

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

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»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2021

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Использование металлических биodeградируемых 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, биodeградируемые металлические материалы наилучшим образом подходят для использования в качестве временных костных имплантатов. Наряду с биodeградацией данные имплантаты должны сочетать высокую биосовместимость и соответствующие физико-механические свойства.

Потребность в данных имплантатах обусловлена тем, что традиционные сплавы не проявляют склонность к биodeградации. Более того, несмотря на высокое сочетание биосовместимости и физико-механических свойств эти материалы в процессе долгосрочной эксплуатации проявляют некоторые 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.

Основными биodeградируемыми имплантатами являются сплавы на основе Mg, Zn и Fe. Несмотря на хорошую скорость биodeградации сплавы на основе Mg и Zn обладают низкими механическими свойствами. Кроме того, при биodeградации Mg наблюдается выделение газообразного водорода. Железо демонстрирует высокие механические свойства, однако биodeградация осуществляется с малой скоростью.

Биodeградируемые металлические материалы должны обладать следующим механическими свойствами: предел прочности при растяжении не менее 300 МПа, относительное удлинение до разрушения 15-18 %, модуль Юнга близкий к модулю Юнга костной ткани. Данные свойства достигаются на сплавах Fe-Mn-Si с определенным диапазоном состава, в котором они могут проявлять эффект 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 $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ превращения. Критическая движущая

сила для мартенситного превращения увеличивается с увеличением содержания марганца и уменьшается с увеличением кремния. Благоприятный интервал составов для выраженного эффекта памяти формы в поликристаллических сплавах Fe-Mn-Si составляет 28-33 масс. % Mn и 4-6 масс. % Si. Также добавление кремния при постоянном содержании железа и марганца 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 значения модуля Юнга к оптимальным значениям посредством понижения температуры начала прямого мартенситного превращения (M_n) в область температур близких к температуре человеческого тела, при котором 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 разработанных 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 концентраций напряжений. В итоге это может привести 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 биодеградируемых материалов особый интерес представляют функциональные усталостные

исследования в коррозионной среде, например, в модельном биологическом растворе Хэнкса, имитирующем состав жидкой неорганической фракции костной ткани человека, при температурах, близких к температуре человеческого тела.

На основании вышесказанного и анализа литературных данных была сформулирована цель настоящей 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 свойства и усталостная долговечность, а также скорость биодеградациии.

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, гомогенизационный отжиг при 900 °С в течение 60 минут (режим ИС); 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, а также общего количества циклов до разрушения в ходе функциональных усталостных испытаний сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после выбранных режимов ТМО.
5. Изучить влияние 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 коррозионно-усталостное поведение сплавов системы Fe-Mn-Si после ТМО по всем выбранным режимам в модельном биологическом растворе Хэнкса.

Научная новизна данного исследования заключается в следующем:

1. Выявлены закономерности влияния ТМО на изменение структуры и фазового состава системы сплавов системы Fe-Mn-Si.
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 °С) и наиболее высокая усталостная долговечность.
4. Экспериментально установлено, что деформация в ходе механоциклирования при деформации 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 механоциклирования 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 после ТМО по всем используемым режимам по сравнению с их исходным состоянием и более высокой скорости растворения сплава Fe-30Mn-5Si по сравнению со сплавами Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si.
7. Изучена кинетика коррозионно-усталостного разрушения сплавов 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 биодеградации.
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 сплава 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 влияния ТМО по различным режимам на изменение структуры и фазового состава, формирующим динамически полигонизованную и рекристаллизованную, а также статически полигонизованную структуру сплавов системы Fe-Mn-Si.
2. Результаты исследования температур прямого мартенситного $\gamma \rightarrow \epsilon$ превращения сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по всем выбранным режимам, в процессе которых наблюдается понижение температуры M_n 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 биологическом 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, представленные в данном исследовании и в опубликованных научных статьях, получены лично автором. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, составления 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 и в 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.

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.

Основное содержание работы

Глава 1. Аналитический обзор литературы

В аналитическом обзоре литературы были рассмотрены основные биodeградируемые материалы и необходимые требования, предъявляемые к ним. На основании необходимого сочетания механических свойств, биомеханической совместимости и скорости биodeградации, были выбраны сплавы системы Fe-Mn-Si. Рассмотрены возможные пути управления функциональными свойствами путем оптимизации химического состава и режимов ТМО. На основании анализа литературных данных был выбран перспективный сплав Fe-30Mn-5Si и предложены оптимальные режимы ТМО. На основе изученных литературных данных были сформулированы цель и основные задачи.

Глава 2. Материалы и методики исследования

На основании литературных данных с целью выбора оптимального состава сплавов системы Fe-Mn-Si, при которых наблюдаются наилучшие механические свойства и максимальная скорость биodeградации, в данной работе были выбраны сплавы Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si масс., %. Однако на основании предыдущих исследований основным сплавом для настоящей работы был выбран сплав Fe-30Mn-5Si, благодаря наименьшему значению модуля Юнга (118 ГПа), самой низкой температуры M_n (75 °C) и самой высокой скорости биodeградации (0,8 мм/год).

