

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт Машиностроения
Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»
Направление: 22.04.01 «Материаловедение и технология материалов»
Магистерская программа «Материаловедение и технология наноматериалов
и покрытий»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
на тему Микроструктура и физико-механические свойства перспективных
сплавов системы Mg-Zn-Ca

Студент(ка) Е.О. Ржевская _____
(подпись)
Научный руководитель Д.Л. Мерсон _____
(подпись)
Руководитель программы Г.В. Клевцов _____
(подпись)
« ____ » _____ 20 ____ г.

Допустить к защите
Заведующий кафедрой Прасолов _____
(подпись)
« ____ » _____ 20 ____ г.

Тольятти 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	6
1.1. ВЫБОР МАТЕРИАЛА	6
1.2. ВЫБОР ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ	11
1.3. КОРРОЗИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ	14
1.4. МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРОЙ СПЛАВОВ	18
1.5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ	22
1.6. УСТАЛОСТЬ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ	24
1.7. УСТАЛОСТНОЕ РАЗРУШЕНИЕ	27
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	31
2.1. СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Mg-Zn-Ca	31
2.2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ	32
2.3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МАЛОЦИКЛОВЫХ УСТАЛОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ	35
2.3.1. МАЛОЦИКЛОВЫЕ УСТАЛОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ	39
2.3.2. МНОГОЦИКЛОВЫЕ УСТАЛОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ	41
2.4. ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	42
2.5. ИСПЫТАНИЯ НА СТАТИЧЕСКОЕ РАСТЯЖЕНИЕ	45
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	48
3.1. МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Zn-Ca	48
3.2. УСТАЛОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Zn-Ca	56

3.3. ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ УСТАЛОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ	60
3.4. ВЫВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	83
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	84

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно развиваются технологии, связанные с получением и внедрением биоматериалов, поскольку такие материалы пользуются большим спросом [1].

В современной медицине существуют разнообразные внутренние фиксаторы отломков костей. Традиционные материалы для имплантатов, такие как нержавеющая сталь или титановые сплавы являются биоинертными по отношению к организму человека. То есть имплантаты из этих материалов никак не взаимодействуют с биологическими системами, что определённо положительно, так как нет вредного влияния на ткани человека. Однако, использование подобных материалов в качестве фиксаторов для сращивания костей предполагает проведение повторной хирургической операции, направленное на удаление инородного тела имплантата после консолидации перелома. Повторное оперативное вмешательство нередко является более травматичным процессом, чем сам остеосинтез. Эта процедура может сопровождаться осложнениями, усугубляющими как местное, так и общее состояние пациента, в результате процесс реабилитации затягивается [2].

В настоящее время во всем мире наблюдается бум в области магниевых технологий, в том числе медицинского назначения. Разработка и изучение биосовместимых материалов охватывает широкий круг разделов медицинской науки, химии, биологии и физического материаловедения [3]. Биоматериал, по своей сути, это материал, который предназначен для взаимодействия с биологическими системами, с целью дополнения или замены любой ткани, органа или функции организма [4].

Магний обладает основными качествами, необходимыми для биомедицинских приложений, такими как биосовместимость, нетоксичность и отсутствие канцерогенных свойств, способных вызвать различные новообразования [5-7]. Кроме того, биомедицинские магниевые сплавы,

используемые в качестве костных имплантатов должны обладать достаточным уровнем механических свойств, чего не может обеспечить чистый магний, но не сплавы на его основе [5, 9].

В литературе отмечены первые попытки внедрения магния в качестве биоматериала ещё в 1878 году, когда Эдвард Хьюз использовал проволоку из сплава магния для остановки кровотечения сосудов у трёх больных людей [10].

Важным преимуществом является и то, что с течением времени магний способен полностью растворяться в организме человека без причинения вреда. Вследствие естественной коррозии в физиологической среде и на месте бывшего имплантата за это время способна сформироваться новая ткань, и необходимость в повторной хирургической операции отпадает.

Магниевые сплавы, имеющие возможности биомедицинского применения обладают рядом свойств и особенностей, а использование их в конкретных условиях требует подробного анализа и компромиссного выбора между различными параметрами, которые характеризуют их структурные особенности, ведь именно они будут определять свойства магниевого сплава как биомедицинского приложения.

Одним из перспективных направлений управления свойствами сплавов является управление микроструктурой за счёт применения различных схем интенсивной пластической деформации, в том числе и равноканального углового прессования.

Определение усталостных характеристик играет важную роль на этапе проектирования деталей, поскольку от этого зависит прогнозирование работоспособности детали, а, следовательно, и обеспечения безопасности людей, жизнь которых зависит от надёжности детали в конструкции [8].

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. ВЫБОР БИОМАТЕРИАЛА

В последние годы активно развиваются технологии, связанные с получением и внедрением биоматериалов, поскольку такие материалы пользуются большим спросом. К основным используемым синтетическим биомедицинским материалам можно отнести полимеры, металлы, керамику и композиционные биоматериалы. Эти материалы могут использоваться в различных частях и органах человеческого тела вплоть до полной заменяемости. На рисунке 1.1 приведены примеры использования синтетических биомедицинских материалов в человеческом теле [1].

В организме человека постоянно происходят различные химические реакции, сопровождающие или активирующие процессы образования белков, усвоения глюкозы, построения костной ткани, нервно-мышечных передач и сокращения мышц. Это лишь малая часть реакций, протекающая при участии такого химического элемента как магний.

Магний является регулятором физиологических и биохимических процессов в организме человека. Магний снижает концентрацию ионов натрия и кальция, повышая концентрацию ионов калия в клетке, что в свою очередь приводит к поляризации клеточной мембраны. Таким образом, магний участвует в энергетическом и электролитном обмене, в метаболических процессах, нормализует работу нервной системы. Магний наряду с калием, кальцием, натрием является структурным элементом клеток и организма в целом [12]. Больше всего магния содержится в костной ткани скелета, а избыток магния совершенно безвреден и способен выводиться из организма с мочой [13, 14].

Сам факт того, что магний играет существенную роль в метаболизме человека и различных биологических механизмах указывает на биосовместимость этого элемента с человеческим организмом [15].

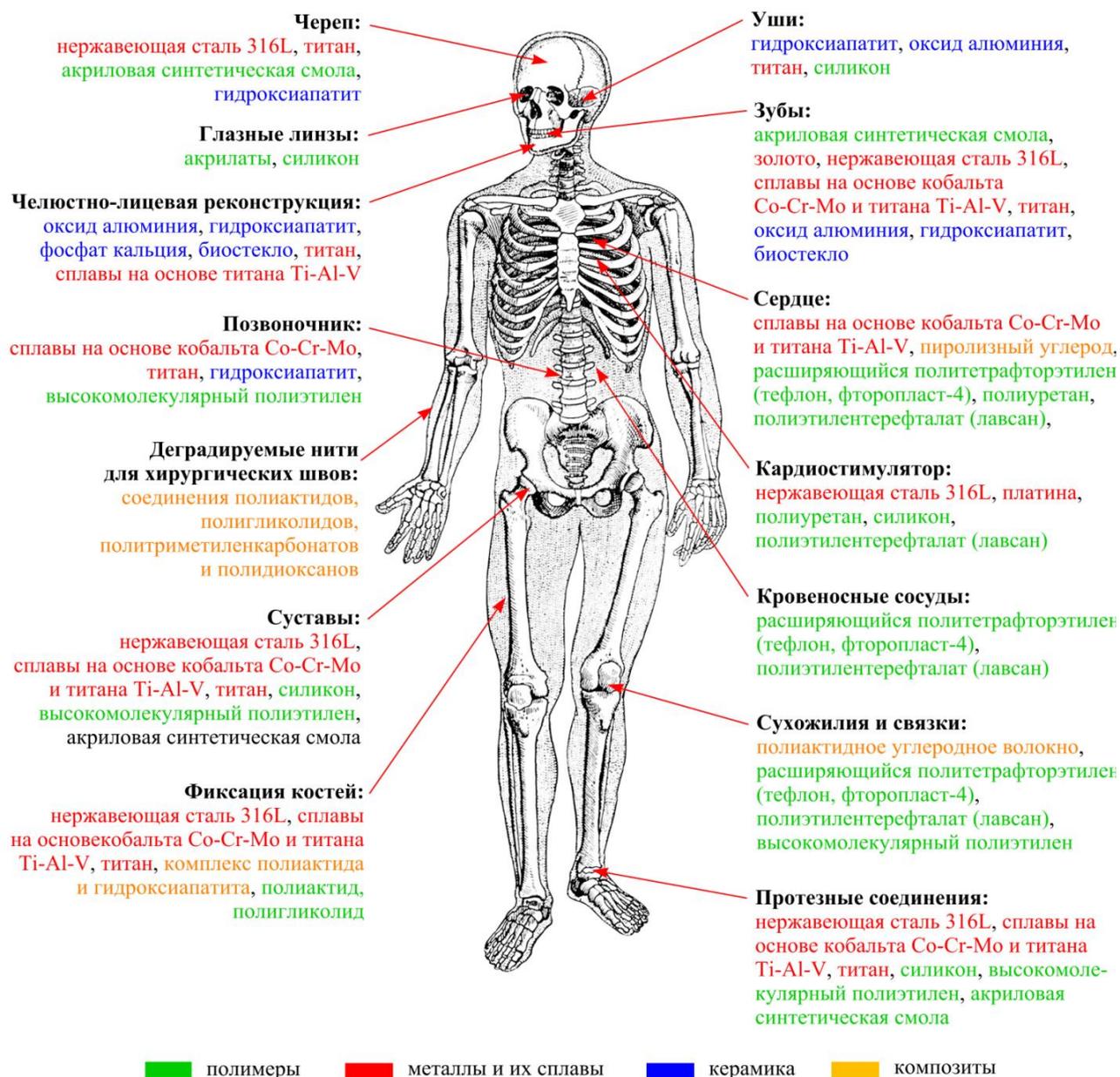


Рисунок 1.1 – Примеры использования синтетических биомедицинских материалов в человеческом теле [16]

Ряд экспериментов, проведенных как в естественных, так и в лабораторных условиях показали, что магниевые сплавы имеют хорошую биосовместимость [17-19]. Причем ионы магния, высвобождаемые из биоматериалов при их постепенной деградации, не оказывают негативного влияния на заживление и рост тканей тела человека [20-22]. Более того биодеградация магниевых сплавов в организме человека путём естественной коррозии в физиологической среде делает ненужным повторное оперативное

вмешательство для удаления имплантата. В научной литературе изложен ряд примеров, когда стенты, изготовленные из магния успешно деградировали и имели минимальное воздействие на окружающие живые ткани [23, 24].

При естественной биодеградациии магниевых сплавов в организме человека ключевыми являются 2 момента. Первый, как уже было сказано, безвредность продуктов распада имплантата в организме человека. Второй – достаточная скорость биодеградациии сплава, чтобы имплантат успел выполнить свою основную функцию до потери им необходимых свойств во время распада, а новая ткань успела сформироваться. Для успешной консолидации переломов желательно чтобы имплантат присутствовал в организме человека в течении более чем 12 недель, чтобы костная ткань полностью восстановилась. И только после этого магниевый имплантат должен медленно деградировать, передавая нагрузку на отдельные элементы человеческого организма[20, 16, 25].

К сожалению, в водной среде чистый магний корродирует гораздо быстрее, чем другие металлы, особенно, если коррозионная среда содержит анионы хлора Cl^- [26], а физиологический раствор и плазма крови человека их содержат. Кроме того при контакте биоматериала с физиологическими средами человеческого организма на имплантат негативно действуют ионы HPO_4^{2-} , HCO_3^- и SO_4^{2-} , ускоряющие деградацию магния.

Однако надо учитывать, чтобы скорость биодеградациии материала не превышала скорость заживления поражённой ткани, а продукты разложения успевали поглощаться человеческим телом без нанесения вреда организму. Таким образом, появляется ещё одно условие: биоматериал должен обладать достаточной коррозионной стойкостью.

Не стоит забывать об изменениях механических свойств имплантата под действием коррозионного разрушения. Сначала имплантаты должны обладать достаточной прочностью, чтобы выполнять функцию поражённого участка тела, а затем постепенно по мере заживления тканей снимать с себя эту функцию [16]. К примеру, в работе [27] было отмечено, что

биологический коронарный стент сохраняет свою механическую целостность на протяжении 6÷12 месяцев, а полная его деградация после этого происходит за 12÷24 месяца.

Для того чтобы биоматериал можно было использовать в качестве костных имплантатов, он так же должен обладать достаточно хорошими прочностными характеристиками, иметь пластичность, чтобы выдерживать приходящуюся на него нагрузку. В таблице 1.1 представлены механические свойства костной ткани и металлических сплавов, рассматриваемых в качестве имплантатов [21, 28].

Как известно, функция костного имплантата – брать на себя часть нагрузки с повреждённого участка кости, для быстрого и правильного её сращения. Однако имплантат не должен забирать на себя всю нагрузку с кости, иначе стимуляция регенерации костной ткани будет значительно снижена, в результате чего может произойти деградация опорных функций кости.

Максимально близкие значения модуля упругости и предела прочности материала имплантата к кортикальному слою костной ткани позволит снизить напряжения, вызванные несоответствием этих показателей между имплантатом и человеческой костью [21, 28].

Как видно из таблицы 1.1, значения показателей традиционных материалов имплантатов (титановые сплавы и нержавеющей стали) во много раз превышают аналогичные показатели человеческих костей. Магниевого сплавы по всем представленным показателям механических свойств наиболее близки к костной ткани человека. Одним из преимуществ магниевых сплавов являются низкие модуль упругости (41...45 ГПа) и предел прочности (150...400 МПа) по сравнению с имплантатами, изготовленными из других материалов (110..117 ГПа и 830...1025 МПа для титановых сплавов и 205...210 ГПа и 480...620 МПа для нержавеющей стали 316L соответственно).

Таблица 1.1. Обзор физико-механических свойств костной ткани и металлических сплавов.

Виды костной ткани и металлические сплавы	Плотность (г/см³)	Модуль упругости (ГПа)	Предел прочности (МПа)	Трещиностойкость (МПа^{1/2})	Относительное удлинение (%)
Кортикальная костная ткань	1,8...2,1	3...20	35...283	3...6	1,07...2,10
Губчатая костная ткань	1,0...1,4	---	1,5...38	---	---
Магниевые сплавы	1,74...2,0	41...45	150...400	15...40	2...20
Титановый сплав (TiAl6V4)	4,4...4,5	110...117	830...1025	55...115	10...15
Нержавеющая сталь (316L)	7,9...8,1	205...210	480...620	50...200	30...40
Сплавы на основе Co-Cr	8,3...9,2	230	450...1000	---	---

К сожалению, чистый магний не способен обеспечить все вышеперечисленные свойства. Чистый магний обладает относительно высокой коррозионной стойкостью и хорошей биосовместимостью, но лишён подходящих прочности и пластичности. Поэтому для обеспечения необходимого уровня механических свойств необходимо подобрать легирующие элементы, которые так же будут безопасными для человеческого организма.

1.2. ВЫБОР ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Необходимым шагом повышения коррозионной стойкости и механических свойств магния является легирование данного материала.

Легирующие элементы определяют не только химический и фазовый состав сплавов, а, следовательно, и весь комплекс физико-химических свойств, но также влияют на распределение вторичных фаз. В качестве легирующих элементов в биоматериалах на основе магния применяют алюминий, кальций, цинк, марганец и редкоземельные элементы [29, 30-33]. Рассмотрим, какое влияние оказывают эти элементы на свойства магниевых сплавов.

Алюминий

Алюминий, как легирующий элемент, упрочняет твердые растворы в сплаве, улучшая механическую прочность. Чем больше концентрация алюминия, тем больше содержание интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$ в магниевом сплаве.

Избыточное содержание алюминия в организме человека негативно сказывается на состоянии здоровья, ведь хорошо известно, что алюминий имеет токсическое воздействие [34, 35], а накопление алюминия может приводить к повреждению мышечных волокон [36, 37].

В небольших количествах (до 4 %) алюминий повышает коррозионную стойкость сплава, однако последующее увеличение концентрации элемента в магнии не приводит к заметному эффекту уменьшения скорости коррозии, а наоборот, ускоряет процесс распада сплава за счёт образования гальванических пар между матрицей сплава и повышающегося содержания интерметаллидов $Mg_{17}Al_{12}$ [38-41].

Цинк

В человеческом организме цинк является одним из наиболее распространённых элементов, а значит, является безопасным и возможным для применения в биомедицине. При легировании магния цинком на

механические свойства большое влияние оказывает размер зерна и дисперсность вторичных фаз. При небольших концентрациях цинка (до 2 %) реализуется механизм твёрдорастворного упрочнения за счёт равномерного распределения цинка в матрице. То есть увеличивается пороговое напряжение скольжения дислокаций по базисной плоскости и тем самым существенно повышается механическая прочность [42]. Также повышению прочностных характеристик способствует увеличение границ зёрен, которые препятствуют движению дислокаций.

Цинк также способен улучшить и коррозионную стойкость магния. Наличие цинка в магнии повышает допустимые пределы примесей в сплаве, что помогает снизить вредное воздействие примесей железа и никеля на коррозию [43, 44].

Марганец

Марганец – важнейший микроэлемент в организме человека, его концентрация в сыворотке крови менее 0,8 мг/л. Он играет важную роль в метаболических циклах и активации многочисленных ферментных систем [81-83]. Однако слишком высокая концентрация марганца в организме человека способна вызвать токсикологическое поражение нервной системы [84].

Марганец в сплаве магния уменьшает размер зерна и повышает предел прочности и пластичность материала [28, 85]. Одна из важнейших функций марганца в магниевых сплавах – улучшение коррозионной стойкости за счёт преобразования металлов (например, железа), способных инициировать коррозию в относительно безобидные интерметаллидные соединения, такие как $Al_6Mn(Fe)$ и $Al_3Mn(Fe)$.

Кальций

Одним из компонентов костной ткани и важным элементом живых клеток является кальций [45]. Кальций упрочняет магний как за счёт твёрдорастворного механизма, так и повышает высокотемпературную прочность за счёт наличия мелкодисперсной фазы Mg_2Ca . Так же кальций

уменьшает размер зерна, что, безусловно, повышает прочность зернограницным способом, однако надо иметь в виду, что массовая доля кальция свыше 5 % в Mg-Ca системе охрупчивает материал при комнатной температуре.

Добавка кальция в матрицу существенно улучшает температурную стабильность, сопротивление ползучести и коррозионную стойкость магниевых сплавов, что особенно важно для биомедицинских приложений [46, 47].

Важно отметить, что влияние кальция на механические свойства неоднозначно. По сравнению с чистым Mg условный предел текучести у сплава Mg-0,9Ca повышается с $\sim 30 \div 35$ МПа до ~ 95 МПа, однако относительное удлинение сплава уменьшается с $\sim 10 \div 12$ % до $\sim 2 \div 3$ % соответственно [48]. Данный факт заставляет рассматривать кальций, как один из легирующих элементов магния, но никак не единственный.

Редкоземельные элементы

Редкоземельные элементы улучшают механические характеристики, коррозионную стойкость и сопротивление ползучести магниевых сплавов. Все редкоземельные элементы способны образовывать сложные интерметаллидные фазы с алюминием или магнием. Эти интерметаллидные фазы препятствуют движению дислокаций, что обуславливает дисперсионный механизм упрочнения сплава. Кроме того, большинство редкоземельных элементов способны обеспечить твёрдорастворное упрочнение магниевого сплава. Так же большинство редкоземельных элементов замедляют коррозию магниевых сплавов.

Редкоземельные элементы не имеют биологически важного значения для человека и не найдены в организме человека, однако, их использование в качестве легирующих элементов для биомедицинских материалов возможно лишь после предварительного изучения на токсичность для человеческого организма [49]. К примеру, празеодим Pr, церий Ce и лютеций Lu являются токсичными, а, следовательно, вредными для человека [28]. Высокое

содержание иттрия может негативно воздействовать на факторы транскрипции ДНК [50].

Биомедицинские материалы на основе магниевых сплавов могут быть разделены на три основные группы (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Классификация биомедицинских материалов на основе магниевых сплавов

Классификация сплавов	Типичные сплавы
Магниевые сплавы, содержащие алюминий	AZ31, AZ91, AE21,
Магниевые сплавы, не содержащие алюминий	ZX10, ZX50,
Магниевые сплавы, легированные РЗМ	WZ21, ZW21, WE43

Согласно [19] и [20], сплавы AZ31, AZ91, WE43 были исследованы систематическим образом с приложениями в качестве имплантата костной ткани.

1.3. КОРРОЗИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Магний является химически активным элементом и реагирует с водой с образованием защитной плёнки, однако, эта плёнка не способна обеспечить долговременную защиту от коррозии, поскольку она термодинамически нестабильна в нейтральных и кислых средах, в то время как очень устойчива в высокощелочных средах.

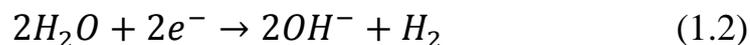
Растворение магния происходит при значениях pH ниже 11,5 (в зависимости от концентрации ионов), а образование $Mg(OH)_2$ происходит при высоких значениях pH (выше 11,5). В физиологических средах, растворение магния происходит довольно быстро, так как значения pH крови равно 7.

Коррозию магния в водной среде можно описать уравнениями 1.1-1.4:

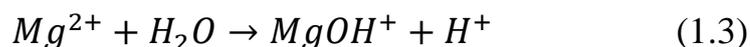
– анодное растворение:



– катодная реакция:



– гидролиз:



– образование продукта:



Как видно из представленных уравнений, в реакции гидролиза на одну молекулу H_2O получается один катион H^{+} и это уменьшает значение рН в растворе, который находится в непосредственной близости от анода. Катодная реакция приводит к увеличению рН, что способствует осаждению $Mg(OH)_2$ и стабилизации пассивирующей плёнки. С течением времени катодная реакция приводит к подщелачиванию раствора вследствие баланса между анодной и катодной реакциями. На каждый катион Mg^{2+} в итоге приходится два аниона OH^{-} и один катион H^{+} . Получается, что общая реакция приводит к увеличению рН в растворе. Как видно из реакции на катоде (ур. 1.2), именно в данном процессе происходит выделение водорода.

Основные черты коррозии магния в водной среде – это растворение магния и образование водорода и гидроксида магния. После агрессивный анион хлора Cl^{-} ступает в реакцию с $Mg(OH)_2$ с образованием более растворимого хлорида магния $MgCl_2$. Получается, что дальнейшая коррозия магния обеспечивается растворением $Mg(OH)_2$, а ускоряет этот процесс

растворение Cl^- , производящий хлорид магния и оставляя незащищённой поверхность магния [38, 95, 96].

Подробнее рассмотрим виды коррозии, а именно точечную и гальваническую коррозии.

Точечная коррозия

Точечная коррозия (питтинг) – это чрезвычайно локализованная форма коррозии, которая приводит к появлению мелких отверстий, углублений, каверн на поверхности металла. Отдельные поверхности материала при этом подвергаются очень быстрой коррозии, а остальная часть поверхности, более обширная область, не участвует в коррозионном поражении [39].

Основной движущей силой питтинговой коррозии является депассивация небольшой области поверхности материала. Основная площадь поверхности материала является катодом, а его малая часть – анодом. Этот факт и приводит к сильной локализации площади гальванической коррозии. Данный вид коррозии весьма коварен, поскольку может показаться, что повреждение на поверхности материала ограничено незначительными размерами, однако следует понимать, что питтинг способен проникнуть в материал с повреждением его структуры на значительную глубину.

Для сплавов магния, точечная коррозия является наиболее распространённой разновидностью. В нейтральном или щелочном растворе разрушение магния и его сплавов происходит за счёт точечной коррозии [39]. Точечная коррозия пересекает пассивирующую защитную плёнку и открывает доступ к чистому металлу или сплаву, что очищает поверхность для растворения магния, под действием анодной реакции. Как правило, очаг такой коррозии появляется там, где на поверхность выходят различные включения и интерметаллидные частицы. Зарождается коррозионное разрушения на границе раздела включения и пассивирующей плёнки, где есть прямой доступ магния к агрессивной среде [97]. Всё это приводит к более интенсивному растворения магниевых сплавов. Коррозионное повреждение питтингами усугубляется наличием анионов хлора Cl^- ,

поскольку анион Cl^- превращает гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в более растворимый хлорид магния $\text{Mg}(\text{Cl})_2$ [96].

В магниевых сплавах точечная коррозия растёт в поперечном направлении, а затем охватывает всю поверхность образца, а не растёт вертикально вглубь.

Гальваническая коррозия

Гальваническая коррозия возникает, когда два различных металла с разными электродными потенциалами находятся в электрическом контакте друг с другом. Гальваническая коррозия – один из основных типов сильной коррозии магниевых сплавов. Поэтому магний с лёгкостью подвергается разрушению под действием этого механизма. Гальваническая коррозия может быть внешней и внутренней. Если магний находится в контакте с благородным металлом, который не подвержен коррозии, то этот благородный металл является внешним катодом, что приводит к внешней гальванической коррозии. Если же в роли катода выступает вторая фаза или примесь магниевых сплавов, то это уже внутренняя гальваническая коррозия [39]. На рисунке 1.2 схематически представлены оба эти вида коррозии.

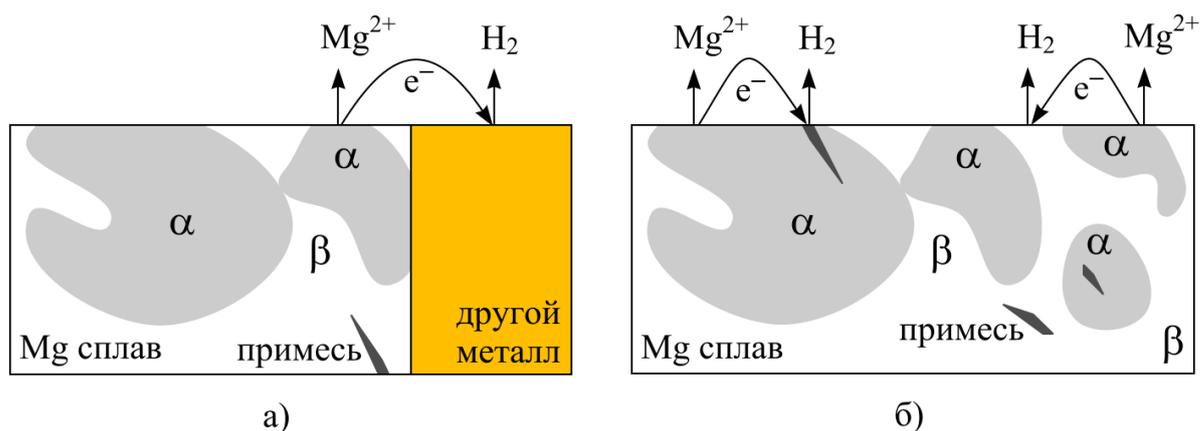


Рисунок 1.2 – Схема гальванической коррозии (адаптировано из [39]):

а – внешняя гальваническая коррозия; б – внутренняя гальваническая коррозия

Причиной микрогальванической коррозии является различный коррозионный потенциал между α -Mg (α -твёрдый раствор магния) и вторичными фазами.

