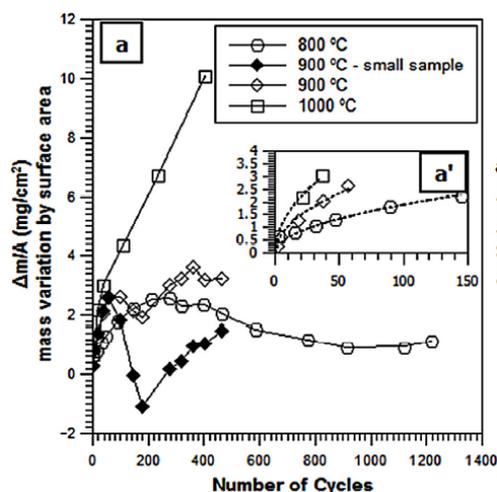


Рисунок 21 – Зависимость изменения массы от количества циклов образцов сплава Fe-Mn-Si-Cr-Ni [142]

При температуре 900 °С были исследованы два образца с разной площадью поверхности (25x25x12,5 и 12,5x10x4 мм, длина, ширина и толщина, соответственно), демонстрирующие схожее поведение.

На рисунке 21 показаны образцы сплава Fe-Mn-Si-Cr-Ni, окисленные при 900 °С, с разным количеством циклов. После 130 цикла наблюдается линейная скорость увеличения массы, которая выделена пунктирной линией.

Скорость коррозии на начальном этапе (2–57 цикл) меняется по параболической зависимости и имеет максимальное значение $3,25 \cdot 10^{-9}$ кг²/м⁴с при температуре 900 °С. В работе [145] изучали сплав с меньшим содержанием марганца по сравнению с работой [144], значение скорости коррозии начального этапа составило $9,9 \cdot 10^{-10}$ кг²/м⁴с. Результаты работы [144] указывают, что увеличение содержания марганца приводит к увеличению скорости коррозии при исследовании циклического поведения сплава при высоких температурах.

С целью получения информации о природе роста скорости коррозии после 130 цикла при температуре 900 °С был проведен рентгеноструктурный анализ оксидного слоя (рисунок 22).

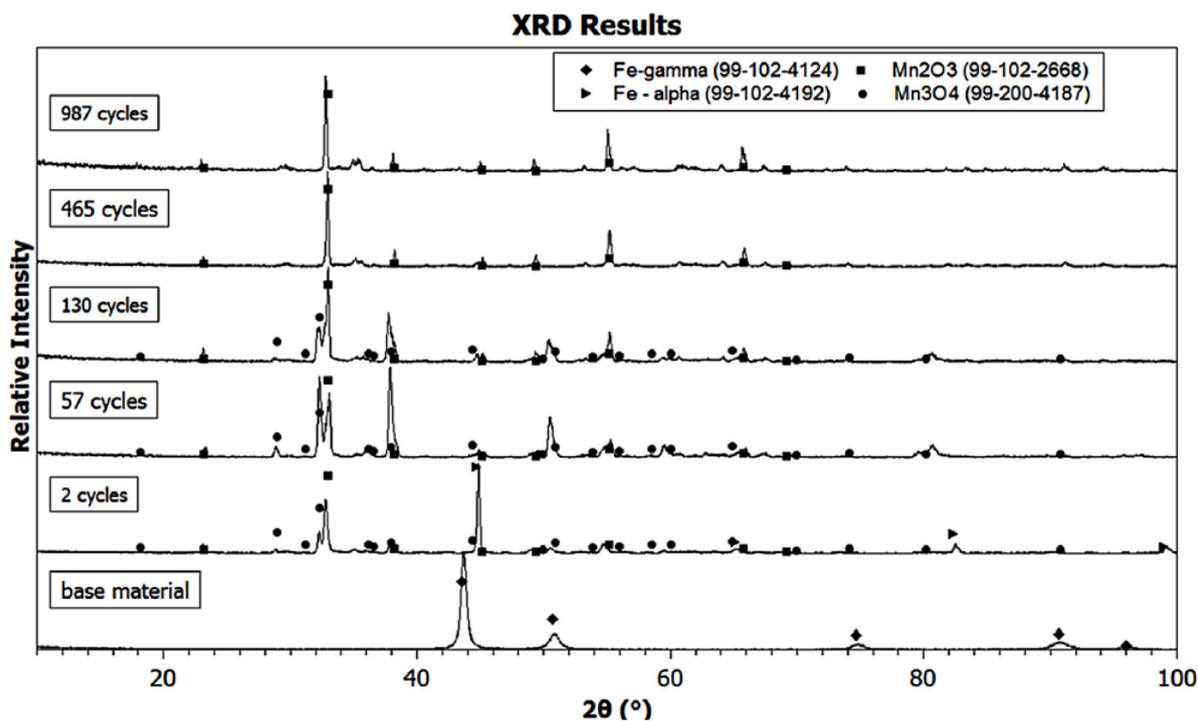


Рисунок 22 – Результаты рентгеноструктурного анализа сплава Fe-Mn-Si-Cr-Ni после механического циклирования при 900 °C [142]

Как было сказано выше, процесс коррозии начинается после 2 цикла нагружения. Из приведенных рентгеноструктурных диаграмм видно, что после второго цикла нагружения появляется фаза Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , являющаяся продуктом коррозии. По мере увеличения количество циклов до 57 и 130 наблюдается увеличение объемной доли фазы Mn_3O_4 . В промежутках между 57 и 130 циклом фиксируется растрескивание образца. Фаза Mn_3O_4 исчезает после 465 цикла и на рентгенограммах наблюдаются только пики Mn_2O_3 . Это связано с тем, что после образования трещины между 57 и 130 циклов фаза Mn_3O_4 подвергается окислению и образуется внешний слой Mn_2O_3 в результате реакции $Mn_3O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3/2 Mn_2O_3$ [146, 147].

1.10. Выводы по главе 1

В аналитическом обзоре литературы были рассмотрены основные биodeградируемые материалы и необходимые требования, предъявляемые к ним. На основании оптимального сочетания механических свойств, биомеханической совместимости и скорости биodeградации, были выбраны сплавы системы Fe-Mn-Si.

Однако, в литературе отсутствуют данные о влиянии термомеханической обработки на механические свойства, функциональное усталостное поведение, температуры прямого и обратного мартенситного превращения, а также коррозионно-электрохимическое и усталостное коррозионно-электрохимическое поведение биорезорбируемых сплавов системы Fe-Mn-Si.

В связи с этим, в данной работе были рассмотрены возможные пути управления функциональными свойствами путем оптимизации химического состава и режимов ТМО. На основании анализа литературных данных был выбран перспективный СПФ Fe-30Mn-5Si и предложены оптимальные режимы ТМО. На основе изученных литературных данных были сформулированы цель и основные задачи.

Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1. Исследуемые сплавы

На основании литературных данных [20, 31, 32, 34–40] с целью выбора оптимального состава сплавов системы Fe-Mn-Si, при которых наблюдаются наилучшие механические свойства и максимальная скорость биодеградации, в данной работе были выбраны сплавы Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si масс. %. Однако на основании предыдущих исследований [31, 32] основным сплавом для настоящей работы был выбран сплав Fe-30Mn-5Si, благодаря наименьшему значению модуля Юнга – 118 ГПа, (для сплавов Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si модуль Юнга составляет 145 и 133 ГПа соответственно), самой высокой скорости биодеградации – 0,8 мм/год, (0,48 и 0,59 для Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si соответственно) и самой низкой температуры M_n . Температура M_n сплава Fe-30Mn-5Si составляет 50 °С, в то время как для сплава Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si температуры M_n составляют 143 и 128 °С, соответственно. В качестве сравнения некоторых свойств использовали железо ARMCO.

Сплавы системы Fe-Mn-Si были получены методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом с предварительным переплавом геттера (титан) с целью поглощения остаточного содержания газов в рабочей камере. Вакуум во время плавления составил 10^{-3} Па. Напряжение на дуге между нерасходуемым вольфрамовым электродом и кристаллизатором составило от 24 до 30 В, сила тока от 2000 до 2200 А. Для получения равномерного распределения химических элементов по всему объему слитка проводился 4-5-кратный переплав исходных шихтовых материалов. Продолжительность одного переплава составляла 1 минута.

В качестве исходного шихтового материала использовались железо ARMCO 99,85 масс. %, технически чистый марганец 99 масс. % и технически чистый кремний 99 масс. %.

Методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) при помощи микроскопа JSM-6480 LV определяли химический состав и равномерность распределение химических элементов в объеме слитка на основании не менее 10 измерений (рисунок 23, пример сплава Fe-30Mn-5Si). В таблице 5 приведен химический состав сплавов Fe-Mn-Si.

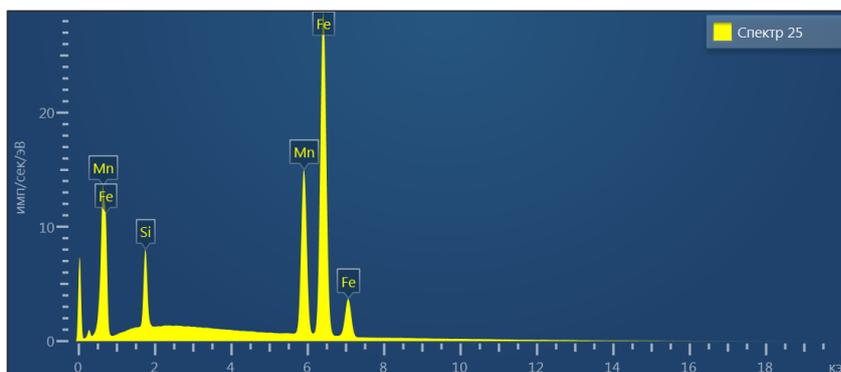


Рисунок 23 – Химический состав сплава Fe-30Mn-5Si после ТО по режиму ИС

Таблица 5 – Химический состав сплавов системы Fe-Mn-Si

Сплав	Химический состав (масс., %)			Содержание углерода, %
	Fe	Mn	Si	
Fe-23Mn-5Si	72	22,9	5,1	0,014
Fe-26Mn-5Si	69	25,8	5,2	
Fe-30Mn-5Si	65	29,9	5,1	

Согласно литературным данным [31], с целью устранения дендритной ликвации и равномерного распределения химических элементов в объеме слитка исследуемых сплавов был проведен гомогенизационный отжиг при 900 °С в течение 60 минут с последующей закалкой в воде. На рисунке 24 изображена карта распределения химических элементов сплава Fe-30Mn-5Si, полученная методом МСРА. Из приведенных карт установлено, что сплав Fe-30Mn-5Si обладает равномерным распределением всех химических элементов.

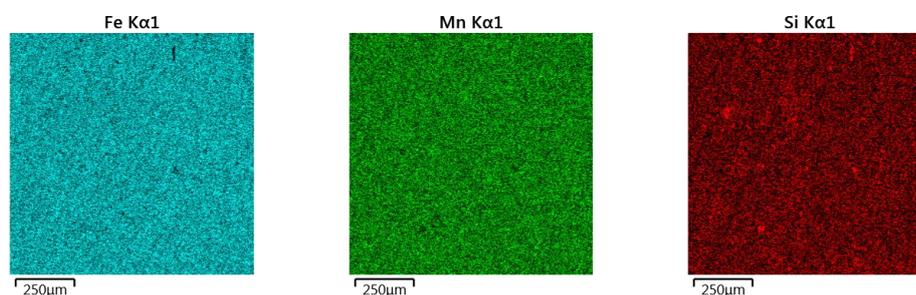


Рисунок 24 – Карта распределения химических элементов сплава Fe-30Mn-5Si

2.2. Режимы ТМО

Использование сплавов системы Fe-Mn-Si в качестве медицинских костных имплантатов подразумевает высокую биомеханическую совместимость. Высокая биомеханическая совместимость может быть достигнута в случае близкого модуля Юнга сплава к модулю Юнга костной ткани. Минимальное значение модуля Юнга может быть достигнуто близ температуры начала прямого мартенситного превращения M_n за счет эффекта предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки [27]. На основании литературных данных [31] установлено, что сплавы Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии после гомогенизационного отжига при 900 °С имеют значение модуля Юнга 145, 133 и 118 ГПа, температуры M_n – 143, 128 и 50 °С, соответственно. В связи с этим, для снижения температур M_n , а также повышению механических свойств в данном исследовании проводилась ТМО.

Выбор режимов ТМО обоснован стремлением сформировать развитую дислокационную субструктуру или мелкозернистую рекристаллизованную структуру в процессе горячей деформации при 600 и 800 °С (истинная степень деформации $\epsilon = 0.3$), а также холодной деформации (истинная степень деформации $\epsilon = 0.3$) при комнатной температуре с последеформационным отжигом при 500 и 600 °С в течение 30 минут. В таблице 6 представлены режимы ТМО. Горячую прокатку образцов размером 80 x 22 x 16 мм (длина, ширина и толщина, соответственно) проводили на лабораторном прокатном стане Rolling Mill Duo за 4–5 проходов с промежуточным нагревом при температуре деформации в течение 5 минут после каждого прохода. По достижении нужного размера образцы закаливали в воде. Холодную прокатку проводили на лабораторном прокатном стане Rolling Mill Duo при комнатной температуре за 4–5 подходов. Далее следовал последеформационный отжиг, после которого проводили закалку в воде.

Таблица 6 – Режимы ТО и ТМО

Обозначение режима	Характер обработки
ИС	Исходное состояние: гомогенизационный отжиг при 900°С в течение 60 минут
ГП ₆₀₀	ИС + Горячая прокатка ($\epsilon=0.3$) при 600 °С
ГП ₈₀₀	ИС + Горячая прокатка ($\epsilon=0.3$) при 800 °С
ХП ₅₀₀	ИС + Холодная прокатка ($\epsilon=0.3$) + отжиг при 500 °С (30 мин)
ХП ₆₀₀	ИС + Холодная прокатка ($\epsilon=0.3$) + отжиг при 600 °С (30 мин)

2.3. Методика исследования микроструктуры и фазового анализа

Световая микроскопия

Исследование микроструктуры методом световой спектроскопии проводили с помощью лабораторного светового микроскопа Versamet–2 Union 7452 при увеличениях до $\times 100$. Для выявления микроструктуры образцы размером 10 x 10 x 2 мм (длина, ширина и толщина, соответственно) были зашлифованы на абразивной бумаге с размером зерна от P320 до P4000 с последующей полировкой на сукне с добавлением поликристаллической суспензии на водной основе до состояния зеркала. После полировки на сукне образцы помещали в ультразвуковую ванну с изопропиловым спиртом на 15 минут. Далее следовало травление до появления структуры. В качестве травителя использовали раствор 70%-азотной кислоты в этиловом спирте, в соотношении 4 % азотной кислоты и 96 % этилового спирта. Время травления составляло от 15 до 30 секунд.

Просвечивающая электронная микроскопия

Электронномикроскопическое исследование сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режимам ИС, ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀ проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100. Образцы размером 10 x 10 x 0.3 мм подвергали механическому утонению до 0.1 мм и далее утонению с помощью электролитической полировки в смеси «Struers Electrolyte A2».

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с фокусировкой по Бреггу-Бретано с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Диапазон углов 2θ составил от 30 до 100 градусов с шагом 0.3 и экспозицией 3 с. Для снижения фона использовали монохроматор – графит. Рентгеноструктурный анализ проводился по двум режимам:

1. При комнатной температуре с целью определения фазового состава, а также его изменение после ТМО.

2. При комнатной температуре после механоциклирования на 0,5 % после N-числа циклов. Данный эксперимент проводился с целью определения изменения фазового состава после механоциклирования.

Образцы для режима 1 размером 10 x 10 x 3 мм (длина, ширина и толщина, соответственно) были зашлифованы на абразивной бумаге с размером зерна 2500. Далее следовало утонение на 0,1 мм при помощи химического травления с целью удаления наклепанного верхнего слоя, полученного при шлифовании. В качестве травителя использовали раствор 70% - азотной кислоты в этиловом спирте, в соотношении 4 % азотной кислоты и 96 % этилового спирта. Помимо изучения фазового состава исследовали ширину рентгеновских линий, так как уширение пиков является индикатором деформации решетки [148].

Для режима 2 образцы были подготовлены методом электроэрозионной резки. Размеры образцов составили 15 x 3 x 0,3 мм длина, ширина и толщина, соответственно.

2.4. Методика исследования температур мартенситных превращения дифференциальной сканирующей калориметрией

Для определения характеристических температур $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ мартенситных превращений проводили дифференциальную сканирующую калориметрию с использованием дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC 4000. Исследуемый температурный интервал составил от минус 50 до 300 °C. Масса образцов составила 0,005 г; скорость нагрева/охлаждения 10 °C/мин. Для получения более точного определения температурных точек M_n , M_k , A_n и A_k эксперимент проводился в 2 цикла. Температура начала пика и конца прямого и обратного мартенситного превращения (M_n , M_p , M_k и A_n , A_p , A_k) определялись по экзо- и эндотермическим пикам на кривых ДСК.

2.5. Методы исследования механических и функциональных усталостных испытаний

2.5.1. Методика исследований температурной зависимости модуля Юнга

Механические циклические испытания на растяжения проводились в температурном интервале выше точки A_k до температуры M_n при охлаждении. Основная цель данного эксперимента заключалась в определении зависимости изменения модуля Юнга от

температуры. Предполагалось уменьшение модуля Юнга к приближению к точке M_n за счет эффекта предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки. Исследования проводились при температурах 250, 200, 150, 100, 50 и 25 °С в хронологической последовательности на одном образце. Деформация при каждой температуре составила 0,05 %. Деформация в упругой зоне при 0,05 % была выбрана с целью избежать упрочнение материала в ходе механоциклирования. Исследования проводились на универсальной испытательной машине ZwickZ250 с использованием автоматического экстензометра EXMACRO и сменного датчика силы с максимальным усилием 10 кН. Нагрев и охлаждение осуществляли в термокамере, обеспечивающей доступ к образцу высокотемпературных щупов датчика деформации. Расчетная длина датчика составляла 15 мм. Скорость растяжения составляла 1 мм/мин. Фиксация образца осуществлялась с помощью клиновинтовых захватов, размещаемых в термокамере. Предварительно проводился прогрев захватов в течение 90 мин. Время выдержки образца при каждой заданной температуре составило 30 мин. Расчет модуля Юнга проводился методом регрессии с использованием программы testXpert, а также по тангенсу угла наклона прямой линии, совпадающей с начальным линейным участком диаграммы деформации петли нагрузки, к оси абсцисс (отношение напряжения к деформации).

2.5.2. Методика функциональных циклических испытаний с целью изучения влияния механоциклирования на фазовый состав

Для изучения изменения фазового состава в процессе механоциклирования проводился рентгеноструктурный анализ сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀ до механоциклирования и после 1, 10, 30 и 50 циклов нагружения. Эти механические испытания проводили на универсальной разрывной машине Instron 5960 с навесным экстензометром. Деформация в каждом цикле составила 0.5 %. Рентгеноструктурный анализ проводили так же, как и в пункте 2.3.

2.5.3. Методика статических механических испытаний на растяжения до разрушения

Статические механические испытания на растяжение до разрушения проводили на установке MTS MiniBionix при комнатной температуре с навесным экстензометром со скоростью деформации 0.02 с⁻¹. По полученным диаграммам деформации были определены

модуль Юнга, условный предел текучести, относительное удлинение до разрушения и предел прочности. Значения модуля Юнга определены по тангенсу угла наклона прямой линии, совпадающей с начальным линейным участком диаграммы деформации петли нагрузки, к оси абсцисс (отношение напряжения к деформации). Подготовка образцов включала в себя вырезку экспериментальных заготовок методом электроэрозионной резки размером 70 x 1,5 x 1 мм (длина, ширина и толщина, соответственно). Рабочая зона каждого экспериментального образца составила 30 мм.

2.5.4. Методика функциональных усталостных испытаний на растяжения до разрушения

Функциональные усталостные испытания на растяжение до разрушения проводили на установке «MTS MiniBionix 858» со скоростью деформации 0.02 с^{-1} . Методом электроэрозионной резки были подготовлены образцы, размером 70 x 1.5 x 1 мм (длина, ширина и толщина, соответственно). Оценку усталостного поведения проводили при комнатной температуре методом механического циклирования по схеме растяжение-разгрузка до разрушения с максимальной деформацией 0,5 % за один цикл. Упругая деформация костной ткани в обычных условиях составляет 0,2 %. В данном исследовании была выбрана максимальная деформация в цикле, в 2,5 раза превышающая эту величину с целью проведения испытаний в экстремальных условиях. В каждом цикле по диаграмме деформации–разгрузки определяли модуль Юнга по наклону ветви нагрузки, условный предел текучести $\sigma_{0.05}$ с допуском на остаточную деформацию 0,05 %, остаточную деформацию в цикле, накопленную деформацию после каждого цикла, а также количество циклов до разрушения. Значения условного предела текучести для каждого N–числа циклов были рассчитаны по диаграммам деформации методом пересечения прямой, параллельной линейному участку ветви нагружения каждого цикла до момента начала отклонения диаграмм деформации от линейной зависимости. Параллельная прямая проводилась от значения 0.05 % от начала нагрузочной ветви деформационной петли.

2.6. Методы коррозионно-электрохимических испытаний

2.6.1. Хронопотенциметрические и вольтамперометрические методы исследования

Для измерения электрохимических характеристик сплава системы Fe-Mn-Si использовали электронный потенциостат IPC-Pro и трехэлектродную ячейку с разделенным электродным пространством. Температуру в трехэлектродной ячейке поддерживали с помощью лабораторного термостата TW-2 Elmi (37°C) с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. В качестве образцов использовали тонкие пластины толщиной 1 мм и линейными размерами 1 x 1 см².

Величину стационарных потенциалов образцов в зависимости от режима обработки сплава определяли по результатам анализа хронопотенциограмм, измеренных в биологическом растворе Хэнкса. Поляризационные кривые снимали в растворе Хэнкса в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 0,2 мВ/с. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, в качестве вспомогательного электрода был использован платиновый электрод. Оценку скорости коррозии (глубинный показатель коррозии K_n , мм/год) проводили по результатам измерения плотностей токов коррозии методом экстраполяции поляризационных кривых по формулам:

$$i = K_m^- \frac{nF}{A_{Me} \cdot 10^4},$$

$$K_{II} = \frac{K_m^-}{d_{Me}} \cdot 8,76,$$

где i – плотность тока коррозии, определенного из поляризационных диаграмм, А/см²;

K_m^- – отрицательный показатель изменения массы, г/м²·ч;

$F = 26,8$ А·ч/г-экв – число Фарадея;

A_{Me} – атомная масса металла, г;

10^4 – коэффициент пересчета;

d_{Me} – плотность металла, г/см³;

8,76 – коэффициент пересчета.

2.6.2. Методика усталостных циклических испытаний на изгиб в биологическом растворе Хэнкса

Функциональные усталостные испытания на изгиб проводились в модельном биологическом растворе Хэнкса на устройстве для изучения коррозионно-усталостного разрушения металлов и сплавов в ходе механоциклирования в жидком электролите. Устройство позволяет циклически деформировать образцы металлических материалов посредством изгиба. Устройство состоит из двух вертикальных балок, между которыми крепится исследуемый образец. С помощью электрического привода нижняя балка перемещается вверх и вниз на определенную величину, создавая определенный угол, при котором достигается заданная деформация. Вертикальные балки помещены в рабочую камеру, в которой находится электролит – раствор Хэнкса. Электродом сравнения служил хлорид – серебряный электрод. Измерение электродного потенциала в момент механоциклирования осуществлялся при помощи электродного потенциостата IPC-Pro. Температуру 37 °С в рабочей камере поддерживали с помощью лабораторного термостата TW – 2 Elmi. Подготовка образцов включала в себя вырезку пластин размером 70 x 3 x 0,5 мм (длина, ширина и толщина, соответственно) методом электроэрозионной резки. Далее следовала зачистка образцов на абразивной бумаге до металлического блеска. Деформация в каждом цикле составляла 1 %. Расчет деформации ε проводился методом шаблонных дуг по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{d}{D + d} \cdot 100,$$

где D – диаметр дуги,
 d – толщина образца

2.6.3. Гравиметрический метод определения скорости коррозии

Гравиметрические испытания проводились в течение 180 суток посредством полного погружения исследуемых образцов в раствор Хэнкса. Экспериментальные образцы были вырезаны методом электроэрозионной резки. Подготовка поверхности подразумевала зачистку образцов на абразивной бумаге с размером зерна от P320 до P2500. С целью изучения кинетики процесса биодegradации измеряли потерю массы через 5, 10, 15, 20, 30 суток и далее

через каждые 30 дней. Перед каждым измерением значения потери массы проводилась чистка в ультразвуковой ванне в течение 15 минут. Для полной очистки образца от продуктов коррозии, исследуемые сплавы обрабатывались в растворе 20 % HCl + 1,5 г/л уротропина. Далее следовало измерение значений потери массы на аналитических весах A&D GR-202. Скорость коррозии считали по отрицательному показателю изменения массы K_m^- (г/м²·ч) по следующей формуле [149]:

$$K_m^- = \frac{m_0 - m_\tau}{S\tau},$$

$$K_{II} = \frac{K_m^-}{d_{Me}} \cdot 8,76$$

где K_m^- – отрицательный показатель изменения массы, г/м²·ч;
 m_0 – масса образца до коррозионных испытаний;
 m_τ – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, г.;
 S – площадь окисленной поверхности металла, м²;
 τ – время испытаний, ч;
 d_{Me} – плотность металла, г/см³;
 8,76 – коэффициент пересчета.