Сплавы Fe-23Mn-5Si, Fe-26Mn-5Si и Fe-30Mn-5Si были получены методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом с предварительным переплавом геттера (титан), с целью поглощения остаточного содержания газов в рабочей камере.

Выбор режимов ТМО был обоснован стремлением сформировать развитую дислокационную субструктуру или мелкозернистую рекристаллизованную структуру в процессе горячей деформации при 600 и 800 °C (истинная степень деформации $\epsilon = 0.3$) с последующей закалкой в воде, а также холодной деформации (истинная степень деформации $\epsilon = 0.3$) при комнатной температуре с последеформационным отжигом при 500 и 600 °C в течение 30 минут, после чего следовала закалка в воде. В таблице 1 представлены режимы

ТМО.

Таблица 1 – Режимы ТМО

Обозначение режима	Характер обработки
ИС	Исходное состояние: гомогенизационный отжиг при 900° С в течение 60 минут с последующей закалкой в воде
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)

Исследование микроструктуры методом световой спектроскопии проводили на оптическом световом микроскопе Versamet – 2 Union 7452.

На рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 проводили рентгеноструктурный анализ. Диапазон углов 2Θ составил от 30 до 100 градусов с шагом 0,3 и экспозицией 3 с.

Для определения характеристических температур мартенситного превращения $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ проводили дифференциальную сканирующую калориметрию с использованием дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC 4000.

С целью установления зависимости изменения модуля Юнга от температуры проводились механические циклические испытания на растяжения в температурном интервале от температуры A_k до температуры M_n при охлаждении. Деформация при каждой температуре составила 0,05 %.

Для изучения изменения фазового состава в процессе механоциклирования проводили рентгеноструктурный анализ в исходном состоянии 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 %.

Функциональные усталостные испытания на растяжение по схеме деформация разгрузка с деформацией за 1 цикл 0,5 % до разрушения, а также статические механические испытания до разрушения проводились на установке «MTS MiniBionix 858» со скоростью деформации 0.02 c^{-1} .

Для измерения электрохимических характеристик сплава системы Fe-Mn-Si использовали электронный потенциостат IPC-Pro и трехэлектродную ячейку с разделенным электродным пространством. Температуру раствора (37 ± 1) °С поддерживали с помощью лабораторного термостата TW-2 Elmi.

Величину стационарных потенциалов образцов сплавов системы Fe-Mn-Si определяли по результатам анализа хронопотенциограмм, измеренных в биологическом растворе Хэнкса. Поляризационные кривые снимали так же 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, мм/год) проводили по результатам измерения плотностей токов коррозии методом экстраполяции поляризационных кривых.

Коррозионно-усталостные циклические испытания на изгиб проводились в биологическом растворе Хэнкса. Деформация в каждом цикле составила 1 %. Кинетику изменения электродных потенциалов в процессе механоциклирования измеряли на электронном потенциостате IPC-Pro. Температуру (37 ± 1) °C в испытательной камере поддерживали с помощью лабораторного термостата TW – 2 Elmi.

Глава 3. Структура, фазовый состав и механические испытания сплавов Fe-Mn-Si

Размер зерна после режима ИС, (рисунок 1-а) составлял 500 мкм. Режим ГП₆₀₀ (рисунок 2-б) не привел к измельчению зерна, что указывает на необходимость повышения температуры горячей деформации для реализации процесса динамической рекристаллизации.

Горячая прокатка при 800 °C (рисунок 1-в) приводит к значительному уменьшению размера зерна до 100 мкм, что свидетельствует о прохождении процесса динамической рекристаллизации. ТМО по режиму ХП₆₀₀ (рисунок 2-г) не вносит значительного изменения в размер зерна, что указывает на недостаточность температуры последеформационного отжига для протекания процесса статической рекристаллизации.

Сплавы Fe-23Mn-5Si и Fe-26Mn-5Si демонстрируют схожий характер формирования микроструктуры в процессе ТМО. Так же, как и в сплаве Fe-30Mn-5Si динамическая рекристаллизация в этих сплавах проходит только после ТМО по режиму ГП₈₀₀.

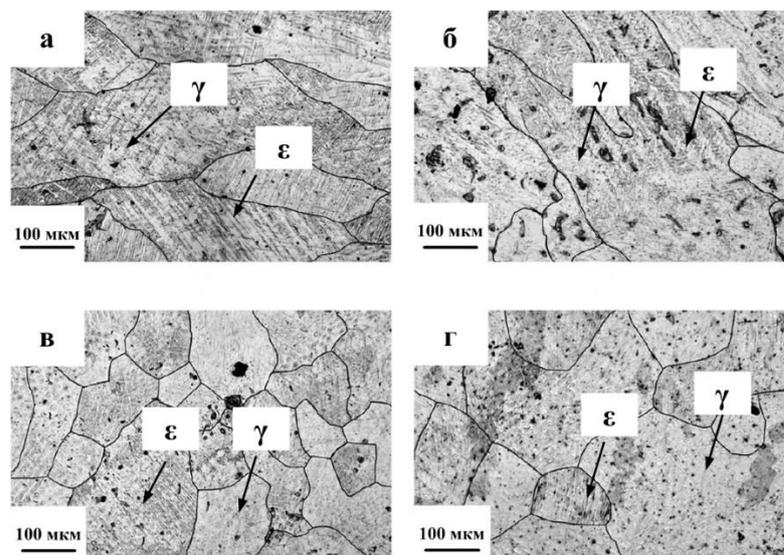


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Fe-30Mn-5Si: а – ИС, б – ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀, г – ХП₆₀₀.