Предварительная механическая обработка оказывает существенное влияние на структуру магниевых сплавов, и способна значительно изменить скорость биодеградации материала.

1.4. МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРОЙ СПЛАВОВ

Микроструктура сплавов включает в себя размер зерна, фазовые составляющие и их распределение. Так же от микроструктуры магниевых сплавов зависит и скорость коррозии [11, 60]. Существенное влияние на коррозионную стойкость магниевых сплавов оказывают вторичные фазы, поэтому желательно добиваться более однородной микроструктуры.

Простым способом изменения микроструктуры и модифицирования механических и коррозионных свойств сплавов является термообработка. Литые магниевые сплавы могут достичь высокой прочности вследствие дисперсионного упрочнения после термической обработки.

Сплавы в литейном состоянии далеко не всегда обладают необходимыми механическими свойствами. Прочность, пластичность являются структурно зависимыми характеристиками. Поэтому разрабатывают различные способы повышения свойств. Так, сплавы после деформационного упрочнения обладают повышенными механическими свойствами по сравнению с литейными сплавами.

В промышленных объёмах применяются такие методы деформационной обработки, как экструзия, прокатка, горячее прессование и т.д. Активно развивающимся направлением в этой области являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), самые популярные из которых это всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) и равноканальное угловое прессование (РКУП).

Применяя различные режимы термомеханической обработки, в том числе и ИПД, появляется возможность управлять микроструктурой, измельчая зерно, и распределением вторичных фаз. При этом в заготовку вносятся большие эффективные деформации и возможна реализация механизмов динамической рекристаллизации. Таким образом, достигаются глубокие структурные изменения, формируется мелкозернистая равноосная рекристаллизованная структура, происходит сильное измельчение фазовых компонент и модификация структуры.

Всесторонняя изотермическая ковка представляет собой многократное повторение определённой последовательности операций свободнойковки: осадка и протяжка. Реализация данного метода ИПД возможна при использовании существующего технологического и прессового оборудования, и не требует сложного дорогостоящего инструмента. Применение метода ВИК для измельчения структуры магниевых сплавов довольно эффективно [54-56]

Равноканальное угловое прессование является разновидностью метода ИПД, при котором заготовка последовательно продавливается через несколько каналов равного поперечного сечения, пересекающихся под некоторым углом 2φ (рис. 1.3). Угол, под которым пересекаются каналы пресс-формы, имеет большое значение [57].

При пересечении заготовкой области контакта между каналами происходит сдвиговая деформация образца, а при множественном повторении процедуры РКУП деформация в заготовке постепенно накапливается (увеличивается) с каждым проходом. Всё это приводит к постепенному уменьшению размера зерна, поскольку формируется сетка прежде малоугловых границ, а позже и высокоугловых границ.

Таким образом, метод РКУП позволяет управлять кристаллографической текстурой объёмных конструкционных материалов. Кроме того РКУП способен подвергать интенсивной пластической

деформации не только пластичные материалы, но и труднодеформируемые металлы и сплавы.

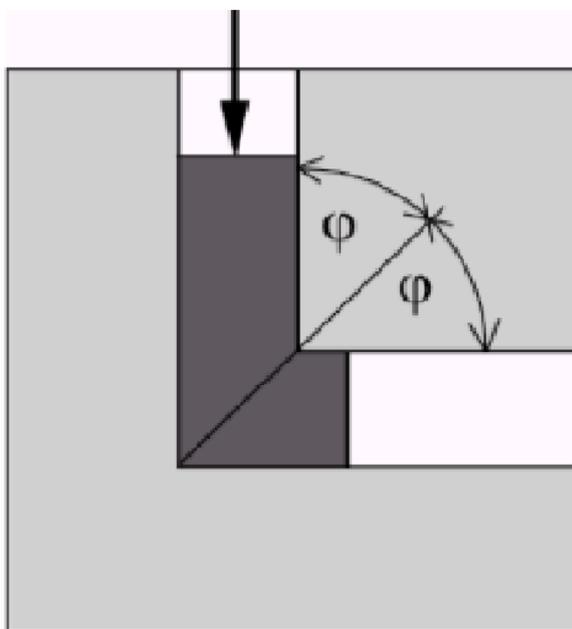


Рисунок 1.3 – Принципиальная схема РКУП [57]

Согласно [58] основными параметрами РКУП являются угол пресечения каналов, температура обработки, число деформационных проходов, маршрут прессования, который зависит от вращения образцов вокруг своей оси при повторяющейся деформации.

Существует несколько принципиальных схем осуществления РКУП, зависящих от вращения заготовки вокруг своих осей при каждом новом проходе. Для получения прутков принято 4 основных маршрута деформации заготовки (рис. 1.4):

- *Маршрут А* осуществляется без вращения заготовки вокруг своей оси при каждом следующем проходе РКУП (рис. 1.4а);
- *Маршрут С* осуществляется с вращением заготовки вокруг своей оси на 180°C (рис. 1.4б);
- *Маршрут В_А* предполагает попеременное вращение заготовки на 90°C против и по часовой стрелке между прходами (рис. 1.4в);

- На *маршруте* B_C вращение заготовки происходит на 90° вокруг своей оси постоянно только в одну сторону (рис. 1.4г).

Для большинства материалов выбирается маршрут РКУП с поворотом на 90° , который маркируется B_C [59].

Получаемая микроструктура сильно зависит от применяемой схемы.

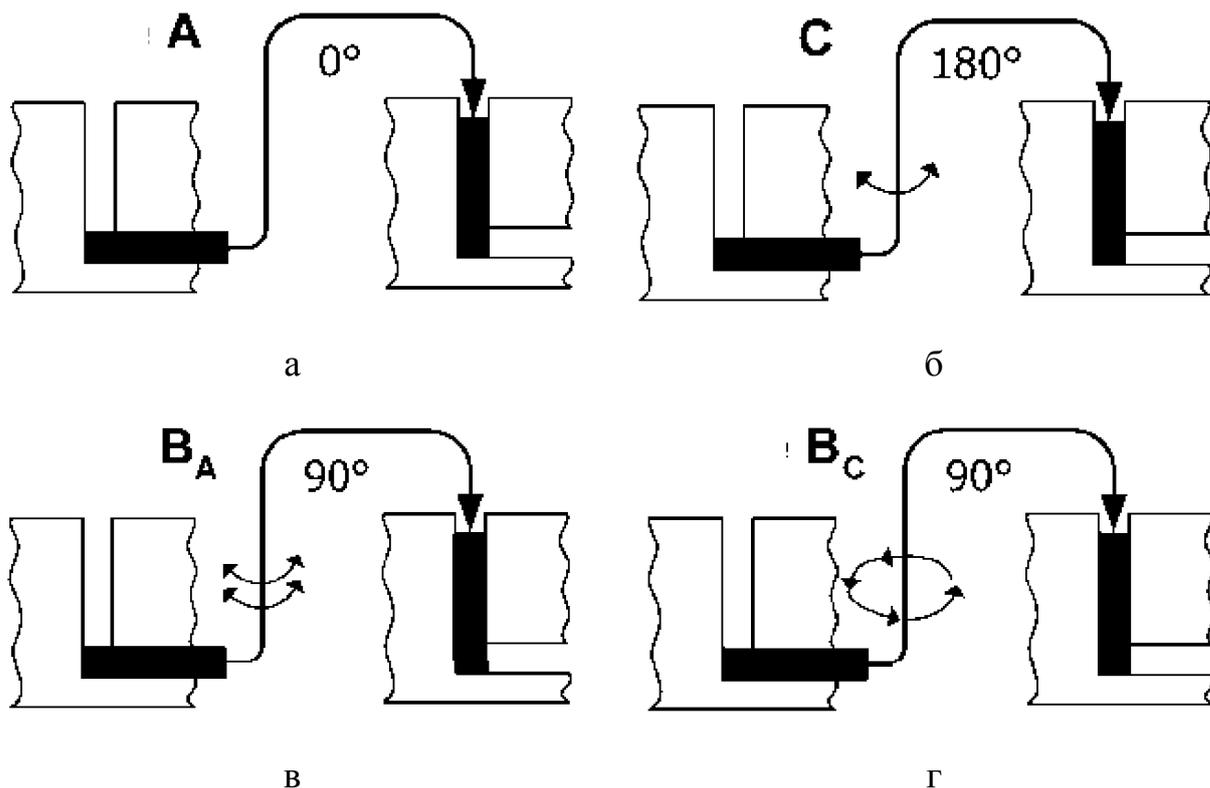


Рисунок 1.4 – Маршруты РКУП для прутковых заготовок: а – маршрут А, б – маршрут С, в – маршрут B_A , г – маршрут B_C [57]

В качестве преимуществ использования данных методов, для управления микроструктурой можно считать:

- для РКУП:
 - простота метода и низкие удельные давления на инструмент;
 - получение в заготовке большой сдвиговой деформации;
 - достижение необходимых микроструктуры и свойств за счёт необходимого количества повторений проходов РКУП.
- для ВИК:

- возможность использования относительно дешёвого инструмента, а финальная обработка заготовки может производиться при невысоких температурах;
- устранение дефектов литья, повышение однородности микроструктуры;
- возрастание коэффициента использования материала;
- простота технологического процесса.

1.5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Несмотря на то, что добавление кальция в магниевые сплавы помогает улучшить коррозионную стойкость, механические свойства (предел прочности и относительное удлинение) бинарных сплавов Mg-Ca оказываются неудовлетворительными для их использования в качестве нагружаемых имплантатов. Предел прочности и относительное удлинение в литом Mg-1Ca сплаве составляют $71,38 \pm 3,01$ МПа и $1,87 \pm 0,14$ % соответственно. Коррозионная стойкость этих сплавов тоже является предметом для улучшения с точки зрения эксплуатационных свойств [86, 87]. Радиографическое исследование показало, что Mg-Ca импланты-соединения постепенно разрушаются в естественных условиях в течение 90 дней и это требует завершения формирования поврежденной кости в течение 3 месяцев [88].

Магниевые сплавы Mg-Zn и Mg-Zn-Ca в экструдированном состоянии показывают относительно хорошие пределы прочности и относительное удлинение: 280 МПа и 18,8 % и 250 МПа и 17 % соответственно [89, 53].

Экструдированный сплав Mg-Zn-Mn одновременно проявляет отличную прочность и пластичность [90], а именно 270 МПа и 21 % соответственно.

Экструдированный сплав с весовым содержанием 4 % цинка и 0,2 % кальция показывает хорошие механические свойства, которые способны

фиксировать кость даже после 30 дней погружения в физиологическом медицинском растворе: предел текучести и предел прочности составляет 160 МПа и 220 МПа соответственно, а относительно удлинение 8,5 % [53], при условии, что скорость деградация этого сплава составляет примерно 1 мг/см²/день.

Некоторые сплавы Mg-Zn обладают прекрасной микроструктурой, обеспечивающей высокую пластичность (относительное удлинение 20 %) со значительным пределом прочности (250 МПа) [87], что делает их перспективным материалом для использования в качестве стентов. Как было показано в работе [89], Mg-Zn стержни имплантировали в бедренную кость кролика и при этом их скорость коррозионной деградации составила примерно 2,32 мм/год, что совпало со скоростью восстановления кости, окружающей имплантат. Гистологические исследования показывают, что в естественных условиях деградации Mg-Zn не наносят вред жизненно важным органам. На основании вышесказанного можно сказать, что бинарные Mg-Zn сплавы имеют хорошую биосовместимость в естественных условиях и имеют большой потенциал для использования в качестве биомедицинских материалов.

Коррозионная стойкость и прочностные характеристики Mg-Mn сплавов значительно улучшается путем добавления Zn [90, 92]. В частности, Mg-Mn-Zn сплав с массовым содержанием цинка 1,0 % и 1,2 % выявляет низкий уровень коррозии (около 54% деградации по объему после 18 недель имплантации в естественных условиях) и хорошие механические свойства (предел прочности 280 МПа, относительное удлинение около 20%). К плюсам Mg-Mn-Zn сплавов можно отнести и способность к биодеградации без остатка на месте имплантации в биологическая среде и в окружающей костной ткани [17].

Бинарные Mg-RE сплавы, такие как Mg-Y, Mg-Gd и Mg-Nd также исследуются для возможных биомедицинских приложений. Сплавы Mg-Y-Zn (например, ZW21 и WZ21) проявляют многообещающие коррозионные

свойства и адекватные механические свойства [93]. Mg-Y-Zn сплавы имеют высокую пластичность (относительное удлинение 17...20%) и достаточную прочность (предел прочности при растяжении 250...270 МПа) [94].

Как наиболее перспективный биомедицинский сплав на основе магния следует рассматривать тройную систему Mg-Zn-Ca. Несмотря на удовлетворительные механические свойства сплава с содержанием 3 % Zn и 1 % Ca предел прочности составляет 160 МПа, а относительно удлинение – 8 % [48], стойкость к коррозии в таких системах уменьшается с увеличением массового содержания цинка [51, 52].

1.6. УСТАЛОСТЬ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Усталость заключается в постепенном накоплении повреждений при многократном повторении механических нагрузок. Усталость обусловлена большим количеством факторов, определение процесса усталости зависит, в том числе от вида механических нагрузок, от характеристик испытательных машин и оборудования в целом [8].

Для прогнозирования и определения потенциальных мест усталости в процессе разработки деталей используется полномасштабное тестирование. Подобные тесты используются для определения ожидаемой долговечности. Кривая Вёллера строится по результатам циклических испытаний большого числа образцов, исследованных при одних и тех же условиях. Полномасштабные испытания на усталость являются дорогостоящими, поскольку требуют большого количества человеческого и машинного времени. При использовании высокочастотного циклического нагружения исследуемых деталей можно получить необходимую информацию об усталостных свойствах объекта при большом количестве циклов. Определение усталостных характеристик играет важную роль на этапе проектирования деталей, поскольку от этого зависит прогнозирование

работоспособности детали, а, следовательно, и обеспечения безопасности людей, жизнь которых зависит от надёжности детали в конструкции [8].

Магний и сплавы на его основе обладают гексагональной симметрией кристаллической решётки. В такой кристаллической решётке присутствует ограниченное число действующих систем скольжения, что приводит к пониженной пластичности при комнатной температуре. При нормальных условиях активируются базисное скольжение лишь в благоприятно ориентированных зёрнах. Активация других систем скольжения: призматическая и пирамидальная, происходит в основном при повышенных температурах. В этом случае необходимо включение альтернативных механизмов деформации, например двойникования, возможности которого, как альтернативного механизма поддержания пластической деформации ограничены.

Зарождение усталостных трещин в магниевых сплавах связано с проскальзыванием в благоприятно ориентированных зёрнах [8]. Усталостная трещина распространяется по деформированным двойниками областям, а так же вдоль плоскостей двойникования [61].

Не стоит забывать, что при циклической нагрузке образуется множество микротрещин, однако к разрушению приводит, как правило, только одна трещина, достигшая определённых критических характеристик [8]. В [62] описывается такой механизм распространения трещины, где усталостная трещина начинается на базальной плоскости скольжения и распространяется зигзагами вдоль слитка.

Усталостные свойства зависят от микроструктуры магниевых сплавов, так в некоторых работах отмечалось улучшение усталостной прочности с уменьшением размера зерна для сплава AZ91. Это может быть связано с тем, что зарождение трещин легче происходит в крупнозернистом материале, нежели в мелкозернистом. Поскольку зачастую трещина зарождается на поверхности или в приповерхностном слое, то чем меньше зерно на поверхности образца, тем выше предел усталости [63, 64].

В литературе неоднократно отмечалось влияние неоднородности микроструктуры на усталостные характеристики магниевых сплавов. Так в [8, 61] отмечается, что на усталостную выносливость влияет неоднородность микроструктуры. И скорость распространения усталостной трещины в сплаве с однофазной микроструктурой происходит медленнее, чем с двухфазной микроструктурой.

Обработка сплавов методом равноканального углового прессования, как уже отмечалось, приводит к измельчению зерна, как правило, меньше 1 мкм, и повышению прочностных свойств на разрыв, твёрдости сплавов, что не лишает их пластичности [65-68]. Однако рассмотрение материалов с деформационным упрочнением для структурных приложений невозможно без определения их усталостных свойств, которые не всегда показывают хорошие значения [69].

Влияние текстуры на усталостные свойства неоднозначно. Так, в [70] было выдвинуто предположение, что различные направления экструзии и горячей прокатки не влияют на усталостные свойства магниевых сплавов. Однако в работе [71] экспериментально было доказано, что усталостная прочность экструдированных магниевых сплавов AZ31 и AZ80 в продольном направлении значительно выше, чем в поперечном направлении при той же обработке.

Равноканальное угловое прессование неспособно обеспечить однородную мелкозернистую микроструктуру, если было сделано малое количество проходов (до трёх проходов обработки РКУП). При этом в сплавах магния в получаемой микроструктуре наравне с мелкими рекристаллизованными зёрнами присутствуют крупные нерекристаллизованные зёрна. В работе [69] было отмечено, что пластичность магниевых образцов после четырёх проходов РКУП была значительно выше, чем у образца после всего одного прохода РКУП.

Механизм разрушения при усталости состоит в том, что в микрообъёмах локальные напряжения при небольшом среднем напряжении,

действующем на образец, могут достигать больших значений. При значительных местных напряжениях нарушаются устойчивые межкристаллические и внутрикристаллические связи, вызывая микропластические деформации сдвига некоторых зёрен металла, при этом на поверхности зёрен появляются полосы скольжения. Как известно, мелкозернистый материал обладает низким сопротивлением роста усталостной трещины. А поскольку зона пластической деформации в магниевых сплавах после обработки РКУП больше, чем размер зерна, то накопление повреждений в металле велико.

Так как зона пластической деформации предшествующая разрушения захватывает область в несколько зёрен, и релаксация напряжений при снятии нагрузки не происходит [72]. То же наблюдалось и в [69], где пластическая зона на конце трещины значительно больше размера зерна магниевого сплава после РКУП обработки (размер зерна примерно 2,5 мкм). Таким образом, пластическая зона перед фронтом трещины взаимодействует с несколькими зёрнами в процессе циклического нагружения. Это обуславливает одновременное образование полос скольжения в нескольких зёрнах, в результате чего образуется макроскопический размер поверхности разрушения.

1.7. УСТАЛОСТНОЕ РАЗРУШЕНИЕ

Усталостная жизнь при циклической нагрузке, как обычно, состоит из трёх периодов: инициация, или зарождение, трещины, рост трещины до разрушения и долом, разрушение лавинообразного характера. Чем дольше начальный период инициации трещины, тем выше усталостная долговечность при испытаниях с высоким количеством циклов. Этот факт приводит к мысли, что в образцах подверженных РКУП по сравнению с металлом в литом состоянии меняется механизм сопротивления к усталостному разрушению. Так, в магниевых сплавах после обработки РКУП

4 проходами скорость роста трещины оказывается ниже, чем в образце в литом состоянии, однако наблюдается эффект снижения устойчивости к зарождению трещин [69].

Сама усталостная трещина до определённого размера лишь незначительно снижает работоспособность изделия, наибольшую же опасность представляет быстрый рост трещины, что приводит к снижению несущей способности изделия и вызывает усталостное разрушение.

Участками, на которых образуются трещины, приводящие к усталостному разрушению, в первую очередь служат дефекты, такие как пустоты в литых магниевых сплавах, включения, коррозионные язвы [73-77].

В сплавах в литом состоянии, пустоты свидетельствуют о том, что дефект образуется при охлаждении расплава и его усадке. Пустоты создают благоприятные условия для зарождения усталостной трещины. Пустоты, как правило, имеют неправильную форму, что порою затрудняет найти чёткую границу данного дефекта литья. Пустоты вызывают концентрацию напряжений в близлежащем материале и облегчают стадию зарождения трещины. Часто в области зарождения трещины сосредоточены не одна, а несколько пустот разного размера [8].

Амплитуда усталостного цикла нагружения, размер и форма пустоты, а так же возможность для инициации скольжения дислокаций в соседних зёрнах влияет на количество циклов до зарождения усталостной трещины. Очевидно, что с увеличением линейных размеров дефектов вероятность инициации усталостной трещины увеличивается [8].

В работе [78] было выдвинуто предположение о том, что при небольших максимальных напряжениях на конце усталостной трещины распространение разрушения происходит преимущественно через дендритные клетки α -Mg. При высоких же максимальных напряжениях на конце движущейся усталостной трещины, разрушение распространяется преимущественно через β -частицы нагруженных междендритных областей.

Влияние алюминия на усталостные свойства велико, и для улучшения усталостных свойств магния необходимо снижать концентрацию алюминия в сплаве [8]. Установлено, что именно на частицах AlMn зарождается усталостная трещина в экструдированном магниевом сплаве AM60 [79]. В работе [80] описывается, что зарождение усталостных трещин на частицах AlMn происходит как при циклических испытаниях на воздухе, так и в водных растворах коррозионной среды.

Фундаментальное исследование коррозионной усталости магниевых сплавов установило, что как коррозионные, так и коррозионно-усталостные трещины перерастают в смешанное транскристаллитное или межкристаллитное разрушение. Рост усталостных трещин образовавшихся под действием коррозии ускоряется теми же условиями, что и рост трещин от коррозии под напряжением [8].

Так же немалую роль на зарождение усталостных трещин магниевых сплавов играет состояние поверхности образцов. В литературе отмечается, что острые зарубки, малые радиусы, фреттинг-коррозия более вероятно снизят усталостную долговечность, чем вариации химического состава и термической обработки.

Улучшить усталостные свойства магниевых сплавов можно путём уменьшения дефектов литья и соответствующей холодной деформационной обработки. Механическое удаление относительно грубых поверхностных дефектов с отливок улучшает их усталостные характеристики [8, 61].

Роль вторичных фаз и их распределение в магниевых сплавах на усталостное поведение образцов пока не ясно [61].

Из всего вышесказанного можно заключить, что магниевые сплавы для биомедицинского применения очень перспективны. Однако существует ещё много вопросов, требующих детального изучения. В данной работе поставлена **цель**: повышение физико-механических свойств магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca за счет формирования требуемой

микроструктуры. В связи с этой целью, для достижения результата были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить микроструктуру сплавов системы Mg-Zn-Ca до и после деформационного упрочнения.
2. Провести испытания сплавов на малоцикловую усталость.
3. Провести испытания сплавов на многоцикловую усталость на воздухе.
4. Провести испытания сплавов на многоцикловую усталость в среде 0,9NaCl.
5. Изучить фактографию сплавов после циклических испытаний.
6. Проанализировать экспериментальные данные и сделать выводы по результатам исследования.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. СПЛАВЫ СИСТЕМЫ Mg-Zn-Ca

Наиболее правильным в выборе сплава для биомедицинского приложения будет использование биосовместимых элементов. Так, кроме магния, биосовместимыми элементами являются цинк и кальций. Поэтому в данной магистерской диссертации в качестве основы исследуемых сплавов был выбран сплав Mg-4Zn с различным содержанием Ca (0,16 % и 0,56 %). Ещё, в качестве сравнения, были выбраны 2 сплава: сплав с 5 % цинка (Mg-5Zn-0,25Ca) и сплав с содержанием редкоземельного элемента – иттрия, также являющегося биосовместимым (Mg-1,65Y-0,85Zn-0,25Ca). Маркировка сплавов, исследуемых в данной работе, в зависимости от химического состава представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Характеристики исследуемых сплавов

Маркировка сплава	Содержание основных химических элементов сплава
U1	Mg-4Zn-0,16Ca
U2	Mg-4Zn-0,56Ca
U3	Mg-4Zn
ZX50	Mg-5Zn-0,25Ca
WZ21	Mg-1,65Y-0,85Zn-0,25Ca

Для улучшения свойств сплавов U1 и U2 по сравнению со свойствами в литом состоянии производился гомогенизирующий отжиг при температуре 330 °С в течение 10 часов, с дальнейшей обработкой методом равноканального углового прессования (РКУП) с углом пресечения 120° за один проход при температуре 320 °С со скоростью 1÷10 мм/мин. Время предварительного прогрева заготовки диаметром 40 мм – 1 час при температуре прессования.

Сплав U3 подвергался гомогенизирующему отжигу при температуре 330 °С (10 часов) + 460 °С (7 часов). Деформация методом РКУП проходила также, как на образцах U1 и U2, только в 2 прохода, а затем сплав U3 подвергался всесторонней изотермической ковке (ВИК) при температуре 300 °С в 2 прохода.

Сплавы ZX50 (ХНР – высокочистый) и WZ21 экструдировали из гомогенизированного состояния (полученного при температуре 350 °С в течение 12 часов) прямой экструзией с соотношением 25:1 и 30:1 соответственно до диаметра 10 мм при температуре 325 °С.

2.2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

При подготовке магниевых образцов для различных испытаний очень важно контролировать силу давления на образец и скорость подачи при механической обработке (шлифовке) во избежание интенсивного двойникования в приповерхностном слое. В связи с этим желательно избегать механизированной обработки и отдавать предпочтение ручной.

Для исследования микроструктуры магниевых сплавов образцы подготавливались вручную. Сначала образцы шлифовали на грубой шкурке с дисперсностью абразивных частиц 240 мкм и магнитном круге MD-Largo (9 мкм) с проточной водой. Затем образцы полировали на шлифовально-полировальном станке Struers TegraPol-11 (рис. 2.1) с использованием алмазных суспензий с размерами частиц 3 и 1 мкм до получения зеркального блеска поверхности.

Использованные суспензии имеют спиртовую основу, что защищает образцы от образования окисной плёнки при подготовке шлифов. После полирования образцы промывали в изопропиловом спирте и обезжиривали в течение 3-5 минут в ультразвуковой ванне.



Рисунок 2.1 – Шлифовально-полировальный станок Struers TegraPol-11

Для выявления микроструктуры магния использовался травитель следующего состава: 2 г пикриновой кислоты, 5 мл уксусной кислоты, 10 мл дистиллированной воды, 200 мл изопропилового спирта.

Для исследования микроструктуры сплавов методом EBSD (electron backscattered diffraction) анализа необходима более тщательная подготовка поверхности шлифа. Для этого использовалась электрополировка механически подготовленных образцов.

С помощью метода дифракции обратно рассеянных электронов можно определить углы разориентировки между зёрнами, можно получить прямые и обратные полюсные фигуры, выявить границы или субграницы зёрен. В данной работе метод EBSD применяется для определения размеров зёрен и их ориентации.

Электрополировку проводили с помощью источника питания постоянного тока с максимальным напряжением 30 В и силой тока 1 А. В качестве анода использовали пластину алюминия. Состав электролита следующий: 90% объёмной доли изопропилового спирта и 10% объёмной доли азотной кислоты.