2.6.4. Исследование химического состава продуктов коррозии методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Объектом исследования служил сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀. Методом электроэрозионной резки были подготовлены образцы размером 20 x 3 x 0,5 мм (длина, ширина и толщина, соответственно). Испытания проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI5000VersaProbeII. Источником возбуждения служило монохроматизированное Al_{K α} излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 50 Вт. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности. Перед испытанием была проведена ультразвуковая промывка в изопропиловом спирте в течение 20 минут.

2.7. Выводы по главе 2

1. Обоснован выбор оптимального химического состава и режимов ТМО биорезорбируемого сплава системы Fe-Mn-Si.
2. Описаны методы исследования структуры, механических и функциональных усталостных, коррозионно-электрохимических и усталостных коррозионно-электрохимических свойств.

Глава 3. Исследование структуры сплавов системы Fe-Mn-Si

3.1. Световая микроскопия

Микроструктура сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после выбранных режимов ТМО представлена на рисунке 25. Сплав Fe-30Mn-5Si состоит из крупных γ -аустенитных зерен с мартенситными пластинами внутри.

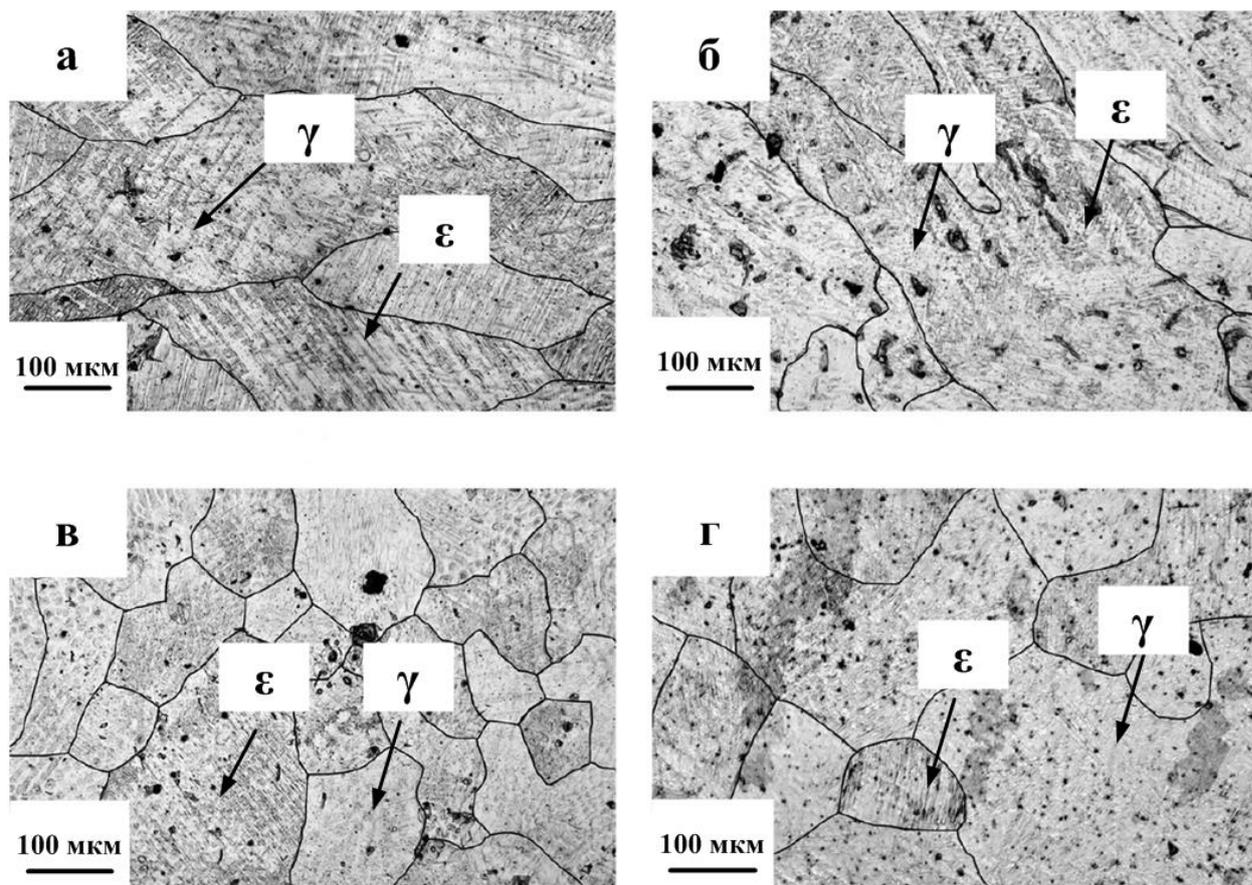


Рисунок 25 – Микроструктура сплава Fe-30Mn-5Si: а – ИС, б – ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀, г – ХП₆₀₀.

Размер зерна в исходном состоянии после гомогенизационного отжига (режим ИС, рисунок 25-а) составляет 500 μm . Горячая деформация при 600 °С (режим ГП₆₀₀, рисунок 25-б) не приводит к измельчению зерна по сравнению с режимом ИС. Форма зерна режима ГП₆₀₀ демонстрирует вытянутые неравноосные зерна, так же, как и в случае ИС, что указывает на недостаточность температуры 600 °С для начала процесса динамической рекристаллизации.

Горячая деформация при 800 °С (режим ГП₈₀₀, рисунок 25-в) приводит к значительному уменьшению размера зерна до 100 мкм. Зерна приобретают равноосную форму, что свидетельствует о прохождении процесса динамической рекристаллизации. Холодная деформация при комнатной температуре с последеформационным отжигом при 600 °С (режим ХП₆₀₀, рисунок 25-г) не вносит значительного изменения в размер зерна (500 мкм) по сравнению с режимом ИС, что указывает на недостаточность температуры последеформационного отжига для протекания процесса статической рекристаллизации.

Сплавы Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si проявляют схожий характер изменения микроструктуры после ТМО по сравнению со сплавом Fe-30Mn-5Si. На рисунке 26 и 27 представлена микроструктура сплавов Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si.

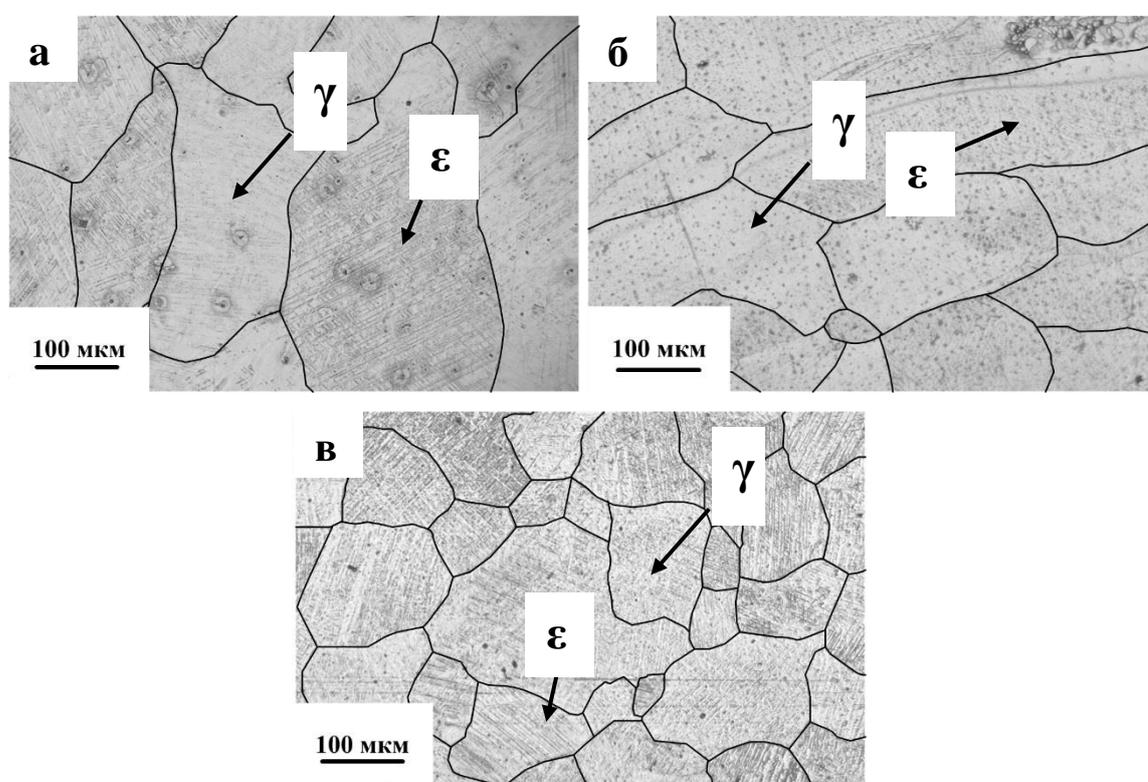


Рисунок 26 – Микроструктура сплава Fe-23Mn-5Si: а – ИС, б – ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀

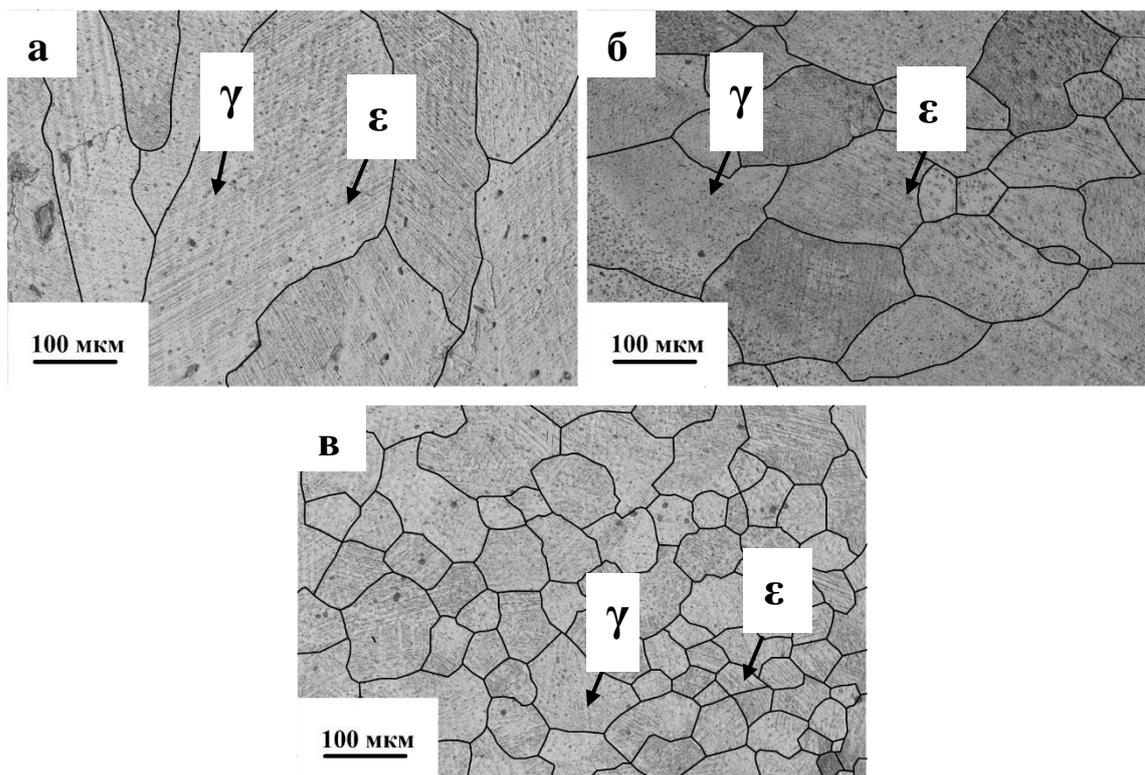


Рисунок 27 – Микроструктура сплава Fe-26Mn-5Si: а – ИС, б – ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀

Так же, как и в случае сплава Fe-30Mn-5Si, горячая деформация при 600 °С не приводит к измельчению зерна по сравнению с исходным состоянием, что свидетельствует о том, что температуры 600 °С недостаточно для реализации процесса динамической рекристаллизации. Размер зерна в исходном состоянии и после горячей деформации при 600 °С составляют примерно несколько сотен микрон. Повышение температуры горячей деформации до 800 °С приводит к протеканию процесса динамической рекристаллизации, что вызывает измельчение зерна до 100 мкм. Структура сплавов Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si состоит из γ -аустенитных зерен и мартенситных пластин внутри тела зерна.

3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Для выявления особенностей дислокационной субструктуры сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО по режимам ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀ была проведена просвечивающая электронная микроскопия.

Соответствующие светлопольные и темнопольные электронномикроскопические изображения приведены на рисунке 28. На светлопольных изображениях структуры,

сформированные после режима ИС, наблюдается колония параллельных удлиненных темных кристаллов в матрице, не содержащей высокой плотности дислокаций (рисунок 28 – а). Соответствующая выбранная область дифракции электронов состоит из рефлексов ГЦК γ -аустенитной матрицы, принадлежащей оси зоны $\langle 100 \rangle$, и некоторых рефлексов ГПУ ϵ -мартенситной фазы. Темнопольные изображения той же области представлены на рисунке 28-а, взятые из рефлекса $0\bar{1}\bar{1}\epsilon$ показывают, что удлиненные кристаллы стали яркими и, таким образом, эти кристаллы представляют собой ϵ -мартенсит.

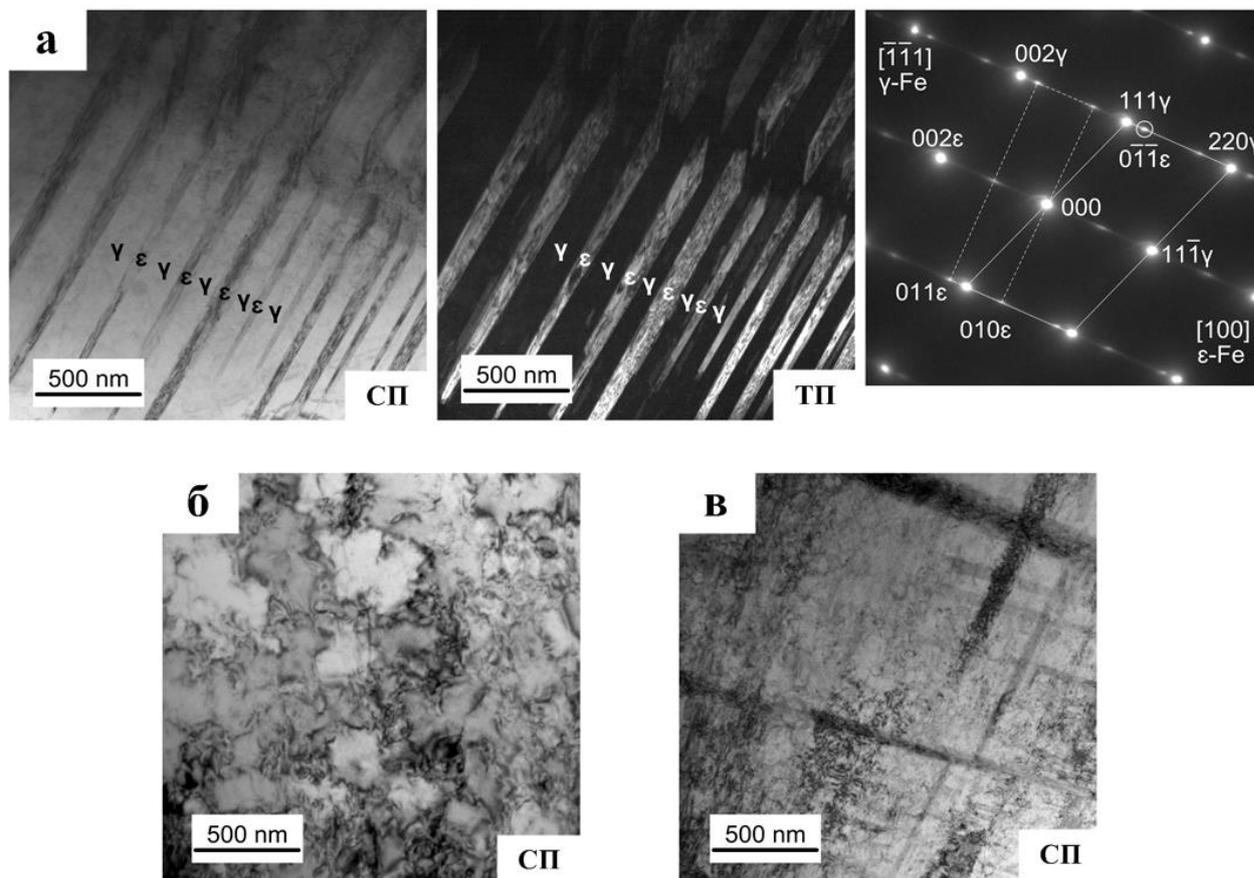


Рисунок 28 – Структура сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО: а - ИС, б – ГП800, в – ГП600. Светлопольные (СП) и темнопольные (ТП) изображения, а также дифракционные картины

Структура сплава после режима ГП₈₀₀ представлена на рисунке 28 – б, где наблюдается развитая дислокационная субструктура аустенита, которая напоминает ячеистую субструктуру. Наблюдаемая дислокационная субструктура является очевидным результатом динамической рекристаллизации аустенита при горячей деформации [31, 151]. При этом,

вновь образовавшиеся динамически рекристаллизованные зерна аустенита в процессе дальнейшей деформации насыщаются дислокациями [13].

Структура сплава после ТМО по режиму ГП₆₀₀ представлена на рисунке 28 – в, где наблюдается развитая дислокационная субструктура аустенита. Плотность дислокаций значительно выше, чем после режима ГП₈₀₀. Наблюдаются дислокационные скопления и ячейки, в то время как типичная полигонизованная дислокационная субструктура, состоящая из совершенных субзерен, не образуется. Динамическая рекристаллизация не происходит, следовательно, в этом случае наблюдаемая дислокационная субструктура образовалась в исходных зернах в процессе деформации.

3.3. Рентгеноструктурный анализ

На рисунке 29 представлены рентгенограммы сплава Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии.

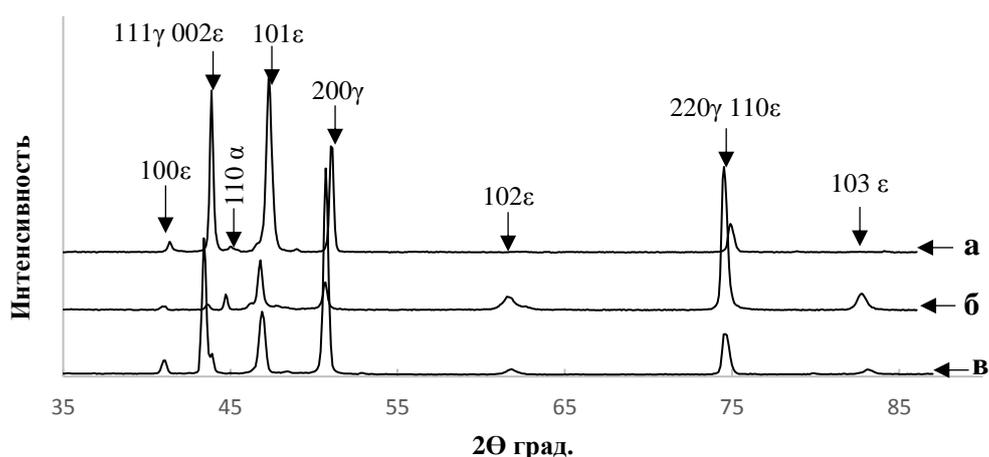


Рисунок 29 – Рентгенограммы сплавов: а – Fe-23Mn-5Si, б – Fe-26Mn-5Si, в – Fe-30Mn-5Si

Из представленных диаграмм видно, что сплав Fe-23Mn-5Si находится в трехфазном состоянии: γ-аустенит (ГЦК), ε-мартенсит (ГПУ) и в малом количестве α-мартенсит (ОЦК). В сплаве Fe-26Mn-5Si так же наблюдается γ-аустенит, ε-мартенсит и α-мартенсит. Сплав Fe-30Mn-5Si содержит только фазы γ-аустенит и ε-мартенсит, основной из которых является ε-мартенсит.

На рисунке 30 представлены рентгенограммы сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО.

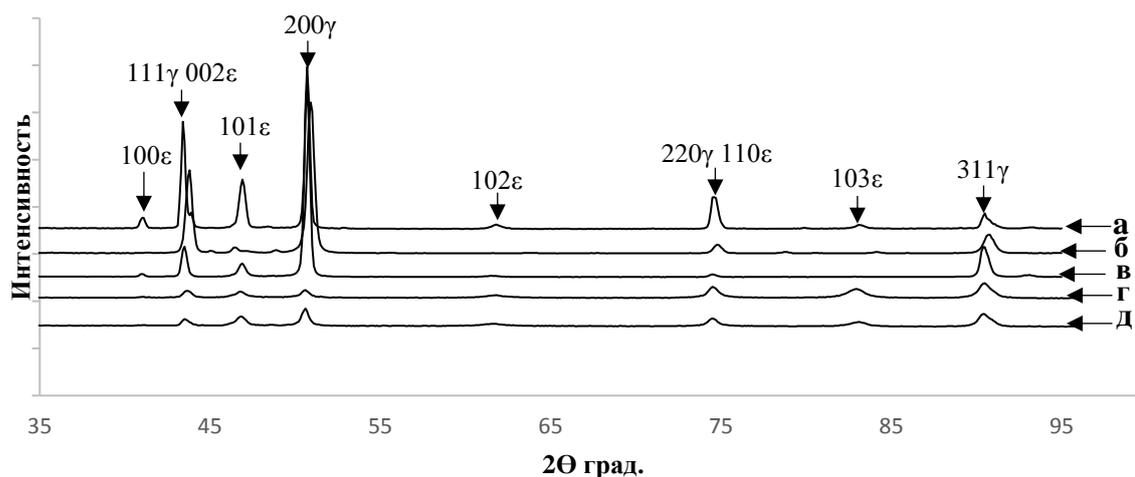


Рисунок 30 – Рентгенограммы сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО: а - ИС, б- ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀, г – ХП₅₀₀, д – ХП₆₀₀

Точный количественный анализ соотношения фаз затруднен вследствие наложения основных рентгеновских линий от соответствующих кристаллографических плоскостей с близкими углами отражения, а также оказывает влияние кристаллографическая текстура. Качественный анализ соотношения интенсивностей рентгеновских линий фаз ϵ -мартенсита и γ -аустенита с учетом вычета фона показал, что сплав после ТМО по режимам ГП и ХП содержит меньшую объемную долю фазы ϵ -мартенсит по сравнению со сплавом после ТО по режиму ИС. ТМО приводит к значительному уширению основных рентгеновских линий по сравнению с режимом ИС. Это свидетельствует о развитой дислокационной субструктуре вследствие протекания процессов динамического возврата и полигонизации (режим ГП₆₀₀) и динамической рекристаллизации (режим ГП₈₀₀), а также статической полигонизации (режимы ХП₅₀₀ и ХП₆₀₀). Меньшее уширение рентгеновских линий режима ГП₈₀₀ по сравнению с режимом ГП₆₀₀ указывает на меньшую плотность дислокаций в рекристаллизованном зерне, в то время как при 600 °С процесс рекристаллизации еще не начался. Меньшее уширение рентгеновских линий режима ХП₆₀₀ по сравнению с режимом ХП₅₀₀ свидетельствует о меньшей плотности дислокаций вследствие большего протекания процесса статической полигонизации. В таблице 7 представлены значения толщины основных рентгеновских линий.