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.

На светлопольных изображениях структуры, сформированные после режима ИС, наблюдается колония параллельных удлиненных темных кристаллов в матрице, не содержащей высокой плотности дислокаций. Темнопольные изображения показывают, что удлиненные кристаллы стали яркими и, таким образом, эти кристаллы представляют собой ε-мартенсит.

ТМО по режиму ГП₈₀₀ приводит к формированию развитой дислокационной субструктуры аустенита, напоминающей ячеистую субструктуру, которая является результатом динамической рекристаллизации.

Плотность дислокаций после ТМО по режим ГП₆₀₀ 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.

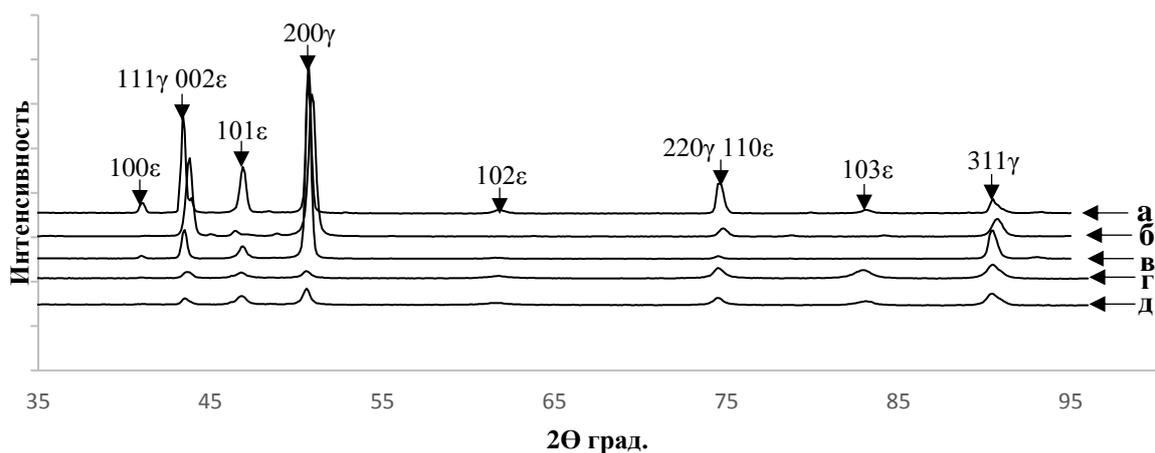


Рисунок 2 – Рентгенограммы сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО: а – ИС, б – ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀, г – ХП₅₀₀, д – ХП₆₀₀

Качественный анализ соотношения интенсивностей рентгеновских линий фаз ϵ -мартенсита и γ -аустенита с учетом вычета фона позволил установить, что все режимы после ТМО демонстрируют меньшее содержание объемной доли фазы ϵ -мартенсит по сравнению с режимом ИС.

На рисунке 3 представлены (характеристические температуры прямого и обратного мартенситных превращений сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по трем режимам: ИС, ГП₆₀₀ и ГП₈₀₀.

В случае применения сплавов системы Fe-Mn-Si в качестве медицинских имплантатов наибольший интерес представляет температура M_n , поскольку ее снижение до температуры человеческого тела позволяет минимизировать значение модуля Юнга за счет эффекта предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки.

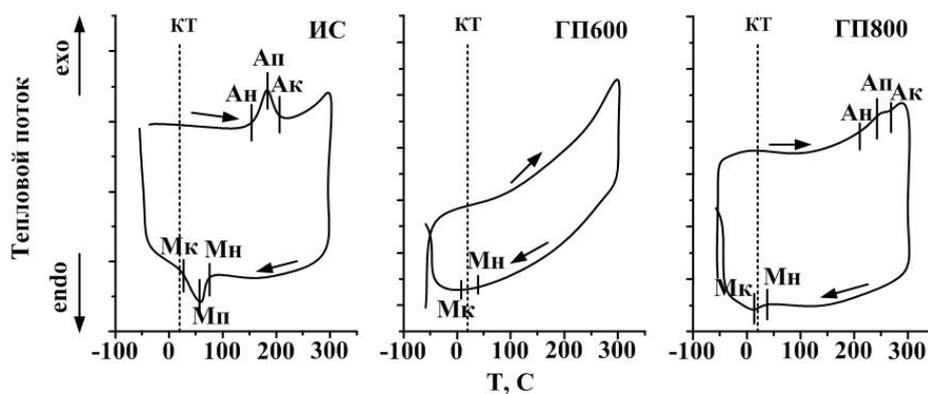


Рисунок 3 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО

Из рисунка 3 видно, что только режим $ГП_{800}$ приводят к понижению точки M_n до температур человеческого тела (около $38\text{ }^{\circ}\text{C}$). Снижение температуры мартенситного превращения $\gamma \rightarrow \epsilon$ связано с увеличением плотности дислокаций аустенита и измельчения размера зерна.