В процессе электрополировки удаляются дефекты поверхности и одновременно усиливается ее рельеф, причем рельеф становится тем сильнее, чем больше сила подаваемого тока. Тем не менее, необходимо выбирать оптимальное время выдержки, исходя из количества остаточных двойников и глубины получаемого рельефа. Промывка в течение 10 секунд практически полностью позволяет удалить следы оксидной пленки, при этом практически не изменяет рельеф поверхности.

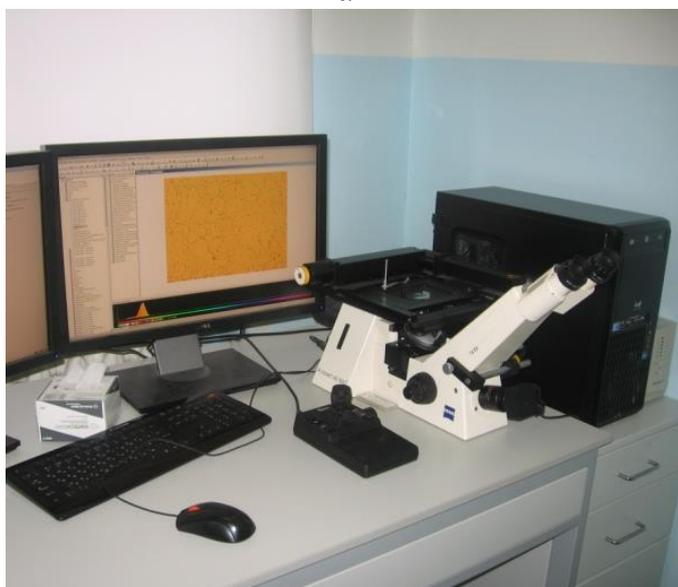
После промывки в электролите следует быстро ополоснуть образец последовательно в 3 стаканах с изопропиловым спиртом, быстро осушить спринцовкой и, по возможности, горячим воздухом.

Следует отметить, что магний очень требователен к качеству используемых химических реагентов. Например, повышенное содержание в промывочном спирте воды может вызвать окисление образца, которое проявляется как образование несмывающейся пленки беловатого цвета.

Металлографические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе ZEISS SIGMA (рис.2.2а) – EBSD анализ и на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT (рис. 2.2б).



а



б

Рисунок 2.2 – Оборудование для микроструктурного исследования: а – сканирующий электронный микроскоп ZEISS SIGMA; б – оптический микроскоп Axiovert 40 MAT

2.3 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ УСТАЛОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Традиционно, усталостная долговечность тела делится на два этапа: I стадия зарождения трещины и II стадия распространения трещины. В многоцикловых усталостных испытаниях при относительно малых амплитудах деформации, стадия зарождения трещины вносит больший вклад в усталостную долговечность, чем стадия распространения магистральной трещины. В то время, как в условиях малоцикловых испытаний, усталостная

долговечность определяется в основном распространением трещины по образцу, что происходит при относительно больших деформациях [72].

Режимы много- и малоциловой усталости отличаются величиной приложенной амплитуды деформации, а термины «высокая деформация» и «чистая деформация» усталости условны, поскольку влияние величины деформации могут быть различны для разных материалов. Например, низкие пластические деформации, которые сказываются на хрупких материалах, могут оказаться незначительными, чтобы вызвать какие-либо повреждения в пластичных материалах. В данной работе, общий диапазон деформации включает в себя сумму упругих и пластических компонент:

$$\Delta\varepsilon_t = \Delta\varepsilon_{el} + \Delta\varepsilon_{pl} \quad (2.1)$$

Для описания циклической усталости зависимость числа циклов до разрушения и диапазона деформации выразили через эмпирические отношения Баскина и Коффин-Мэнсона:

$$\frac{\Delta\varepsilon_{pl}}{2} = \frac{\sigma_f}{E} (2N_f)^b \quad (2.2)$$

$$\frac{\Delta\varepsilon_{pl}}{2} = \varepsilon_f' (2N_f)^c \quad (2.3)$$

где $2N_f$ – число циклов до разрушения, E – модуль Юнга, σ_f – среднее напряжение за время эксперимента, ε_f' – коэффициент усталостной пластичности, b и c – коэффициенты, определяющие наклон кривой на диаграмме.

Используя закон Гука, перепишем соотношения Баскина в следующем виде:

$$\frac{\Delta\sigma}{2} = \frac{\Delta\varepsilon_{el}E}{2} = \sigma_f (2N_f)^b \quad (2.4)$$

где амплитуда напряжения явным образом связана с кривой Вёллера S-N (зависимость величины циклического напряжения к логарифмической шкале количества циклов до разрушения). Таким образом, работая с уравнениями (2.1), (2.2), (2.3) получаем для амплитуды полной циклической деформации:

$$\frac{\Delta \varepsilon_t}{2} = \frac{\sigma_f}{2} (2N_f)^b + \varepsilon_f (2N_f)^c \quad (2.5)$$

где σ_f и ε_f подобны прочности и пластичности на растяжение, соответственно.

Таким образом, усталостная долговечность определяется пластичностью при недолгой жизни в малоцикловом режиме испытаний. В противоположность этому, при долгой жизни усталости в многоцикловом режиме испытаний, упругая деформация вносит больший вклад, чем пластическая, а значит и усталостная долговечность определяется пределом прочности. Это свидетельствует о том, что предел усталости будет возрастать с увеличением прочности.

В качестве испытательной машины использовалась универсальная электродинамическая машина Instron E1000 (рис. 2.3а) со специально изготовленными захватами, обеспечивающими соосность образца при приложении знакопеременных нагрузок (рис. 2.3б). Основные условия проведения испытаний изложены ниже.

Испытания проводились при постоянной амплитуде полной деформации, по синусоидальному закону перемещения траверсы. Для реализации данного режима при малоциклового усталости на образец крепился миниатюрный экстензометр Epsilon-3442, с базой 5 мм и диапазоном измеряемых деформаций $\pm 5\%$ с линейностью 0,1 %, который с точностью не хуже 10^{-5} позволял измерять деформацию образца в каждом цикле испытания.



а



б

Рисунок 2.3 – Исследование на малоцикловую усталость: а – универсальная электродинамическая машина Instron E1000; б – испытательная машина Instron E1000 с установленными новыми захватами для малоцикловых испытаний

Основные величины размаха полной деформации $\Delta\epsilon$ для испытания в режиме малоцикловой усталости выбирались из следующего ряда: 2.0%, 1.2%, 0.8%, 0.6%. Данные величины подбирались экспериментально, чтобы согласно [98], разрушение образца происходило в малоцикловой области.

Прилагаемые величины напряжения $\Delta\sigma$ в цикле для испытания в режиме многоцикловой усталости подбирались экспериментально из ряда: 200 МПа, 150 МПа, 125 МПа, 115 МПа, 105 МПа и 95 МПа для испытаний на воздухе и 50 МПа, 35 МПа и 25 МПа для испытаний в агрессивной среде. Значения малых напряжений подбирались индивидуально для каждого сплава, чтобы прецизионно определить предел усталости материала.

Коэффициент асимметрии цикла по деформации был принят равным $R=-1$ для получения симметричного знакопеременного режима.

Частота испытания в режиме малоциклового усталости составила 0,2 Гц, что позволяло стабильно корректно вычислять модуль Юнга и выдерживать заданную амплитуду полной деформации в каждом цикле.

Частота испытания в режиме многоциклового усталости составила 100 Гц и 60 Гц для напряжений меньше и больше 110 МПа, соответственно. Это было выбрано, исходя из возможностей оборудования обеспечить заданную амплитуду нагружения.

Испытания останавливались при разрушении образца либо по достижении 20000 циклов для испытаний в малоцикловом режиме, что обычно выбирается в качестве условной границы между малоциклового и многоциклового усталостью, либо по достижении 20×10^6 циклов для испытаний в многоцикловом режиме, что обычно выбирается в качестве области нахождения предела усталости материала.

Основными измеряемыми/регистрируемыми параметрами являлись:

- Минимальные/максимальные напряжения $\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$ в цикле, которые вычислялись как отношение минимальной/максимальной нагрузки детектированной датчиком, деленной на площадь поперечного сечения образца.
- Количество циклов до разрушения.

2.3.1. МАЛОЦИКЛОВЫЕ УСТАЛОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Испытания на малоцикловую усталость проводились в соответствии с рекомендациями государственного стандарта ГОСТ 25.505-85 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытаний на малоцикловую усталость при термомеханическом нагружении».

Для испытания на малоцикловую усталость использовались образцы сечением 3×4мм и длиной рабочей части 15 мм (рис. 2.4), вырезанные электроискровым методом и полированные для снятия поверхностных

напряжений. Образцы шлифовались и полировались вручную до зеркального блеска.

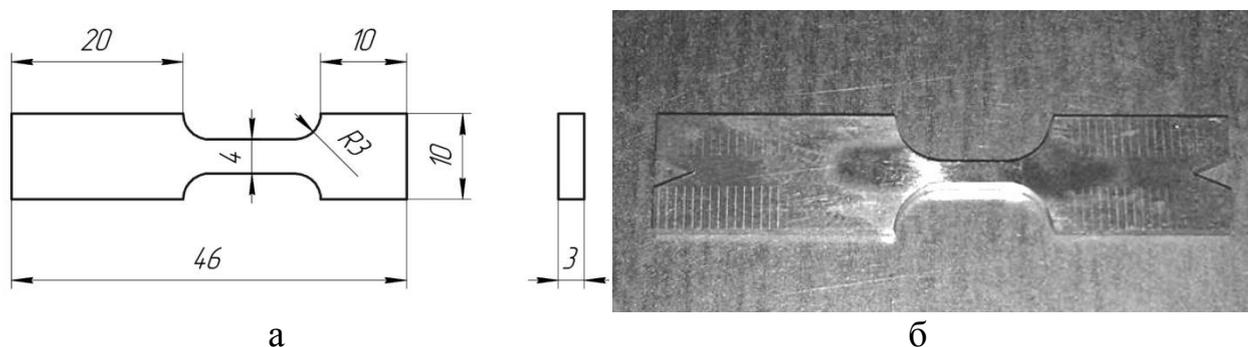


Рисунок 2.4 – Исследование на малоцикловую усталость: а – схема образца, б – общий вид образцов

Исходя из полученных данных, рассчитывались амплитуда пластической деформации, площадь петли гистерезиса, коэффициенты ε'_f и c в соотношении, предложенном Коффином-Мэнсоном:

$$\frac{\Delta\varepsilon_p}{2} = \varepsilon'_f (2N_f)^c \quad (2.6)$$

Амплитуда пластической деформации вычисляется как разница между амплитудой полной деформации, которая является константой для каждого отдельного эксперимента и амплитудой упругой деформации, которая вычисляется для каждой петли исходя их соотношения: $\varepsilon_{el} = \sigma/E$, где σ - напряжение, E – модуль Юнга, который автоматически вычислялся для каждой петли отдельно для сжатия и растяжения, как угол, при котором кривая деформации от прилагаемого напряжения в цикле отклоняется от линейного распространения.

2.3.2. МНОГОЦИКЛОВЫЕ УСТАЛОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ

Испытания на многоцикловую усталость проводились в соответствии с рекомендациями государственного стандарта ГОСТ 25.502-79 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытаний на усталость».

Для испытания на малоцикловую усталость использовались образцы сечением 2×2мм и длиной рабочей части 5 мм (рис. 2.5), вырезанные электроискровым методом и полированные для снятия поверхностных напряжений. Образцы для испытаний на воздухе полировались вручную до зеркального блеска.

Образцы для усталостных испытаний в коррозионной среде шлифовались на шкурке дисперсностью частиц 2000. В данном случае так тщательно готовить образцы до зеркального блеска не имело смысла, поскольку до эксперимента образцы помещались в коррозионную среду примерно на 5 секунд. Таким образом, полированная поверхность образца «съедалась» коррозией ещё до начала эксперимента.

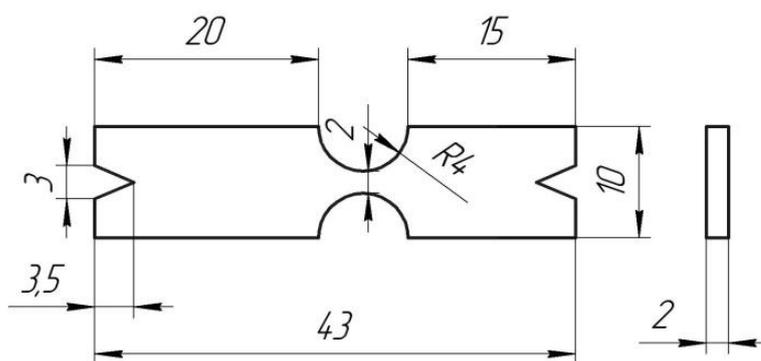


Рисунок 2.5 – Схема образца для испытаний на многоцикловую усталость

Для проведения циклических испытаний в коррозионной среде образец с захватами установки погружался в водный 9 %-й раствор NaCl (рис. 2.6). Раствор постоянно подавался в рабочую область нагретым до 37°C и для сохранения концентрации в 0,9 %.

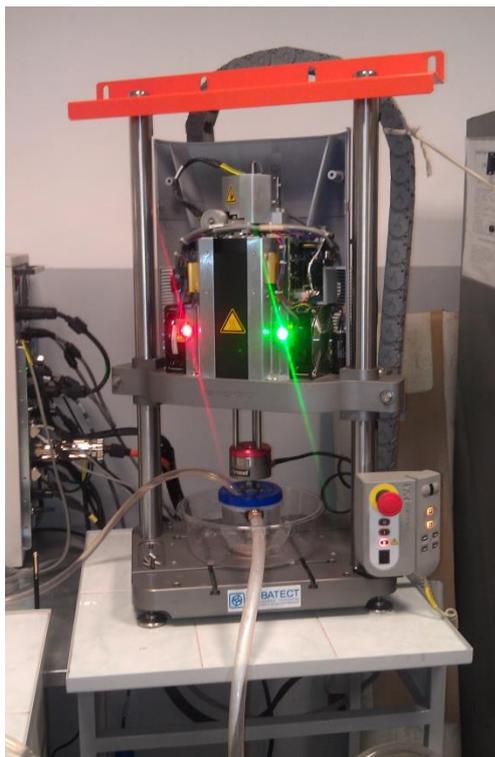


Рисунок 2.6 – Универсальная электродинамическая машина Instron E1000 во время испытания на многоцикловую усталость в коррозионной среде

2.4. ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Морфология усталостного разрушения состоит из отдельных участков, формирующихся на разных этапах: трещина инициации; стабильная область распространения трещины, нестабильная область распространения трещины до катастрофического разрыва – долома. Эти этапы можно выявить по особенностям поверхности разрушения с помощью микроскопических методов.

Исследование топологии поверхности изломов магниевых сплавов с различной химико-термической обработкой проводили после испытаний на малоцикловую усталость с помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISS SIGMA (рис. 2.2а), оснащённого аналитической системой ф.EDAX для проведения рентгеноспектрального анализа частиц вторичных фаз. Общий вид изломов после малоциклового усталости при различных деформациях получен путём детектирования обратно рассеянных электронов

(AsB детектор). Исследование отдельных зон изломов проводилось при помощи сканирующего электронного микроскопа ZEISS SIGMA путём детектирования сигнала на вторичных электронах (InLens детектор).

После коррозионных испытаний поверхность образцов изучается при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа Lext OLS4000 (рис. 2.7).



Рисунок 2.7 – Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Lext OLS4000

Принцип работы КЛСМ Lext OLS4000 основан на использовании конфокальной оптической схемы со специальной диафрагмой, расположенной между объектом, на который падает свет и детектором отраженного излучения. Данная диафрагма, представляющая собой непрозрачный диск с отверстием маленького диаметра в центре, устанавливается таким образом, чтобы через нее могли проходить только те лучи света, которые отражаются от точек поверхности, находящихся в фокальной плоскости объектива микроскопа. В то время как попадание на детектор, так называемых, внефокусных лучей света, которые отражаются от областей поверхности, расположенных выше и ниже фокальной плоскости, оказывается ограничено. В качестве источника света в данном микроскопе используется полупроводниковый фиолетовый лазер с длиной волны 405 нм, что позволяет достичь разрешающей способности в плоскости XY до

~120 нм. Интенсивность излучения лазера определяет яркость изображения и может задаваться пользователем. Луч лазера, пройдя через систему оптических элементов, попадает на двухкоординатный XY электромагнитный сканер, после чего проходит через один из объективов и фокусируется на определенной точке поверхности образца. Отразившись от поверхности, луч проходит через объектив и с помощью дихроичного зеркала перенаправляется в конфокальную диафрагму, отсекающую внефокусные лучи света, после чего попадает в детектор (фотоумножитель), где регистрируется мгновенное значение интенсивности луча. С помощью сканера лазерный луч с высокой частотой «построчно» сканирует в горизонтальной плоскости XY поверхность объекта, находящуюся в поле зрения объектива. При этом детектор производит регистрацию значений интенсивности через равные промежутки времени и записывает их в память компьютера. Таким образом, изображение оказывается сформировано из некоторого количества точек (пикселей) с известными значениями интенсивности. Количество точек определяет цифровое разрешение получаемого изображения.

Помимо лазера, в микроскопе Lext OLS4000, в качестве источника света может использоваться белый свет. В этом случае микроскоп работает в режиме обычного металлографического микроскопа. Благодаря данной возможности микроскоп позволяет получать изображения в реальном цвете.

Получение трехмерного изображения достигается за счет перемещения объектива в вертикальной плоскости. Высокоточный пьезопривод в сочетании с прецизионной системой контроля перемещения, обеспечивают точное положение объектива вдоль оси Z, позволяя получать изображения с разрешением по вертикали до 10 нм. В процессе сканирования объектив перемещается перпендикулярно поверхности объекта с определенным шагом заданным пользователем, при этом на каждый такой шаг по методике, описанной выше создается 2D снимок (оптический срез), состоящий из 1024×1024 точек. Разрешение вдоль оси Z в данном случае определяется

величиной шага. Таким образом, по окончанию съемки имеется массив данных, состоящий из 1024×1024 столбцов точек, где количество точек в столбце определяется количеством пройденных шагов (количеством оптических срезов). Далее, в каждом таком столбце находится точка с максимальным значением интенсивности, и соответствующая ей координата положения объектива по оси Z . Создается изображение, состоящее из 1024×1024 точек, каждая из которых имеет свое значение интенсивности и значение высоты по оси Z . Если съемка велась, дополнительно, с использованием белого света, то каждой точке присваивается также значение цвета. В конечном итоге формируются:

- 2D цветной (полученный с помощью белого света) и черно-белый (полученный с помощью лазера) снимки с высокой глубиной резкости, без размытых областей независимо от перепадов высот различных точек поверхности объекта;

3D модель поверхности объекта с сохранением массива данных содержащих точные координаты XYZ для каждой точки поверхности. Таким образом, имеется возможность построения профиля поверхности для любой секущей плоскости, а также цветовой топографической карты поверхности и любых изометрических видов.

2.5. ИСПЫТАНИЯ НА СТАТИЧЕСКОЕ РАСТЯЖЕНИЕ

Испытания на одноосное растяжение проводили с использованием разработанного в ТГУ испытательного стенда на базе электромеханической машины Kammrath&Weiss. Испытания на растяжение проводили со скоростью деформации $0,001 \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре.

Диаграмма растяжения исследуемых биосовместимых сплавов представлена на рисунке 2.8. Данная диаграмма отражает широкий спектр механических свойств и показывает достижимость приемлемых для практического применения уровней прочности и пластичности.

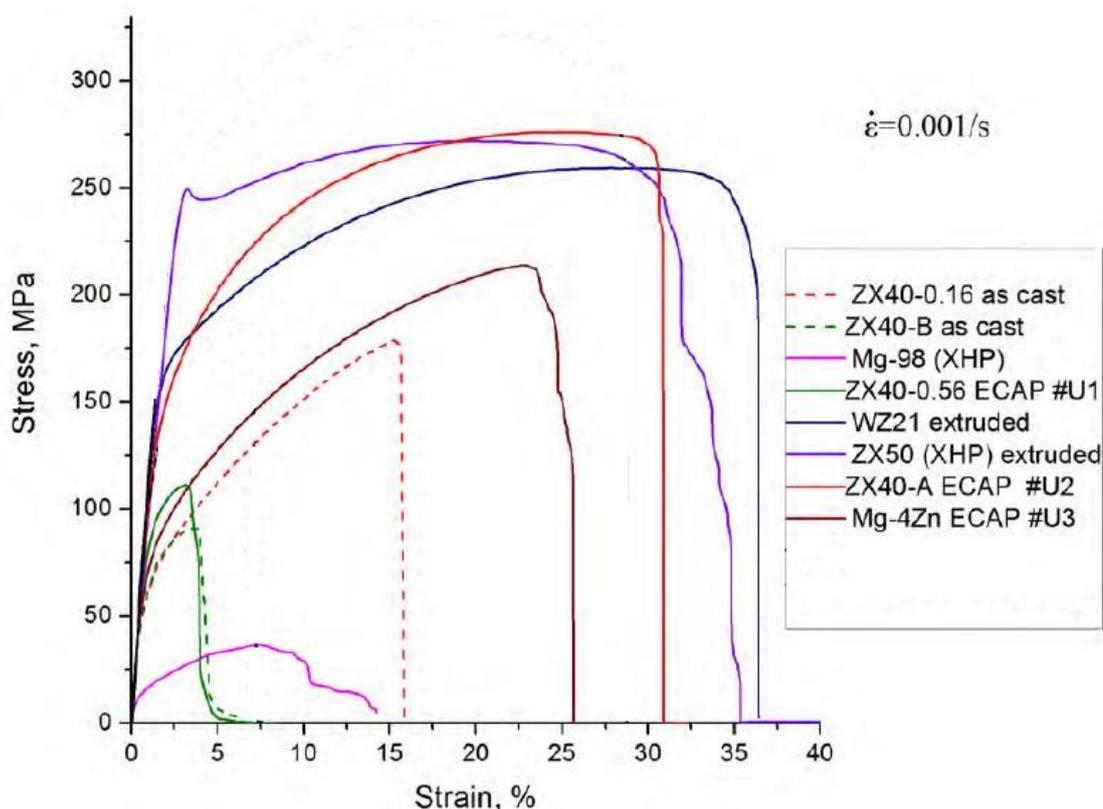


Рисунок 2.8 – Кривые растяжения сплавов Mg-4Zn-0,16Ca и Mg-4Zn-0,56Ca в литом и горячедеформированном состояниях после РКУП (для сравнения приведена кривая деформации высокочистого поликристалла магния (Mg-98))

Результаты испытаний на статическое растяжение сплавов показывают, что бинарный сплав Mg-4Zn после деформационной обработки показал типичные механические характеристики для сплавов данного типа. Так, после деформационной обработки, которая ограничилась относительно небольшими деформациями и высокими температурами термомеханической обработки, предел текучести на растяжение составил 47 МПа, а предел прочности 232 МПа.

Сплав Mg-4Zn-0,16Ca, хотя и обладает большей прочностью, чем чистый Mg-98, всё же не достаточно привлекателен, т.к. прочность и пластичность этого сплава в литом состоянии типичны для аналогичных сплавов, известных в литературе [48]. Кроме того, деформационная обработка данного сплава не позволила значительно улучшить его

механические свойства, что, вероятнее всего, связано с наличием дефектов литья, которые не удаётся устранить для данного типа сплава.

Вместе с тем, всего один проход горячего РКУП позволил значительно улучшить механические характеристики сплава Mg-4Zn-0,56Ca: предел текучести 120 МПа, а предел прочности 280 ± 5 МПа при одновременном «пластифицировании» сплава до 30 % относительного удлинения. Стоит отметить, что сплав имеет хорошие характеристики плавного деформационного упрочнения при растяжении при комнатной температуре, о чём свидетельствует отсутствие зуба текучести на диаграмме растяжения, характерного например, для сплава ZX50. Этот факт указывает на значительный потенциал данного сплава для дальнейшей деформационной обработки при пониженных температурах с последующим увеличением прочности за счёт более полной реализации механизмов деформационного упрочнения, связанного с накоплением дислокаций и дальнейшим измельчением зерна [99].

Достигнутые характеристики сплава Mg-4Zn-0,56Ca превышают аналогичные не только многих композиций Mg-Zn-Ca сплавов в литом состоянии, но и лучшие высокопрочные экструдированные высокочистые сплавы, как например, Mg-1Zn-0,3Ca (ZX10), который показывает предел прочности на разрыв 255 МПа и относительное удлинение 27 % [100]. Также сплав Mg-4Zn-0,56Ca по своим механическим свойствам превосходит исследованные ZX50 и WZ21, относящиеся к лучшим в своём классе на сегодняшний день.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1. МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg-Zn-Ca

Микроструктура сплавов U1, U2 и U3 исследовалась сначала в литом состоянии, а затем после деформации сплавов.

Микроструктура литых сплавов U1 (рис. 3.1а) и U2 (рис. 3.1б) состоит из зёрен α -Mg. Кроме твёрдого раствора в микроструктуре этих сплавов присутствуют частицы сферической формы и вторичные фазы, расположенные вдоль границ зёрен (рис. 3.2).