Таблица 7 – Ширина рентгеновских линий сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО

Режим ТМО	$B_{200\gamma}$	$B_{311\gamma}$	$B_{101\epsilon}$	$B_{102\epsilon}$	$B_{103\epsilon}$
ИС	0,35	0,55	0,4	0,66	0,64
ГП ₆₀₀	0,48	0,76	-	-	-
ГП ₈₀₀	0,37	0,58	0,51	0,85	-
ХП ₅₀₀	0,57	0,92	0,63	1,16	1,16
ХП ₆₀₀	0,55	0,9	0,66	1,5	1,18

3.4. Исследование характеристических температур мартенситного превращения

На рисунке 31 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии сплава Fe-30Mn-5Si, после ТМО по трем режимам: ИС, ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀, а также увеличенные фрагменты температурных точек M_n и M_s для режимов ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀, что представляет первостепенный интерес в контексте сравнения режимов ТМО. Полученные результаты позволяют измерить характерные температуры обратимых мартенситных превращений.

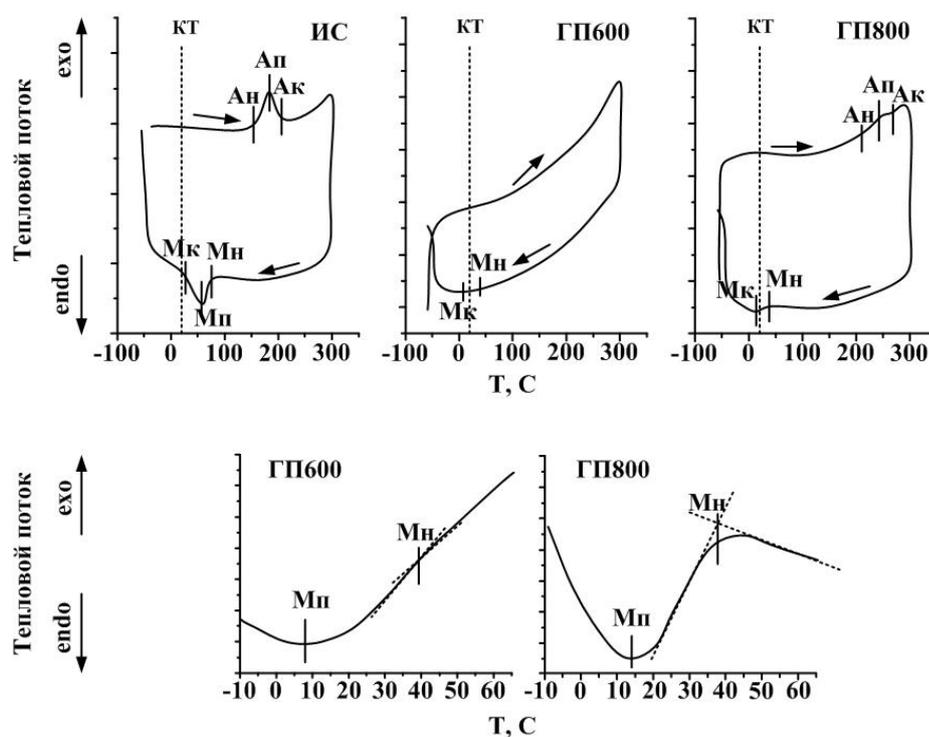


Рисунок 31 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режимам ИС, ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀

Режим ИС демонстрирует ярко выраженные калориметрические пики прямого и обратного мартенситных превращений по сравнению с режимами ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀. Более слабые калориметрические пики M_n и M_k , и особенно A_n и A_k для режимов ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀, являются свидетельством того, что мартенситные превращение $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ в исследуемом интервале температур заторможено и не идет до конца. Объемная доля фазы γ -аустенит для режимов ГП при комнатной температуре составляет немного ниже 50 %, поскольку комнатная температура несколько выше температуры M_n (рисунок 31, таблица 8). Калориметрические эффекты мартенситного превращения $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ после обработок ХП₅₀₀ и ХП₆₀₀ были слишком малы, чтобы их можно было измерить. Следует подчеркнуть, что с практической точки зрения при использовании сплавов системы Fe-Mn-Si в качестве медицинских имплантатов температуры прямого мартенситного превращения более важны для рассмотрения, поскольку их снижение до температуры человеческого тела позволяет минимизировать значение модуля Юнга.

В таблице 8 приведены значения температур начала и конца прямого и обратного мартенситных превращений. Из приведенных данных видно, что только режимы ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀ приводят к понижению точки M_n до температур человеческого тела. Температуры конца прямого мартенситного превращения для всех режимов, прошедших ТМО, не фиксируются на графиках ДСК, так как данные температуры находятся ниже минус 60 °С (ниже пределов испытательной установки). Снижение температуры мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ связано с увеличением плотности дислокаций аустенита и измельчения размера зерна [27].

Таблица 8 – Характерные температуры прямого и обратного мартенситных превращений сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО.

Режим	M_n	M_p	M_k	A_n	A_p	A_k
ИС	75	58	27	154	182	204
ГП ₆₀₀	40	8	-	-	-	-
ГП ₈₀₀	38	14	-	210	243	268
ХП ₅₀₀ *	60	25	-	170	220	-
ХП ₆₀₀ *	70	30	-	130	190	260

* Приблизительные значения температуры

Из полученных данных в сплаве Fe-30Mn-5Si следует, что режим ГП₈₀₀ приводит к максимальному понижению температуры начала прямого мартенситного превращения 38 °С.

В связи с этим было исследовано влияние горячей деформации при 800 °С на температуры прямого мартенситного превращений сплавов Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si.

На рисунке 32 и 33 представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии сплавов Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀.

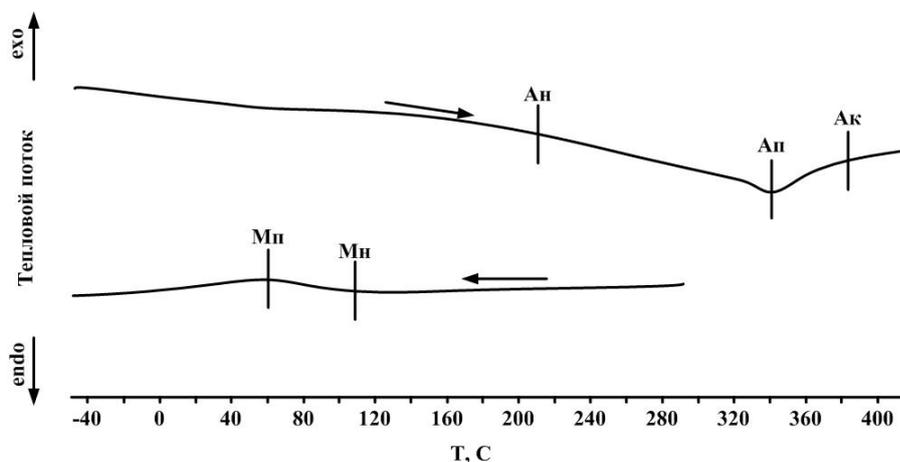


Рисунок 32 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии сплава Fe-23Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀

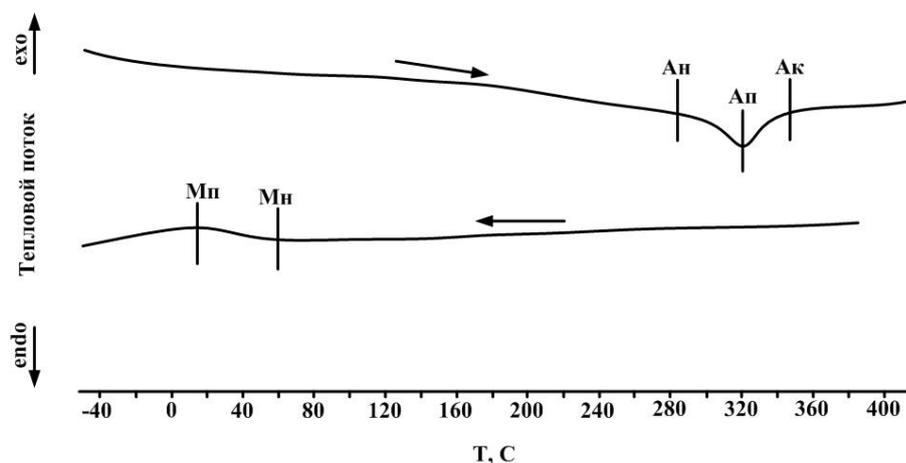


Рисунок 33 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии сплава Fe-26Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀

На основании литературных данных [31, 32] температурные точки начала прямого мартенситного превращения сплавов Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si в исходном состоянии составляют 143 и 128 °С, соответственно. Горячая деформация при 800 °С приводит к понижению данных температур до 108 и 63 °С (рисунок 32 и 33) соответственно. Полученные

результаты дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствует о том, что сплавы Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si, после ТМО по режимам ГП₈₀₀, проявляют меньшую биомеханическую совместимость по сравнению со сплавом Fe-30Mn-5Si, после горячей деформации при 800 °С, так как температуры начала и конца прямого мартенситного превращения находятся значительно выше температуры человеческого тела в отличие от сплава Fe-30Mn-5Si, для которого точка M_n составляет 38 °С. Наиболее низкое значение температуры начала прямого мартенситного превращения сплава Fe-30Mn-5Si по сравнению со сплавами Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si обусловлено большим содержанием марганца, который вызывает большую деформацию кристаллической решетки [25].

3.5. Выводы по главе 3

1. Установлено, что только ТМО по режиму ГП₈₀₀ всех исследуемых сплавов приводит к измельчению зерна до 100 мкм вследствие протекания процесса динамической рекристаллизации, что вызывает увеличение числа циклов до разрушения в процессе функциональных усталостных испытаний.
2. Сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО по всем выбранным режимам содержит значительно меньшее количество фазы ϵ -мартенсит по сравнению с режимом ИС.
3. Наилучший результат понижения температуры M_n (до 38 °С) проявляется на сплаве Fe-30Mn-Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀.

Глава 4. Исследование механических и функциональных усталостных свойств сплавов системы Fe-Mn-Si

4.1. Статические механические испытания на растяжения до разрушения

На рисунке 34 представлены диаграммы деформации сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО, полученные при испытаниях на растяжение до разрушения.

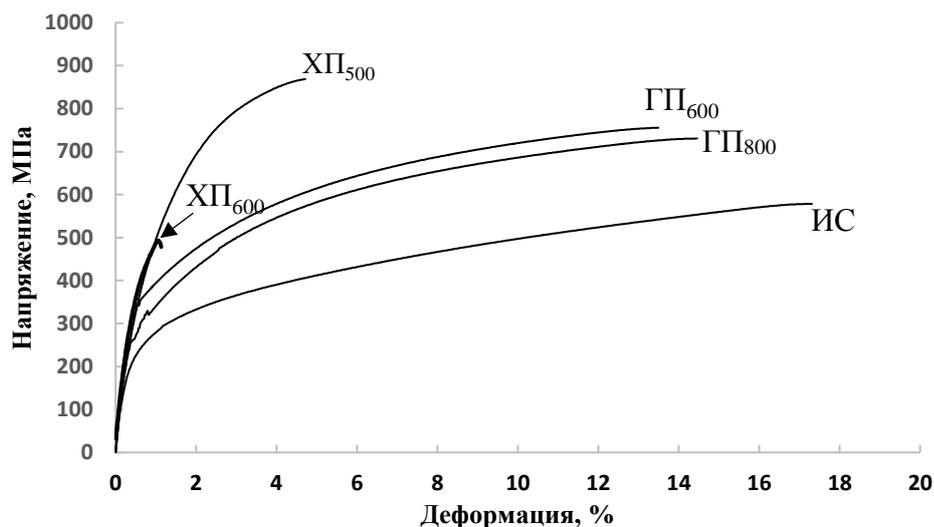


Рисунок 34 – Диаграммы деформации сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО

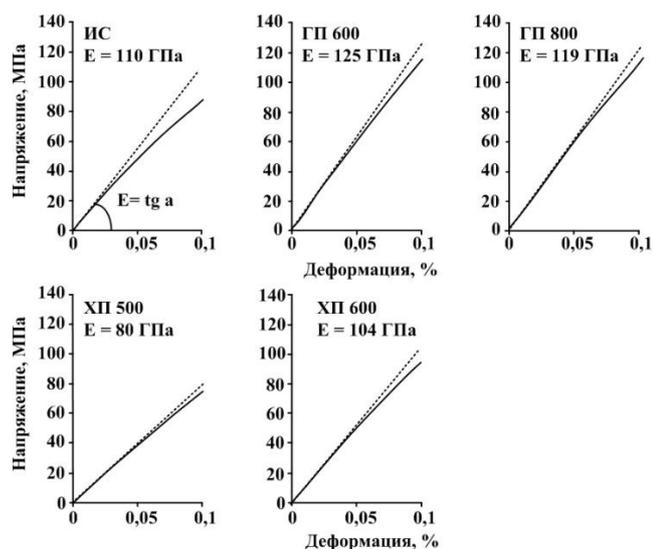


Рисунок 35 – Увеличенные фрагменты диаграмм деформации сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО

В таблице 9 представлены механические свойства, рассчитанные по диаграммам деформации: модуль Юнга (E), предел текучести ($\sigma_{0.2}$), относительное удлинение до разрушения (δ) и предел прочности (σ_B). Из таблицы 9 видно, что модуль Юнга для всех режимов обработки находится в диапазоне от 80 до 125 ГПа, что примерно в два раза ниже значения модуля Юнга железа ARMCO (около 220 ГПа), и сопоставим с модулем Юнга медицинского титана.

Таблица 9 – Механические свойства сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО

Режим	E , ГПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа
ИС	110	190	17	585
ГП ₆₀₀	125	320	14	755
ГП ₈₀₀	119	260	15	725
ХП ₅₀₀	80	390	5	865
ХП ₆₀₀	104	380	1	500

Необходимо отметить, что сплавы после ТМО сохраняют низкое значение модуля Юнга, сравнимое с режимом ИС. Это можно объяснить предмартенситным «размягчением» кристаллической решетки, вызванным приближением температуры испытаний к температуре M_n [27, 148, 150]. С одной стороны, ТМО приводит к упрочнению сплава за счет увеличения концентрации дефектов кристаллической решетки (дислокаций, субграниц и границ зерен) [27]. С другой стороны, ТМО может способствовать мартенситному превращению в сплавах с памятью формы, как следует из уравнению Клаузиуса-Клапейрона [92], и вызвать снижение температуры M_n [27] до температуры деформации (температуре испытаний на растяжения), что может привести к уменьшению модуля Юнга.

ТМО сопровождается значительным деформационным упрочнением, поэтому предел текучести значительно выше для образцов после ТМО по сравнению с режимом ИС вследствие структурного и субструктурного упрочнения.

Более низкое значение условного предела текучести после ТМО по режиму ГП₈₀₀ по сравнению с режимом ГП₆₀₀ (таблица 9) связано с частичным разупрочнением сплава в ходе рекристаллизации, в то время как при горячей деформации при 600 °С процесс рекристаллизации еще не начался. Оба режима обеспечивают достаточно высокие значения относительного удлинения до разрушения, которые сопоставимы со значением режима ИС (таблица 9). Значительное увеличение условного предела текучести для режимов ХП

обусловлено наибольшей концентрацией дефектов кристаллической решетки в нерекристаллизованном зерне. Однако низкое значение относительного удлинения до разрушения ограничивает применение этих режимов ТМО на практике.

Таким образом, можно сделать вывод, что ТМО по режимам ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀ является более перспективной по сравнению с режимами ХП с точки зрения использования в качестве имплантируемых материалов благодаря высокой биомеханической совместимости, включая низкий модуль Юнга, высокую прочность и достаточную пластичность.

4.2. Функциональные усталостные испытания

Сплав Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО был подвергнут усталостным испытаниям на воздухе с целью определения изменения в ходе механоциклирования условного предела текучести $\sigma_{0,05}$ с допуском на остаточную деформацию 0.05 %, остаточной деформации в каждом цикле после снятия нагрузки, модуля Юнга, а также определения общего количества циклов до разрушения и общей накопленной деформации после N-числа циклов. Диаграммы деформации сплава Fe-30Mn-5Si при механоциклировании представлены на рисунке 36; полученные на основании этих данных значения условного предела текучести приведены на рисунке 37.

Видно, что для всех исследованных режимов значения условного предела текучести возрастают по мере увеличения количества циклов (рисунок 37). Значения условного предела текучести для разных режимов увеличиваются в следующих пределах: ИС – 200–330 МПа, ГП₆₀₀ – 200–400 МПа, ГП₈₀₀ – 200–400 МПа, ХП₅₀₀ – 220–375 МПа, ХП₆₀₀ – 230–360 МПа. Следовательно, в первом цикле значения условного предела текучести после режимов ИС и ГП₆₀₀, ГП₈₀₀ не различаются. Это происходит, поскольку в случае режима ИС сплав содержит большее количество ϵ -мартенсита [151] по сравнению с режимами после ТМО, что компенсирует отсутствие деформационного упрочнения после ИС.

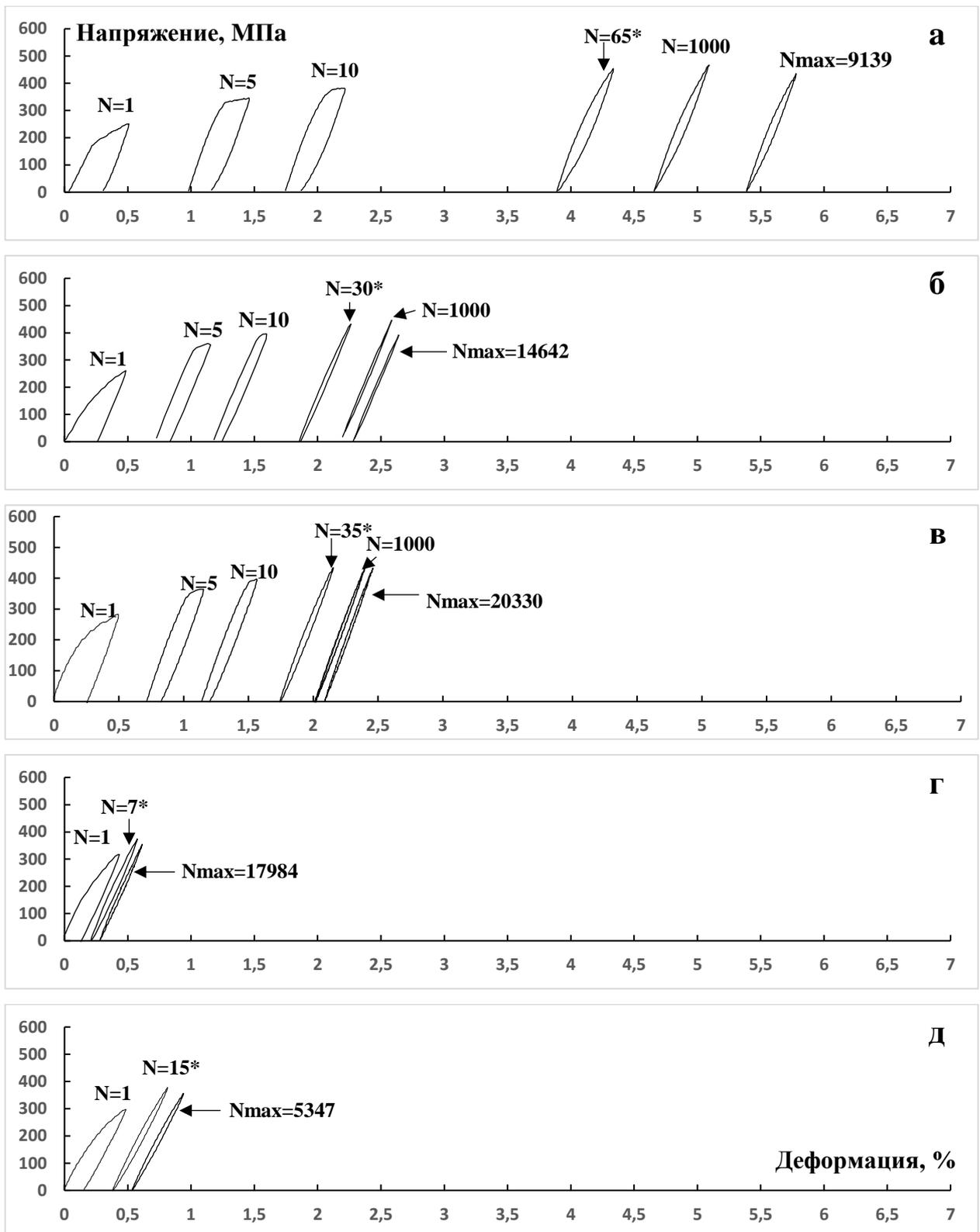


Рисунок 36 – Диаграммы деформации-разгрузки сплава Fe-30Mn-5Si при механоциклировании после разных обработок: а – ИС, б – ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀, г – ХП₅₀₀, д – ХП₆₀₀ (* - начало замыкания петли)

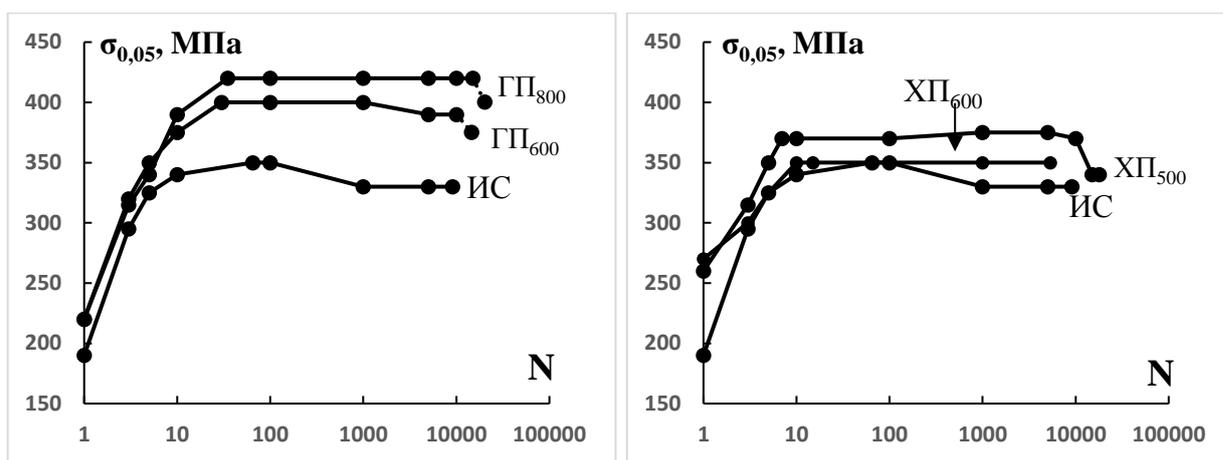


Рисунок 37 – Изменение условного предела текучести с увеличением N – числа циклов сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО

Повышение условного предела текучести связано со структурным и субструктурным упрочнением в ходе механоциклирования за счет увеличения плотности дислокаций и, как будет показано ниже, увеличения количества ϵ -мартенсита в полуциклах нагружения вследствие фазового превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ под напряжением. Как видно из рисунка 37, для всех исследуемых режимов значения условного предела текучести после определенного количества циклов выходят на постоянные уровни в пределах от 350 до 400 МПа. Это связано с тем, что при достижении некоторого числа циклов (для ИС – 65 цикл, GP₆₀₀ – 30 цикл, GP₈₀₀ – 35 цикл, XP₅₀₀ – 7 цикл, XP₆₀₀ – 15 цикл) значение условного предела текучести поднимается выше значения напряжения, достигаемого при деформации 0,5%. Это подтверждается замыканием петель нагружения-разгрузки на диаграммах деформации (рисунок 36).

Для каждого цикла значение условного предела текучести сплава, после ТМО (режимы GP и XP), по сравнению с режимом ИС значительно выше. Это свидетельствует о более упрочненном состоянии сплавов после ТМО благодаря развитой дислокационной субструктуре вследствие протекания процесса динамического возврата и полигонизации (режим GP₆₀₀) и динамической рекристаллизации (режим GP₈₀₀), а также статической полигонизации (режимы XP₅₀₀ и XP₆₀₀) [151]. Поскольку значения условного предела текучести для режимов XP несколько ниже режимов GP, можно сделать вывод, что статическое разупрочнение при отжиге после холодной деформации при 500 и 600 °C опередило динамическое упрочнение в ходе деформации при 600–800 °C.