Глава 4. Исследование механических и функциональных усталостных свойств сплава Fe-30Mn-5Si

Сплав Fe-30Mn-5Si после ТМО по всем выбранным режимам сохраняет низкое значение модуля Юнга по сравнению с режимом ИС от 80 до 125 ГПа, что является следствием предмартенситного «размягчения» кристаллической решетки, вызванным приближением температуры M_n к температуре испытаний (рисунок 4, таблица 2).

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

Более низкое значение предела текучести после ТМО по режиму $ГП_{800}$ по сравнению с режимом $ГП_{600}$ (таблица 2) связано с частичным разупрочнением сплава в ходе динамической рекристаллизации, в то время как при горячей деформации при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс рекристаллизации еще не начался. Значительное увеличение значения 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.

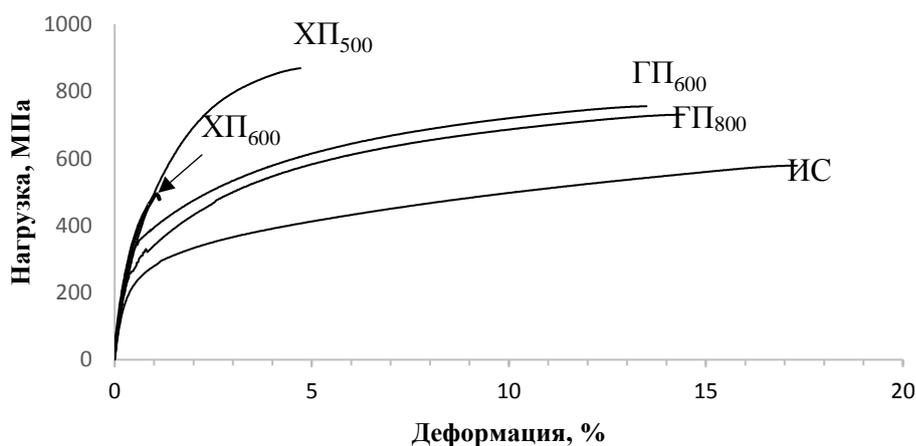


Рисунок 4 – Диаграммы деформации сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО

Таблица 2 – Механические свойства сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО

Режим	E, ГПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_{UTS} , 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

На рисунке 5 представлены результаты функциональных усталостных испытаний сплава Fe-30Mn-5Si после всех выбранных режимов ТМО.