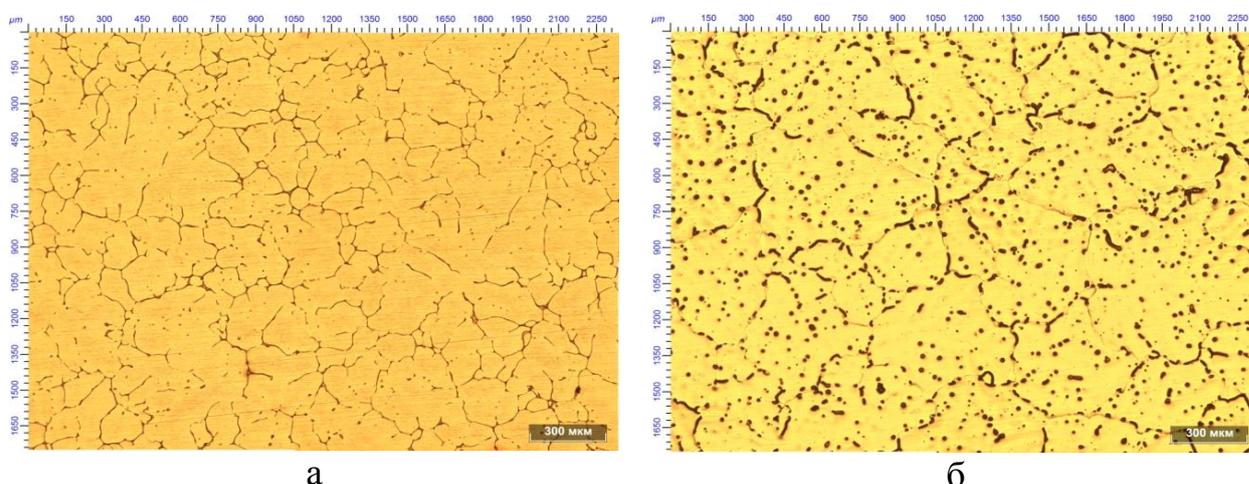


Рисунок 3.1 – Микроструктура сплава в исходном литом состоянии, оптическая микроскопия: а – U1 (0,16Ca); б – U2 (0,56Ca)

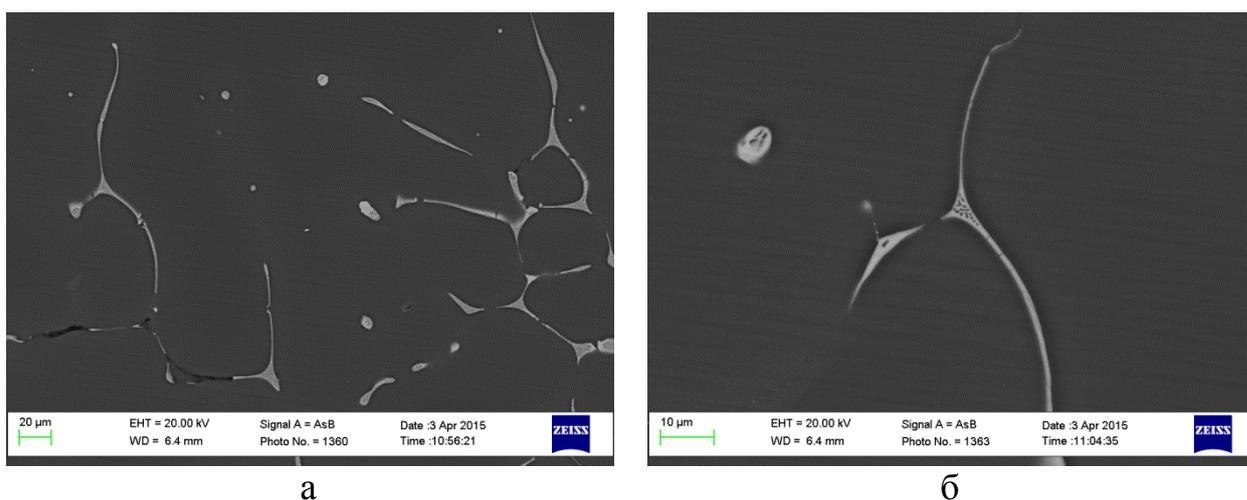


Рисунок 3.2 – Микроструктура сплава в исходном литом состоянии сплавов U1 (0,16Ca) и U2 (0,56Ca), электронная сканирующая микроскопия

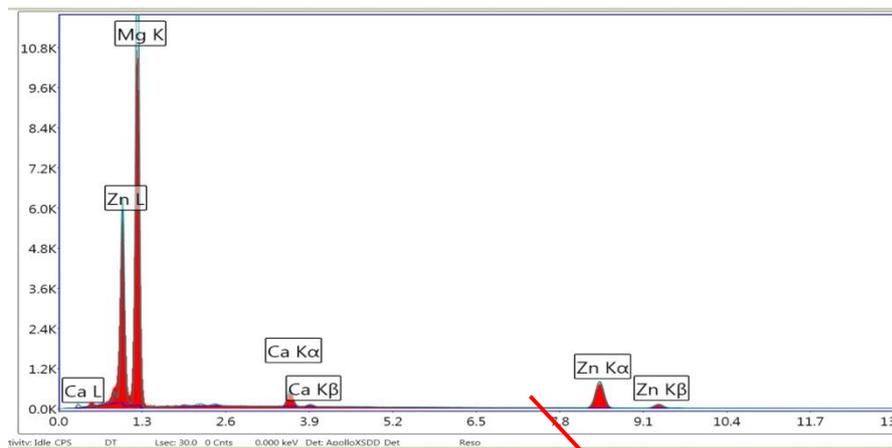
Изучение этих частиц с помощью рентгеноспектрального микроанализа показало, что как в глобулярных частицах, так и в выделениях на границах зёрен присутствуют основные компоненты сплава (рис. 3.3, табл. 3.1), а пропорции элементов в этих частицах примерно одинаковы. На снимках со сканирующего электронного микроскопа видна смешанная структура в пределах как сферических, так и вытянутых вдоль границ зёрен фаз. Особенно заметно чередование областей светлого и тёмного контраста в обратно-отражённых электронах (AsB-детектор) (рис. 3.2б, 3.3). Контраст AsB-детектора зависит от элементного состава сплава: чем тяжелее элемент, тем он светлее. Проведённый анализ выявил, что тёмный контраст представляет собой твёрдый раствор α -Mg, а светлый контраст характеризуется $\text{Ca}_2\text{-Mg}_6\text{-Zn}_{23}$, что в совокупности представляет эвтектическую структуру типа (α -Mg + $\text{Ca}_2\text{-Mg}_6\text{-Zn}_{23}$).

Важно отметить, что с увеличением количества Ca в сплаве, увеличивается и объёмная доля вторичных фаз, особенно это заметно для глобулярных частиц со средним размером в сплаве ~ 5 мкм.

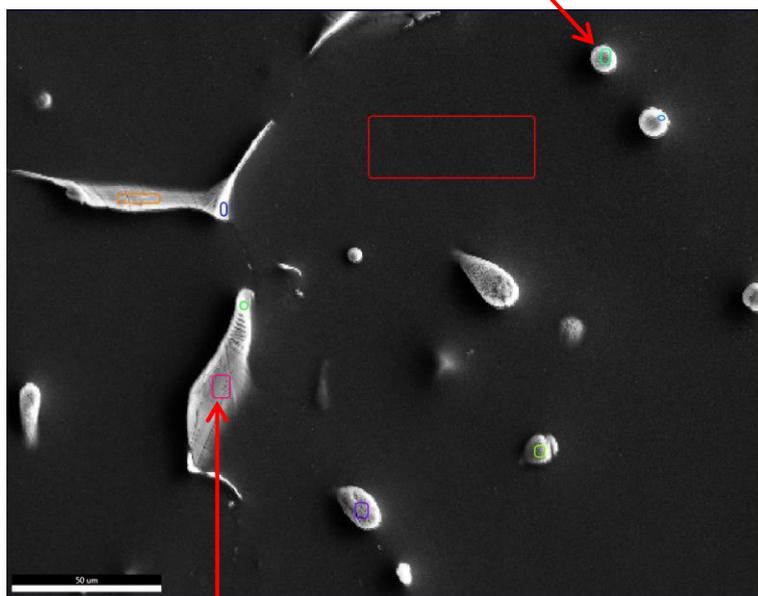
Таблица 3.1. Содержание компонентов в сплавах U1 и U2 в частицах вторичных фаз

	Содержание компонентов, ат. %		
	Mg	Zn	Ca
Глобулярная частица	76,8 \pm 5,0	14,5 \pm 2,9	7,2 \pm 1,6
Вытянутая частица вдоль зёрен	78,2 \pm 6,3	13,4 \pm 3,9	6,0 \pm 2,1

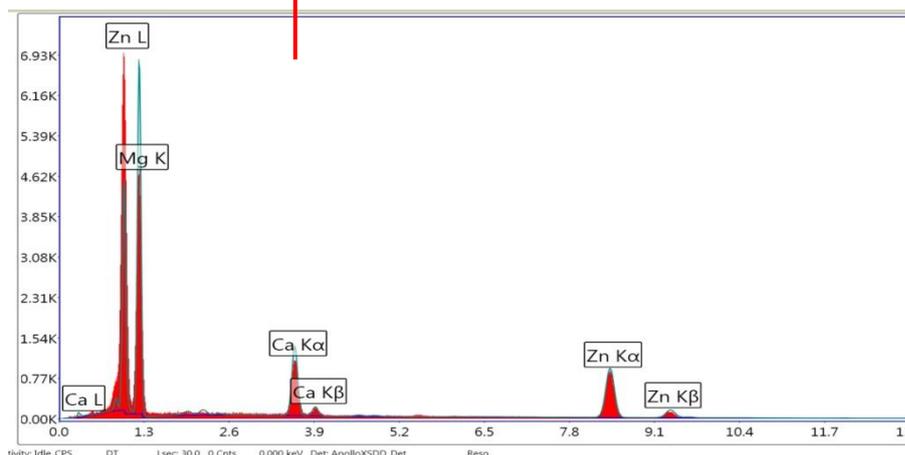
Сплав U3 в исходном, литом состоянии имеет довольно крупное зерно с наличием интерметаллидных частиц как в теле зерна, так и по его границам (рис. 3.4). Интерметаллидные частицы представляют собой соединение MgZn, согласно диаграмме состояния Mg-Zn.



б



а



в

Рисунок 3.3 – Морфология избыточных фаз в сплавах U1 и U2:
 а – изображение в детекторе AsB;
 б – энергодисперсионный рентгеновский спектр глобулярной частицы;
 в – энергодисперсионный рентгеновский спектр частицы, расположенной
 вдоль границ зёрен

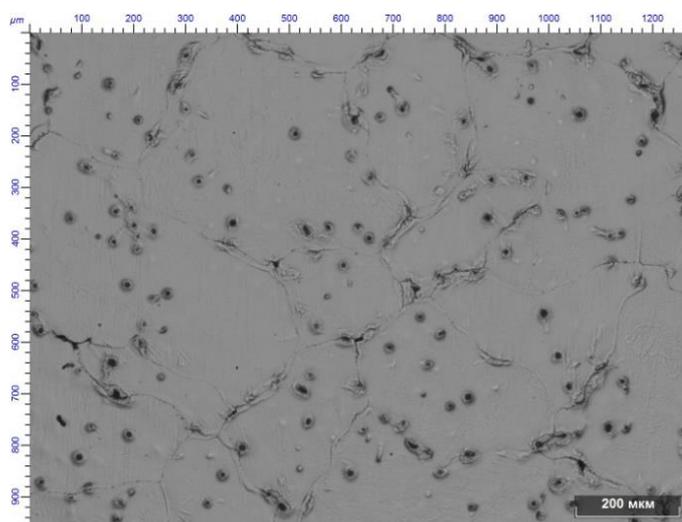


Рисунок 3.4 – Микроструктура сплава U3 в исходном состоянии

Микроструктура сплавов после горячей деформации методами РКУП и РКУП + ВИК, как и следовало ожидать, отличается более мелким зерном по сравнению с микроструктурой в литом состоянии (рис. 3.5 – 3.7).

Как видно на фотографиях для сплавов с Са, полученная микроструктура неоднородна, а скорее бимодальна, где вместе с относительно мелкими зёрнами, присутствуют и крупные не рекристаллизованные зёрна. Такая микроструктура отчётливо видна на EBSD карте для сплава U2 (рис. 3.8) Данная картина вполне ожидаема, ведь как отмечалось ранее, получить однородную рекристаллизованную микроструктуру в сплавах Mg-Zn-Ca системы всего после одного прохода РКУП невозможно.

Однако присутствие такой бимодальной структуры способно улучшить механические свойства, причём повысить как прочность, так и пластичность материала, особенно в мелкозернистых сплавах [103]. Положительный эффект такой микроструктуры достигается тем, что за счёт большой объёмной доли мелких зёрен обеспечивается высокая прочность, а за счёт крупных зёрен поддерживается пластичность [99].

Сплав U3 имеет однородную структуру со средним размером зерна ($9\div 10$ мкм). Включения в сплаве отсутствуют, что свидетельствует о том, что цинк, вероятнее всего, находится в твёрдом растворе. Как видно на рисунке

3.7 в сплаве не наблюдаются вытянутые зёрна, что наблюдается после одного прохода РКУП (сплавы U1 и U2). Данная однородность структуры достигнута обработкой сплава методом всесторонней изотермическойковки после всего одного прохода РКУП.

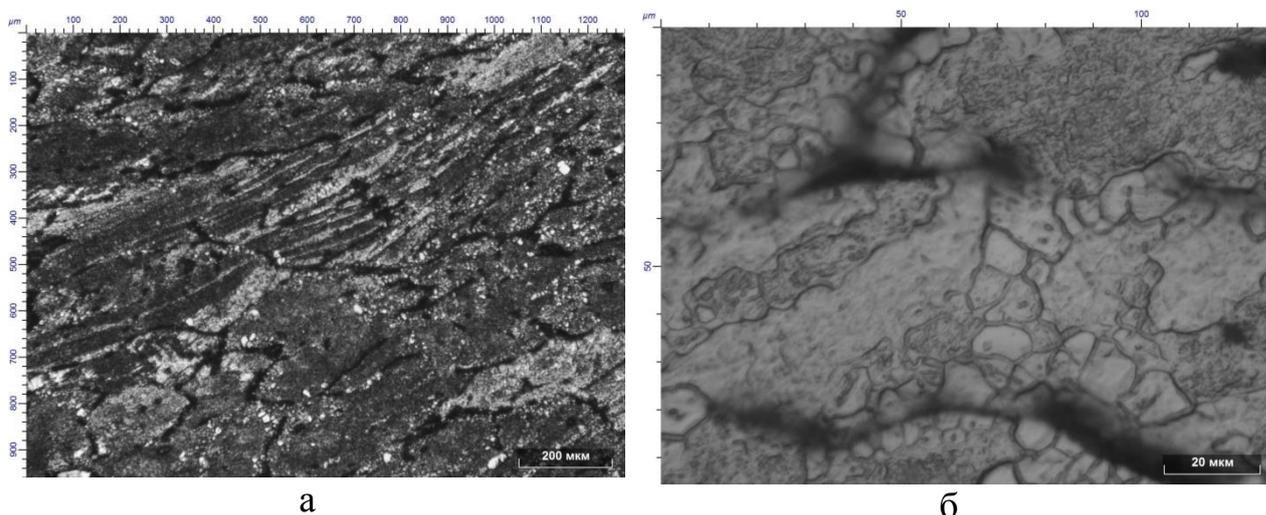


Рисунок 3.5 – Микроструктура сплава U1 в деформированном состоянии; снимки с оптического микроскопа а – $\times 100$; б – $\times 500$

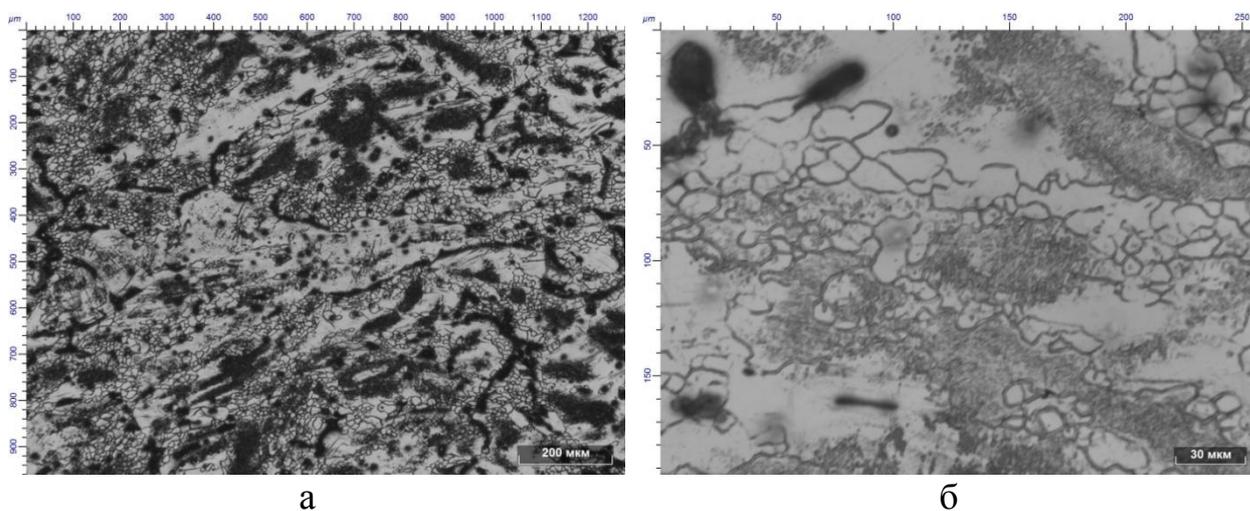


Рисунок 3.6 – Микроструктура сплава U2 в деформированном состоянии; снимки с оптического микроскопа а – $\times 100$; б – $\times 500$

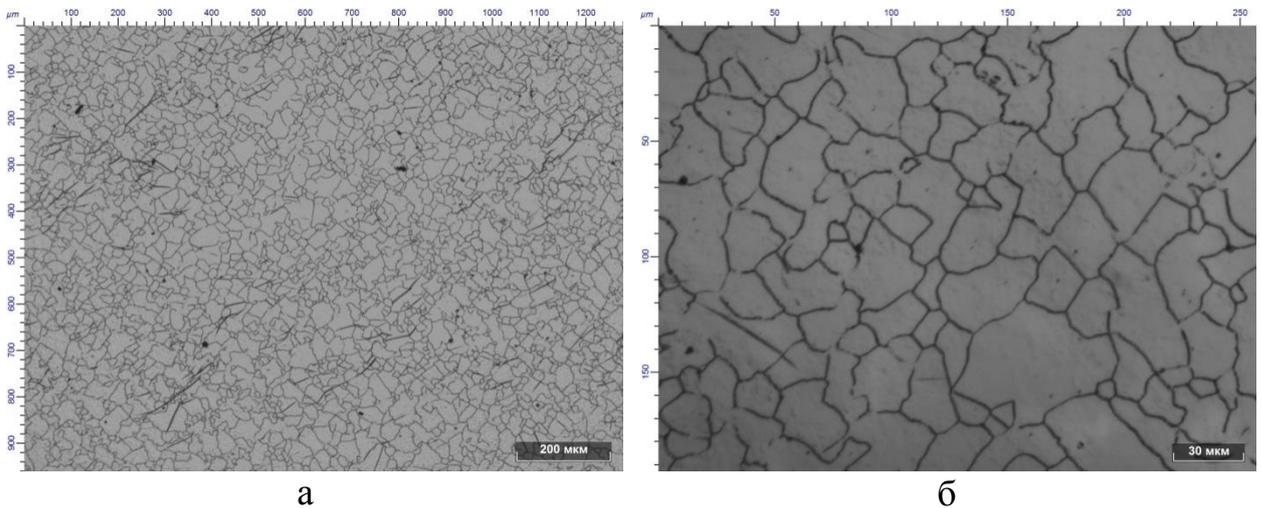


Рисунок 3.7 – Микроструктура сплава U3 в деформированном состоянии; снимки с оптического микроскопа а – $\times 100$; б – $\times 500$

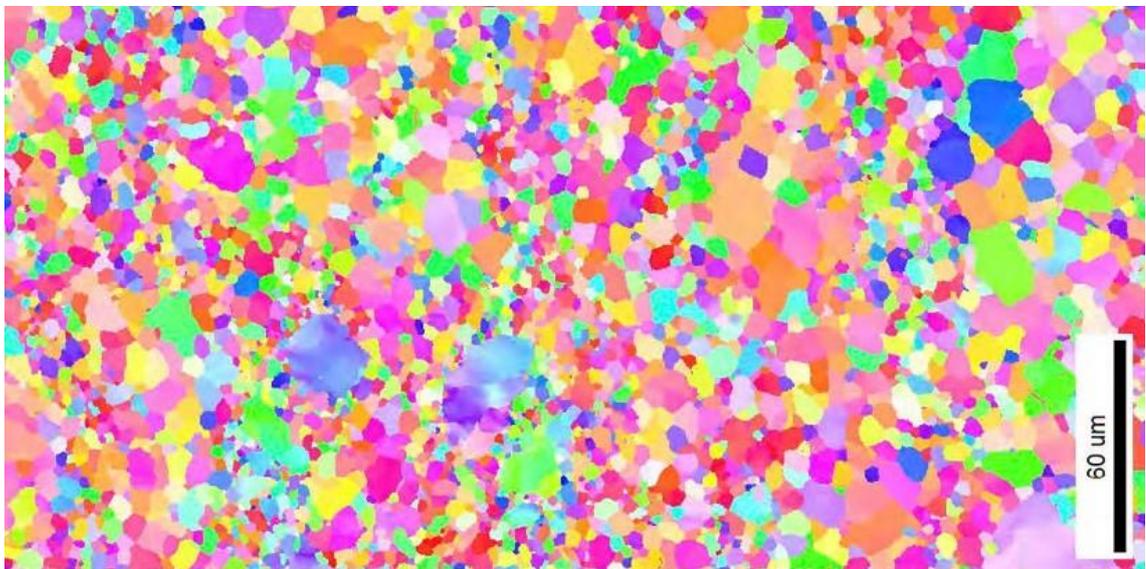


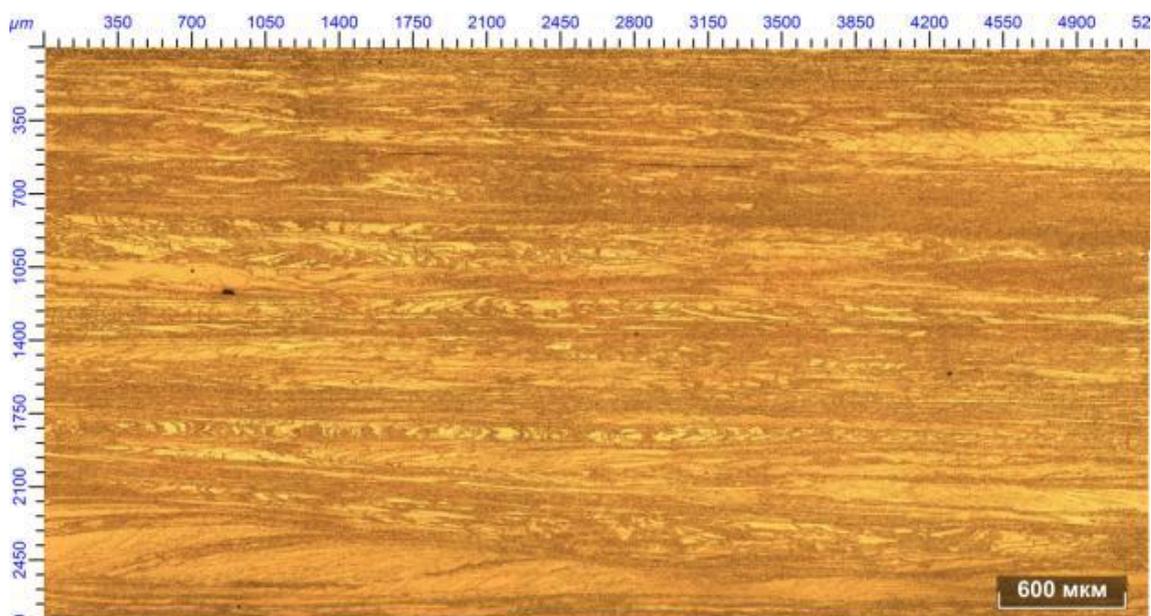
Рисунок 3.8 – EBSD карта сплава U2 после РКУП, направление деформации горизонтальное

Микроструктура экструдированных сплавов ZX50 и WZ21, а также их EBSD карты представлены на рисунках 3.9 и 3.10 соответственно. На электронномикроскопических снимках в обратно-рассеянных электронах (AsB-детектор) отчётливо видны интерметаллидные частицы.

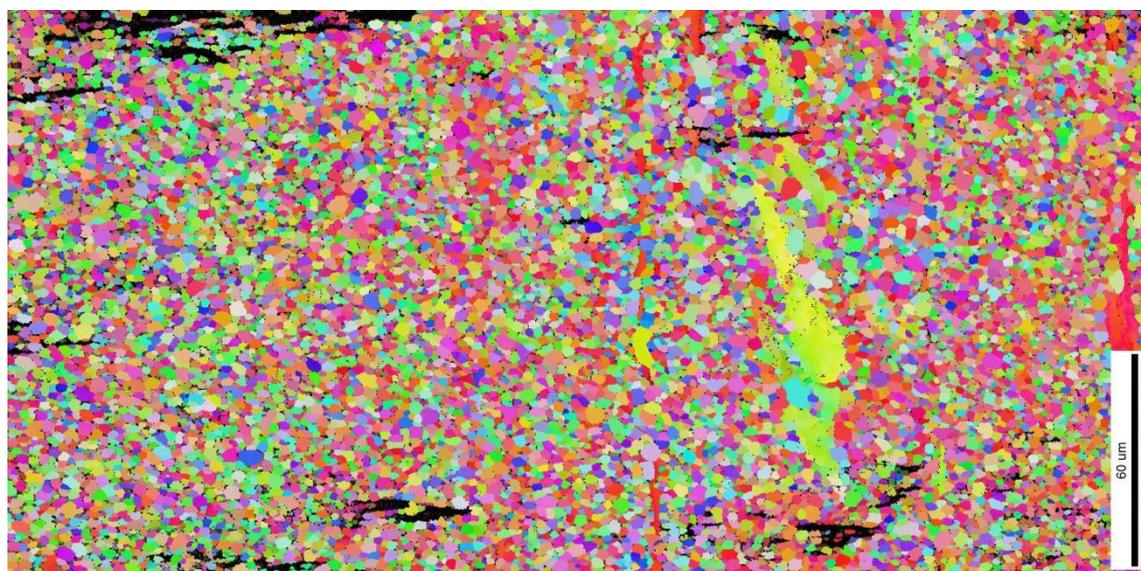
Структура сплава ZX50 неоднородна, имеет ярко выраженные следы деформационной обработки и состоит из мелких и крупных зерен с выраженной анизотропией по направлениям. Изображение EBSD карты

подтверждает наличие анизотропных макро зерен, а также отсутствие текстуры в мелкозернистых областях.

Внутреннее строение этих сплавов имеет типичную аксиальную металлографическую и кристаллографическую текстуру.