По полученным диаграммам деформации определены остаточная деформация в каждом цикле (ϵ_f) и общая накопленная деформация (ϵ_{acc}) для сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО; полученные зависимости приведены на рисунке 38 и 39. Остаточная

деформация в первом цикле наибольшая после режима ИС, после ГП₈₀₀ и ГП₆₀₀ несколько меньше, а после ХП₅₀₀ и ХП₆₀₀ значительно меньше. Из рисунка 38 видно, что для всех режимов обработки наблюдается уменьшение значения остаточной деформации в каждом цикле в ходе механоциклирования, причем после ИС этот процесс происходит медленнее, чем после ТМО.

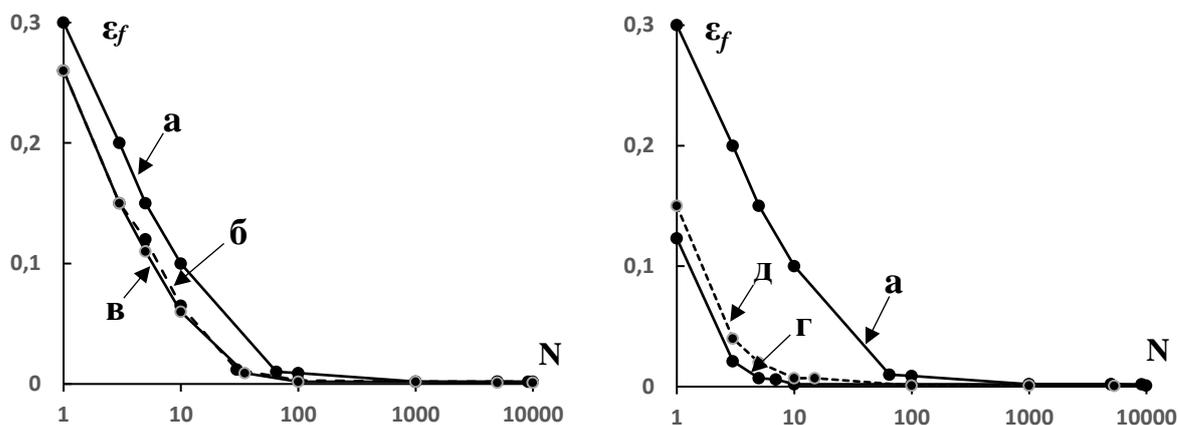


Рисунок 38 – Изменение остаточной деформации в цикле сплава Fe-30Mn-5Si: а – ИС, б – ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀, г – ХП₅₀₀ 50, д – ХП₆₀₀

Уменьшение остаточной деформации в цикле с увеличением количества циклов связано с увеличением условного предела текучести (рисунок 37). С увеличением условного предела текучести при деформации 0,5 % увеличивается область обратимой упругой деформации, что приводит к уменьшению остаточной деформации в цикле. В связи с этим самое большое (5,4 %) значение накопленной деформации после каждого N-числа циклов в случае режима ИС будет самое большое по сравнению с режимами после ТМО (рисунок 39).

Значения условного предела текучести до начала механоциклирования для режима ИС наиболее низкое (неупрочненное состояние). После ТМО из-за структурного и субструктурного упрочнения предел упругости возрастает, соответственно, как было сказано ранее, значение пластической необратимой деформации в каждом цикле для режимов после ТМО при деформации 0.5 % будет меньше, что в свою очередь приводит к меньшему значению накопленной деформации в каждом цикле.

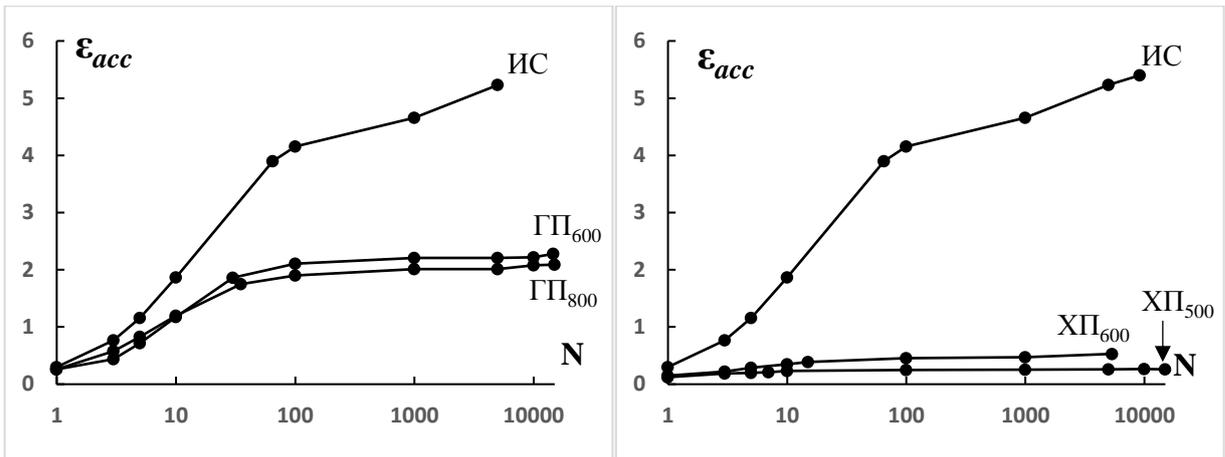


Рисунок 39 – Изменение накопленной деформации с увеличением количества циклов сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО

Значения модуля Юнга, определенного по ветви нагрузки, представлены на рисунке 40. Как видно, что значение модуля Юнга возрастает в первых циклах независимо от режима ТМО и затем стабилизируется. Такое поведение модуля Юнга при механоциклировании уже наблюдали в [162] при испытаниях сплавов с памятью формы на основе Ti-Zr-Nb. Оно обусловлено тем, что для этих сплавов измеряемый в таких механических испытаниях сплавов с памятью формы модуль упругости является условной величиной не только в силу особенностей метода, но и вследствие особенностей структурного поведения этих сплавов под напряжением. В этом случае первые кристаллы мартенсита возникают при напряжениях гораздо ниже дислокационного предела текучести, что отражается в отклонении восходящей ветви диаграммы деформации и занижении модуля упругости. По мере упрочнения при механоциклировании напряжение для начала генерации мартенсита повышается и наклон восходящей ветви увеличивается.

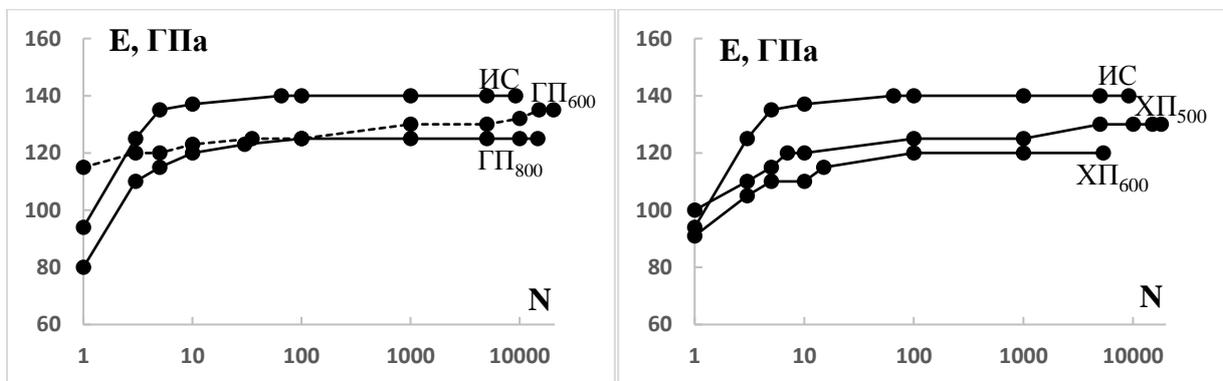


Рисунок 40 – Изменение значения модуля Юнга при механоциклировании сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО

В то же время следует отметить, что в результате механоциклирования упрочненное состояние после ТМО демонстрирует несколько меньшее установившееся значение модуля Юнга. Это может быть обусловлено более низкой температуры M_n , которая находится ближе к температуре эксперимента (комнатная температура), так как известно, что ТМО приводит к понижению температур обратимого мартенситного превращения, при которой реализуется эффект предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки [27, 92, 151].

Количество циклов до разрушения для каждого исследуемого режима приведено в таблице 10. Установлено, что после ТМО по различным режимам сплав проявляет гораздо большее число циклов до разрушения, чем после режима ИС.

Таблица 10 – Значение количества циклов до разрушения сплава Fe-30Mn-5Si

Режимы ТМО	ИС	ГП ₆₀₀	ГП ₈₀₀	ХП ₅₀₀	ХП ₆₀₀
N_{max}	9139	14642	20330	17984	5347

Общее количество циклов до разрушения в целом коррелирует с величиной условного предела текучести. Как было сказано выше, чем больше значение условного предела текучести, тем в меньшей степени включается необратимая пластическая деформация в процесс деформации.

Максимальное значение количества циклов до разрушения, проявляемое сплавом после ТМО по режиму ГП₈₀₀, может быть вызвано гораздо меньшим размером зерна (100 мкм) по сравнению с другими режимами, при которых размер зерна составляет около 500 мкм (см. раздел 3.1.1.). Уменьшение размера зерна приводит к повышению концентрации границ зерен. Как известно, границы зерен являются сильным барьером для распространения дислокаций. В таком случае максимальное количество циклов до разрушения режима ГП₈₀₀ может быть объяснено более высоким условным пределом текучести в связи с наименьшим размером зерна в соответствии с законом Холла-Петча.

4.3. Влияние механоциклирования на фазовый состав

Согласно пунктам 3.1 и 3.2 сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀ обладает наименьшим размером зерна (около 100 мкм). В этой связи для уменьшения влияния определенной ориентировки крупного зерна на результаты рентгенофазового для этого исследования был выбран данный режим ТМО.

На рисунке 41 представлены диаграммы деформации после различного числа циклов нагружения. Начальная область каждой диаграммы деформации демонстрирует линейное изменение напряжения. Далее, по достижении условного предела текучести, начинается отклонение от линейного изменения, увеличивающегося с увеличением деформации. Вклад в отклонение кривой нагружения от линейного закона упругости может дать и интенсификация мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ при увеличении напряжения выше определенного его значения. Это подтверждается исследованиями [153-157], где было установлено, что по достижению условного предела текучести деформация осуществляется за счет мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$.

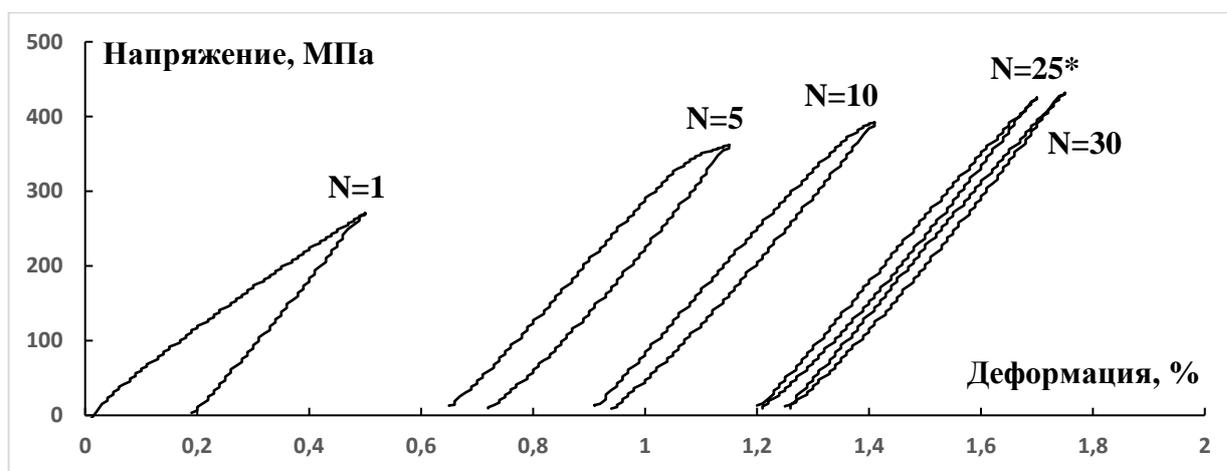


Рисунок 41 – Диаграммы деформации после N-числа циклов сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀

На рисунке 42 представлены рентгенограммы образцов, после ТМО по режиму ГП₈₀₀ до (N=0) и после циклического нагружения с разным числом циклов в соответствии с рисунком 41. Из представленных данных видно, что до начала механоциклирования образец после ТМО по режиму ГП₈₀₀ содержит фазы γ -аустенит и ϵ -мартенсит. Необходимо отметить, что механоциклирование проводилось при комнатной температуре, а температура начала $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращения M_n по данным ДСК составляет 38 °С и температура окончания мартенситного превращения M_k находится в области отрицательных значений [151]. Соответственно, сплав после ТМО по режиму ГП₈₀₀ при комнатной температуре находится в двухфазном $\gamma + \epsilon$ состоянии. Поэтому при механоциклировании из остаточного аустенита могут формироваться дополнительные «порции» мартенсита [153], который будет стабильным, так как температура начала $\epsilon \rightarrow \gamma$ превращения составляет 136 °С [151].

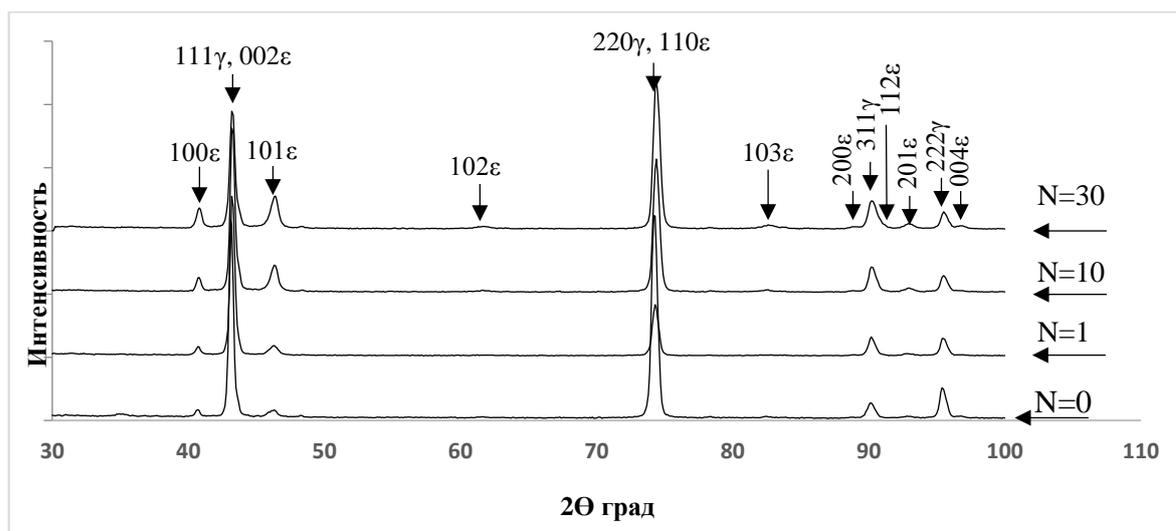


Рисунок 42 – Рентгенограммы сплава Fe-30Mn-5Si (режим ГП₈₀₀) после N-числа циклов

По мере увеличения числа циклов интенсивность рентгеновских линий γ - и ε - фаз изменяется (рисунок 42). Из всех линий рентгенограммы свободны от наложения других линий только одна линия γ -аустенита 222γ и семь линий ε -мартенсита: 100ε , 101ε , 102ε , 103ε , 200ε , 201ε и 004ε . Три пика сформированы наложением линий γ - и ε - фаз: 111γ и 002ε , 220γ и 110ε , 311γ и 112ε , и поэтому они не могут быть использованы для оценки изменения количества фаз. Такая оценка была проведена, при использовании только свободных от наложения линий, перечисленных выше. Точность такой оценки невелика, поскольку в счет идет только одна слабая линия аустенита. Тем не менее большое количество линий мартенсита позволяет уверенно судить об изменении его объема.

На рисунке 43 показано относительное, т.е. отнесенное к исходному значению 222γ фазы и суммарной интегральной интенсивности всех семи индивидуальных линий фазы ε -мартенсита. Суммирование интенсивностей всех линий мартенсита вызвано необходимостью учета неоднородного изменения интенсивности разных его линий вследствие возможной переориентации под воздействием напряжений. Как видно из дифрактограмм (рисунки 42 и 43), после первых циклов нагружения наблюдается значительное уменьшение доли γ -аустенита и увеличение доли ε -мартенсита. При этом нарастание общей остаточной деформации на диаграммах завершается к 25-му циклу (рисунок 41). Учитывая данные рентгеноструктурного анализа, данное механическое поведение свидетельствует о том, что деформация осуществляется за счет образования стабильного ε -мартенсита в ходе превращения $\gamma \rightarrow \varepsilon$, который не исчезает при снятии нагрузки, так как температура начала

обратного мартенситного превращения $\varepsilon \rightarrow \gamma$ составляет $136\text{ }^\circ\text{C}$ [151]. В процессе механоциклирования увеличивается условный предел текучести за счет повышения плотности дислокаций и увеличения количества мартенсита, который после 25 цикла (рисунок 41) превышает напряжение, достигаемое при деформации 0,5 % и поэтому деформация осуществляется в упругой зоне. Не исключена также возможность проявления эффекта сверхупругости за счет обратной переориентировки или даже обратного превращения при разгрузке. Но для проверки этой возможности следует провести рентгеновский эксперимент с растяжением *in situ*. Измерение количественного соотношения объемов фаз можно оценить приблизительно по данным рисунка 43, из которых следует, что к 30 циклу интенсивность линий ε -мартенсита увеличилась в ≈ 3 раза, а линия γ -аустенита уменьшилась в ≈ 2 раза. Простой расчет показывает, количественное соотношение этих фаз изменилось при этом $\approx 20/80\%$ до $\approx 60/40\%$. Для оценки изменения дефектности решетки плотности дислокаций при механоциклировании определяли условную ширину сильных рентгеновских линий 111γ , 002ε и 220γ , 110ε . Такая оценка допустима поскольку мартенсит наследует дислокационную субструктуру аустенита [92].

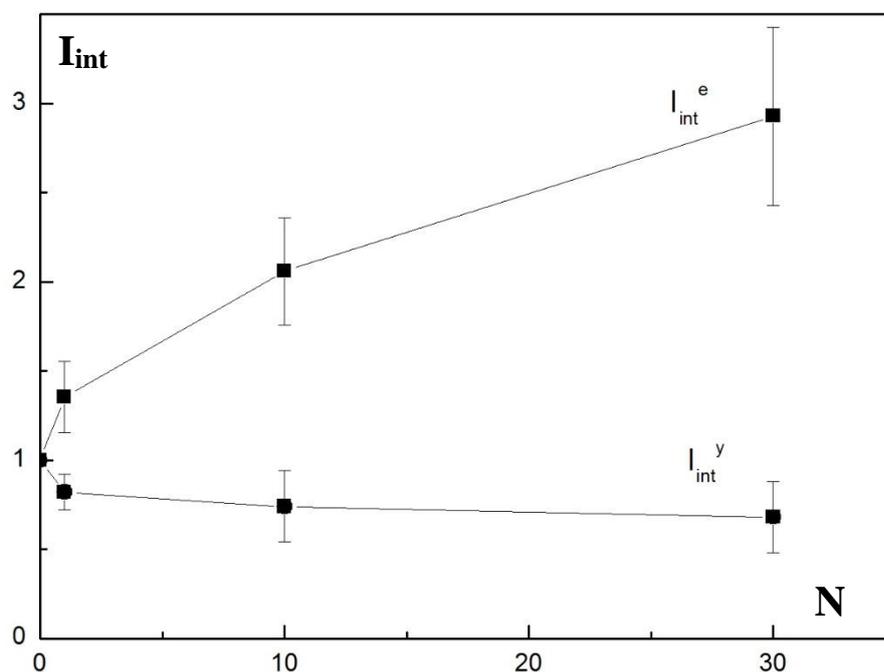


Рисунок 43 – изменение относительной интегральной интенсивности рентгеновских линий сплава Fe-30Mn-5Si (режим ГП₈₀₀) суммарной для линий ε -мартенсита и 222 γ для γ -аустенита в ходе механоциклирования

Расчитанные значения ширины линий приведены в таблице 11. Видно, что с увеличением количества циклов наблюдается незначительное увеличение ширины линий, что является индикатором увеличения искажения решетки вследствие повышения плотности дислокаций, т. е. фазового наклепа в процессе превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ и переориентации существующего ϵ -мартенсита [158].

Таблица 11 – Изменение ширины рентгеновских линий при механоциклировании сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀

Количество циклов	111 γ 002 ϵ , 2 Θ град	220 γ , 110 ϵ 2 Θ град
N=0	0,41	0,53
N=1	0,41	0,53
N=10	0,41	0,54
N=30	0,45	0,58

4.4. Температурная зависимость модуля Юнга

Одним из важных критериев использования сплава Fe-30Mn-5Si в качестве материала медицинских костных имплантатов является низкое значение модуля Юнга. Предыдущие исследования показали, что ТМО по режиму ГП₈₀₀ приводит к существенному понижению точки M_n до температур человеческого тела (38 °С) по сравнению с ИС (75 °С) [151]. Это было представлено как преимущество, позволяющее реализовать вблизи температуры человеческого тела минимальное значение модуля Юнга сплава, поскольку во многих других сплавах с памятью формы при приближении температуры испытания к точке M_n модуль Юнга уменьшается из-за развития предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки [27, 92]. Для проверки этого предложения было изучено изменение модуля Юнга сплава Fe-30Mn-5Si при приближении температуры к температуре M_n .

В соответствии с полученными данными ДСК [151] были выбраны следующие температуры проведения механических испытаний на растяжение: 250, 200, 150, 100, 50 °С и комнатная температура. Испытания для всех температур включали в себя нагружение до деформации 0.05 %. При этом каждый образец сначала нагревали при 300 °С, а затем охлаждали до температуры испытания. Таким образом, в исходном состоянии перед

растяжением в интервале температур 50–250 °С сплав был в аустенитном состоянии, а при комнатной температуре содержал небольшое количество мартенсита.

При температуре 250 °С модуль Юнга составил 111 ± 5 ГПа (рисунок 44). Уменьшение температуры приводит к увеличению модуля Юнга до 128 ГПа при температуре 150 °С. Это «нормальное» температурное изменение модуля упругости связано с уменьшением равновесного межатомного расстояния и повышения прочности межатомных связей из-за термического сжатия при уменьшении температуры [152]. Но при дальнейшем понижении температуры испытания от 150 °С до комнатной наблюдается «аномальное» уменьшения модуля Юнга и его минимизация (110 ГПа) при температуре M_n , что и отражает предмартенситное «размягчение» кристаллической решетки, характерное для сплавов с памятью формы. Следовательно это явление реализуется и в сплаве Fe-30Mn-5Si.

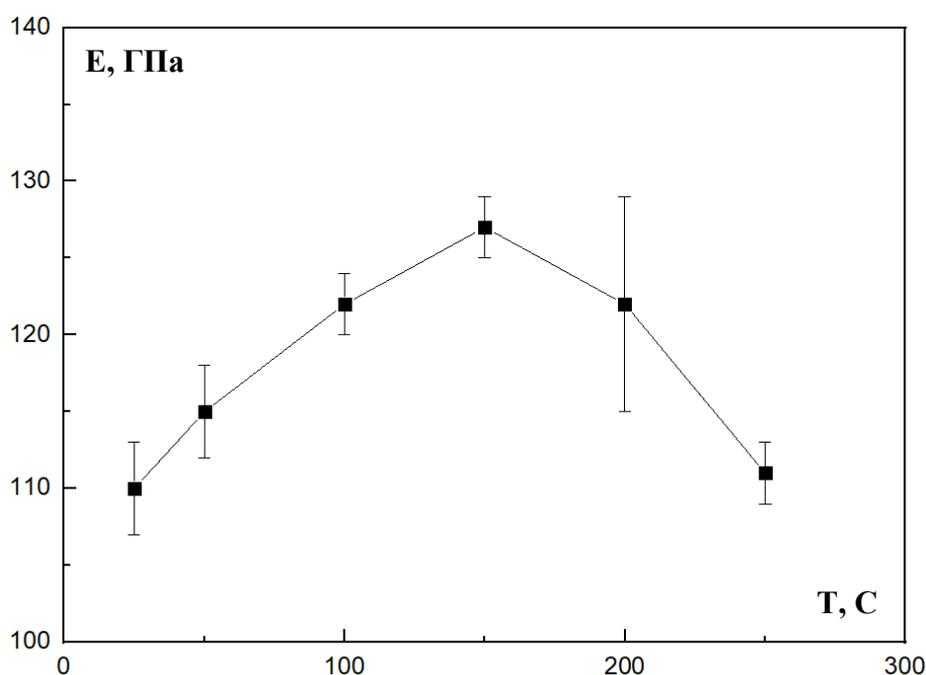


Рисунок 44 – Температурная зависимость модуля Юнга сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀

4.5. Выводы по главе 4

1. Установлено, что сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО сохраняет низкое значение модуля Юнга в диапазоне от 100 до 120 ГПа по сравнению с режимом ИС, что связано с более близкой температурой M_n к температуре испытаний, где реализуется эффект предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки.