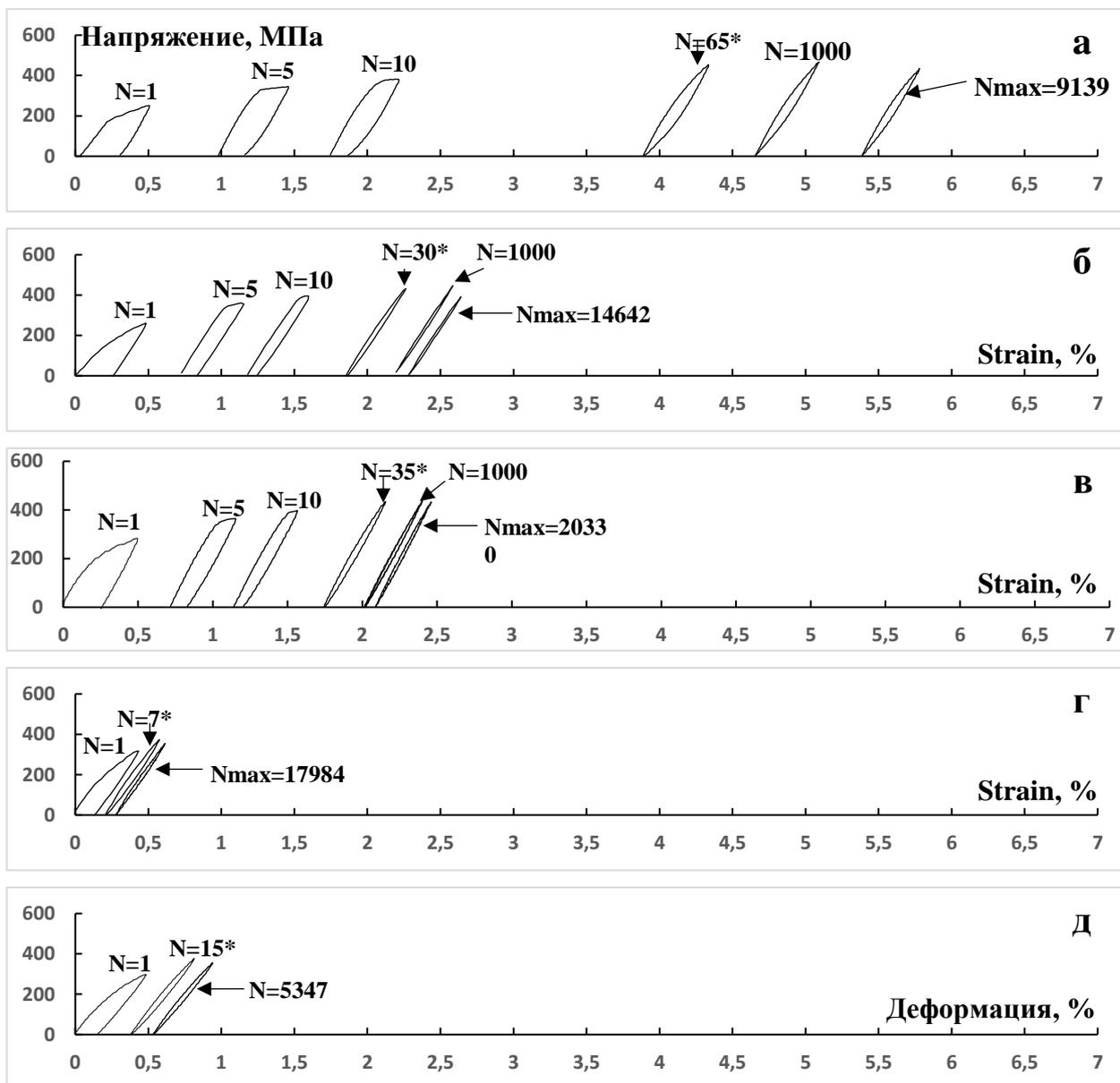


Рисунок 5 – Диаграммы деформации - разгрузки сплава Fe-30Mn-5Si при механоциклировании после разных обработок: а – ИС, б – ГП₆₀₀, в – ГП₈₀₀, г – ХП₅₀₀, д – ХП₆₀₀ (* - начало замыкания петли)

Значения условного предела текучести ($\sigma_{0,05}$) для разных режимов увеличиваются (рисунок 6). В первом цикле условный предел текучести после режимов ИС и ГП₆₀₀, ГП₈₀₀ не различаются. Это происходит поскольку в случае ИС сплав содержит большее количество ε -мартенсита по сравнению с режимами после ТМО, что компенсирует отсутствие деформационного упрочнения после ИС.

Повышение $\sigma_{0,05}$ связано со структурным и субструктурным упрочнением в ходе механоциклирования за счет увеличения плотности дислокаций и, как будет показано ниже, увеличения количества ε -мартенсита в полциклах нагружения вследствие фазового превращения $\gamma \rightarrow \varepsilon$ под напряжением. Все исследуемые режимы выходят на постоянные $\sigma_{0,05}$ значения после определенного количества циклов. Это связано с тем, что при достижении некоторого количества циклов значение предела текучести поднимается выше значения напряжения, достигаемого при деформации 0,5%. Результат подтверждается замыканием петель нагружения-разгружения на диаграммах деформации (рисунок 5).

Значение $\sigma_{0,05}$ после ТМО по сравнению с режимом ИС значительно выше, что свидетельствует о более упрочненном состоянии сплавов после всех режимов ТМО благодаря развитой дислокационной субструктуре. Поскольку $\sigma_{0,05}$ для режимов ХП несколько ниже режимов ГП, можно сделать вывод, что статическое разупрочнение при отжиге после холодной деформации при 500 и 600 °С опередило динамическое упрочнение в ходе деформации при 600–800 °С.

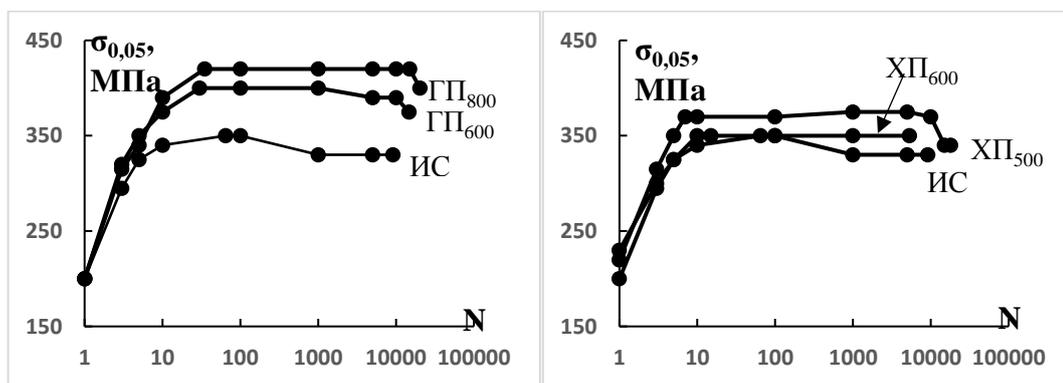


Рисунок 6 – Изменение условного предела текучести с увеличением количества циклов сплава Fe-30Mn-5Si в исходном состоянии и после ТМО

Значения модуля Юнга, определенного по ветви нагрузки, представлены на рисунке 7. Видно, что значения модуля Юнга возрастают в первых циклах независимо от режима ТМО и затем стабилизируются. Это связано с тем, что первые кристаллы мартенсита возникают при напряжениях гораздо ниже условного 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.