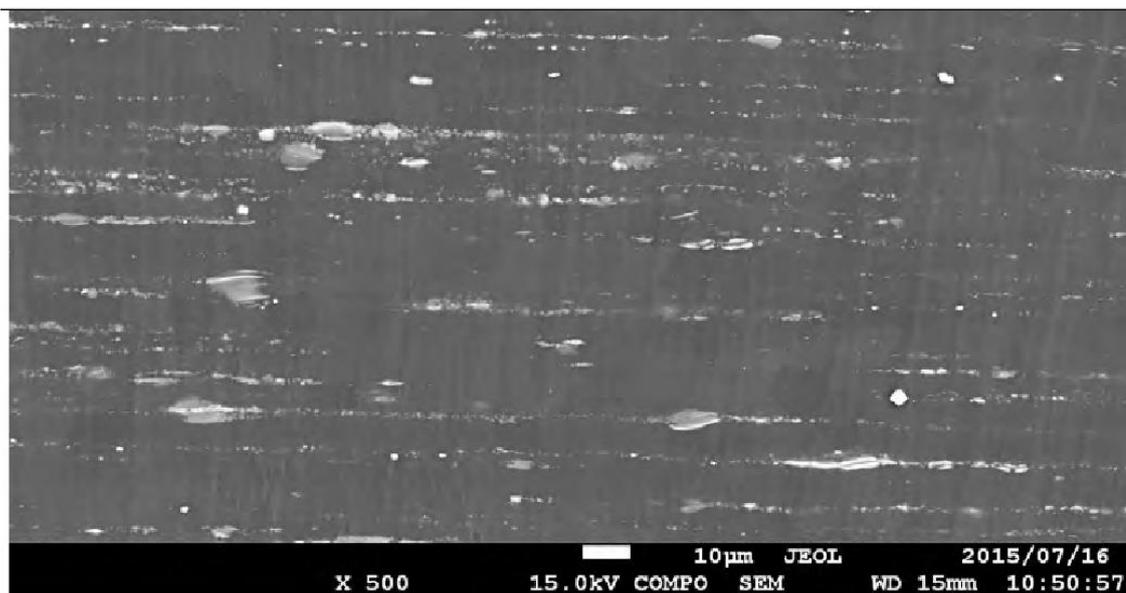


а

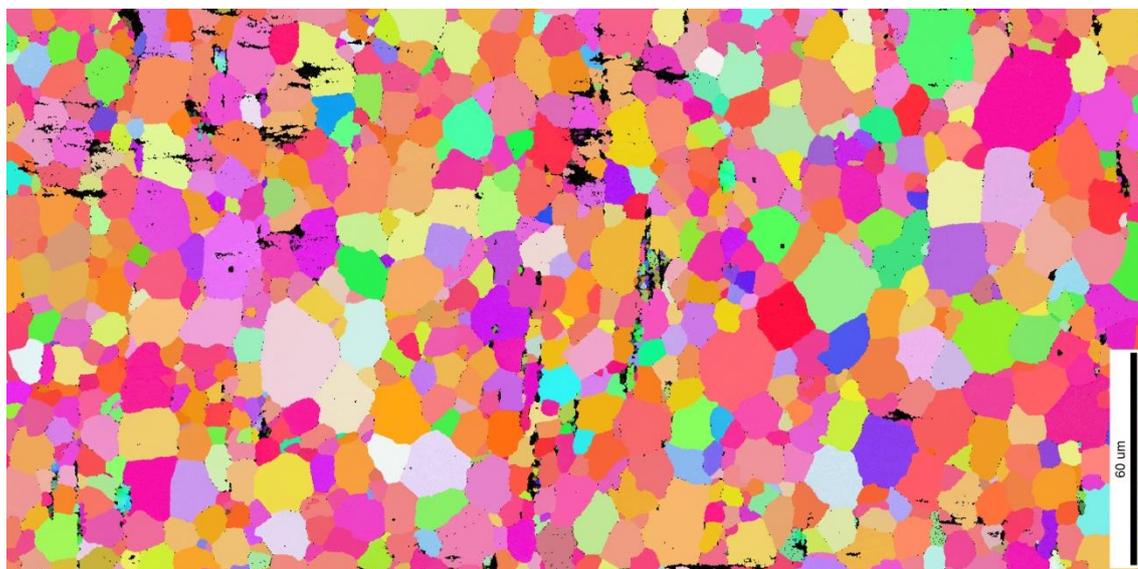


б

Рисунок 3.9 – Структура сплава ZX50 после горячей экструзии: а – микроструктура с оптического микроскопа ($\times 100$); б – EBSD карта, направление деформации вертикальное



а



б

Рисунок 3.10 – Структура сплава WZ21 после горячей экструзии:
а – микроструктура с оптического микроскопа ($\times 100$); б – EBSD карта,
направление деформации вертикальное

Так же для исследуемых сплавов в таблице 3.2 представлен средний размер зерна после деформационной обработки.

Таблица 3.2. Средний размер зерна после деформации сплавов.

Маркировка сплава после деформационного упрочнения	Средний размер зерна, мкм
U1	-
U2	3,5±2,4
U3	10,1±9,0
ZX50	1,8±0,3
WZ21	6,1±4,2

3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ УСТАЛОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ СПЛАВОВ

СИСТЕМЫ Mg-Zn-Ca

На рисунке 3.11 представлены результаты малоцикловых усталостных испытаний, на котором изображена зависимость амплитуды пластической деформации за цикл от числа циклов до разрушения. Магниевые сплавы при малоцикловых усталостных испытаниях подвергались симметричному циклу нагрузки растяжения-сжатия с постоянным полным падением амплитуды деформации.

Как видно из графика, все результаты малоцикловых испытаний исследуемых сплавов с различными химическим составом и микроструктурой расположены достаточно компактно на диаграмме и результаты для всех сплавов сопоставимы в пределах обычного экспериментального разброса.

Тем не менее, можно выделить сплав U2, который показал себя с наилучшей стороны в малоцикловых усталостных испытаниях. Несмотря на то, что сплав U2 подвергался всего одному проходу РКУП, и его микроструктура не является однородной (т.к. присутствуют интрметаллидные включения), сопротивление этого сплава распространению трещины сравнимо даже с экструдированным сплавом WZ21, пластифицированным редкоземельным металлом – иттрием (Y).

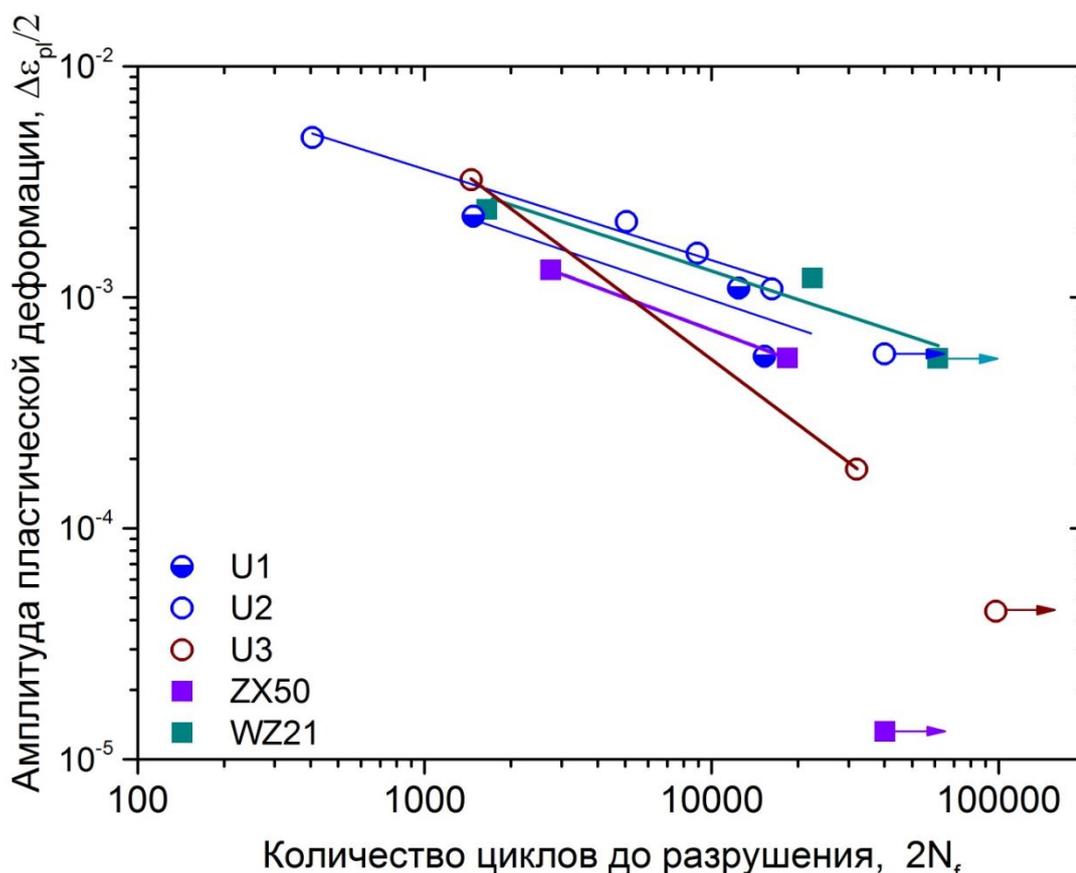


Рисунок 3.11 – График зависимости амплитуды пластической деформации от количества циклов при малоцикловых усталостных испытаниях исследуемых сплавов

Хотя сплав U2 после деформационной обработки и показывает самую лучшую усталостную долговечность среди исследуемых сплавов при заданных амплитудах пластической деформации $\Delta\varepsilon_{pl}/2$, важно отметить, что результаты получены при условии полного контроля деформации:

$$\Delta\varepsilon_t/2 = \text{const} \quad (3.1)$$

При этом, практически неизбежная асимметрия петли гистерезиса в магниевых сплавах может вызвать значительную разницу в максимальной и минимальной упругой и пластической деформации, а так же в максимальных и минимальных значениях амплитуд напряжений в цикле и это необходимо принимать во внимание с одной стороны и это делает практически

беспольным традиционный анализ в терминах параметров Баскина или Коффина-Мэнсона.

Как уже говорилось ранее, существует некая корреляция между монотонными и циклическими свойствами сплавов. Так, сплав U1, имеющий низкое удлинение при разрыве в испытаниях на монотонное растяжение, показал наименьшее количество циклов до разрушения в циклических экспериментах. Экструдированные сплавы ZX50 и WZ21 проявили высокую долговечность в режиме малоциклового усталости, и они же показали наибольшие удлинения при монотонном растяжении.

Что касается сплава U3, то он не проявил никаких особенно хороших свойств в этом эксперименте, о чём свидетельствует более резкий наклон кривой. Всё это указывает на неудовлетворительную способность материала сопротивляться распространению трещины.

В условиях многоциклового циклического испытания исследовались образцы наилучшим образом показавшие себя при малоциклового усталости: сплав с содержанием 0,56 % Ca – U2 и экструдированные сплавы ZX50 и WZ21.

Усталостные свойства магниевых сплавов при многоциклового режиме исследования представлены на рисунке 3.12. По результатам экспериментов, проведённых на воздухе, можно сказать, что экструдированные сплавы ZX50 и WZ21 показывают свойства усталостной долговечности близкие к экструдированному сплаву ZK60, взятому в качестве сравнения [104]. Сплав ZK60 (Mg-Zn-Zr) относится как к биосплавам, так и входит в категорию высокопрочных конструкционных магниевых сплавов. Важно отметить, что по усталостным свойствам сплавы WZ21 и ZX50 входят в категорию высокопрочных сплавов.

Сплав U2 в испытаниях на многоциклового усталость показал себя хуже, чем описанные выше сплавы. Это свидетельствует о том, что в сплаве U2 зарождение трещины разрушения облегчено по сравнению с экструдированными сплавами.

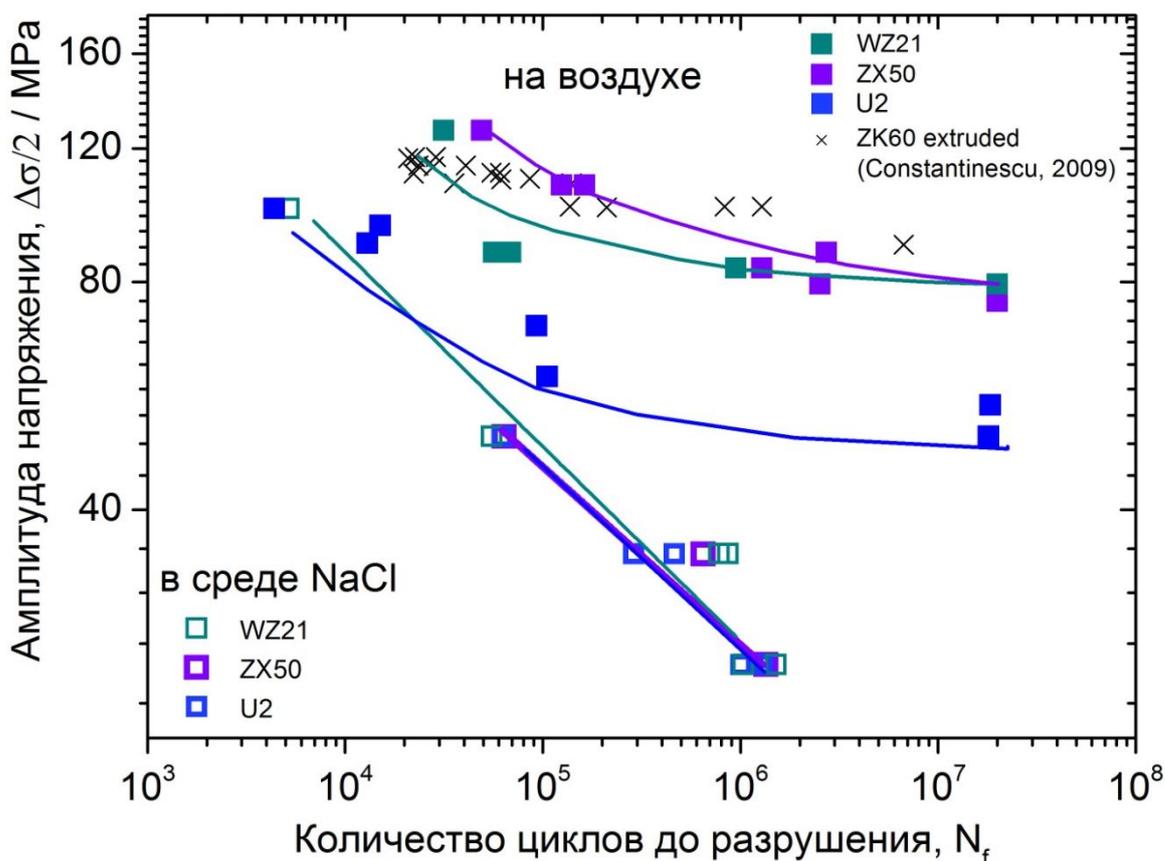


Рисунок 3.12 – График зависимости амплитуды напряжения от количества циклов до разрушения при многоцикловых усталостных испытаниях на воздухе и в коррозионной среде 0,9NaCl

Так же циклические испытания этих сплавов проводились в коррозионной среде, в качестве которой был взят медицинский физиологический раствор – 0,9NaCl. Результаты данного эксперимента оказались неприемлемо низкими для исследуемых сплавов. Конечно, ухудшение усталостных свойств в водном соляном растворе прогнозировалось изначально, однако не до такой степени. Столь быстрая деградация сплавов стала неожиданностью. Как видно из графика (рис. 3.12), усталостная долговечность резко снижается при погружении в испытательную жидкость. Стоит отметить, что все образцы проявили одинаково низкие показатели коррозионной усталости, несмотря даже на то, что разница в скорости коррозии этих образцов отличается на порядок.

Высокочистый экструдированный образец ZX50 обладает наилучшей стойкостью к коррозии (примерно 0,5 мм/год).

Сплавы ZX50 и WZ21, показавшие наилучшие результаты циклических испытаний на воздухе, как в мало-, так и в многоцикловом режиме, ничем не отличаются от сплава U2 при испытании в коррозионной среде.

3.3. ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ УСТАЛОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Фрактографические исследования магниевого сплава в деформированном состоянии проводились после испытания образцов на малоцикловую усталость. Для анализа морфологии изломов от каждого вида магниевого сплава выбирались два образца, соответствующие излому, разрушенному при большой и при малой амплитудах полной циклической деформации.

При исследовании морфологии образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа не во всех случаях удается однозначно идентифицировать отдельные области роста трещины: зону инициации разрушения (очаг разрушения) (область 1), зону стабильного роста трещины (область 2) и зону нестабильного роста трещины (область 3), по аналогии с теоретической кривой Веллера (рис. 3.13). Характерные особенности областей разрушения каждого отдельного образца будут обсуждаться далее.

Общий вид изломов при малом обзорном увеличении получали с помощью детектирования обратно рассеянными электронами (AsB детектор). На поверхностях излома сплавов U1 и U2 ярким контрастом выявляется сеть интерметаллических частиц Mg-Zn-Ca (рис. 3.14 и 3.20), что не наблюдается на образцах дополнительно обработанных ВИК или после горячей экструзии.

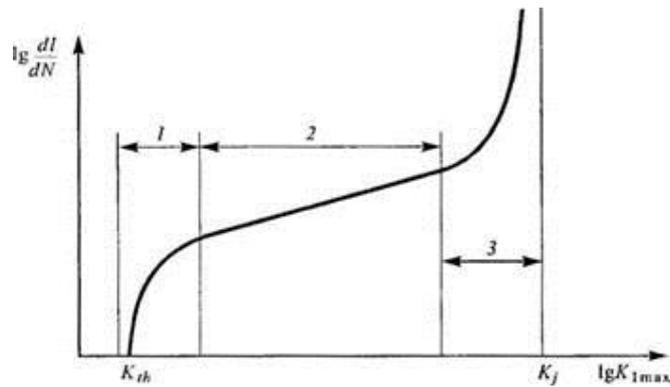


Рисунок 3.13 – Схема кинетической диаграммы усталостного разрушения

На рисунке 3.14 представлен внешний вид изломов образцов, разрушенных при амплитуде циклической деформации 2 %. Как видно, на образцах с 0,16 и 0,56 % Са (U1 и U2) не удаётся сразу однозначно установить, откуда произошло разрушение.

Морфология разрушения образца сплава U1 не позволяет однозначно идентифицировать отдельные зоны разрушения. Однако предположительно зарождение магистральной трещины произошло с нижней грани образца (рис. 3.14а). Структура разрушения представляет собой транскристаллитный скол со следами линий скольжения в теле зёрен (рис. 3.15а). В области стабильного роста трещины идентифицируются вторичные трещины (показано стрелками на рис. 3.15б, в).

На рисунке 3.16 изображён рельеф излома сплава U2. Как видно, зарождение трещины началось от угла образца (рис. 3.16а, б), где не наблюдается скопление интерметаллидных частиц. В области зарождения и стабильного роста трещины механизмом разрушения является скол без образования характерного «ручьистого узора». В зоне долома разрушение произошло по механизму слияния пор с образованием ямочного рельефа (рис. 3.16д, е).

Морфология излома сплава U3 представлена на рисунке 3.17. Механизм разрушения образца при усталостных испытаниях на стадиях зарождения и роста трещины представляет собой скол с проявлением

«ручьистого узора». В этих областях разрушения также присутствуют вторичные микротрещины (показаны стрелками на рис. 3.17а-г). В теле зерна видны линии дислокационного скольжения. На стадии долома разрушение произошло с образованием ямочного рельефа, а внутри ямок виден характерный рельеф, вероятнее всего представляющий собой следы линий скольжения (рис. 3.17д, е).

Отдельные области усталостного разрушения сплава ZX50 представлены на рисунке 3.18 Разрушение образца при усталостных испытаниях на стадии зарождения и роста трещины произошло по механизму скола с проявлением «ручьистого узора». Причём характерный «ручьистый узор» проявляется лишь в области устойчивого роста трещины, кроме того в теле зёрен наблюдаются множественные линии скольжения (рисунок 3.18в, г). Морфология излома в зоне неустойчивого роста трещины представлена на рисунке 3.18д, е. Разрушение в этой зоне носит ямочный характер, внутри которых виден рельеф, напоминающий следы линий скольжения. Наличие микротрещин в изломе характерно преимущественно для области устойчивого роста трещины, однако и в зоне нестабильного роста трещины они так же видны (показаны стрелками на рис. 3.18).

Строение излома сплава WZ21 внешне более грубое по сравнению со сплавом ZX50 и представлено на рисунке 3.19. Механизм разрушения образца сплава WZ21 на начальных стадиях – скол без образования «ручьистого узора» (рис. 3.19а-г). В области нестабильного роста трещины разрушение произошло с образованием ямочного рельефа при слиянии микропор (рис. 3.19д, е). На изломе так же присутствуют вторичные микротрещины (показаны стрелками на рис. 3.19).

На рисунке 3.20 представлен внешний вид изломов образцов, разрушенных при малых амплитудах циклической деформации.

Отдельные области усталостного разрушения сплава U1 при амплитуде деформации 0,6 % представлены на рисунке 3.21. Вблизи очага разрушения отчётливо идентифицируется скопление интерметаллидных частиц (белый

контраст на рис. 3.20 и 3.21а, в, д, в режиме съёмки изображения в детекторе AsB). При пристальном изучении области очага зарождения трещины было установлено, что разрушение образца началось на интерметаллидном включении. Рельеф поверхности образован в результате сильной деформации скольжения, кроме того присутствуют участки межкристаллитного разрушения по границам зёрен. В области устойчивого роста трещины (рис. 3.21 в, г) отчётливо видно, что образование микротрещин происходит на стыке зёрен, о чём свидетельствует изменение направления полос скольжения дислокаций. В зоне нестабильного роста трещины (рис. 3.21д, е) разрушение характеризуется ямочным строением. Стоит отметить, что во всех характерных областях излома отмечается наличие микротрещин (отмечены стрелками на рис. 3.21)

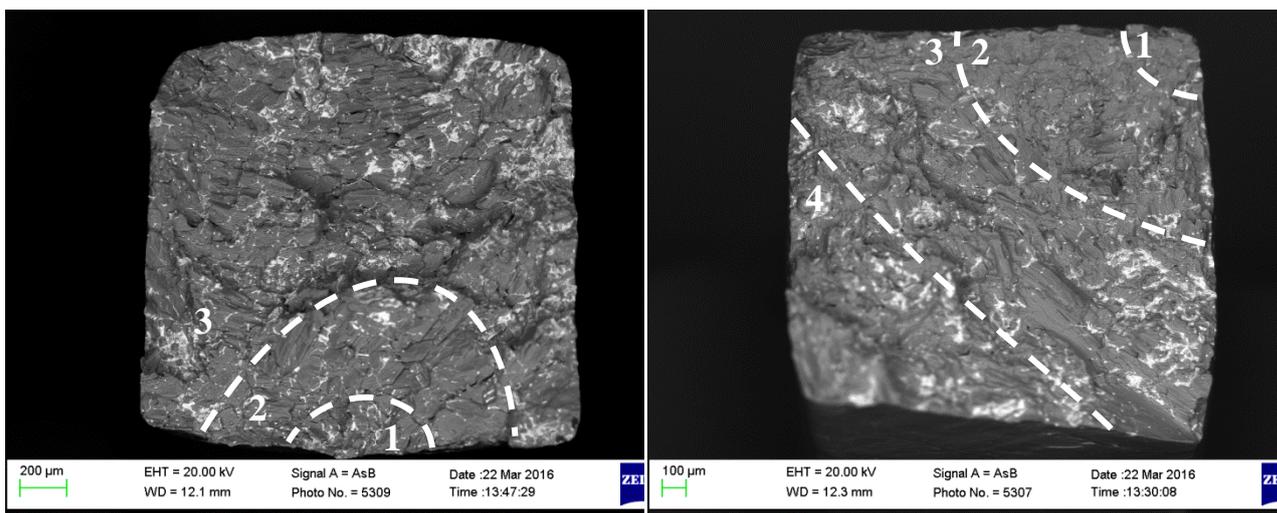
Морфология излома сплава U2 при амплитуде деформации 0,8 % представлена на рисунке 3.22. Механизм разрушения в области зарождения трещины носит характер скола (рис. 3.22а, б). В этой стадии разрушения идентифицируется множество микротрещин (отмечены стрелками на рис. 3.22а, б). В области устойчивого роста трещины механизмом разрушения является скол. В теле зёрен видны линии скольжения дислокаций. Стоит отметить, что в этой области разрушения присутствуют зоны как с наличием характерного «ручьистого узора», так и с его отсутствием (рис. 3.22б, 3.22в, г). Зона неустойчивого роста трещины представляет собой ямочный рельеф (рис. 3.22д, е) со следами линий скольжения внутри ямок. Микротрещины были обнаружены на всей поверхности излома.

Морфология излома сплава U3 при амплитуде полной циклической деформации 0,8 % представлена на рисунке 3.23. Разрушение в зоне зарождения трещины произошло по механизму скола без характерного «ручьистого узора». Область устойчивого распространения трещины также характеризуется сколом. Стоит отметить, что в описанных стадиях разрушения обнаруживается множество микротрещин (показаны стрелкой на

рис. 3.23а-г). В теле зёрен наблюдаются множественные линии скольжения. Разрушение в области неустойчивого роста трещины произошло путём слияния микропор, о чём свидетельствует ямочное строение излома. Поверхности ямок напоминают рельеф усталостных бороздок.

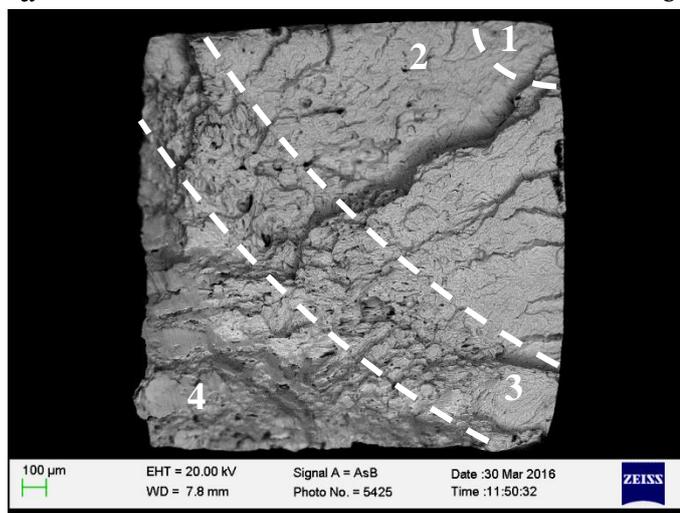
Область зарождения трещины сплава ZX50 при амплитуде деформации 0,8 % представлена на рисунке 3.24а, б. Разрушение в этой зоне произошло по механизму скола с проявлением «ручьистого узора». Такой же механизм распространения трещины и в области её устойчивого роста (рисунке 3.24в, г). Морфология излома в зоне неустойчивого роста трещины представлена на рисунке 3.24д, е. Разрушение в этой зоне носит ямочный характер. Поверхности ямок напоминают рельеф усталостных бороздок. Причём на всех стадиях излома присутствуют микротрещины (показаны стрелками на рис. 3.24), а в теле зёрен наблюдаются множественные линии скольжения.

На рисунке 3.25 представлена морфология характерных участков излома сплава WZ21 разрушенного при амплитуде циклической деформации 1,2 %. Так, распространение магистральной трещины от зарождения до стадии её устойчивого роста произошло по механизму скола. При этом наблюдается характерный «ручьистый узор» (рис. 3.25а-г). На стадии неустойчивого роста трещины разрушение произошло путём слияния микропор и образования ямочного рельефа (рис. 3.25д-е). На изломе сплава WZ21 наблюдаются микротрещины (отмечены стрелками на рис. 3.25). Кроме того на изломе видны линии скольжения дислокаций по телу зёрен.