2. Показано увеличение условного предела текучести после обработки по всем режимам ТМО вследствие структурного и субструктурного упрочнения. В связи с частичным разупрочнением в ходе горячей деформации после обработки по всем режимам ГП при сохранении оптимального уровня пластичности (14–15%) наблюдается наименьший эффект.

3. Установлено, что в ходе механоциклирования все выбранные режимы ТМО сплава Fe-30Mn-5Si обеспечивают увеличение условного предела текучести за счет увеличения плотности дислокаций и количества ϵ -мартенсита в ходе фазового превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ под напряжением.

4. Уменьшение остаточной деформации в цикле в процессе механоциклирования сплава Fe-30Mn-5Si по всем режимам ТМО связано с увеличением условного предела текучести, с ростом которого уменьшается доля необратимой пластической деформации, за 1 цикл нагружения при деформации на 0,5 %.

5. Увеличение модуля Юнга в процессе механоциклирования сплава Fe-30Mn-5Si по всем режимам ТМО связано с возрастанием напряжения генерации ϵ -мартенсита.

6. Экспериментально установлено, что режим ГП₈₀₀ сплава Fe-30Mn-5Si обладает наибольшим количеством циклов до разрушения около 20300, что обусловлено более высоким условным пределом текучести в связи с наименьшим размером зерна.

7. Установлено, что в процессе механоциклирования сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀ после достижения условного предела текучести деформация осуществляется за счет мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$.

8. Установлено, что увеличение модуля Юнга в интервале температур испытаний 250–150 °С сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀ связано с уменьшением равновесного межатомного расстояния и повышением прочности межатомных связей из-за термического сжатия. Дальнейшее аномальное уменьшение модуля Юнга от температуры 150 °С до комнатной температуры связано с предмартенситным «размягчением» кристаллической решетки.

Глава 5. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Fe-Mn-Si

5.1. Хронопотенциометрические и вольтамперометрические исследования коррозионно-электрохимических процессов

Для биорезорбируемых сплавов, использующихся в качестве медицинских имплантатов, принципиальное значение имеет не столько структурное состояние, обеспечивающее мартенситное превращение в допустимом температурном интервале, сколько необходимая скорость биодеградации, позволяющая, с одной стороны, сохранить функциональные свойства имплантируемой конструкции в течение всего времени восстановления поврежденной ткани, с другой, сохранить заданное время удаления материала имплантата из организма.

В связи с этим были изучены электрохимические характеристики сплавов системы Fe-Mn-Si в исходном состоянии после гомогенизационного отжига при 900 °С в течение 60 минут и после ТМО по различным режимам в модельном биологическом растворе Хэнкса. Для сравнения были исследованы коррозионно-электрохимические свойства железа ARMCO.

На рисунке 45 представлены хронопотенциограммы железа ARMCO и сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии. Как видно, стационарные потенциалы железа ARMCO и сплавов системы Fe-Mn-Si находятся в области отрицательных значений, что, косвенно, указывает на протекание коррозионного процесса по механизму активного растворения.

Как следует из рисунка 45, вне зависимости от содержания марганца потенциал коррозии сплавов системы Fe-Mn-Si на 230–250 мВ отрицательнее стационарного потенциала железа ARMCO, причем с увеличением содержания марганца он смещается в область более отрицательных значений. Причиной этого, очевидно, является высокая электроотрицательность марганца (стандартный электродный потенциал реакции $Mn \leftrightarrow Mn^{2+} + 2e$ составляет -1,18 В), обеспечивающего повышение «электрохимической активности» сплавов [31, 139, 140].

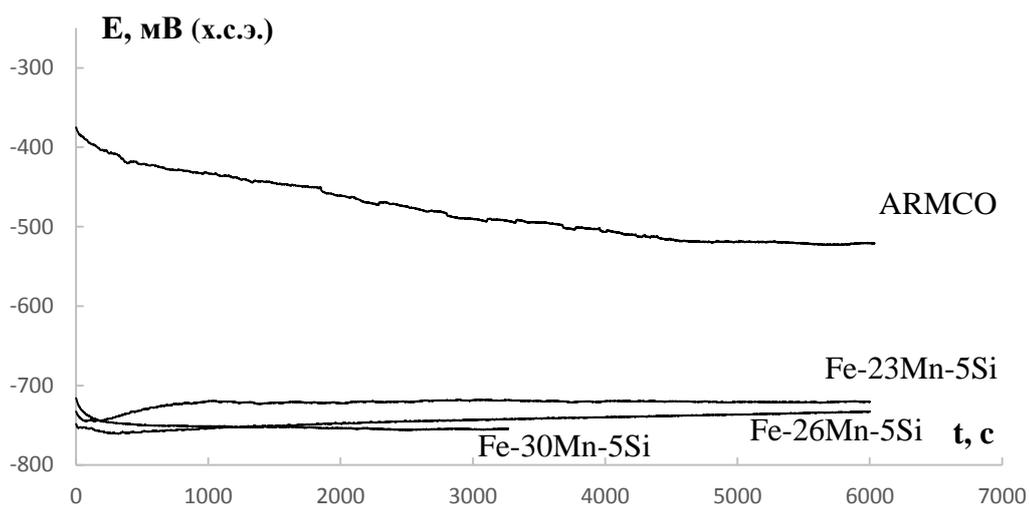


Рисунок 45 – Хронопотенциограммы железа ARMCO и сплавов системы Fe-Mn-Si

На рисунке 46 представлены хронопотенциограммы ARMCO железа и сплава Fe-30Mn-5Si после различных режимов обработки.

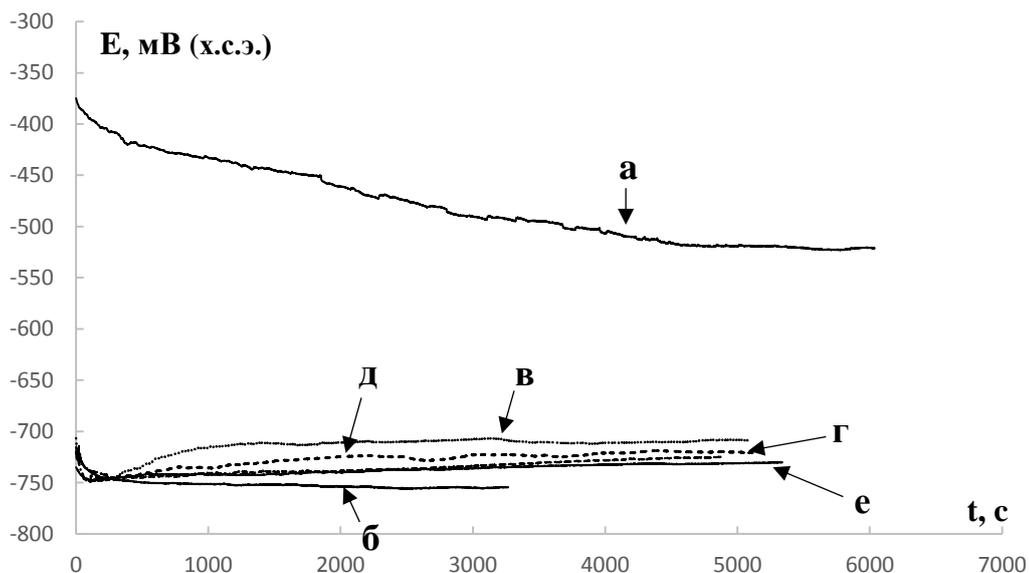


Рисунок 46 – Хронопотенциограммы чистого ARMCO железа и сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО: а – железо ARMCO, б – ИС, в – ГП₆₀₀, г – ГП₈₀₀, д – ХП₅₀₀, е – ХП₆₀₀

В процессе экспозиции электродный потенциал железа ARMCO и сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии (режим ИС) и после ТМО (режимы ГП и ХП) смещаются в область отрицательных значений, что указывает на развитие коррозионного процесса по механизму активного растворения. Незначительная анодная поляризация сплавов в процессе экспозиции

свидетельствует об образовании продуктов коррозии, оказывающих влияние на скорость анодного процесса.

Представляется важным экспериментальным фактом значительно более высокая скорость установления стационарного режима коррозии сплава по сравнению с железом ARMCO, что имеет важное практическое значение при оценке эксплуатационного ресурса сплавов.

ТМО по всем выбранным режимам приводит к некоторому увеличению значений стационарных потенциалов по сравнению с исходным состоянием. Это может быть обусловлено уменьшением объемной доли анодной структурной составляющей фазы ϵ -мартенсита после ТМО (см. пункт 3.3).

На рисунке 47 представлены хронопотенциограммы сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si, прошедших ТМО по режиму ГП₈₀₀. Этот режим представляет наибольший интерес, поскольку именно он показал минимальную температуру M_n (38 °C) в сплаве Fe-30Mn-5Si (см. пункт 3.4).

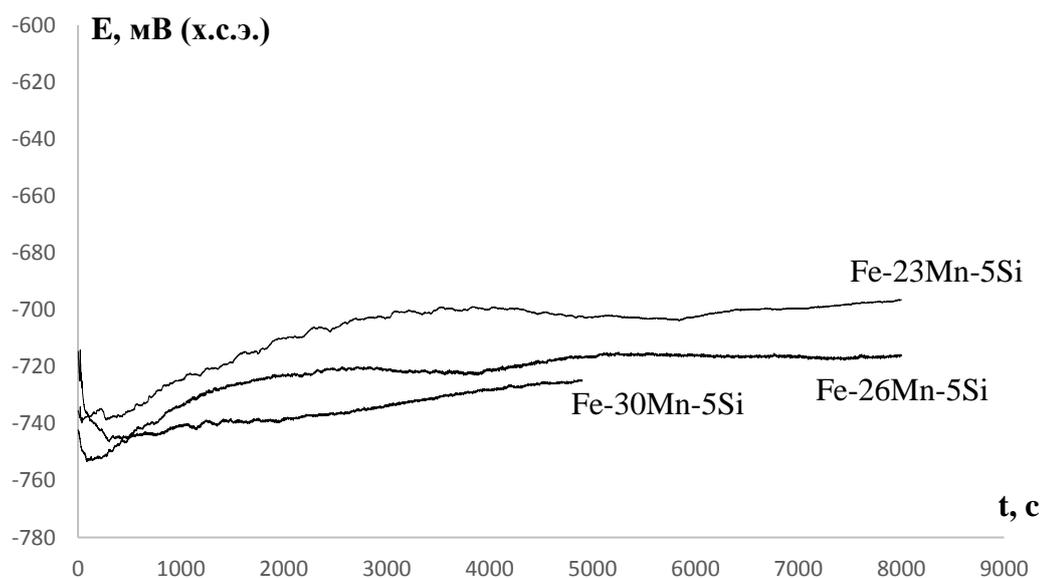


Рисунок 47 – Хронопотенциограммы сплавов системы Fe-Mn-Si, прошедших ТМО по режиму ГП₈₀₀

Как видно из рисунков 46 и 47, для всех сплавов сохраняется подобная другим режимам ТМО тенденция первичной катодной поляризации с последующим в процессе экспозиции сдвигом потенциала в положительную сторону. Как было указано выше, это смещение может

быть связано с формированием на поверхности сплавов продуктов коррозии, вызывающих торможение процесса анодного растворения. При этом наиболее отрицательное установившееся значение потенциала коррозии сплава Fe-30Mn-5Si и наименьшая величина анодной поляризации в процессе экспозиции указывают на его более высокую электрохимическую активность по сравнению с другими сплавами. Причиной такого поведения является, как было указано ранее, повышенное по сравнению с другими сплавами содержание мартенситной ϵ -фазы, являющейся анодной структурной составляющей.

На рисунке 48 представлены поляризационные диаграммы железа и сплавов системы образцов сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО и железа ARMCO.

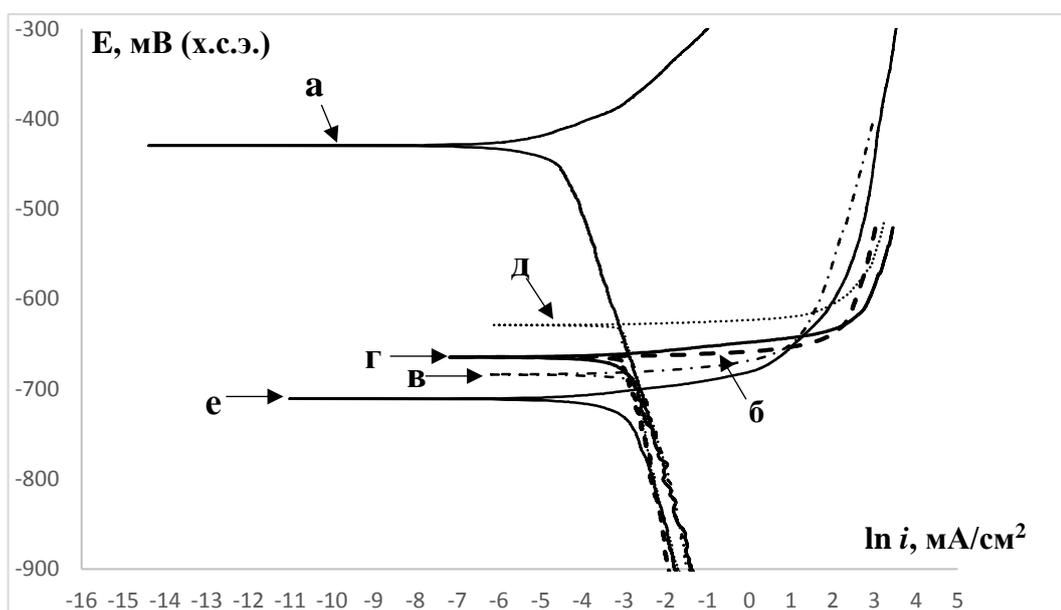


Рисунок 48 – Поляризационные диаграммы железа ARMCO и сплава Fe-30Mn-5Si после различных режимов ТМО: а – железо ARMCO, б – ИС, в – ГП₆₀₀, г – ГП₈₀₀, д – ХП₅₀₀, е – ХП₆₀₀

Методом экстраполяции поляризационных кривых рассчитана скорость коррозии сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии, после ТМО, а также железа ARMCO. Также была рассчитана скорость коррозии сплавов Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si прошедших ТМО по режиму ГП₈₀₀.

Как видно, процесс коррозии во всех случаях протекает с катодным контролем, о чем свидетельствует сильный наклон катодных участков диаграмм. Для всех состояний сплава характерно значительное возрастание скорости анодного растворения по сравнению с железом, что проявляется в существенном росте анодного тока при незначительном увеличении потенциала внешней поляризации. Роль анодной составляющей структуры сплава

выполняет фаза ε -мартенсит, а фаза γ -аустенит в сплаве играет роль катода [31, 161]. Увеличение ее объемной доли после ТМО, снижает перенапряжение катодного процесса и, как следствие, облегчает протекание анодного растворения ε -фазы.

Причиной низкой скорости коррозии железа ARMCO (α -фазы) является высокое перенапряжение катодного процесса, вызванное низкой объемной долей карбидной фазы – цементита (Fe_3C или Fe_{23}C_6), являющейся катодной структурной составляющей (содержание углерода в железе – 0,014 % масс. [32]).

Методом экстраполяции поляризационных кривых определены плотности токов коррозии образцов железа ARMCO и сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по всем выбранным режимам (таблица 12).

Таблица 12 – Значения плотности коррозионного тока и скорости коррозии сплава Fe-30Mn-5Si

Режим обработки	Плотность коррозионного тока $i \cdot 10^5$, А/см ²	Глубинный показатель коррозии K_L , мм/год
ИС	5.80±0.3	0.69±0.05
ГП ₆₀₀	5.64±0.36	0.62±0.04
ГП ₈₀₀	3.89±0.33	0.47±0.04
ХП ₅₀₀	5.00±0.5	0.60±0.06
ХП ₆₀₀	5.00±0.5	0.60±0.06
Железо ARMCO	0.87±0.26	0.10±0.03

ТМО сплава Fe-30Mn-5Si по режимам ГП и ХП демонстрирует незначительное уменьшение скорости коррозии по сравнению с режимом ИС. Причиной уменьшения скорости растворения может являться меньшая объемная доля анодной структурной составляющей. Скорость коррозии сплава Fe-30Mn-5Si в независимости от режима ТМО в несколько раз выше скорости коррозии железа ARMCO.

Более заметное уменьшение скорости коррозии сплава после ТМО по режиму ГП₈₀₀ по сравнению с исходным состоянием не представляется критичным, а с учетом того, что указанный режим обеспечивает наиболее близкую к температуре человеческого тела температуру начала прямого мартенситного превращения, может быть рекомендован к практическому применению.

Аналогичным образом, методом экстраполяции поляризационных кривых (рисунок 49, таблица 13), были рассчитаны скорости коррозии сплава Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si после ТМО по режимам ГП₈₀₀. Установлено, что скорость коррозии возрастает с увеличением содержания марганца по механизму, описанному выше.

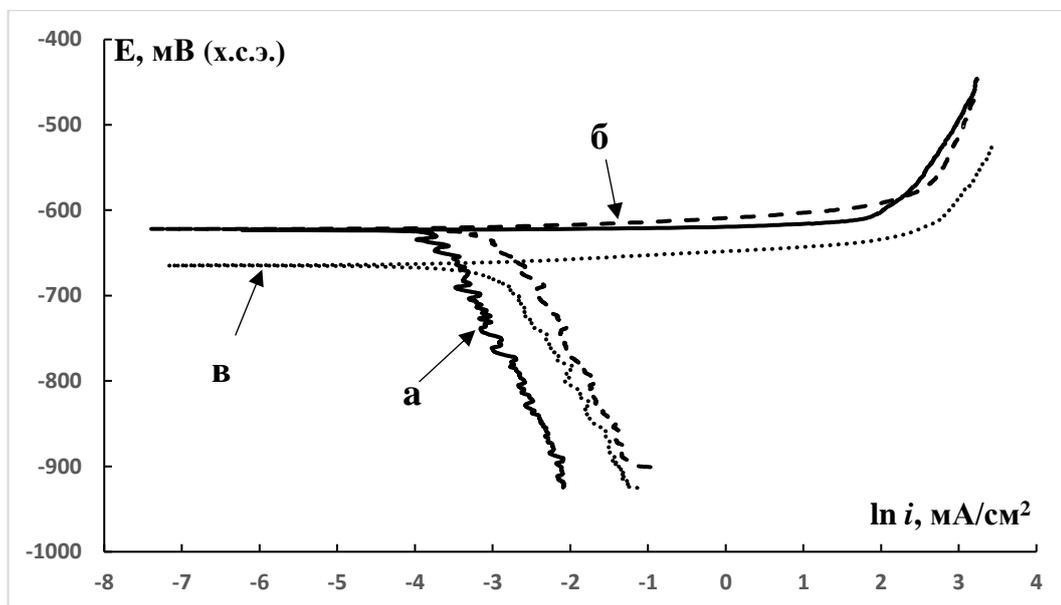


Рисунок 49 – Поляризационные диаграммы сплава системы Fe-Mn-Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀: а – Fe-23Mn-5Si, б – Fe-26Mn-5Si, в – Fe-30Mn-5Si

Таблица 13 – Скорость коррозии сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si в после ТМО по режиму ГП₈₀₀

Сплав	Плотность коррозионного тока $i \cdot 10^5$, А/см ²	Глубинный показатель коррозии K_L , мм/год
Fe-23Mn-5Si	2,2	0,26
Fe-26Mn-5Si	3,6	0,4
Fe-30Mn-5Si	3,89	0,47

Сравнивая результаты оценки скорости коррозии сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀ можно сделать вывод, что сплав Fe-30Mn-5Si обладает самой высокой скоростью биодеградации и может быть рекомендован к использованию в качестве биодеградируемых имплантатов.

В таблице 14 представлены результаты расчета скорости коррозии сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si исследованные методом гравиметрических испытаний.

Таблица 14 – Скорость коррозии сплавов системы Fe-Mn-Si, рассчитанная гравиметрическим методом

Сплав	Площадь поверхности, см ²	Скорость биодеградации, мм/год
Fe-23Mn-5Si, ИС	5,186	0,014
Fe-26Mn-5Si, ИС	4,037	0,015
Fe-30Mn-5Si, ИС	4,193	0,011
Fe-30Mn-5Si, ГП ₆₀₀	1,816	0,016
Fe-30Mn-5Si, ГП ₈₀₀	2,562	0,017

Скорость коррозии, измеренная гравиметрическим методом значительно ниже, чем скорость коррозии, измеренная методом экстраполяции поляризационных кривых. Такое различие в скоростях по мнению ряда авторов (например, [133]) может быть связано с тем, что в отличие электрохимических измерений, в процессе длительных коррозионных испытаний на поверхности образцов формируются продукты коррозии, затрудняющие доступ коррозионной среды к поверхности сплавов. В этой связи результаты измерений скоростей коррозии, полученные методом экстраполяции поляризационных кривых, представляются более обоснованными, поскольку в процессе жизнедеятельности организма человека происходят постоянные регенерационные процессы, обеспечивающие отвод продуктов взаимодействия материала имплантата с биологической средой.

5.2. Исследование продуктов коррозии методом резонансной фотоэлектронной спектроскопией химического анализа (РФЭС)

Целью данного исследования было установление химического состава продуктов коррозии сплава Fe-30Mn-5S после ТМО по режиму ГП₈₀₀ при выдержке в растворе Хэнкса. На рисунке 50 изображена фотография исследуемого образца. Исследование проводилось на двух участках: «участок №1» (зона с меньшим содержанием продуктов коррозии, области 1-1 и 1-2) и «участок №2» (зона с видимыми продуктами коррозии, области 2-1 и 2-2).

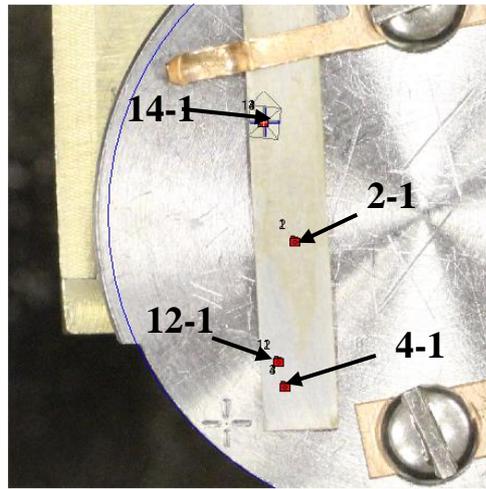


Рисунок 50 – Исследуемые области участка №1 и участка №2 сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀

Элементный состав

Концентрация химических элементов исследуемых областей «участка №1» область 1-1 и 1-2, и «участка №2» область 2-1 и 2-2 представлены на рисунках 51 и 52, а также в таблице 15.