В результате механоциклирования упрочненное состояние после ТМО демонстрирует несколько меньшее установившееся значение модуля Юнга. Это может быть обусловлено более низкой температурой M_n , которая находится ближе к температуре эксперимента (комнатная температура).

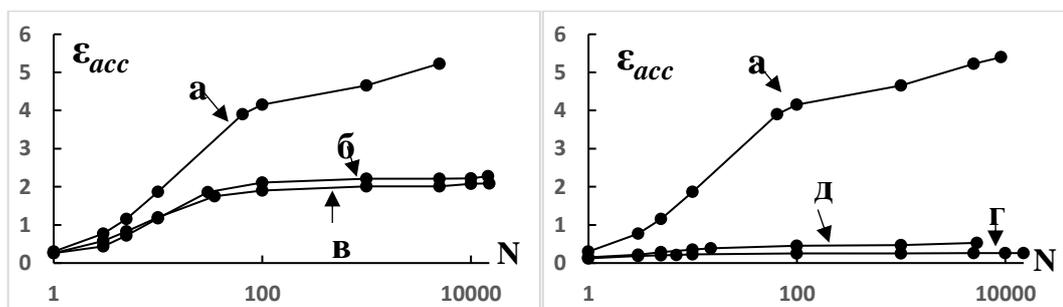


Рисунок 7 – Изменение накопленной деформации с увеличением количества циклов сплава Fe-30Mn-5Si: а – ИС, б – ГП600, в – ГП800, г – ХП500, д – ХП600

Количество циклов до разрушения (N_{max}) для каждого исследуемого режима показано на рисунке 5. Максимальное значение количества циклов до разрушения наблюдается после режима ГП₈₀₀, что может быть вызвано гораздо меньшим размером зерна. В таком случае максимальное количество циклов до разрушения после обработки по режиму ГП₈₀₀ может быть объяснено в соответствии с законом Холла-Петча более высоким значением $\sigma_{0,05}$ в связи с наименьшим размером зерна.

На рисунке 8 представлены рентгенограммы образцов, обработанных по режиму ГП₈₀₀ до механоциклирования и после N-числа циклов нагружения. 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, который будет стабильным, так как температура начала $\epsilon \rightarrow \gamma$ превращения составляет 136 °С.

По мере увеличения числа циклов интенсивность рентгеновских линий γ - и ϵ - фаз изменяется (рисунок 8).

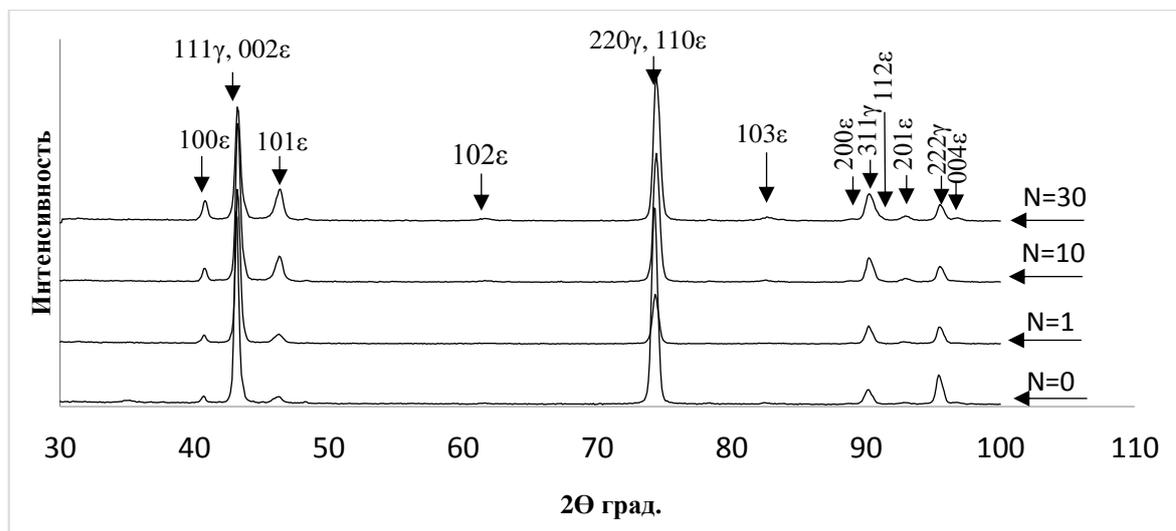


Рисунок 8 – Рентгенограммы сплава Fe-30Mn-5Si (режим ГП₈₀₀) после различного числа циклов нагружения-разгружения

Рассчитана интегральная интенсивность 222 γ фазы и суммарная интегральная интенсивность всех семи индивидуальных линий ϵ -мартенсита. Как видно из дифрактограмм после первых циклов нагружения наблюдается значительное уменьшение доли γ -аустенита и увеличение доли ϵ -мартенсита. Учитывая данные рентгеноструктурного анализа, данное механическое поведение свидетельствует о том, что деформация осуществляется за счет образования стабильного ϵ -мартенсита. Измерение количественного соотношения объемов фаз можно оценить, что к 30 циклу интенсивность линий ϵ -мартенсита увеличилась в ≈ 3 раза, а линия γ -аустенита уменьшилась в ≈ 2 раза.