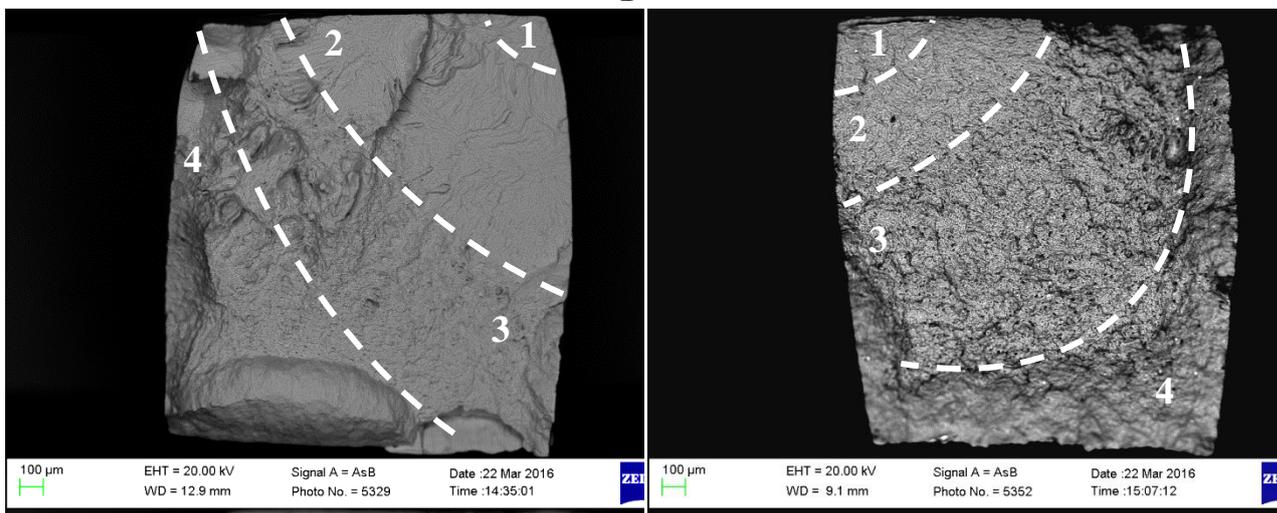


а

б



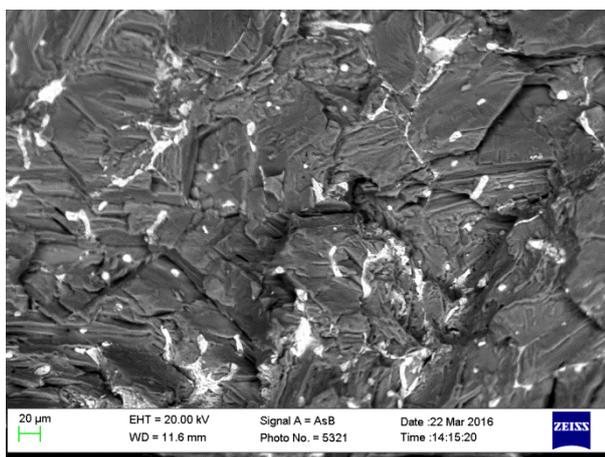
в



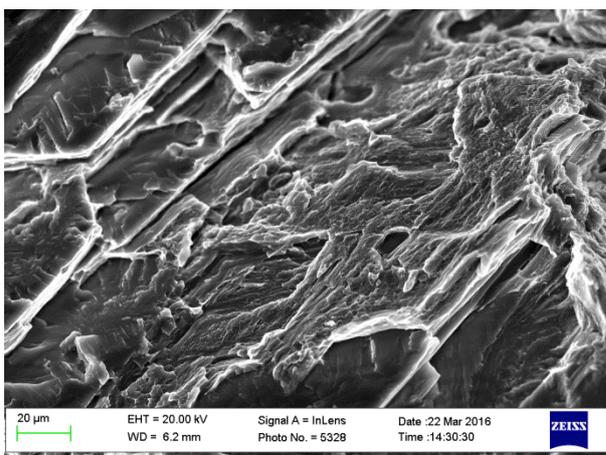
г

д

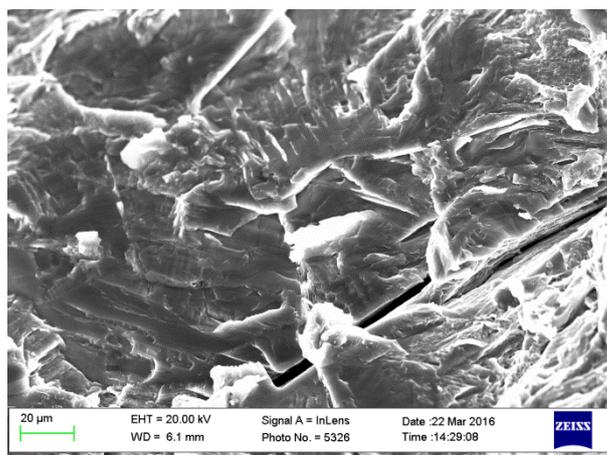
Рисунок 3.14 – Внешний вид изломов образцов, разрушенных при амплитуде деформации – 2 % (увеличение $\times 40$, AsB-детектор): а – образец U1; б – образец U2; в – образец U3; г – образец ZX50; д – образец WZ21; 1 – очаг разрушения, 2 – область устойчивого роста трещины, 3 – область неустойчивого роста трещины, 4 – область долома



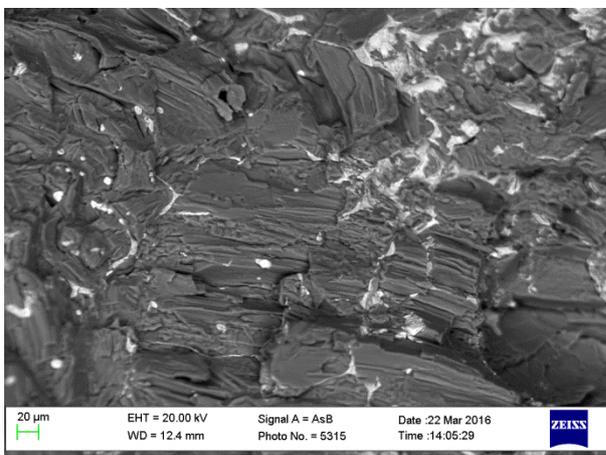
а



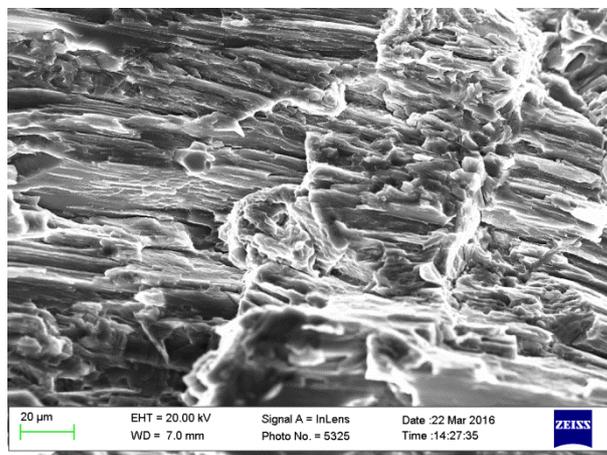
б



в

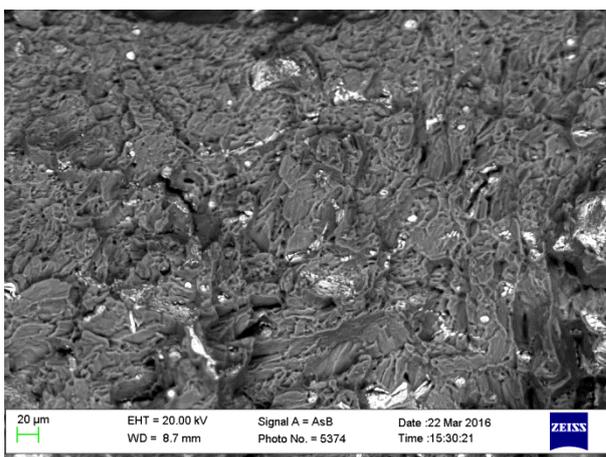


г

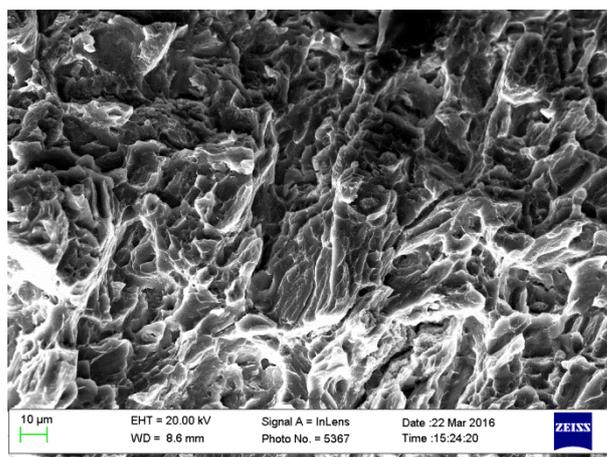


д

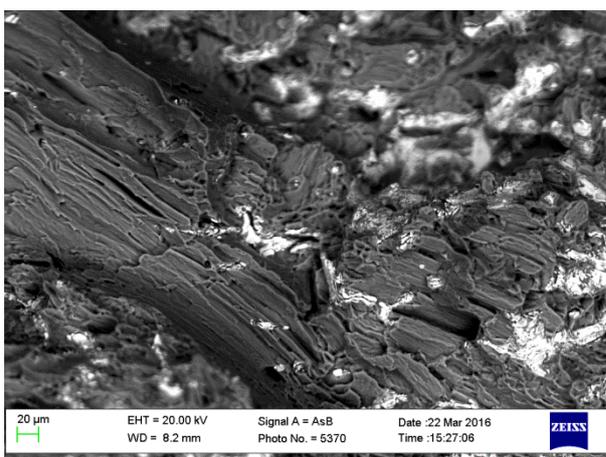
Рисунок 3.15 – Морфология излома образца U1 (2 %): а – зона зарождения трещины; б, в – зона устойчивого роста трещины; г, д – зона неустойчивого роста трещины; а, г – $\times 200$, детектор AsB; б, в, д – $\times 500$, детектор InLens



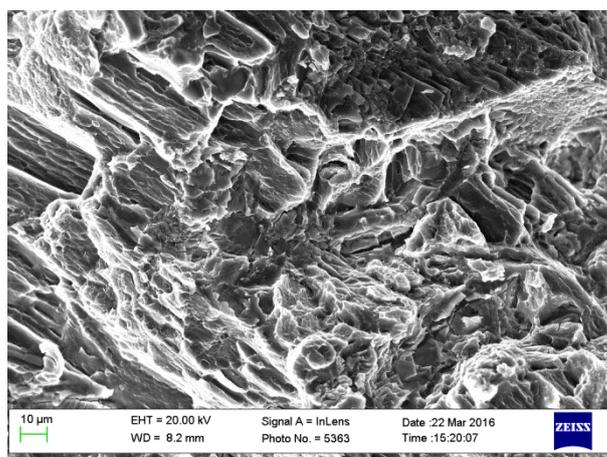
а



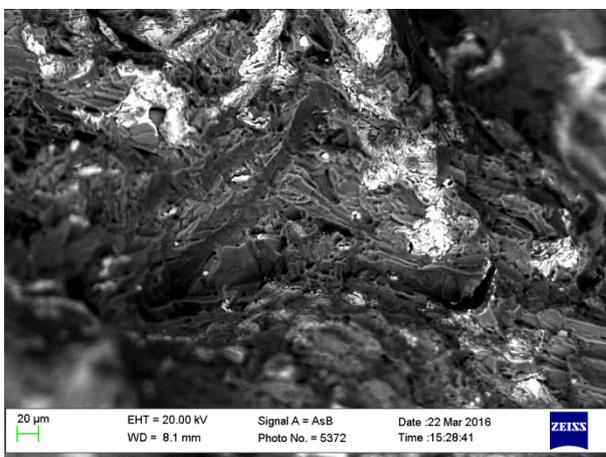
б



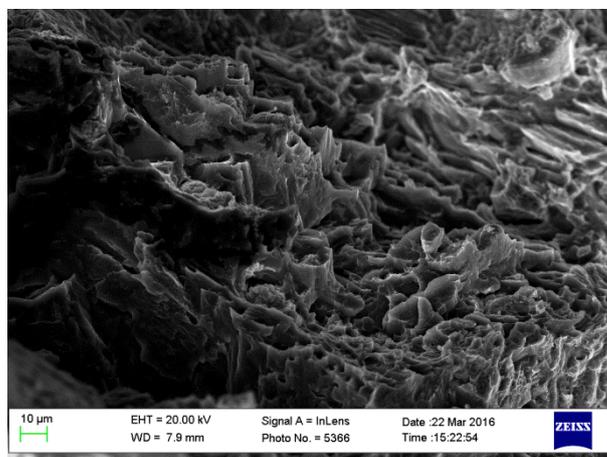
в



г

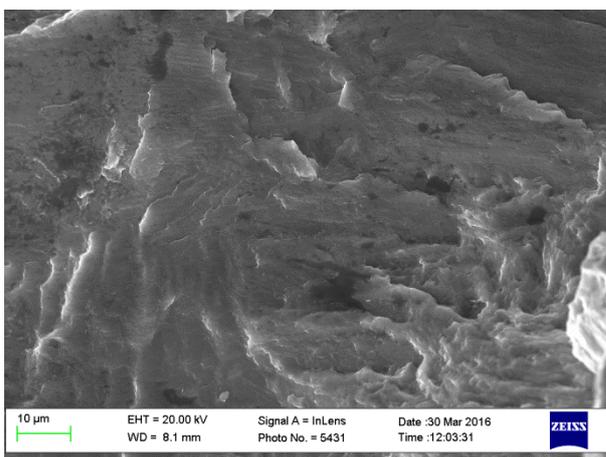


д

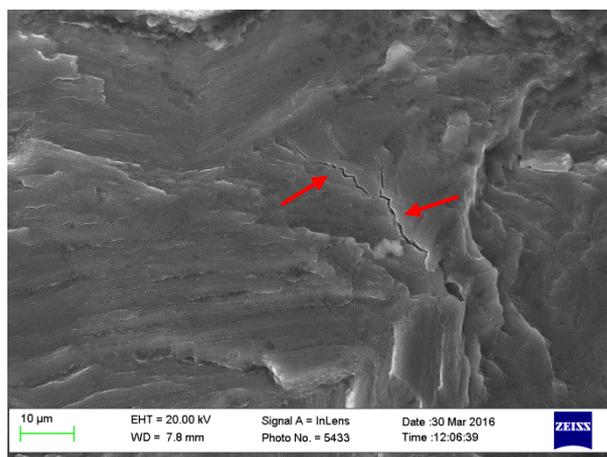


е

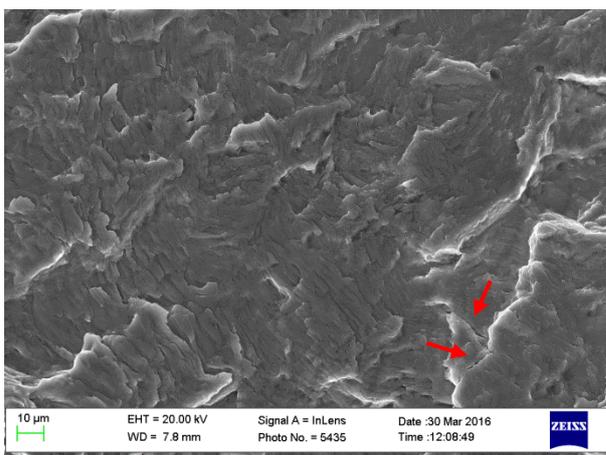
Рисунок 3.16 – Морфология излома образца U2 (2 %): а, б – зона зарождения трещины; в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона неустойчивого роста трещины; а, в, д – $\times 200$, детектор AsB; б, г, е – $\times 500$, детектор InLens



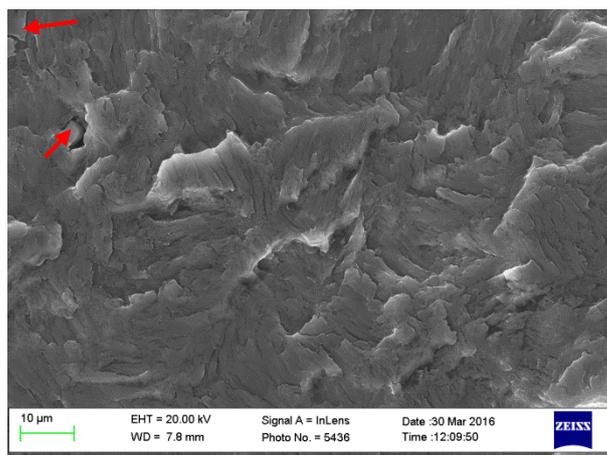
а



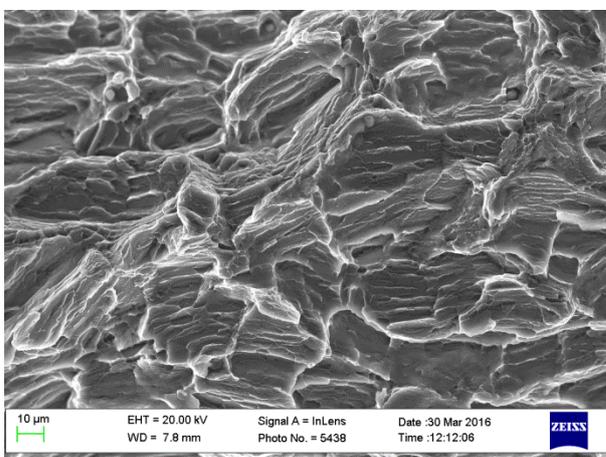
б



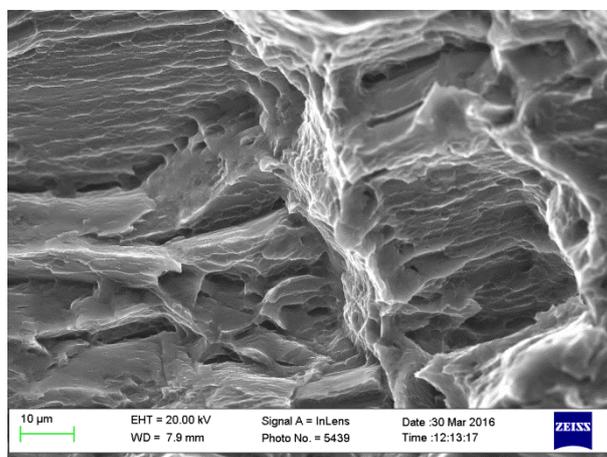
в



г

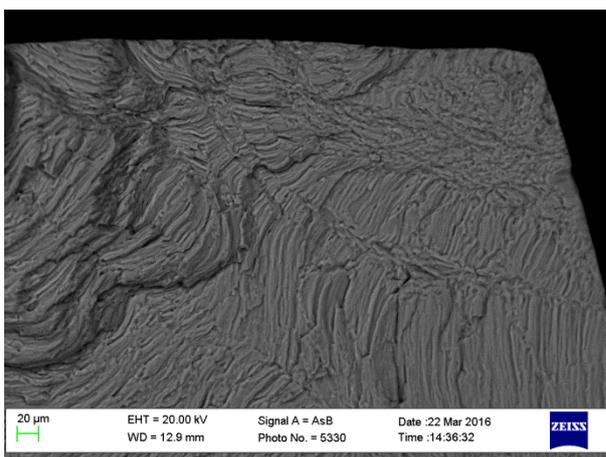


д

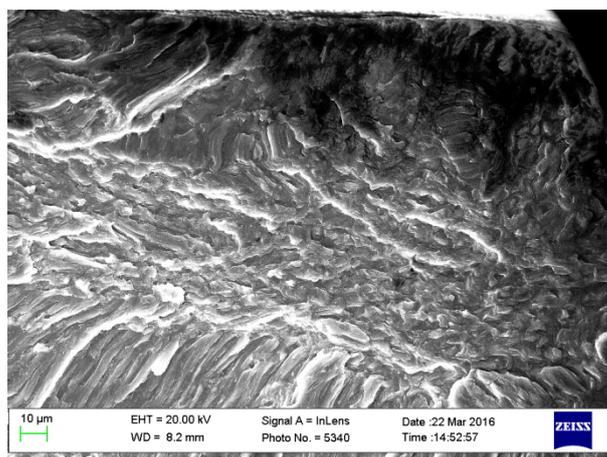


е

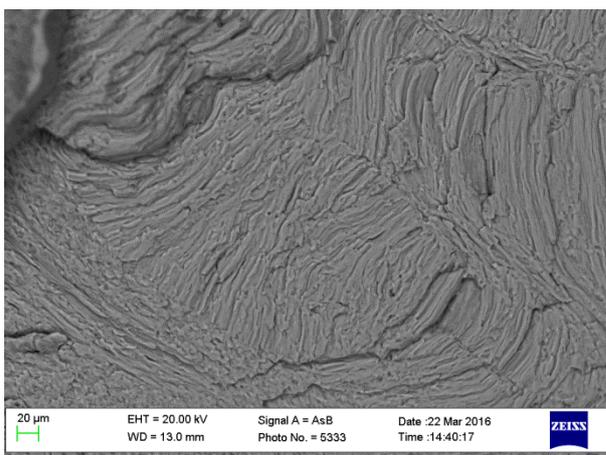
Рисунок 3.17 – Морфология излома образца U3 (2 %): а, б – зона зарождения трещины (2 очага); в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона неустойчивого роста трещины; а, б, г, е – $\times 1000$, в, д – $\times 500$, детектор InLens



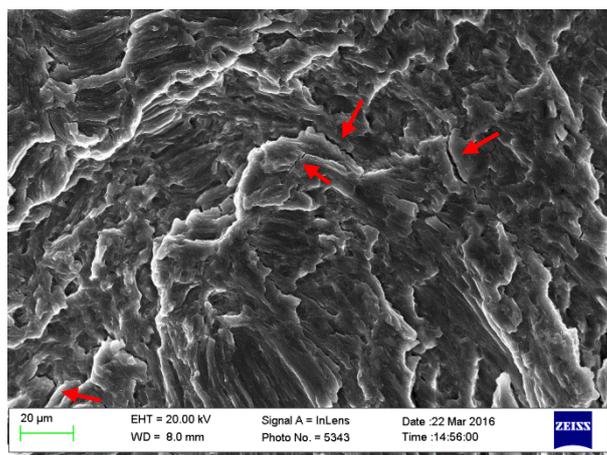
а



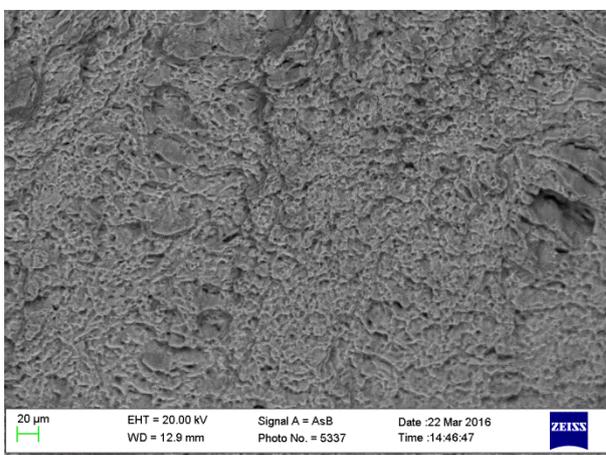
б



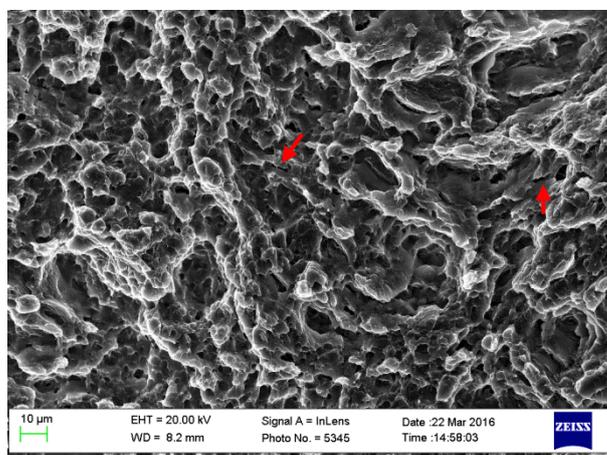
в



г

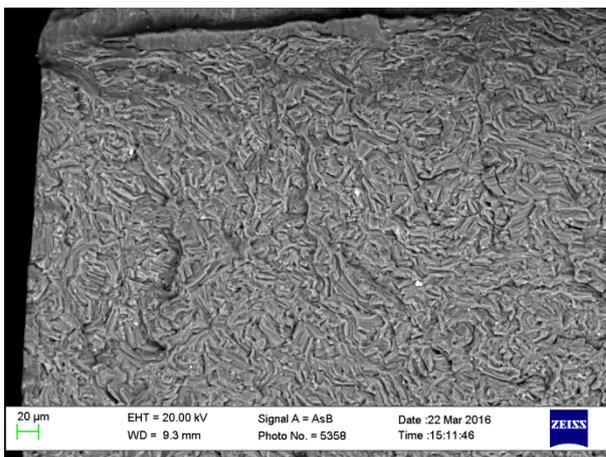


д

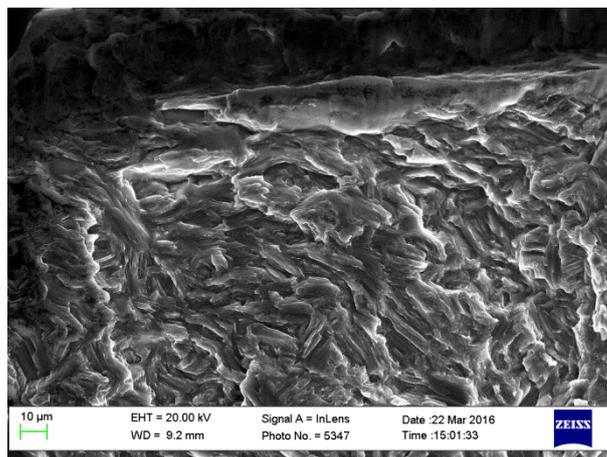


е

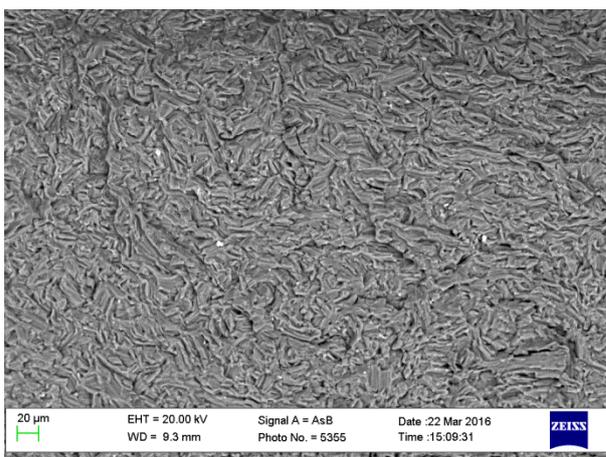
Рисунок 3.18 – Морфология излома образца ZX50 (2 %): а, б – зона зарождения трещины; в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона неустойчивого роста трещины; а, в, д – $\times 200$, детектор AsB; б, г, е – $\times 500$, детектор InLens