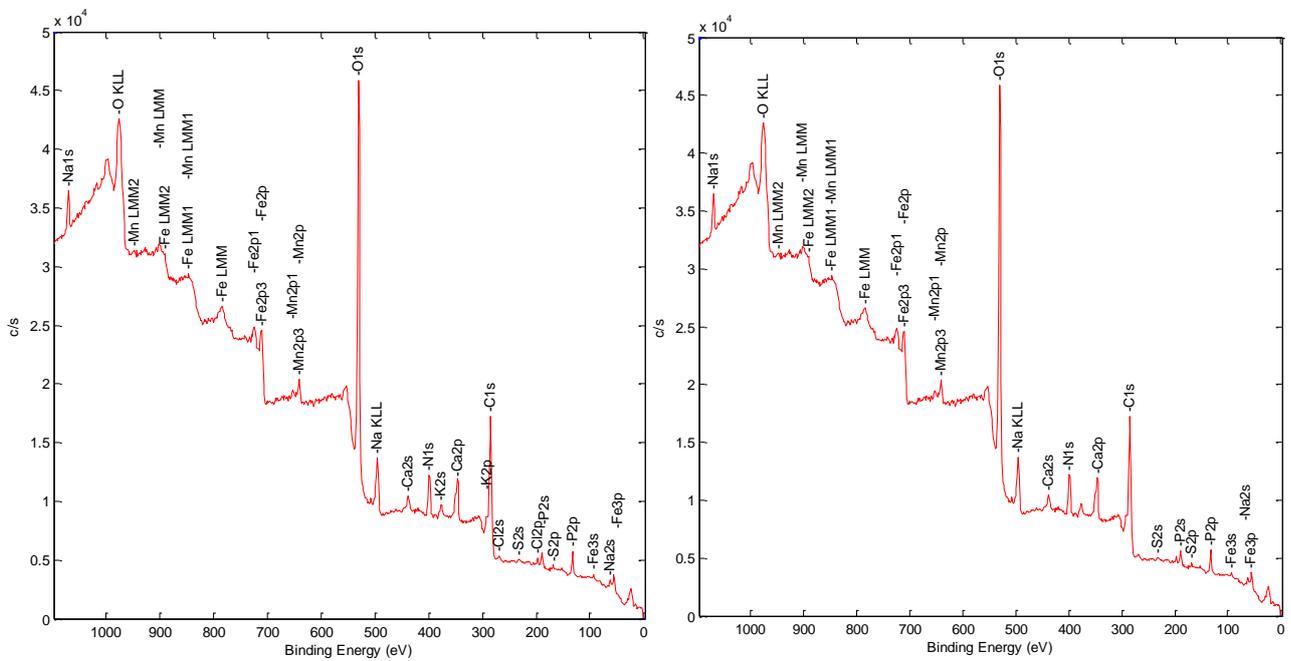


Рисунок 51 – Обзорные спектры областей анализа 1-1 и 1-2 участка №1

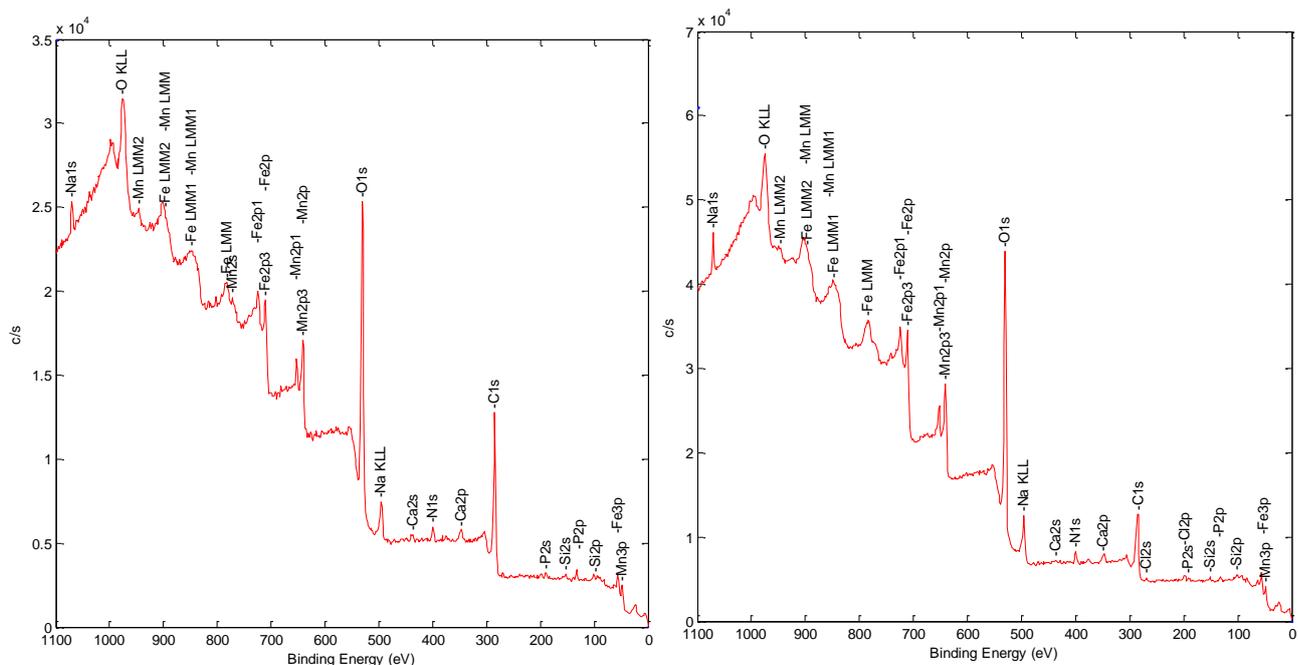


Рисунок 52 – Обзорные спектры областей анализа 2-1 и 2-2 участка №2

Обращает внимание отношение концентраций Fe/Mn: на участке №1 – это отношение > 1 , а на участке №2 Fe/Mn < 1 , т. е. диспропорция концентраций железа и марганца на поверхности.

Таблица 15 – Концентрация химических элементов поверхности образца Fe-30Mn-5Si, ГП₈₀₀, ат %

Область анализа	C	O	Fe	Mn	Si	N	Na	P	Ca	Cl	K	S
Участок №1 (1-1)	39,4	42,6	3,0	1,2	1,4	4,9	3,5	2,5	1,5	-	-	-
Участок №1 (1-2)	36,4	43,9	2,2	1,1		7,2	2,8	3,2	2,3	0,4	0,3	0,3
Участок №2 (2-1)	44,8	40,4	3,2	3,8	1,3	2,0	2,4	1,1	0,5	0,5	-	-
Участок №2 (2-2)	30,4	48,4	5,1	5,8	0,7	2,9	4,7	0,7	0,6	0,7	-	-

Химическое состояние железа

Энергии связи мультиплетов указаны для первого по счету пика с минимальной энергией. Спектр железа Fe2p представляет собой дублет пиков 2p_{3/2} и 2p_{1/2}, обусловленных спин-орбитальным расщеплением 2p уровня (*jj* - связь). Отношение интегральных

интенсивностей пиков $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ определяется отношением их степени вырождения и равно $1/2$, энергетическое расстояние между пиками составляет 13.6 эВ.

Для аппроксимации пика $Fe2p_3$ на участке №1, рисунок 53 и 54, хорошо подошли композиции двух мультиплетов: Fe_3O_4 (708,4 – 708,6 эВ) и Fe_2O_3 (709,9 - 710,2 эВ) для области 1-1 (рисунок 53) и Fe_3O_4 и $FeOOH$ для области 1-2 (рисунок 54). Мультиплет Fe_3O_4 включает два пика Fe^{2+} и четыре пика Fe^{3+} , мультиплет Fe_2O_3 включает 4 пика Fe^{3+} , плюс пик в области 714 эВ (Surf и sat) и Pre-peak в области 707,5 эВ – всего 12 пиков [159, 160].

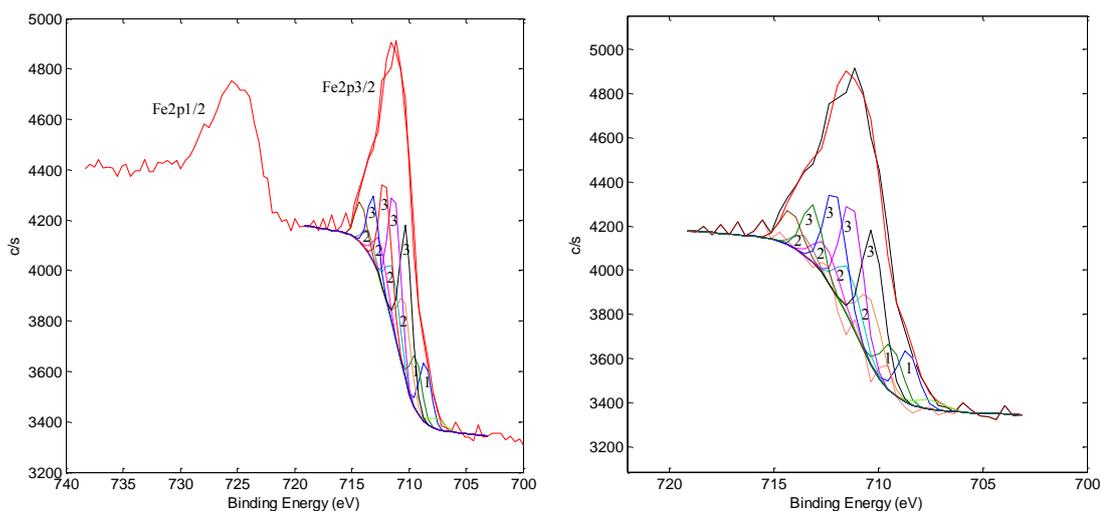


Рисунок 53 – Спектр $Fe2p$ области 1-1 участка №1, пики 1 и 2 – Fe^{2+} и Fe^{3+} мультиплета Fe_3O_4 , пики 3 - Fe^{3+} мультиплета Fe_2O_3

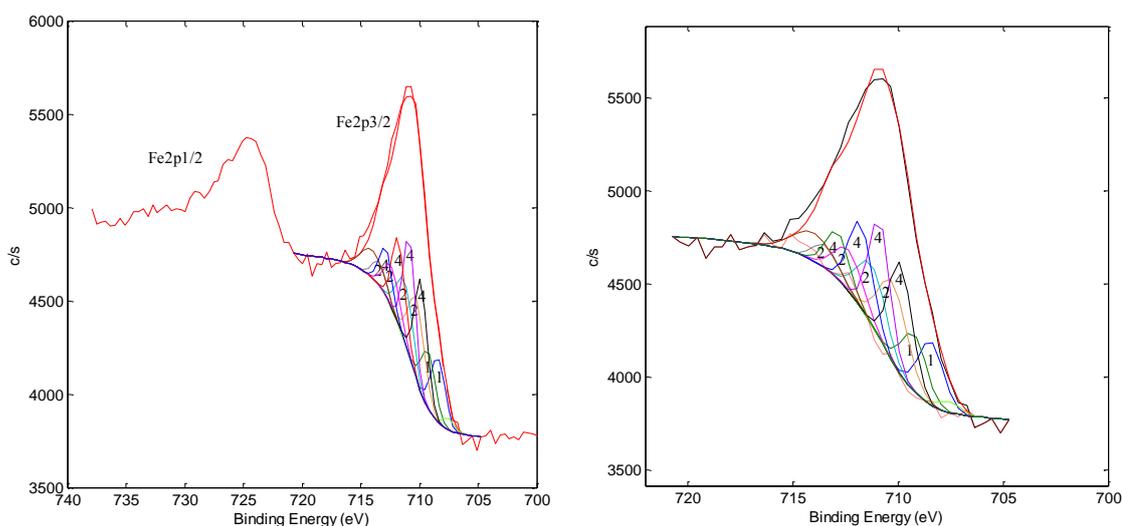


Рисунок 54 – Спектр $Fe2p$ области 1-2 участка №1, пики 1 и 2 – Fe^{2+} и Fe^{3+} мультиплета Fe_3O_4 , пики 4 - Fe^{3+} мультиплета $FeOOH$

В областях 2-1 и 2-2 на «участке №2» (Есв – 710,2 эВ), рисунок 55 и 56, использовали один мультиплет FeOOH – вместе Surf и sat и Pre-peak 6 пиков.

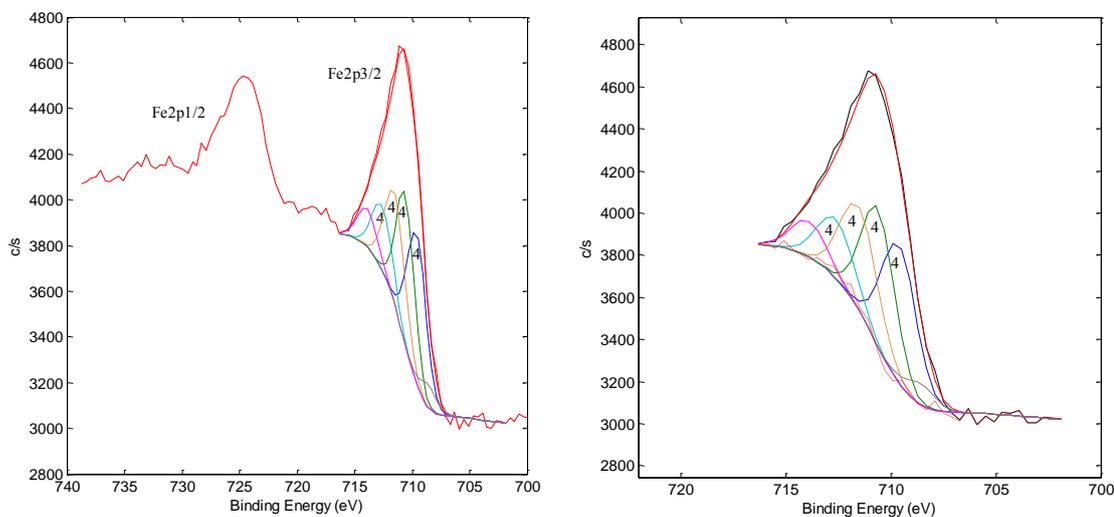


Рисунок 55 – Спектр Fe2p области 2-1 участка №2, пики 4 – Fe³⁺ мультиплета FeOOH

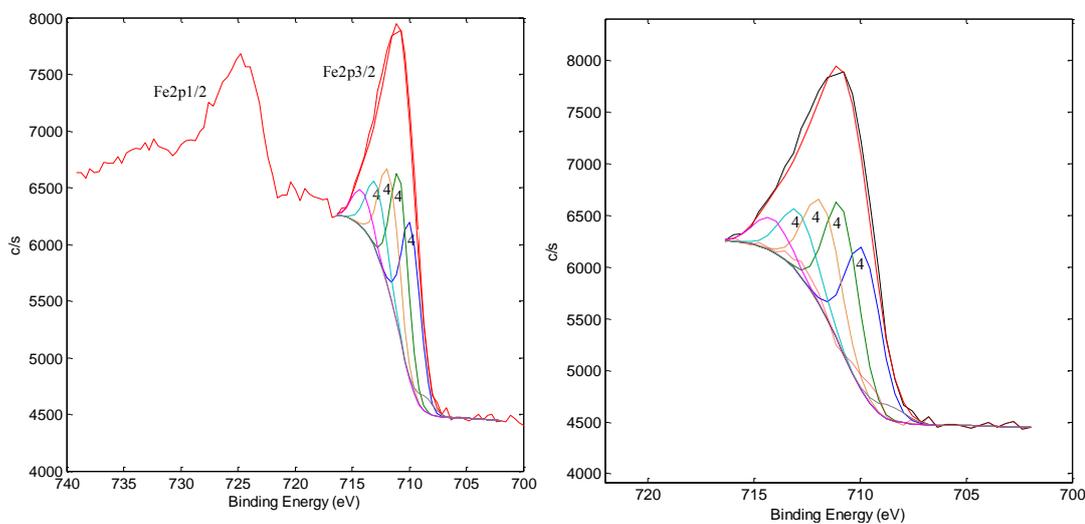


Рисунок 56 – Спектр Fe2p области 2-2 участка №2, пики 4 – Fe³⁺ мультиплета FeOOH.

В таблице 16 представлено процентное соотношение различных химических состояний железа.

Таблица 16 – Относительные интенсивности, %, части спектров, отвечающих различным химическим состояниям железа, по результатам аппроксимации спектров Fe2p3

Область	Fe3O4	Fe2O3	FeOOH
Участок №1 (1-1)	40	60	-
Участок №1 (1-2)	50		50
Участок №2 (2-1)	-	-	100
Участок №2 (2-2)	-	-	100

Химическое состояние марганца

Спектр марганца Mn2p представляет собой дублет пиков 2p3/2 и 2p1/2, обусловленных спин-орбитальным расщеплением 2p уровня. Отношение интегральных интенсивностей пиков 2p1/2 и 2p3/2 равно 1/2, энергетическое расстояние составляет 11,7 эВ.

Спектры Mn2p, снятые на всех четырех участках, имеют характерную особенность - Shake-up пики (рисунки 57 и 58).

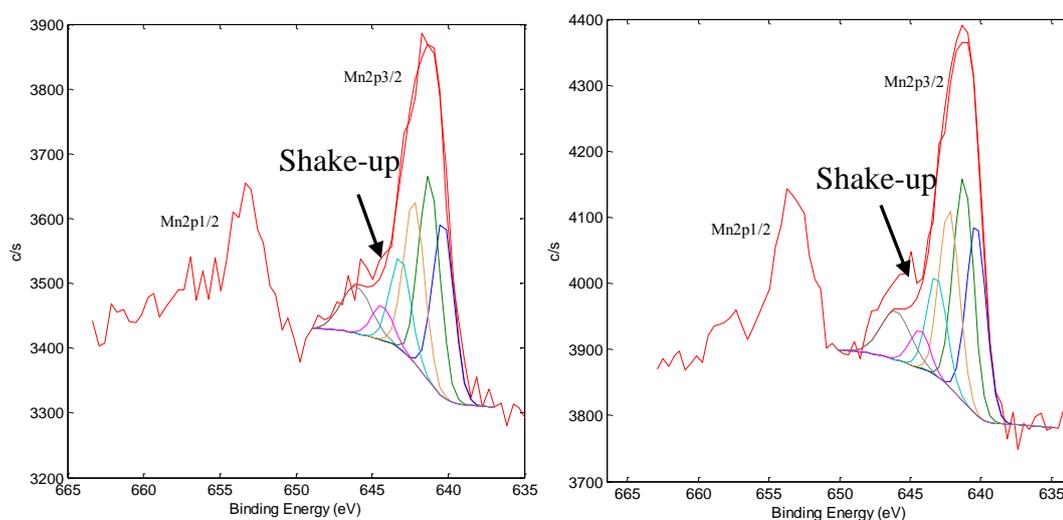


Рисунок 57 – Спектры Mn2p областей анализа 1-1 и 1-2 участка №1. Пять пиков в диапазоне 640-645 эВ – мультиплет MnO, пик в области 645- 646 эВ - Shake-up

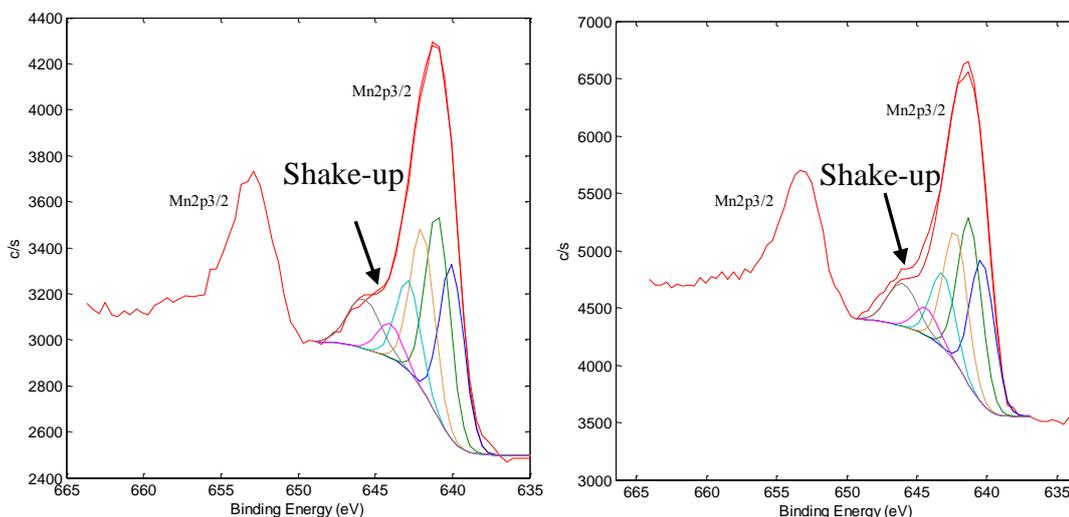


Рисунок 58 – Спектры Mn2p областей анализа 2-1 и 2-2 участка №2. Пять пиков в диапазоне 640-645 эВ – мультиплет MnO, пик в области 645- 646 эВ - Shake-up

Наличие Shake-up пиков согласно работе [160] присуще оксидам MnO. Использование мультиплета MnO при подгонке Mn2p3 удовлетворительно описало форму спектра Mn2p3. Есв (Mn2p3) – 640,2 эВ (энергии связи мультиплетов указаны для первого по счету пика с минимальной энергией).

Спектр Si2p, Есв – 101,5 эВ – это промежуточная степень окисления.

5.3. Усталостные коррозионные циклические испытания на изгиб в биологическом растворе Хэнкса

На рисунке 59 представлены типичные хронопотенциограммы сплава Fe-30Mn-5Si до (режим ИС) и после ТМО по режиму ГП₈₀₀, отражающие кинетику изменения электродных потенциалов в процессе циклического динамического нагружения в растворе Хэнкса при 37 °С. Для сравнения представлена хронопотенциограмма железа ARMCO. Перед включением нагрузки образцы выдерживали в растворе до установления постоянного значения электродного потенциала, что указывало на достижение стационарного режима коррозии.

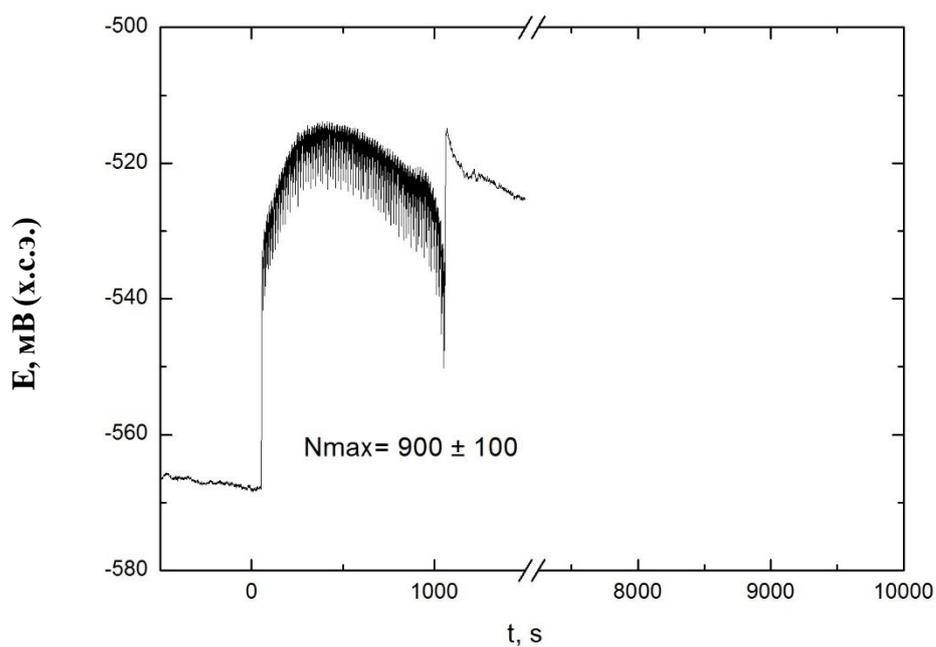
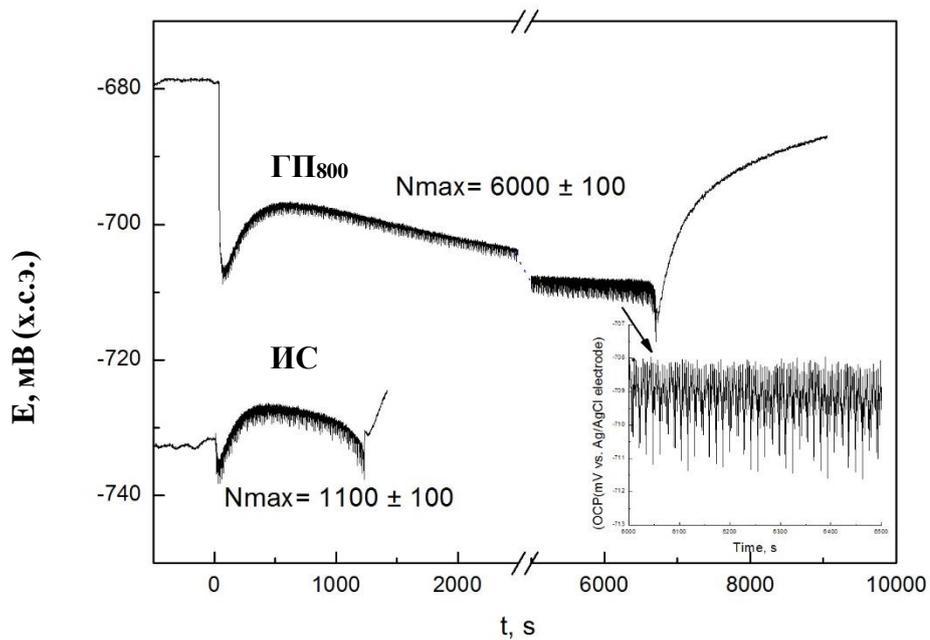


Рисунок 59 – Кинетика изменения электродных потенциалов образцов сплава Fe-30Mn-5Si (а) и ARMCO железа (б) в процессе механоциклирования (N_{max} – число циклов до разрушения) в растворе Хенкса

Как видно на рисунке 59 (а) в момент включения нагрузки наблюдается скачок потенциала сплава в отрицательную сторону (на 10–30 мВ) вне зависимости от режима предварительной термической или термомеханической обработки. Это, очевидно, связано с разрушением слоя продуктов коррозии, сформированного в процессе предварительной экспозиции в испытательной среде. Согласно данным РФЭС (см. пункт 5.2.), они состоят из FeOOH ($E_{св} = 710,2$ эВ), MnO (640,2 эВ) и незначительного количества Si, находящегося в промежуточной степени окисления (чистый Si – 99,3 эВ, SiO₂ – 103,3 эВ). Распределение продуктов коррозии на поверхности сплава носит неравномерный характер, причем отношение атомных концентраций Fe/Mn в поверхностном слое превышает 1, что подтверждает высокую электрохимическую активность марганца.