Одним из важных критериев использования сплава Fe-30Mn-5Si в качестве материала медицинских костных имплантатов является низкое значение модуля Юнга. Как было указано выше, вблизи температуры M_n наблюдается минимальное значение модуля Юнга.

Для проверки этого предложения было изучено изменение модуля Юнга сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режиму ГП₈₀₀ при приближении температуры испытания к температуре M_n (38 °C).

При температуре 250 °C модуль Юнга составил 111 ± 5 ГПа. Уменьшение температуры приводит к увеличению модуля Юнга до 128 ГПа при температуре 150 °C. Это «нормальное» температурное изменение модуля упругости связано с уменьшением равновесного межатомного расстояния и повышением прочности межатомных связей из-за термического сжатия при уменьшении температуры. Но при дальнейшем понижении температуры испытания от 150 °C до комнатной наблюдается «аномальное» уменьшение модуля Юнга и его минимизация (110 ГПа) при температуре M_n , что и отражает предмартенситное «размягчение» кристаллической решетки, характерное для сплавов с памятью формы.

Глава 5. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Fe-Mn-Si

Были изучены электрохимические характеристики сплавов системы Fe-Mn-Si после выбранных режимов ТМО в модельном биологическом растворе Хэнкса. Для сравнения исследовали электрохимическое поведение железа ARMCO.

Вне зависимости от режима обработки и содержания марганца потенциалы 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.

На рисунке 9 представлены хронопотенциограммы сплава Fe-30Mn-5Si после режима ИС и ТМО по режимам ГП₆₀₀, ГП₈₀₀, ХП₅₀₀ и ХП₆₀₀. Обращает на себя внимание, что стационарный потенциал железа ARMCO и сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по всем выбранным режимам находится в области отрицательных значений, что косвенно указывает о протекании коррозионного процесс по механизму активного растворения. Незначительная анодная поляризация сплава Fe-30Mn-5Si в процессе экспозиции свидетельствует об образовании продуктов коррозии, оказывающих влияние на скорость анодного процесса.

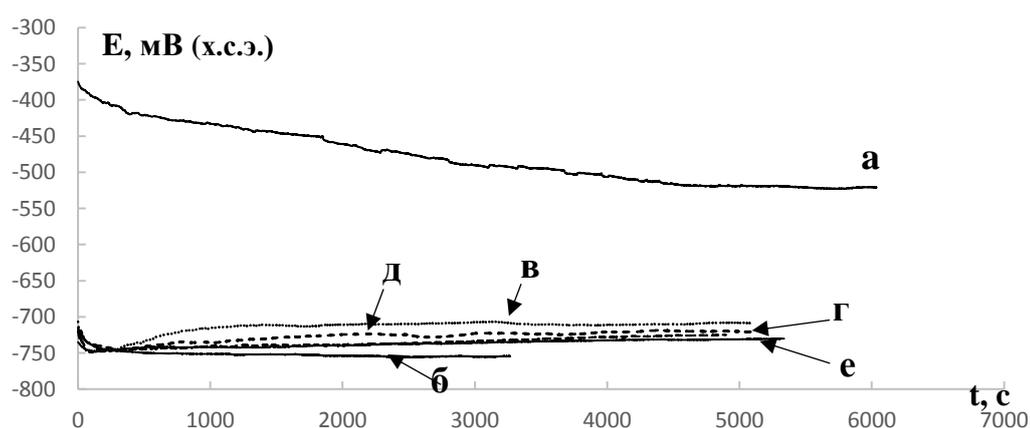


Рисунок 9 – Хронопотенциограммы чистого ARMCO железа и сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО: а – железо ARMCO, б – ИС, в – ГП600, г – ГП800, д – ХП500, е – ХП600

Следует отметить, что все режимы ТМО приводят к некоторому увеличению значений стационарных потенциалов по сравнению с исходным состоянием. Это может быть

обусловлено уменьшением после ТМО объемной доли анодной структурной составляющей ϵ – мартенситной фазы.

На рисунке 10 представлены поляризационные диаграммы железа ARMCO и сплава Fe-30Mn-5Si. Методом экстраполяции поляризационных кривых рассчитана скорость коррозии.

Методом экстраполяции потенциодинамических кривых определена плотность тока коррозии сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по всем выбранным режимам и железа ARMCO, по которым были рассчитаны скорости коррозии (таблица 3).

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 играет роль катода. Увеличение ее объемной доли после ТМО, снижает перенапряжение катодного процесса и, как следствие, облегчает протекание анодного растворения фазы ϵ -мартенсит.