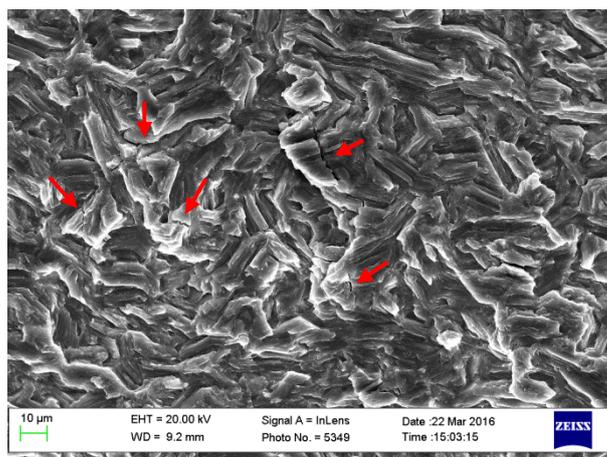
а



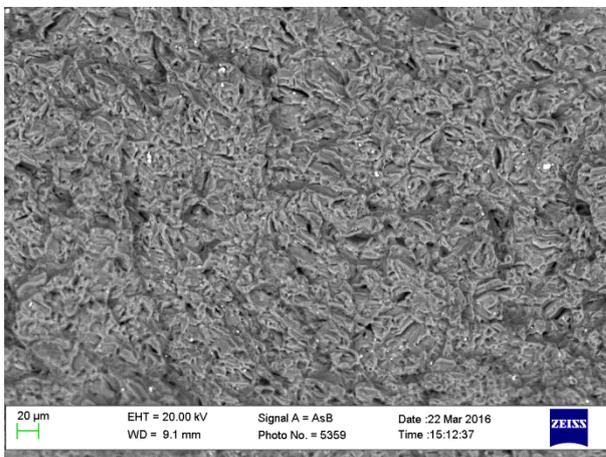
б



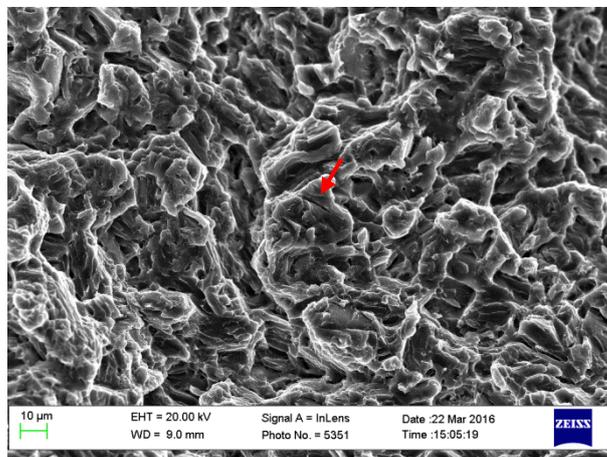
в



г

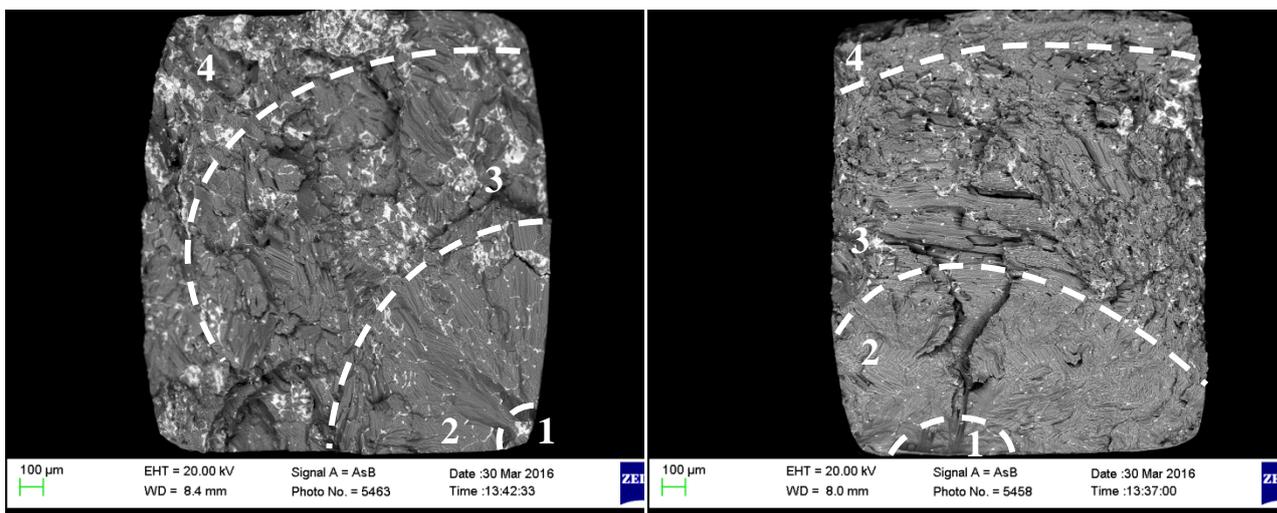


д



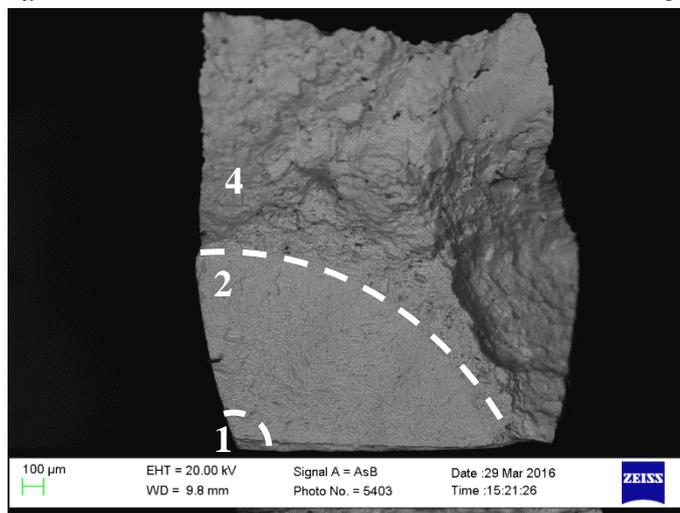
е

Рисунок 3.19 – Морфология излома образца WZ21 (2 %): а, б – зона зарождения трещины; в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона неустойчивого роста трещины; а, в, д – $\times 200$, детектор AsB; б, г, е – $\times 500$, детектор InLens

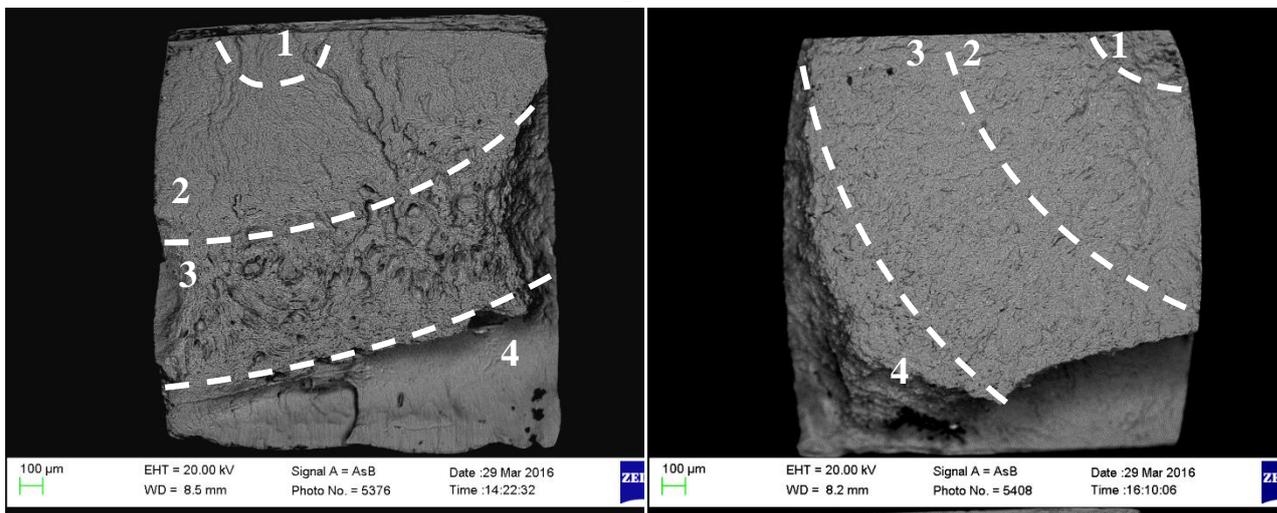


а

б



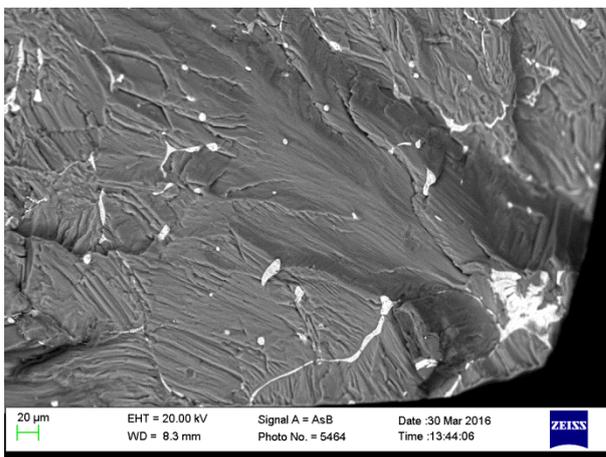
в



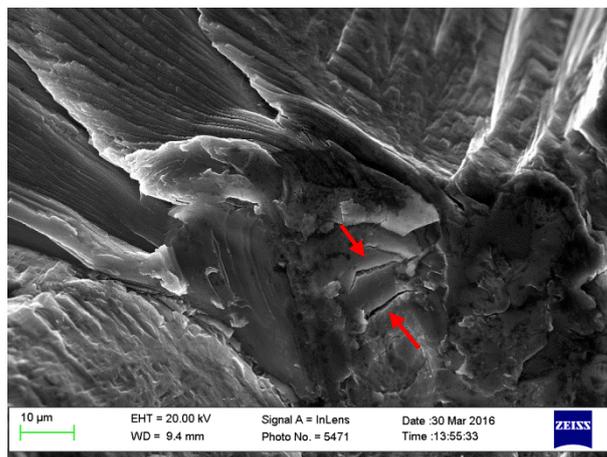
г

д

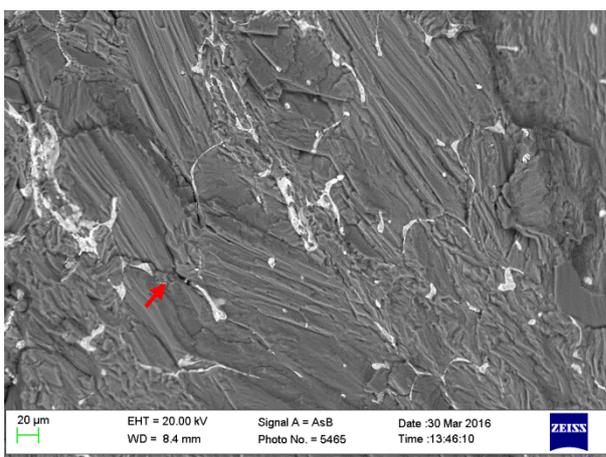
Рисунок 3.20 – Внешний вид изломов образцов, разрушенных при малых деформациях (амплитуда деформации указана в скобках после маркировки образца) (увеличение $\times 40$, AsB-детектор): а – образец U1 (0,6 %); б – образец U2 (0,8 %); в – образец U3 (0,8 %); г – образец ZX50 (0,8 %); д – образец WZ21 (1,2 %); 1 – очаг разрушения, 2 – область устойчивого роста трещины, 3 – область неустойчивого роста трещины, 4 – область долома



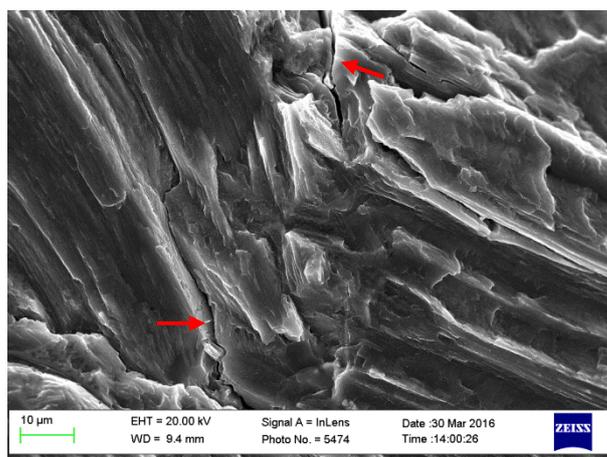
а



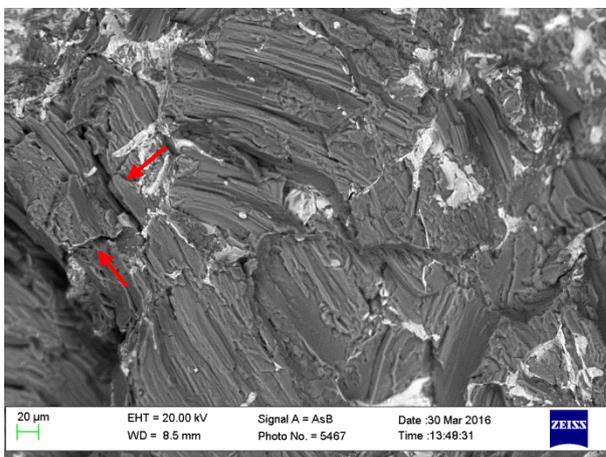
б



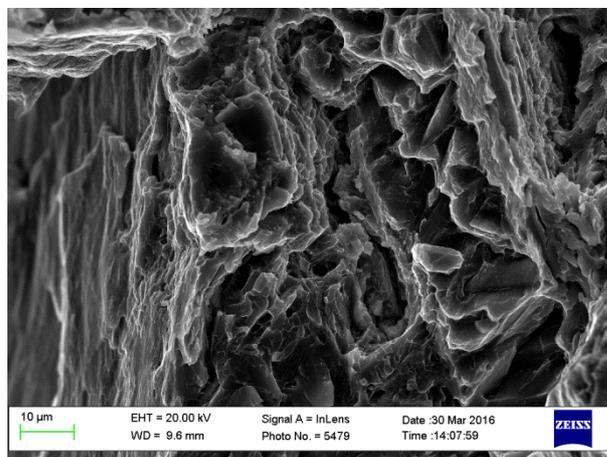
в



г

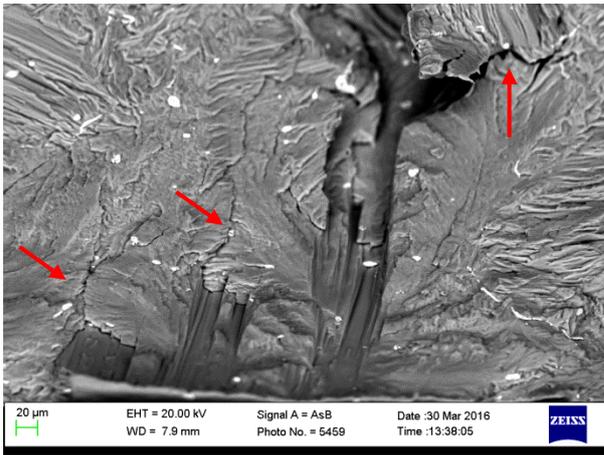


д

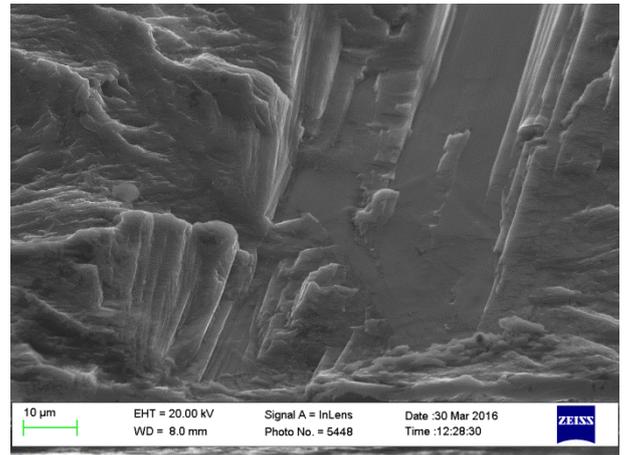


е

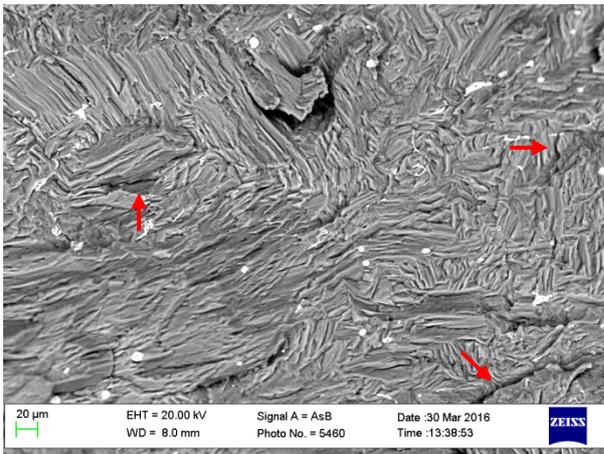
Рисунок 3.21 – Морфология излома образца U1 (0,6 %): а, б – зона зарождения трещины; в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона неустойчивого роста трещины; а, в, д – $\times 200$, детектор AsB; б, г, е – $\times 1000$, детектор InLens



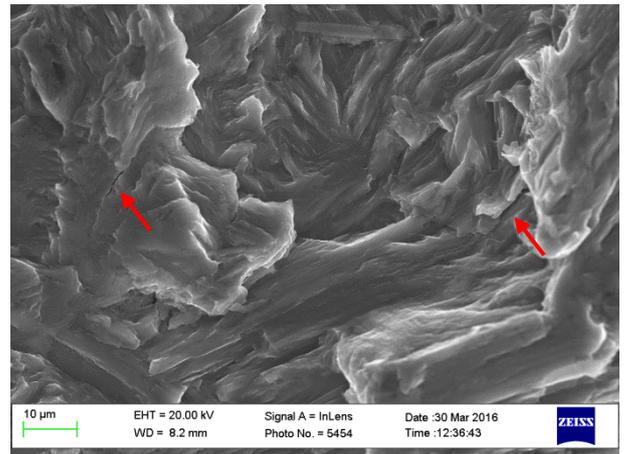
а



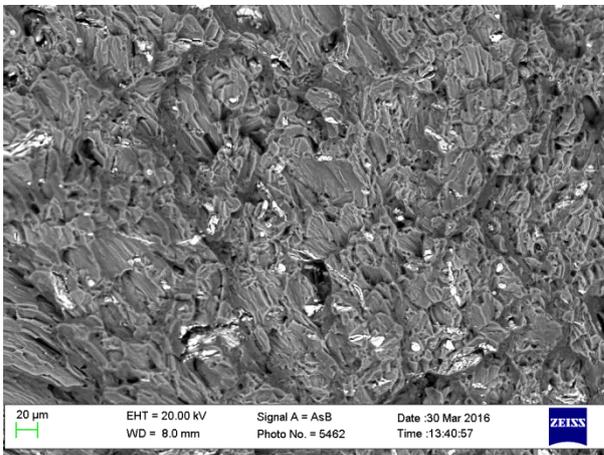
б



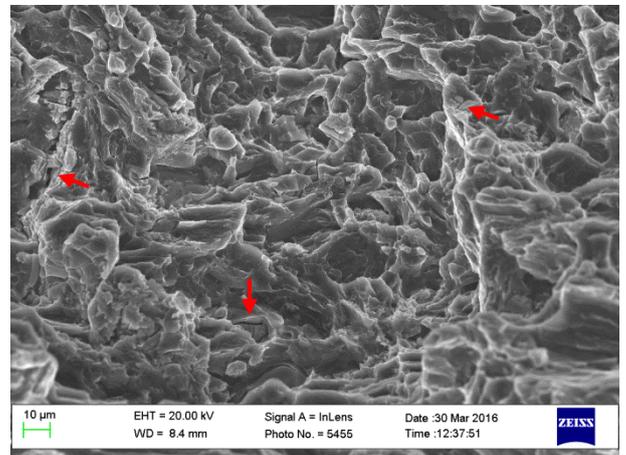
в



г

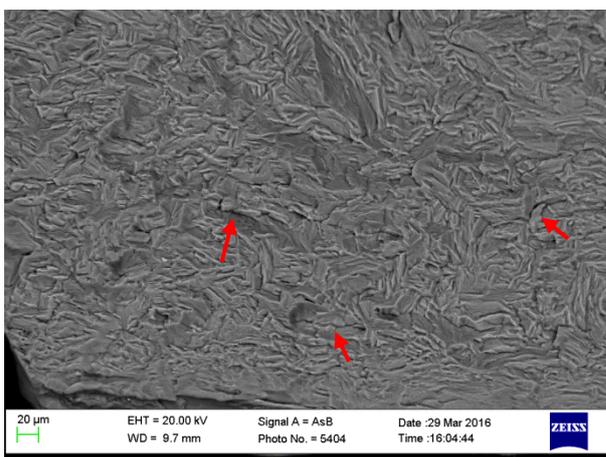


д

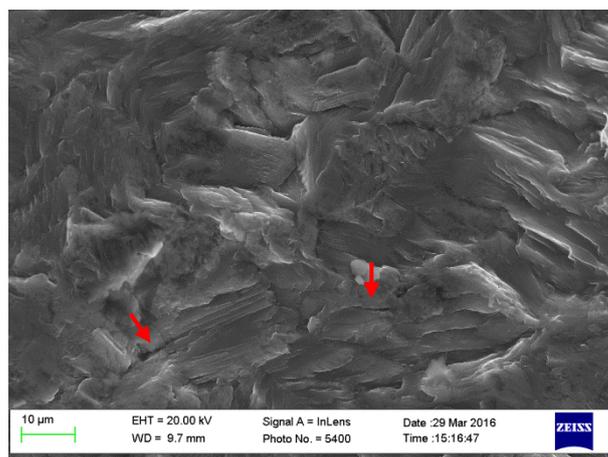


е

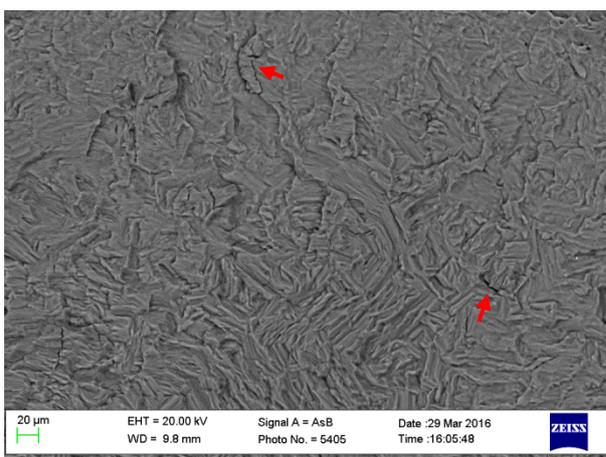
Рисунок 3.22 – Морфология излома образца U2 (0,8 %): а, б – зона зарождения трещины; в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона неустойчивого роста трещины; а, в, д – $\times 200$, детектор AsB; б, г – $\times 1000$, е – $\times 500$ детектор InLens



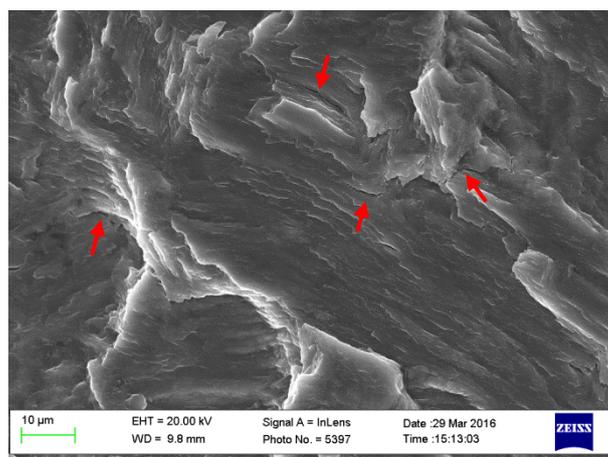
а



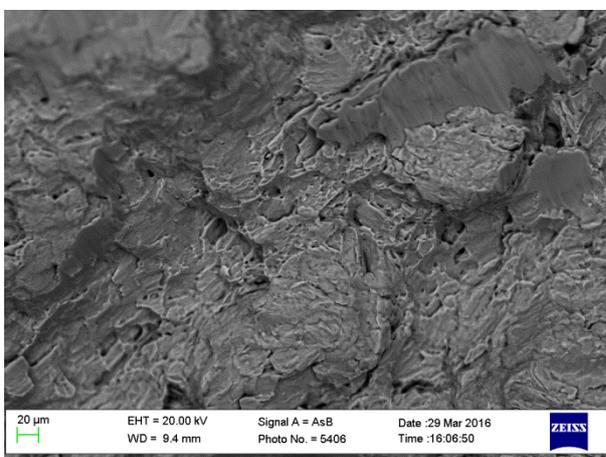
б



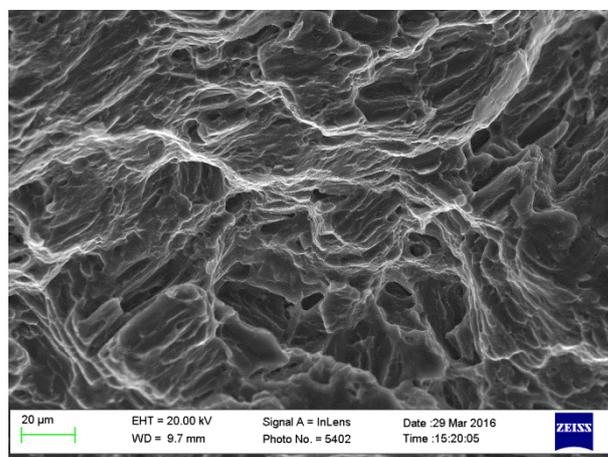
в



г

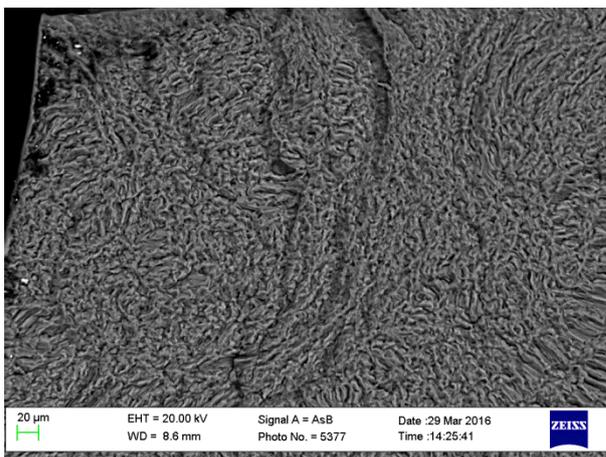


д

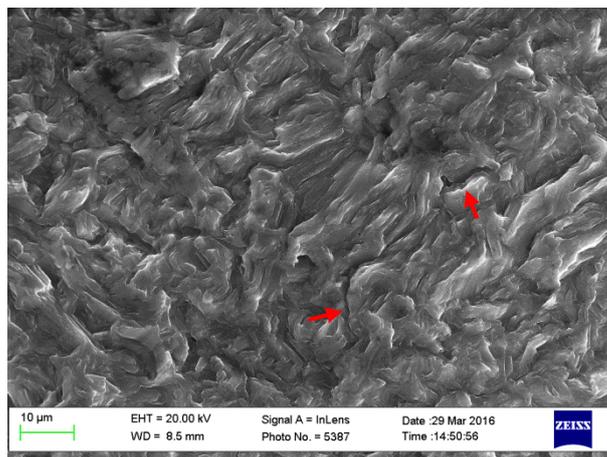


е

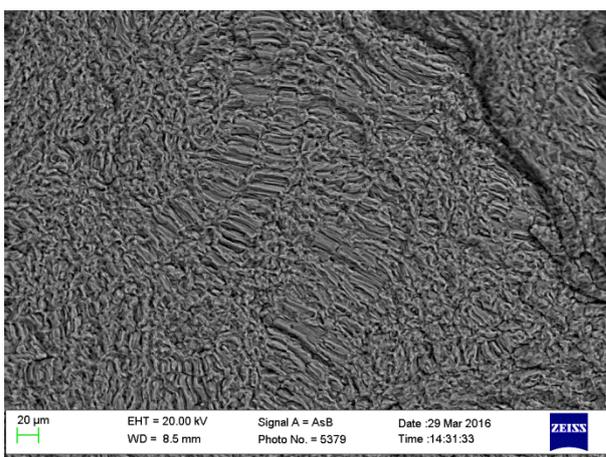
Рисунок 3.23 – Морфология излома образца U3 (0,8 %): а, б – зона зарождения трещины; в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона долома; а, в, д – $\times 200$, детектор AsB; б, г – $\times 1000$, е – $\times 500$ детектор InLens