Свежеобразованный локальный участок поверхности сплава является потенциальной зоной зарождения и распространения коррозионно-усталостной трещины, поскольку металл обновленной поверхности должен расходоваться на формирование продуктов коррозии. Нарушение «сплошности» слоя продуктов коррозии происходит в полувеличении нагружения, поэтому в процессе дальнейшей экспозиции эффективное сечение образца уменьшается, что вызывает увеличение удельной нагрузки в зоне локального растворения компонентов сплава (коррозии).

В ходе последующего циклирования наблюдается постепенный рост потенциала в пределах нескольких милливольт, сопровождающийся его флуктуациями с частотой, равной частоте циклов нагружения (0,9 Гц). Как видно из рисунка 59 (а), в отличие от режима ИС, обработка сплава по режиму ГП₈₀₀ не приводит не только к превышению исходного значения потенциала до циклирования, но и не достигает его. В обоих случаях после некоторого числа циклов нагружения наблюдается устойчивая тенденция к его разблагораживанию до момента разрушения образцов. При этом время до разрушения образцов, прошедших обработку по режиму ГП₈₀₀, в пять раз превышает время до разрушения исходных образцов (режим ИС). Дальнейшая экспозиция характеризуется самопроизвольной анодной поляризацией вследствие торможения процесса растворения по мере заполнения продуктами коррозии области излома образца.

Как следует п.4.2, процесс механоциклирования сопровождается увеличением предела текучести, обусловленным структурным и субструктурным упрочнением в связи с увеличением плотности дислокаций. Пластическая деформация изменяет физико-механические свойства поверхности и оказывает влияние на ее способность адсорбировать анионы коррозионной среды, что связано с увеличением «анодного» состояния поверхности.

Этот механохимический эффект эквивалентен дополнительной анодной поляризации, которая и наблюдается непосредственно после первичного скачка потенциала сплава после включения нагрузки. Кроме того, динамическая нагрузка обеспечивает усиленный конвективный подвод кислорода среды к поверхности сплава. Для металлов, корродирующих в активном состоянии, кислород является эффективным катодным деполяризатором. Его облегченная доставка к катодным участкам поверхности сплава облегчает протекание катодной деполяризационной реакции ($O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$), и, как следствие, приводит к увеличению скорости коррозионного процесса.

В свою очередь, необратимое коррозионное взаимодействие деформируемого сплава со средой (хемомеханический эффект) облегчает процесс перестройки межатомных связей в поверхностном слое, что также способствует пластификации металла [163].

Как следует из результатов рентгенофазового анализа, сплав имеет двухфазную структуру, которая в зависимости от режима обработки характеризуется определенным объемным соотношением аустенита (γ -фаза) и ϵ -мартенсита. При контакте с коррозионной средой эти структурные составляющие образуют гальваническую пару, в которой аустенит является катодом, а ϵ -мартенсит – анодом. [151, 164]. Процесс накопления пластической деформации при механоциклировании сопровождается необратимым $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращением, т.е. каждый цикл нагружения вызывает увеличение объемной доли анодной составляющей структуры (ϵ -фазы).

Таким образом, на кинетику изменения потенциала в процессе механоциклирования оказывают влияние два конкурирующих процесса – механоактивация, вызывающая повышенную адсорбционную способность к образованию на свежесформированной поверхности продуктов коррозии, и увеличение доли более электроотрицательной ϵ -фазы, что сопровождается монотонным сдвигом потенциала металла в отрицательную сторону после достижения определенного числа циклов.

Представляется принципиальным тот факт, что для достижения постоянного значения предела текучести образцов после ИС при их деформации в 1% требуется в два раза большее числа циклов нагружения по сравнению с режимом $ГП_{800}$ (п.4.2). Это дает основание считать, что причиной наблюдаемой кинетики изменения потенциала образца после обработки по режиму ИС является преобладание в структуре сплава более электроположительной γ -фазы. Полученный результат находится в соответствии с результатами работ [164], согласно которым мартенситные кристаллы являются эффективными механическими барьерами на пути распространения усталостных трещин, что находит подтверждение в более раннем

разрушении образцов после ИС в связи с меньшей объемной долей кристаллов ϵ -фазы в структуре сплава.

На барьерную роль мартенсита в распространении трещин указывают и результаты коррозионно-усталостного поведения железа ARMCO (рисунок 59 б), структура которого состоит из α -феррита (анодная фаза) и небольшого количества цементита (Fe_3C или Fe_{23}C_6 – катодная фаза [32]). Отсутствие фазового превращения в процессе механоциклирования определяет отличие в наблюдаемой кинетике изменения электродного потенциала и времени до разрушения образца. Поскольку анодная структурная составляющая занимает практически весь объем материала, то преобладающим фактором здесь является не локальное разрушение слоя продуктов коррозии, а высокая анодная эффективность обновленной поверхности после активации действующей нагрузкой. Это значительно усиливает способность поверхности адсорбировать окислительные компоненты коррозионной среды, что способствует ускоренному образованию продуктов коррозии, тормозящих ионизацию атомов компонентов сплава, вызывающих мгновенную анодную поляризацию. Дальнейший незначительный рост потенциала и последующее его небольшое разблагораживание также сопровождаются небольшими флуктуациями. Однако они не связаны с фазовыми превращениями, а отражают активирование поверхности в полупериод нагружения и формирование продуктов взаимодействия с коррозионной средой в полупериод разгружения. На восстановление разрушенного участка окисленной поверхности необходимо расходование металла. С каждым последующим циклом нагружения в локальной зоне распространения трещины возрастает удельная нагрузка, что в отсутствие препятствий ее роста вызывает ускоренное разрушение образца.

5.4. Выводы по главе 5

1. Изучено электрохимическое поведение сплавов системы Fe-Mn-Si. Установлено влияние состава и режимов ТМО на величину стационарных потенциалов и поляризационные характеристики в растворе Хэнкса.
2. Установлено, что стационарный потенциал сплавов Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si на 230–250 мВ отрицательнее стационарного потенциала железа ARMCO, что связано с влиянием марганца, увеличивающего электрохимическую активность сплавов.

3. Установлено влияние марганца и режимов ТМО на величину стационарных потенциалов и скорость электрохимического растворения сплавов системы Fe-Mn-Si. Все режимы ТМО приводят к небольшому увеличению значений стационарного потенциала и изменению скорости электрохимической коррозии по сравнению с режимом ИС в связи с изменением фазового состава сплавов.
4. Методом РФЭС определен химический состав продуктов коррозии сплава Fe-Mn-Si, которые состоят в основном из FeOOH, MnO и незначительного количества Si, находящегося в промежуточной степени окисления.

Выводы

1. Сравнительное исследование фазового состава и структуры сплава Fe-30Mn-5Si после контрольной термической обработки (режим ИС) и ТМО по режимам ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀ с последующей закалкой в воде методами световой и просвечивающей электронной микроскопии показало наличие двух фаз: γ -ГЦК аустенита и ϵ -ГПУ мартенсита. Количество ϵ -мартенсита после термической обработки значительно выше по сравнению с ТМО по режимам ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀ вследствие более полного протекания мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ при охлаждении. После термической обработки наблюдается крупнозернистая (≈ 500 мкм) структура γ -аустенита с закономерно ориентированными кристаллами ϵ -мартенсита в пределах зерен. Матрица γ -аустенита и кристаллы мартенсита не содержат высокой плотности дислокаций. В ходе горячей прокатки при 800 °С происходит динамическая рекристаллизация аустенита и в результате формируется равноосная зеренная структура с резко измельченным зерном (≈ 100 мкм) и развитая дислокационная субструктура γ - и ϵ - фаз. Наиболее развитая дислокационная субструктура образуется после ТМО по режиму ГП₆₀₀; внутри исходных вытянутых зерен наблюдаются скопления дислокаций и местами ячеистая структура. Все режимы ТМО приводят к понижению температуры M_n по сравнению с термической обработкой и приближают ее к температуре человеческого тела (37 °С).

2. Статические механические испытания на растяжение показали значительное увеличение предела текучести (от 190 до 380 МПа) сплава Fe-30Mn-5Si, сопровождающееся резким падением пластичности по сравнению с термической обработкой после ТМО по режимам, включающим холодную прокатку, что обусловлено чрезмерно высокой концентрацией дефектов решетки и накоплением механических микрповреждений. ТМО по режимам ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀ приводит к меньшему увеличению предела текучести (до 320 и 260 МПа соответственно) при сохранении достаточной пластичности ($\delta = 14\text{--}15\%$) и высокого предела прочности, что связано с развитием благоприятных процессов динамического возврата и рекристаллизации аустенита.

3. ТМО по режимам, включающим горячую и холодную прокатку, сохраняет низкое значение модуля Юнга исследуемого сплава Fe-30Mn-5Si, которое, как и в случае после термической обработки составляет при комнатной температуре 100–120 ГПа, что близко к модулю Юнга медицинского титана. Это связано с тем, что температура M_n , при которой реализуется эффект предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки, находится ближе к температуре испытания (комнатная температура). Предположено и выявлено в результате сравнительных испытаний сплава Fe-30Mn-5Si на растяжение в интервале

температур 250–20 °С предмартенситное «размягчение» кристаллической решетки – аномальное уменьшение модуля Юнга с уменьшением температуры по мере приближения к температуре M_n . Для режима ГП₈₀₀ значение модуля Юнга падает с 130 ГПа при температуре 150 °С до 110 ГПа при комнатной температуре, обеспечивая тем самым наилучшую биомеханическую совместимость материала.

4. В результате функциональных усталостных испытаний на растяжение по схеме деформация-разгрузка с максимальной деформацией за один цикл 0,5% сплава Fe-30Mn-5Si установлены следующие закономерности изменения параметров диаграмм деформации-разгрузки в ходе механоциклирования: увеличение условного предела текучести, накопленной остаточной деформации и условного модуля Юнга, а также уменьшение остаточной деформации в цикле, и стабилизация этих параметров после 10-65 цикла. После ТМО по всем режимам остаточная деформация в цикле падает почти до нуля гораздо быстрее чем после термической обработки; накопленная деформация в случае термической обработки значительно выше, в то время как стабилизированное значение условного предела текучести ниже, а модуля Юнга – выше. На основании рентгеноструктурного исследования в диапазоне циклирования до стабилизации параметров, изменения этих параметров объясняются замедляющимся увеличением плотности дислокаций и количества ϵ -мартенсита, образующегося в результате мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ под напряжением (при деформации) в этом диапазоне. Количество циклов до разрушения после ТМО значительно выше, чем после термической обработки, и достигает своего максимума около 20300 после режима ГП₈₀₀.

5. Определены стационарные потенциалы сплава системы Fe-Mn-Si в модельном биологическом растворе, моделирующем состав жидкой неорганической фракции костной ткани человека. Режимы ТМО сплава Fe-30Mn-5Si приводят к небольшому увеличению значений стационарного потенциала. Следует отметить, что значения стационарного потенциала после всех режимов ТМО на более чем 200 мВ отрицательнее потенциала железа, что свидетельствует о более высокой электрохимической активности сплава. Определены плотности токов коррозии образцов железа ARMCO и сплава Fe-30Mn-5Si после всех режимов ТМО. Установлено, что скорость коррозии сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии составляет 0,69 мм/год. ТМО по всем выбранным режимам приводит к незначительному уменьшению скорости коррозии по сравнению с режимом ИС, что может быть связано с уменьшением объемной доли фазы ϵ -мартенсит после ТМО, которая является анодной структурной составляющей.

6. На основе анализа хронопотенциограмм образцов сплава Fe-30Mn-5Si после обработки по режимам ИС и ГП₈₀₀ в растворе Хэнкса при температуре 37 °С установлен и обоснован немонотонный характер изменения потенциалов после первичного скачка в момент начала действия нагрузки: 1) механоактивация повышает склонность свежеобразованной поверхности к адсорбции анионов, образованию продуктов коррозии и вызывает анодную поляризацию; 2) необратимое мартенситное $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращение сопровождается увеличением в каждом полцикле нагружения объемной доли более электроотрицательной ϵ -фазы, что после достижения определенного числа циклов проявляется в устойчивом сдвиге потенциала сплавов в отрицательную сторону. Накопление мартенситной ϵ -фазы является причиной высокой устойчивости сплава к коррозионно-усталостному разрушению после ТМО по режиму ГП₈₀₀, что связано с эффективным барьерным действием кристаллов мартенсита, препятствующих распространению усталостной трещины, причем этот эффект подтверждается гораздо более высоким пределом текучести, свидетельствующим о более развитой дислокационной субструктуре по сравнению с режимом ИС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Э. Гюнтер, Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы, т. 1, с. 536.
2. F. Lux, J. Schuster, R. Zeisler, A mechanistic model for the metabolism of corrosion products and of biological trace elements in metallosis tissue based in results obtained by activation analysis, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 1976, vol. 32, pp. 229–239.
3. J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials – An introduction*, 3-rd edition, 2007, p. 561.
4. Y.F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte, *Biodegradable metals*, *Materials Science and Engineering: R*, 2014, vol. 77, pp. 1–34.
5. T. Kraus, F. Moszner, S. Fischerauer, M. Fiedler, E. Martinelli, J. Eichler, F. Witte, E. Willbold, M. Schinhammer, M. Meischel, P.J. Uggowitz, J.F. Loffler, and A. Weinberg, *Biodegradable Fe-based alloys for use in osteosynthesis: Outcome of an in vivo study after 52 weeks*, *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, pp. 3346–3353.
6. Y. Liu, Y. Zheng, X.H. Chen, J.A. Yang, H. Pan, D. Chen, L. Wang, J. Zhang, D. Zhu, S. Wu, K.W.K. Yeung, R.C. Zeng, Y. Han, S. Guan, *Fundamental theory of biodegradable metals definition, criteria, and design*, *Advanced Functional Materials*, 2019, vol. 29, pp. 1–21.
7. H. Hermawan, *Biodegradable Metals – From Concept to Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, p. 69.
8. Y. Li, C. Wen, D. Mushahary, R. Sravanthi, N. Harishankar, G. Pande and P. Hodgson, *Mg-Zr-Sr alloys as biodegradable implant materials*, *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, pp. 3177–3188.
9. M.I.Z. Ridzwan, S. Solehuddin, A.Y. Hassan, A.A. Shokri and M.N. Ibrahim, *Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Designs: A Review*, *Journal of Medical Sciences*, 2007, vol. 7, pp. 460–467.
10. F. Witte, *The history of biodegradable magnesium implants: A review*, *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, pp. 1680–1692.
11. F. Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, H. Windhagen, *In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response*, *Biomaterials*, 2006, vol. 26, pp. 3557–3563.
12. B. Heublein, R. Rohde, V. Kaese, M. Niemeyer, W. Hartung, A. Haverich, *Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology?* *Heart*, 2003, vol. 89, pp. 651–656.
13. M. Peuster, P. Wohlsein, M. Brugmann, M. Ehlerding, K. Seidler, C. Fink, H. Brauer, A. Fischer, G. Hausdorf, *A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced*

- from corrodible metal results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits, *Heart*, 2001, vol. 86, pp. 563–569.
14. G. Fontenier, R. Freschard, M. Mourot, Study of the corrosion in vitro and in vivo of magnesium amodes involved in an implantable bioelectric battery, *Medical and Biological Engineering and Computing*, 1975, pp. 683–689.
 15. A. Atrens, G. L. Song, Z. Shi, A. Soltan, S. Johnston, M. S. Dargusch, Understanding the Corrosion of Mg and Mg Alloys, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 2018, pp. 515–534.
 16. S. Yingchao, I. Cockerill, Y. Wang, Y. Qin, L. Chang, Y. Zheng, Zinc-Based Biomaterials for Regeneration and Therapy, *Trends in Biotechnology*, 2019, vol. 37, pp. 428–441.
 17. T. Tsuji, H. Tamai, K. Igaki, E. Kyo, K. Kosuga, T. Hata, T. Nakamura, S. Fujita, S. Takeda, S. Motohara, H. Uehata, Biodegradable stents as a platform to drug loading, *International Journal of Cardiovascular Interventions*, 2003, vol. 5, pp. 13–16.
 18. A. Francis, Y. Yang, S. Virtanen, A. R. Boccaccini, Iron and iron-based alloys for temporary cardiovascular applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2015, vol. 26, pp. 1–16.
 19. J. Cheng, B. Liu, Y. H. Wu, Y. F. Zheng, Comparative in vitro Study on Pure Metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as Biodegradable Metals, 2013, vol. 29, pp. 619–627.
 20. B. Liu, Y. F. Zheng, L. Ruan, In vitro investigation of Fe-30Mn-6Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material, *Materials Letters*, 2011, vol. 65, pp. 540–543.
 21. B. Wegener, B. Sievers, S. Utzschneider, P. Müller, V. Jansson, S. Rößler, B. Nies, G. Stephani, B. Kieback, P. Quadbeck, *Materials Science and Engineering: B*, 2011, vol. 176, pp. 1789–1796.
 22. B. Liu, Y. F. Zheng, Effects of alloying elements (Mn, Co, Al, W, Sn, B, C and S) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron, *Acta Biomaterialia*, 2011, vol. 7, pp. 1407–1420.
 23. N. J. Hallab, C. Vermes, C. Messina, K. A. Roebuck, T. T. Glant, J. J. Jacobs, Concentration- and composition-dependent effects of metal ions on human MG-63 osteoblasts, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2002, vol. 60, pp. 420–433.
 24. J. Čapek, J. Kubásek, D. Vojtěch, E. Jablonská, J. Lipovec, T. Ruml, Microstructural, mechanical, corrosion and cytotoxicity characterization of the hot forged Fe-30Mn (wt.%) alloy, *Materials Science and Engineering: C*, 2016, vol. 58, pp. 900–908.
 25. H. Hermawan, D. Dube' and D. Mantovani, Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe–Mn alloys for stents, *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*, 2009, vol. 93, pp. 1–11.

26. T. Huang, Y. Cheng, Y. Zheng, In vitro studies on silver implanted pure iron by metal vapor vacuum arc technique, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2016, vol. 142, pp. 20–29.
27. V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault and F. Trochu, *Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modelling and Applications*, ETS Publ, Montreal, 2003, p. 729.
28. J. Wan, S. Chen, Martensitic transformation and shape memory effect in Fe–Mn–Si based alloys, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2005, vol. 9, pp. 303–312.
29. V.V. Bliznuk, V.G. Gavriljuk, B.D. Shanina, A.A. Konchits and S.P. Kolesnik, Effect of nitrogen and carbon on electron exchange and shape memory in a Fe–Mn–Si base shape memory alloy, *Acta Materialia*, 2003, vol. 51, pp. 6095–6103.
30. F. Matassi, A. Botti, L. Sirleo, C. Carulli, and M. Innocenti, Porous metal for orthopedics implants, *Clinical Cases Mineral and Bone Metabolism*, 2013, vol. 10, pp. 111–115.
31. R. Drevet, Y. Zhukova, P. Malikova, S. Dubinskiy, A. Korotitskiy, Y. Pustov, S. Prokoshkin. Martensitic Transformations, Mechanical and Corrosion Properties of Fe-Mn-Si Alloys for Medical Implant Applications, *Metallurgical and Materials Transactions: A*, 2018, vol. 49, pp. 1006-1013.
32. Y. Pustov, Y. Zhukova, P. Malikova, S. Prokoshkin and S. Dubinskiy, Structure and Corrosion-Electrochemical Behavior of Bioresorbable Alloys Based on the Fe–Mn, *System Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, vol. 54, No. 3, pp. 469–476.
33. M. Heiden, E. Walker, and L. Stanciu, Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation – A Review, *Journal of Biotechnology and Biomaterials.*, 2015, vol. 5, pp. 1–9.
34. A. Gulyaev, Some features of γ - ϵ martensitic transformation and shape memory effect in Fe-Mn-Si based alloys. *Journal De Physique IV*, 1995, vol. 5, pp. 469–74.
35. A. Sato, Y. Yamaji, and T. Mori: Physical properties controlling shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys, *Acta Metallurgica*, 1986, vol. 34, pp. 287–294.
36. E.Z. Vintaikin, A.A. Gulyaev, A.B. Oralbaev, N.A. Polyakova, and E.L. Svistunova, *Metallofizika*, 1991, vol.13, pp. 43–51 (in Russian).
37. L. Tan, Q. Wang, X. Lin, P. Wan, G. Zhang, Q. Zhang, K. Yang, Loss of mechanical properties in vivo and bone-implant interface strength of AZ31B magnesium alloy screws with Si-containing coating, *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, pp. 2333–2340.
38. A.M. Pietak, J.W. Reid, M.J. Stott, M. Sayer, Silicon substitution in the calcium phosphate bioceramics, *Biomaterials*, 2007, vol. 28, pp. 4023–4032.

39. M. Schinhammer, A.C. Hänzi, J.F. Löffler, P.J. Uggowitzer, On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg-Y-Zn alloys, *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, pp. 1824–1833.
40. H. Hermawan, D. Dubei, D. Mantovani, Development of degradable Fe-35Mn alloy for biomedical application, *Advanced Materials Research*, 2007, vol. 15, pp. 107–112.
41. C.L. Keen, J.L. Ensunsa, M.S. Clegg, Manganese metabolism in animals and humans including the toxicity of manganese, in: A. Siegel, H. Siegel (Eds.), *Manganese and its Role in Biological Processes*, Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 89–121.
42. О. Кубашевски, Диаграммы состояния двойных систем на основе железа, Пер. с англ., под ред. Л.А. Петровой, М.: Металлургия, 1985. с. 184.
43. О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др., Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа, М.: Металлургия, 1986, с. 440.
44. М. Хансен., К. Андерко, Структуры двойных сплавов, М.: Металлургиздат, 1962, т.2, с. 1188.
45. Ф. А. Шанк, Структуры двойных сплавов, М.: Металлургия, 1973, с. 760.
46. Р. П. Эллиот, Структуры двойных сплавов, М.: Металлургия, 1970. т.1, с. 456, т.2, с. 472.
47. D. Dew-Hughes, L. Kaufman, Ternary phase diagrams of the manganese-titanium-iron and the aluminum-titanium-iron systems: A comparison of computer calculations with experiment, *Calphad*, 1979, vol.3, pp. 175–203.
48. L. Kaufman, Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-III, *Calphad*, 1978, vol. 2, № 2, pp. 117–146
49. И. Н. Богачев, В. Ф. Еголаев, Структура и свойства железомарганцевых сплавов, М.: Металлургия, 1973, с. 295.
50. Т. Ф. Воынова, Высокомарганцовистые стали и сплавы, М.: Металлургия, 1988, с. 343.
51. О. Г. Соколов, К. Б. Кацов, Железомарганцевые сплавы, Киев: Наукова Думка, 1982, с. 216.
52. И. В. Носова, В. Г. Серебряков, Э. И. Эстрин, О превращении аустенита в мартенсит в железомарганцевых сплавах, *Физика металлов и металловедение*, 1991, т. 70, вып. 8, с. 145–148.
53. V. G. Gavriljuk, V. V. Bliznuk, B. D. Shanina et al., Effect of silicon on atomic distribution and shape memory in Fe–Mn base alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2005, vol. 406, issues 1–2, pp. 1–10.