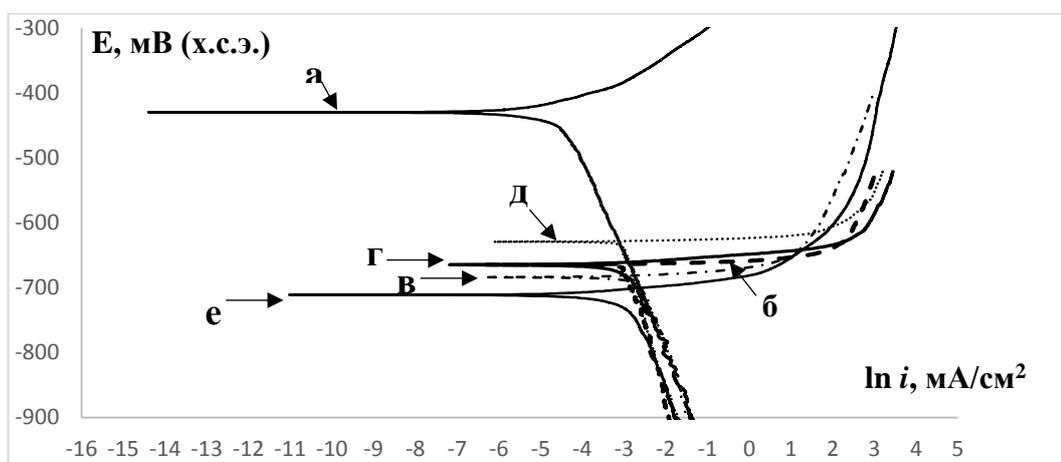


Рисунок 10 – Поляризационные диаграммы железа ARMCO и сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО: а - железо ARMCO, б – ИС, в – ГП600, г – ГП800, д – ХП500, е – ХП600

Таблица 3 – Влияние режимов ТМО на скорость 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.

На рисунке 11 представлены типичные хронопотенциограммы сплава Fe-30Mn-5Si после ТМО по режимам ИС и 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.

Как видно на рисунке 1 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.

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 полцикле нагружения, поэтому в процессе дальнейшей экспозиции эффективное сечение образца уменьшается, что вызывает увеличение удельной нагрузки в зоне локального растворения компонентов сплава (коррозии).

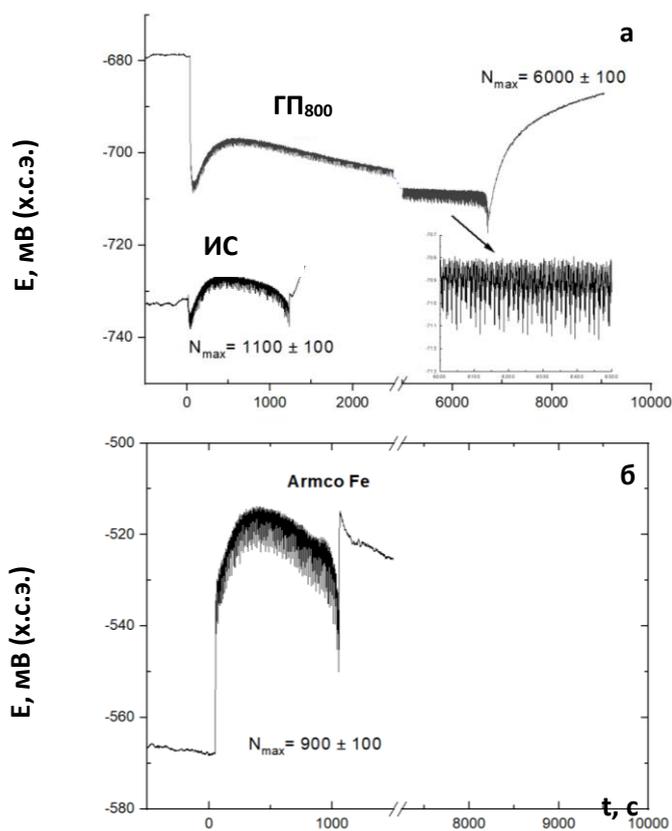


Рисунок 11 – Кинетика изменения электродных потенциалов образцов сплава Fe-30Mn-5Si (а) и ARMCO железа (б) в процессе механоциклирования (N – число циклов) в растворе Хенкса

В ходе последующего циклирования наблюдается постепенный рост потенциала в пределах нескольких милливольт, сопровождающийся его флуктуациями с частотой, равной частоте циклов нагружения (0,9 Гц). 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.

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.

Исследуемый сплав имеет двухфазную структуру, которая в зависимости от режима обработки характеризуется определенным объемным соотношением γ -аустенита и ϵ -мартенсита. При контакте с коррозионной средой эти структурные составляющие образуют гальваническую пару, в которой аустенит является катодом, а ϵ -мартенсит – анодом. 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 число циклов нагружения по сравнению с режимом ГП₈₀₀. 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. Известно, что мартенситные кристаллы являются эффективными механическими барьерами на пути распространения усталостных трещин, что находит подтверждение в более раннем разрушении образцов режима 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 Армко (рисунок 11 б), структура которого

состоит из α -феррита (анодная фаза) и небольшого количества цементита (Fe_3C или Fe_{23}C_6 – катодная фаза). 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.

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 Mn 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 ($\delta = 14-15\%$) 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 Mn, 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 Mn. 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, моделирующим 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 свежесформированной 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.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

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. Кадилов, 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. Кадилов, 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. Кадилов 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». Кадилов 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». Кадилов 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. Кадилов, 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., Кадилов П.О., Коротницкий 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.