54. И. Н. Богачев, Ю. Р. Немировский, М. Р. Немировский и др., О дилатометрических эффектах при мартенситных превращениях в сплавах железа-марганец, *Физика металлов и металловедение*, 1977, т. 44, вып. 3, с. 542–546.
55. A.K. De, N. Cabanas, and B.C. De Cooman, FCC-HCP Transformation-Related Internal Friction in Fe-Mn Alloys, *Z. Metallkd.*, 2002, pp. 228–235.
56. H. Li, D. Dunne, N. Kennon, Factor influencing shape memory effect and phase transformation behaviour of Fe–Mn–Si based shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 1999, vol. 273-275, n. 3, pp. 517–523.
57. S. K. Huang, N. Li, Y. H. Wen, Effect of Si and Cr on stacking fault probability and damping capacity of Fe–Mn alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 2007, pp. 6–11.
58. В. В. Чердынцев, С. Д. Калошкин, И. А. Томилин, Фазовый состав и особенности структуры механосплавленных железомарганцевых сплавов, *Физика металлов и металловедение*, 2003, т. 95, вып. 4, с. 39–47.
59. В. С. Литвинов, В. В. Овчинников, С. П. Довгопол, Перераспределение электронов и стабильность ОЦК структуры в сплавах Fe–Mn, *Физика металлов и металловедение*, 1979, т. 47, вып. 1, с. 98–101.
60. И. А. Никанорова, А. С. Илюшин, Аномалии теплового расширения твердых растворов железа в α -марганце, *Физика металлов и металловедение*, 1983, т. 55, вып. 6, с. 1215–1217.
61. Т. Ф. Волынова, И.Б. Медов, Фазовые превращения в порошковых Fe–Mn-сплавах, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1986, № 2, с. 23 – 26.
62. А. Шалак, Влияние мелкозернистой структуры порошкового железа на повышение свойств спеченных сталей, легированных марганцем, *Порошковая металлургия*, 1980, № 11, с. 100–105.
63. Л. И. Лысак, Б. И. Николин, Морфология и ориентировка α -мартенсита в монокристаллах стали Fe–Mn–C, *Физика металлов и металловедение*, 1964, т. 17, № 5, с. 708–713.
64. Т. Ф. Волынова, В. М. Мнасин, Хладноломкость железомарганцевых сплавов промышленной чистоты, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1983, № 11, с. 36–41.
65. И. Б. Медов, Демпфирующие порошковые железомарганцевые сплавы со структурой ε -мартенсита: Диссертация кандидата технических наук, 1989, с. 130.
66. N. Van Caenegem, L. Duprez, K. Verbeken et al., Stresses related to the shape memory effect in Fe–Mn–Si based shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol. 481, pp. 183–189.

66. Ю. И. Устиновщиков, Б. Е. Пушкарев, И. В. Сапегина, Расслоение в сплавах системы Fe–Mn, содержащих 20–40 масс., % Mn, Неорганические материалы, 2006, № 3, с. 312–318.
67. L. Kuchar, L. Repiska, L. Komorova, Sb. Vedekych Praci Vysoke Skoly Banske, Ostrava. 1980, vol. 26. pp. 119-136.
68. M. Koster, Micro- and Crystal-structure of Iron-Silicon Alloys Containing up to 40at%Si, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1974, vol. 14. n. 6. pp. 387-394.
69. Е.М. Гладышевский, Кристаллохимия силицидов и германидов, М.: Металлургия, 1971, с. 296.
70. W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Oxford-London-Edinburgh-New-York-Toronto-Sydney-Paris-Braunschweig, Pergamon Press, 1967, p. 1448.
71. P. Villars, L.D. Calvert, Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Ohio Metals Park, 1985. vol. 1, 2, 3.
72. P. Villars, L.D. Calvert, Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases 2nd ed, Ohio Metals Park, 1991.
73. Н. П. Лякишев, Диаграммы состояния двойных металлических систем, справ, М.: Машиностроение, 2000, т. 3. кн. 1. с. 361, 383, 698.
74. D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, 1996, p. 572.
75. Е. Мачев, Кинетика фазовых превращений в Fe–Mn сплаве, Инженерные науки, 2006, № 2. с. 34–39.
76. Г. А. Бычихин, И. А. Гончаренко, Л. К. Ильин, Влияние количества ϵ -фазы на вибросвойства порошкового железомарганцевого сплава, Порошковая металлургия, 1986, № 12, с. 34–36.
77. Y. Ustinovshikov, B. Pushkarev, I. Sapegina, Phase separation in the Fe–Mn system, Journal of Alloys and Compounds, 2005, vol. 399, pp. 160–165.
78. V.G. Gavriljuk, V.V. Bliznuk, B.D. Shanina and S.P. Kolesnik, Effect of silicon on atomic distribution and shape memory in Fe–Mn base alloys, Materials Science and Engineering: A, 2005, vol. 406, pp. 1–10.
79. E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer Science & Business Media, 2010, p. 302.
80. J-L Strudel, Mechanical properties of multiphase alloys, Cahn RW, editor, Physical Metallurgy, 1996, p. 2111.

81. Y.K. Lee, J.H. Jun, C.S. Choi, Damping capacity in Fe-Mn binary alloys. *ISIJ International*, 1997, vol. 37, pp. 1023–1030.
82. A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University, Physics, chemistry and metallurgy*, 1981, p. 29.
83. Т. Ф. Волынова, А. П. Гуляев, Аномалии пластичности и полиморфных превращений, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1981, № 3, с. 24–27.
84. И. Н. Богачев, В. Ф. Еголаев, Г. Я. Звягинцева и др., Хрупкость аустенитных железомарганцевых сплавов, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1972, №8, с. 51–53.
85. В. Я. Логунов, М. А. Филиппов, Сверхпластичность Fe–Mn сплавов в процессе $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращения, *Физика металлов и металловедение*, 197, т. 38, вып. 3, с. 631–633.
86. Я. В. Фридман, *Механические свойства металлов*, М.: Машиностроение, 1974. т. 1, с. 472.
87. П. Ф. Кошелев, С. Е. Беляев, Прочность и пластичность конструкционных материалов при низких температурах, М.: Машиностроение, 1967, с. 363.
88. С. Е. Кондратаюк, О. Г. Касаткин, Б. Б. Винокур, Влияние углерода на хладноломкость и структуру излома высокомарганцевистой стали, *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1987, № 2, с. 21–23.
89. A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji, T. Mori, Orientation and composition dependencies of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys, *Acta Metallurgica*, 1984, vol. 32, pp. 539–547.
90. D.M. Gordin, T. Gloriant, Gh. Nemtoi, R. Chelariu, N. Aelenei, A. Guillou, and D. Ansel, Synthesis, structure and electrochemical behavior of a beta Ti-12Mo-5Ta alloy as new biomaterial, *Materials Letters*, 2005, vol. 59, pp. 2936–41.
91. D.T. Reilly and A.H. Burstein, The elastic and ultimate properties of compact bone tissue, *Journal of Biomechanics*, 1975, vol. 8, pp. 393–405.
92. K. Otsuka and C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, K. Otsuka and C.M. Wayman, Cambridge University Press, 1999, pp. 1-26.
93. С. Д. Прокошкин, И. Ю. Хмелевская, Е. П. Рыклина, Ультрамелкозернистые сплавы с памятью формы, учебное пособие, М: МИСиС, с. 40, 2005.
94. P.K. Kumar, D.C. Lagoudas, *Shape memory alloys, modeling and engineering applications*, Springer, 2008. p. 1–51.
95. С.Д. Прокошкин, И.Ю. Хмелевская, Е.П. Рыклина, В.И. Браиловский, А.В. Коротичкий, С.М. Дубинский, Ю.С. Жукова, В.А. Шереметьев, А.С. Конопацкий, В.С. Комаров, К.А. Полякова, И.В. Смарыгина, Физические основы пластической деформации:

термомеханическая обработка и применение сплавов с памятью формы на основе никелида титана, учебное пособие, М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2019, с. 109.

96. Л. И. Лысак, Б. И. Николин, Взаимная ориентировка решеток γ - и ϵ -фаз при $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращении в сплавах Fe–Mn и стали Fe–Mn–C, Физика металлов и металловедение, 1963, т. 16, вып. 2, с. 256–259.

97. И. Н. Богачев, Л. В. Журавлев, В. Ф. Еголаев, Электронно-микроскопические исследования структурных превращений в железомарганцевых сплавах, Физика металлов и металловедение, 1968, т. 25, вып. 4, с. 708–712.

98. J. H. Jun, C. S. Choi, Change in stacking-fault energy with Mn content and its influence on the damping capacity of the austenitic phase in Fe–high Mn alloys, Materials Research Bulletin, 1999, № 7, pp. 3421–3425.

99. K. K. Jee, W. Y. Jang, S. H. Baik, M. C. Shin, Damping capacity in Fe–Mn based alloys, Scripta Materialia, vol. 37, № 7, 1997, pp. 943–948.

100. Л. И. Лысак, И. Б. Гончаренко, Влияние дефектов упаковки на образование мартенситных фаз, Металлофизика, 1972, Вып. 41, с. 12–28.

101. Л. И. Лысак, Б. И. Николин, Дефекты упаковки при мартенситном превращении в стали, Физика металлов и металловедение, 1965, т. 20, вып. 4, с. 547–554.

102. П. Ю. Волосевич, В. Н. Гриднев, Ю. Н. Петров, Влияние марганца на энергию дефекта упаковки в сплавах железо–марганец, Физика металлов и металловедение, 1976, т. 42, вып. 2, с. 372–376.

103. И. Н. Богачев, Л. С. Малинов, Влияние хрома и никеля на превращения в железомарганцевом сплаве, Физика металлов и металловедение, 1962, т. 14, вып. 6, с. 828–833.

104. Физическое металловедение, Под ред. Р. М. Кана. Пер. с англ. под ред. д.т.н. Н. Т. Чеботарева, Вып. 3, Под ред. М.: Мир, 1987, с. 485.

105. К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки, Сплавы с эффектом памяти формы. Перевод с японского Под редакцией. Х. Фунакубо, М.: Металлургия, 1990, с. 224.

106. Е. З. Винтайкин, А. А. Гуляев, А. Б. Оралбаев, О природе эффекта памяти формы в сплавах Fe–Mn–Si, Металлофизика, 1991, т. 13, № 8, с. 43–51.

107. Г. Г. Амигуд, В. С. Литвинов, Ближний порядок и стабильность аустенита в легированных железомарганцевых сплавах типа Г20, Физика металлов и металловедение, 1983, т. 56, вып. 6, с. 1132–1137.

108. А. А. Гуляев, В. З. Винтайкин, Е. Л. Свистунова, А. Б. Оралбаев, О связи особенностей магнитного, $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ мартенситного фазовых превращений и эффекта запоминания формы в

- высокомарганцевых Fe–Mn–Si сплавах, Докл. Всес. конф. по мартенситным превращениям, 1992, с. 254–257.
109. М. С. Блантер, И. С. Головин, С. А. Головин и др., Механическая спектроскопия материалов. М. : МИА, 1994, с–256.
110. Л. А. Бизукова, С. Л. Кузьмин, В. А. Лихачев, Эффекты памяти формы в железомарганцевом сплаве, Физика металлов и металловедение, 1983, т. 56, вып. 6, с. 1207–1209.
111. K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya and S. Miyazaki, Shape memory and superelastic alloys–Technologies and applications, 2011, p. 232.
112. M. Murakami, H. Otsuka, H. G. Suzuki and S. Matsuda, Proceedings of international conference on Martensitic Transformations (ICOMAT-86), 1986, p. 985.
113. C. B. Maji, M. Krishnan, M. Sujata, K. Ray, Effect of Co Addition on the Microstructure, Martensitic Transformation and Shape Memory Behavior of Fe-Mn-Si Alloys, Metallurgical and Materials Transactions: A, 2013, vol. 44, pp. 172–185.
114. T. Maki, K. Otsuka and C.M. Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, 1998, pp. 117–132.
115. A. Sato, T. Mori, Development of a shape memory alloy Fe-Mn-Si, Materials Science and Engineering: A, 1991, vol.146. pp. 197–204.
116. Y.S.Kim, S.H. Han, E.S.Choi, W.J.Kim, Achieving ultrafine grained Fe-Mn-Si shape memory alloys with enhanced shape memory recovery stresses, Materials Science and Engineering: A, 2017, vol. 701, pp. 285-288.
117. E. Ghafoori, E. Hosseini, C. Leinenbach, J. Michels, M. Motavalli, Fatigue behavior of a Fe-Mn-Si shape memory alloy used for prestressed strengthening, Materials & Design, 2017, vol. 133, Pages 349-362.
118. T. Saito, C. Kapusta, A. Takasaki, Synthesis and characterization of Fe–Mn–Si shape memory alloy by mechanical alloying and subsequent sintering, Materials Science and Engineering: A, 2014, vol. 592, pp. 88-94.
119. C. Sobrero, H. Brokmeier, J. Malarría, R. Bolmaro, Texture evolution during thermomechanical treatments in Fe–Mn–Si shape memory alloys, Materials Science and Engineering: A, 2008, vol. 481–482, Pages 578-581.
120. X. Min, T. Sawaguchi, X. Zhang, K. Tsuzaki, Reasons for incomplete shape recovery in polycrystalline Fe-Mn-Si shape memory alloys, Scripta Materialia, 2012, vol. 67, pp. 37-40.

121. Y.S. Kim, E. Choi, W.J. Kim, Characterization of the microstructures and the shape memory properties of the Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C shape memory alloy after severe plastic deformation by differential speed rolling and subsequent annealing, *Materials Characterization*, 2018, vol. 136, pp. 12-19.
122. M. Schinhammer, A. Hanzi, J. Löffler, P. Uggowitzer, Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications, *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, pp. 1705–1713.
123. H.C. Lin, K.M. Lin, C.S. Lin, T.M. Ouyang, Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions, *Corrosion Science*, 2013, p. 44.
124. H. Hermawan, A. Purnama, D. Dube, J. Couet, D. Mantovani, Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents: Degradation and cell viability studies, *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, pp. 1852–1860.
125. M. Schinhammer, P. Steiger, F. Moszner, J.F. Löffler, P.J. Uggowitzer, Degradation performance of biodegradable Fe–single bondMn–single bondC(single bondPd) alloys, *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, pp. 1882–1893.
126. M. S. Dargusch, A. D. Manshadi, M. Shahbazi, J. Venezuela, X. Tran, J. Song, N. Liu, C. Xu, Q. Ye, C. Wen, Exploring the Role of Manganese on the Microstructure, Mechanical Properties, Biodegradability, and Biocompatibility of Porous Iron-Based Scaffolds, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2019, vol. 5, pp. 1686–1702.
127. Y.S. Zhang, X.M. Zhu, S.H. Zhong, Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe–Mn base alloys in various aqueous solutions, *Corrosion Science*, 2004, vol. 46, p. 853.
128. M. Heiden, E. Walker, E. Nauman, L. Stanciu, *J. Biomedical Materials Research Part A*, 2015, vol. 103, p. 185.
129. W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, eight ed., John Wiley and Sons Inc, Hoboken, NJ, 2014.
130. M.C. Conti, D. Aquilina, C. Paternoster, D. Vella, E. Sinagra, D. Mantovani, G. Cassar, P. Schembri Wismayer, J. Buhagiar, Influence of cold rolling on in vitro cytotoxicity and electrochemical behaviour of an Fe-Mn-C biodegradable alloy in physiological solutions, *Heliyon*, 2018, vol. 4, pp. 3-32.
131. A. Drynda, T. Hassel, F.W. Bach, M. Peuster, In vitro and in vivo corrosion properties of new iron–manganese alloys designed for cardiovascular applications, *Journal of Biomedical Materials Research: B*, 2015, vol. 103, p. 649.

132. J. Martínez, S.M. Cotes, A.F. Cabrera, J. Desimoni, A. Fernández Guillermet, On the relative fraction of ϵ martensite in γ -Fe–Mn alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2005, vol. 408, 26.
133. R.Z. LeGeros, Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates, *Clinical Orthopaedics And Related Research*, 2002, vol. 395, pp. 81–98.
134. A.T. Kuhn, C.Y. Chan, pH changes at near-electrode surfaces, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1983, vol. 13, pp. 189–207.
135. R. Steigerwald, Metallurgically influenced corrosion. In: Korb LJ, Olson DL, editors, *ASM handbook: corrosion*, Materials Park: ASM, 1987. vol. 13pp. 123–135.
136. M. Peuster, C. Hesse, T. Schloo, C. Fink, P. Beerbaum, C. Schnakenburg, Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta, *Biomaterials*, 2006, vol. 27, pp. 4955–4962.
137. F. Witte, J. Fischer, J. Nellesen, H-A. Crostack, V. Kaese, A. Pisch, In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys, *Biomaterials*, 2006, vol. 27, pp. 1013–1018.
138. F. Trichter, A. Rabinkin, M. Ron, A. Sharfstein, A study of $\gamma \rightarrow \epsilon$ phase transformation in Fe-Mn alloys induced by high pressure and plastic deformation, *Scripta Metallurgica*, 1978, vol. 12, pp. 431–434.
139. J. Le´vesque, H. Hermawan, D. Dube´ and D. Mantovani, Design of a pseudo-physiological test bench specific to the development of biodegradable metallic biomaterials, *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, pp. 284–295.
140. S. Stanciu, A. Ursanu, L.C. Trinca, T.A. Elena, S. Carmen, C. Munteanu, N. Cimpoesu, D. Acatrinei, E.V. Sindilar, T. Stanciu, M. Fantanariu, and L. Topliceanu, Study on the biodegradability of Fe-Mn-Si alloy, *Environmental Engineering and Management Journal*, 2016, vol. 15, pp. 973–980.
141. A. Charfi, T. Bouraoui, M. Feki, C. Bradai, B. Normand, Surface treatment and corrosion behaviour of Fe–32Mn–6Si shape memory alloy, *Comptes Rendus Chimie*, 2009, vol. 12, pp. 270–275.
142. A. Mariano de Sousa Malafaiaa, M. Falcão de Oliveirab, Anomalous cyclic oxidation behaviour of a Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloy, *Corrosion Science*, 2017, vol. 119, pp. 112–117.
143. J.L. Smialek, A deterministic interfacial cyclic oxidation spalling model, *Acta Materialia*, 2003, vol. 51, pp. 469–483.
144. J.R. Nicholls, M.J. Bennett, Cyclic oxidation – guidelines for teststandardisation, aimed at the assessment of service behaviour, *Materials at High Temperatures*, 2000, vol. 17, pp. 413–428.
145. S. Baleix, G. Bernhart, P. Lours, Oxidation and oxide spallation of heat resistant cast steels for superplastic forming dies, *Materials Science and Engineering: A*, 2002, vol. 327, pp. 155–166.

146. V. Berbenni, A. Marini, Oxidation behaviour of mechanically activated Mn_3O_4 by TGA/DSC/XRPD, *Materials Research Bulletin*, 2003, vol. 38, pp. 1859–1866.
147. S. Fritsch, J. Sarrias, A. Rousset, G. Kulkarni, Low-temperature oxidation of Mn_3O_4 hausmannite, *Materials Research Bulletin*, vol. 33. 1998, pp. 1185–1194.
148. V. Pushin, R. Valiev, Y. Zhu, D. Gunderov, N. Kourov, T. Kuntsevich, A. Uksusnikov, L. Yurchenko, Effect of Severe Plastic Deformation on the Behavior of Ti–Ni Shape Memory Alloys, *Materials Transactions*, 2006, vol. 2006, pp. 694–697.
149. Ю.А. Пустов, А.Г. Ракоч, Коррозионностойкие и жаростойкие материалы, учебное пособие, М: МИСиС, 2013, с. 121.
150. J.F. Wan, S.P. Chen, T.Y. Hsu and Y.N. Huang, Modulus softening during the $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe–25Mn–6Si–5Cr–0.14N alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2006, vol. 438–440, pp. 887–890.
151. S. Prokoshkin, Y. Pustov, Y. Zhukova, P. Kadirov, S. Dubinskiy, V. Sheremetyev, M. Karavaeva, Effect of thermomechanical treatment on functional properties of biodegradable Fe–30Mn–5Si shape memory alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2021, vol. 52, pp. 2024–2032.
152. В.С. Золоторевский.: Механические свойства металлов, 3-е издание, переработанное и дополненное, М.: МИСИС, 1998, с. 400.
153. M. Koster, W. Lee, M. Schwarzenberger, C. Leinenbach, Cyclic deformation and structural fatigue behavior of an Fe–Mn–Si shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 2015, vol. 637, pp. 29–39.
154. W.J. Lee, B. Weber, G. Feltrin, C. Czaderski, M. Motavalli, C. Leinenbach, Phase transformation behavior under uniaxial deformation of an Fe–Mn–Si–Cr–Ni–VC shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 2013, vol. 581, pp. 1–7.
155. T. Maruyama, H. Kubo, Ferrous (Fe-based) shape memory alloys (SMAs): properties, processing and applications, *Shape Memory and Superelastic Alloys: Technologies and Applications*, Woodhead Publishing LTD., Cambridge, 2011, pp. 141–159.
156. A. Baruj, G. Bertolino, H.E. Troiani, Temperature dependence of critical stress and pseudoelasticity in a Fe–Mn–Si–Cr pre-rolled alloy, *Journal of alloys and compounds*, 2010, vol. 502, pp. 54–58.
157. J. Zhang, S. Chen, L. Li, T.Y. Hsu, Analysis of the Stress-Strain Curves of a Fe–Mn–Si Shape Memory Alloy, *Materials Characterization*, 1998, vol. 40, pp. 37–41.

158. V. Sheremetyev, S. Prokoshkin, V. Brailovski, S. Dubinski, A. Korotitskiy, M. Filonov, M. Petrzhik, Investigation of the structure stability and superelastic behavior of thermomechanically treated Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta shape memory alloys, *Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, pp. 413–422.
159. A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger and N. S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surface and Interface Analysis*, 2004, vol. 36, pp. 1564–1574.
160. M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A. R. Gerson, R. St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 2717–2730.
161. Структура и коррозия металлов и сплавов, Атлас: Справочник. М.: Металлургия, 1993. с. 416.
162. A.S. Konopatsky, S.M. Dubinskiy, Y.S. Zhukova, V. Sheremetyev, V. Brailovski, S.D. Prokoshkin, M.R. Filonov, Ternary Ti-Zr-Nb and quaternary Ti-Zr-Nb-Ta shape memory alloys for biomedical applications: Structural features and cyclic mechanical properties, *Materials Science & Engineering: A*, 2017, vol. 702, pp. 301–311.
163. Э.М. Гутман, Механохимия металлов и защита от коррозии, М., Металлургия, 1981, с. 270.
164. Ю. А. Пустов, Ю. С. Жукова, М. Р. Филонов, О роли мартенситного превращения в коррозионно-усталостном разрушении сплавов медицинского назначения Ti–22Nb–6Ta и Ti–22Nb–6Zr (ат. %), *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2014, т. 50, № 4, с. 1-6.

Приложение А

Для представления
в Диссертационный совет
НИТУ «МИСиС»

«УТВЕРЖДАЮ»
Генеральный директор
ООО «Промышленный центр «МАТЭК-СПФ»
Андреев В.А.

«31» мая 2021 г.

АКТ внедрения результатов диссертационного исследования Кадилова Пулата Омановича

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «Промышленный центр МАТЭК- СПФ», настоящим актом подтверждаем, что полученные в диссертационном исследовании на соискание ученой степени кандидата технических наук Кадилова Пулата Омановича результаты являются практически значимыми, а приведенные в нем рекомендации успешно реализованы в ООО «Промышленный центр МАТЭК- СПФ».

Предложенные оптимальные режимы термомеханической обработки были успешно апробированы и использованы при изготовлении заготовок сплава с памятью формы Fe-Mn-Si для медицинских имплантатов.

Генеральный директор
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»
к.т.н., член-корр. Академии Медико-Технических наук

Андреев В.А.

Начальник производственного участка
ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ»

Якушевич Н.В.