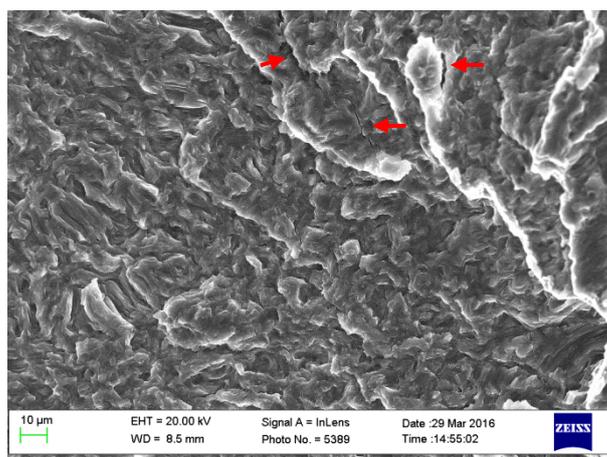
а



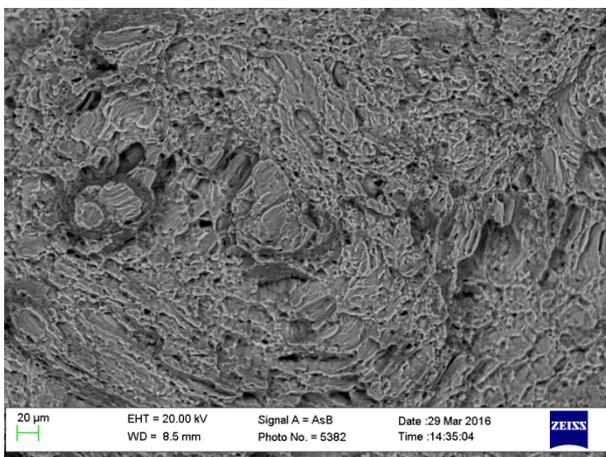
б



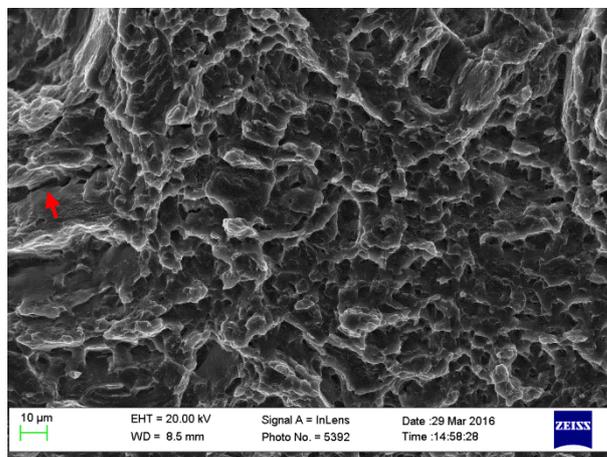
в



г

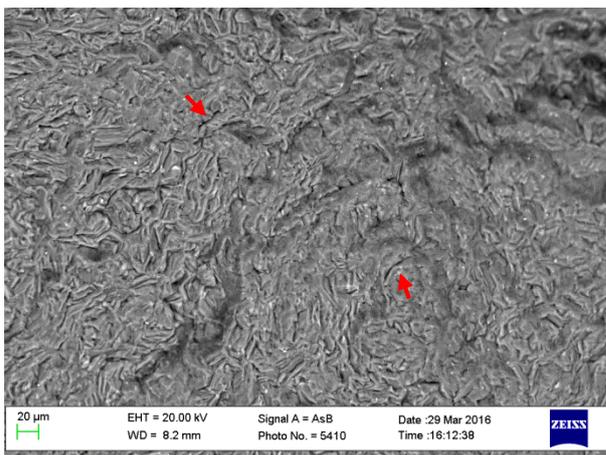


д

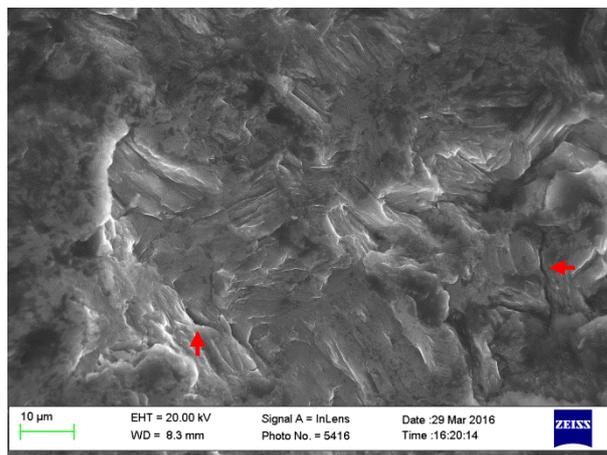


е

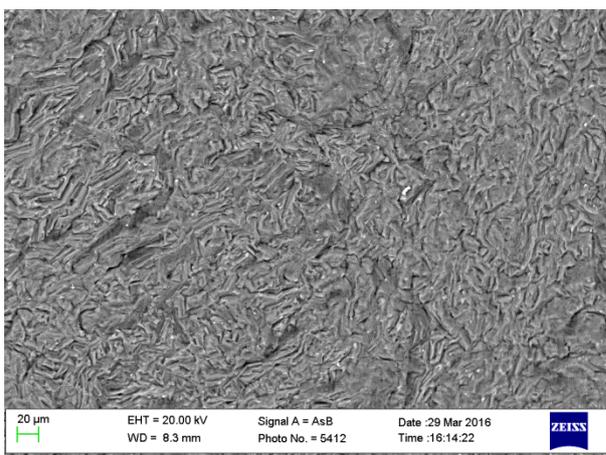
Рисунок 3.24 – Морфология излома образца ZX50 (0,8 %): а, б – зона зарождения трещины; в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона неустойчивого роста трещины; а, в, д – $\times 200$, детектор AsB; б – $\times 1000$, г, е – $\times 500$ детектор InLens



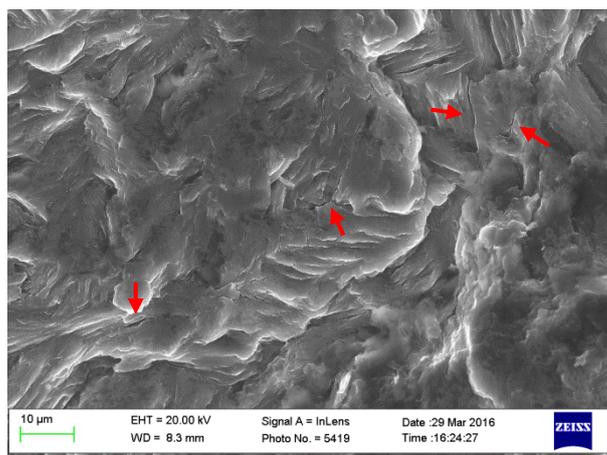
а



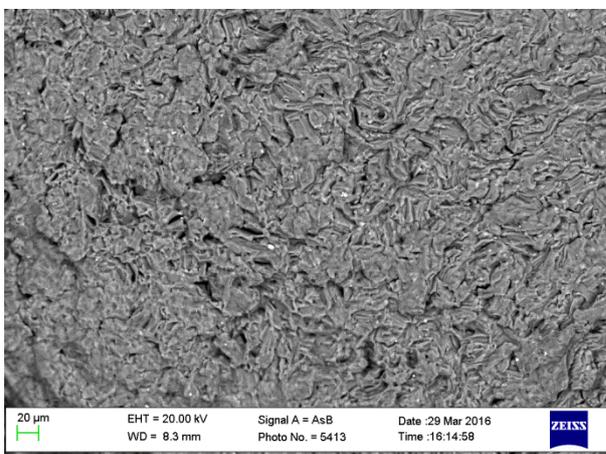
б



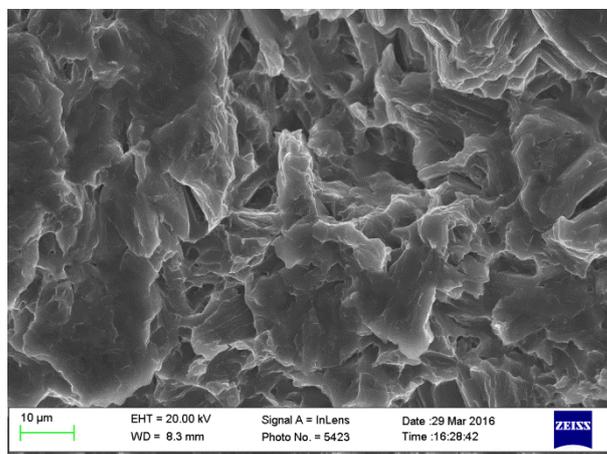
в



г



д



е

Рисунок 3.25 – Морфология излома образца WZ21 (1,2 %): а, б – зона зарождения трещины; в, г – зона устойчивого роста трещины; д, е – зона неустойчивого роста трещины; а, в, д – $\times 200$, детектор AsB; б, г, е – $\times 1000$, детектор InLens

На основании изучения морфологии усталостных разрушений вблизи очага трещины можно сделать вывод о том, что инициация трещины разрушения не связана с каким-либо поверхностным или микроструктурным дефектом. В данном случае, разрушение образца U1 при амплитуде полной деформации 0,6 %, произошедшем вследствие зарождения трещины на вторичных фазах интерметаллидов, является скорее исключением, чем правилом.

В целом, поверхности усталостного разрушения образцов в областях зарождения и устойчивого роста трещины носят только количественное, но не качественное различие. В этих зонах поверхность излома сформировалась по механизмам хрупкого разрушения. Магний и его сплавы имеют гексагональную плотноупакованную кристаллическую решётку, для которой характерно реализация пластической деформации за счет скольжения дислокаций по базисным плоскостям и двойникования. Это связано с величиной критического напряжения сдвига, которая в других системах скольжения, например, призматических и пирамидальных, намного больше, чем в базальной плоскости скольжения, и в условиях усталостных испытаний в них не достигается вовсе. Таким образом, зарождение и распространение магистральной трещины в магниевых сплавах происходит вследствие взаимодействия двойникования и скольжения по базисным плоскостям.

На начальных стадиях разрушения (область 1 и 2) излом представляет собой относительно плоские участки с характерной пластинчатой структурой. Особенно на экструдированных сплавах ZX50 и WZ21 отчётливо виден «ручьистый узор» скола. Для всех сплавов поверхность излома в очаге трещины и при устойчивом её распространении поверхность характеризуется тонкой структурой «ручьистого узора», свидетельствующей о хрупком разрушении.

Для всех исследованных сплавов стоит отметить, что после зарождения усталостной трещины, её устойчивое распространение происходит вдоль

плоскости нормального напряжения, а значит, в меньшей степени зависит от микроструктуры материала.

Как уже отмечалось ранее, интерметаллидные частицы не оказывают существенного влияния на зарождение усталостной трещины (за исключением сплава U1 при амплитуде деформации 0,6 %). Вторичные грубые фазы, конечно, присутствуют в изломах образцов, однако отмечаются в основном в зоне неустойчивого роста трещины и в зоне долома. В сплавах U1 и U2 отчётливо виден яркий контраст (AsB детектор SEM) интерметаллидных включений в неглубоких ямках в зоне неустойчивого роста трещины. Ни одна подобная частица не была обнаружена в образцах экструдированных сплавов ZX50 и WZ21.

Область неустойчивого распространения трещины выглядит довольно грубой на образцах всех сплавов. Она имеет гораздо более развитый рельеф, с предыдущими стадиями разрушения, и имеет небольшой наклон к оси нагрузки. Наличие в этой зоне ямочного рельефа, образованного путём слияния микропор, свидетельствует о вязком поведении образца в завершающих стадиях разрушения. Кроме того, морфология излома в области нестабильного роста трещины напоминает соответствующие поверхности излома после проведения монотонных испытаний на растяжение.

После испытаний на многоцикловую усталость в среде 9 %-го водного раствора NaCl поверхности разрушения образцов обширно покрыты продуктами коррозии. И в этом случае однозначно идентифицировать зоны усталостного разрушения не представляется возможным. На рисунке 3.26 представлены типичные изображения разрушения образцов, полученных при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT OLS4000, на примере образцов сплава ZX50.

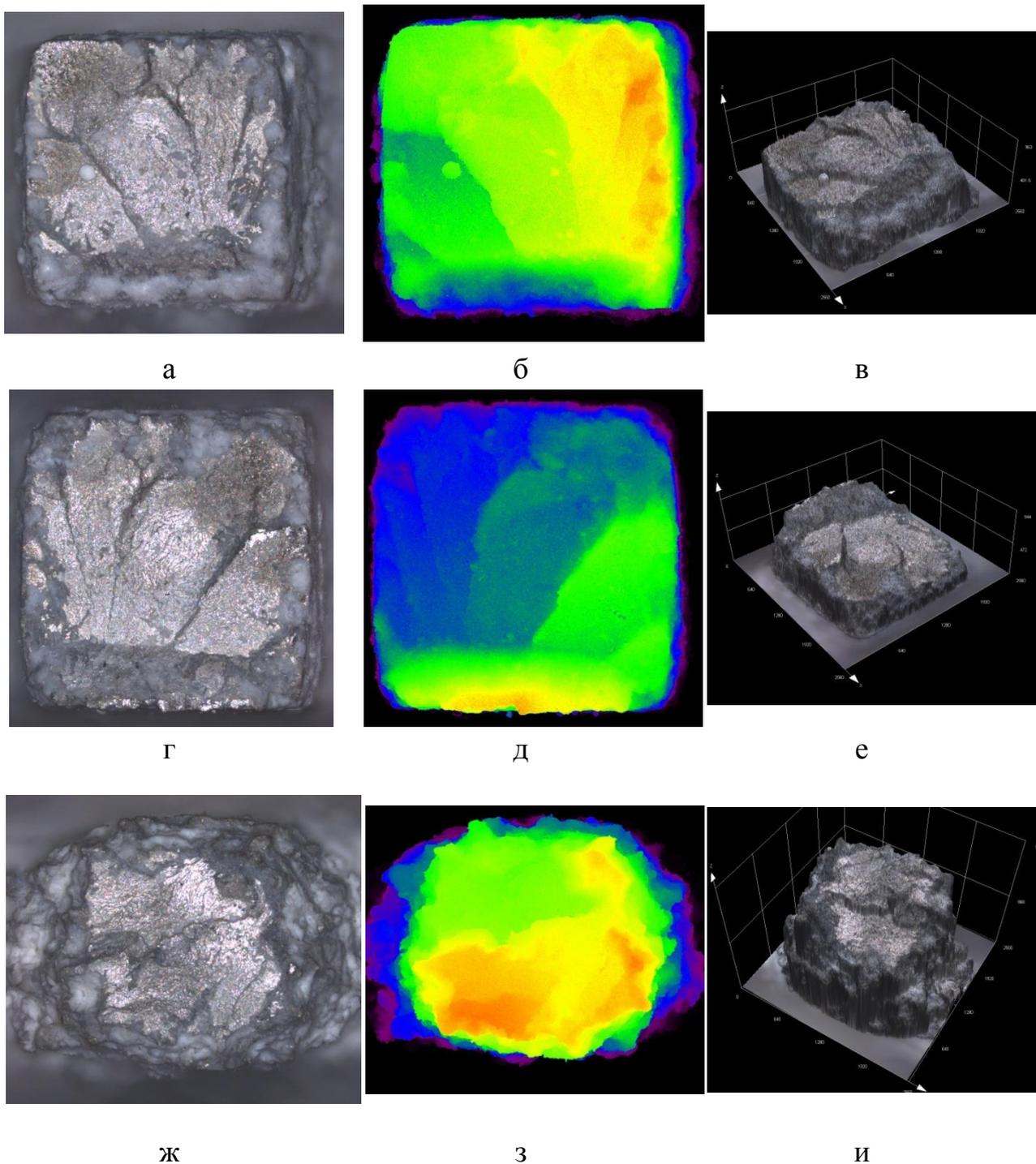


Рисунок 2.6 – Типичный вид изображения поверхности разрушения образцов после усталостных испытаний в многоцикловом режиме в коррозионной среде 0,9NaCl на примере сплава ZX50: а, б, в – испытания при нагрузке 50 МПа; г, д, е – испытания при нагрузке 35 МПа; ж, з, и – испытания при нагрузке 25 МПа; а, б, г, д, ж, з – 2D изображения; в, е, и – 3D изображения

Большое влияние на геометрию образца и излома оказывает нагрузка, при которой происходит испытание. Так, геометрия сечения образцов всех

сплавов, испытанных при больших нагрузках, изменяется незначительно под действием коррозионной среды. Сечение таких образцов лишь немного скругляется, но в целом остаётся прямоугольной формы. В то время как образцы, испытанные при малых нагрузках (25 МПа), в коррозионной среде приобретают, фактически округлое сечение. Вероятнее всего это связано с тем, что при малых нагрузках образец дольше находится в агрессивной среде. Таким образом, роль коррозии в циклических испытаниях сводится к уменьшению сечения образца во время эксперимента, что приводит к увеличению действующих напряжений.

Высокая скорость коррозии при циклических испытаниях оказывается решающим фактором в механической деградации свойств. Можно сделать предположение, что на поверхности образцов образуется очень слабая защитная оксидная плёнка, которая повреждается даже при приложении малых напряжений, открывая, таким образом, незащищённый металл воздействиям агрессивной среды. Под влиянием переменной нагрузки и быстрых коррозионных процессов уменьшается поперечное сечение образца. Локализация деформации может происходить вокруг коррозионных углублений, что способно облегчить зарождение трещины на ранней стадии усталостных испытаний, после чего магистральная трещина быстро продвигается в коррозионной среде.

3.4. ВЫВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализируя результаты микроструктурных исследований магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca можно заключить, что микроструктура всех исследованных сплавов после деформационной обработки неоднородна в большей или меньшей степени. В сплавах присутствуют как крупные нерекристаллизованные зёрна, так и мелкие зёрна, вытянутые в направлении экструзии или плоскости сдвига РКУП. Сплавы U1 и U2 в своей структуре имеют довольно грубые включения вторичных фаз.

Наилучшие результаты по усталостным характеристикам на воздухе показали сплавы U2, ZX50 и WZ21. Так, сплав U2 характеризуется наилучшими свойствами при малоциклового усталости, однако уступает сплавам ZX50 и WZ21 при испытаниях на многоциклового усталости. Эти два биорезорбируемых сплава проявили усталостные характеристики близкие к экструдированному высокопрочному конструкционному магниевому сплаву ZK60 [104]. В то же время, все исследованные сплавы показали недопустимо плохие усталостные свойства в агрессивной среде медицинского физиологического раствора.

Анализ изломов образцов деформационно упрочненных сплавов после малоциклового усталости позволяет сделать следующие выводы:

1. Исследование морфологии изломов образцов, испытанных с большой и малой амплитудой циклической деформации, во всех случаях позволяет однозначно установить область зарождения магистральной трещины.
2. В изломах образцов из сплавов U1 и U2 ярким контрастом проявляются интерметаллидные включения Mg-Zn-Ca, наблюдаемые ранее в микроструктуре этих сплавов.
3. Зарождение разрушения сплава U1 при малых амплитудах циклической деформации произошло на интерметаллидной частице, а при амплитуде деформации, равной 2%, вблизи скопления интерметаллидных частиц. Таким образом, наличие интерметаллидных частиц в структуре сплава U1 вероятнее всего ухудшает усталостные характеристики.
4. В сплаве U2 в очаге разрушения не были обнаружены интерметаллидные частицы, что позволяет сделать вывод о том, что частицы вторичных фаз в сплаве U2 не оказывают влияния на его механические свойства.
5. Изменение амплитуды полной циклической деформации не влияет на морфологию изломов образцов ZX50 и WZ21. Для сплава без

кальция – U3, при увеличении амплитуды полной циклической деформации механизм разрушения не меняется, однако появляется характерный для скола «ручьистый узор», который не был обнаружен при малых амплитудах деформации.

6. В целом морфология изломов сплавов после малоциклового усталостного разрушения представляет собой типичный транскристаллитный скол с последующим ямочным строением излома предшествующего области долома.

Анализ изломов после многоцикловых усталостных испытаний в коррозионной среде (0,9 NaCl) позволяет заключить следующее: роль коррозии в циклических испытаниях сводится к уменьшению сечения образца во время эксперимента, что приводит к увеличению действующих напряжений, что особенно актуально при небольших напряжениях эксперимента, когда образец дольше находится в агрессивной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из исследованных магниевых биоразлагаемых сплавов наилучшими характеристиками обладают сплавы U2, ZX50 и WZ21. Полученные с помощью деформационного упрочнения бимодальные микроструктуры сплавов оказывают положительное влияние на усталостные характеристики. При этом у сплава U2 есть некий потенциал по улучшению микроструктурного строения путём измельчения довольно грубой сети интерметаллидных включений дополнительными проходами РКУП.

Однако усталостные испытания в агрессивной среде показывают неудовлетворительные результаты для всех сплавов, что является серьёзным препятствием для применения этих сплавов в качестве медицинских имплантатов. Получается, что хорошие коррозионные и механические свойства, которые достигаются за счет оптимизации химического состава и термомеханической обработки сплавов, становятся уже не настолько важны, т.к. усталостная коррозионная стойкость оказывается много ниже ожидаемой. Таким образом, необходимо решить возникшую проблему по увеличению усталостной стойкости в коррозионной среде для практического применения магниевых биоразлагаемых сплавов в медицинском приложении.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. <http://ocw.mit.edu/index.htm>. Massachusetts Institute of Technology (MIT) Open Course Ware (OCW)
2. http://bone-surgery.ru/view/osteosintez_polimerami Остиосинтез полимерами 10.02.2016
3. B.D. Rather, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons. Biomaterial sciences^ An introduction to materials in medicine. 1996, San Diego: Academic Press. P. 1.
4. J.S. Temenoff, A.G. Mikos. Biomaterials: The interection of biology and materials science. 2008, USA: Pearson Education. P. 2.
5. Frank Witte. The history of biodegradable magnesium imolants: A review. // Acta Biomaterial 6 (2010) 1680-1692.
6. Mitsuo Niimonu. Mechanical properties of biomedical titanium alloys // Materials Science and Engineering A243 (1998). pp. 231-236
7. Yu Lu. Microstructure and Degradation Behaviour of Mg-Zn(-Ca) Alloys. // A thesis submitted to the University of Birmingham for the degree of Doctor of Philosophy. 2014. School of Metallurgy and Materials University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, United Kingdom. 205 pp.
8. Mariana Kuffovã Fatigue Endurance of magnesium alloys, Armed Forces Academy of General Milan Rastislav Stefanik, Fhe Slovak Republic, Magnesium alloys – Design, Processing and Properties, 2011, pp. 129-162
9. Y. Zheng. Magnesium alloys as degradable biomaterials. Boca Raton: CRC Press. 2016. p. 1. Online resourse
10. Huse EC. A new ligature? Chicago Med J Exam 1878: 172-2
11. O Luder, J.E. Lein, T.K. Aune, K. Nisancioglu. // The role of Mg₁₂Al₁₂ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91 // Corrosion 45(9). 1989. pp. 741-748
12. Метаболизм магния и терапевтическое значение его препаратов. / пособие для врачей / М.: Медпрактикаю 2002. 28 с.

- 13.T. Okuma. Magnesium and bone strength // Nutrition 17 (7-8). 2001. pp.679-680.
- 14.A. Hartwig. Role of magnesium in genomic stability. // Mutation Research-Fundamental and Molecular of Mutagenesis. 475 (1-2). 2001. pp.113-121.
- 15.H. Rubin. Magnesium: the missing element in molecular views of cell proliferation control. // Bioessays 27 (3). 2005. pp. 311-320.
- 16.L.E. Claes. Mechanical characterization of biodegradable implants. // Clinical Materials. 10 (1-2). 1992. pp. 41-46.
- 17.L.P. Xu, G.N. Yu, E. Zhang, F. Pan, K, Yang. In vivo corrosion behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application. // Journal of Biomedical Materials Research. 83A(3). 2007. pp. 703-711.
- 18.X.N. Gu, Y,F, Zheng, Y. Cheng, S.P. Zhong, T.F. Xi. In vivo corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. // Biomaterials. 30(4). 2009. pp. 484-498.
- 19.N.E.L. Saris, E. Mervaala, H. Karppanen, J.A. Khawaja, A. Lewenstam. Magnesium – An update on physiological, clinical and analytical aspects. // Clinica Chimica Acta. 294 (1-2). 2000. pp. 1-26.
- 20.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 associates bone respons. // Biomaterials. 26. 2005. pp. 3557-3563.
- 21.M.P. Stiger, A.M. Pietac, J. Huandai, G. Dias. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. // Biomaterials. 27(9). 2006. pp. 1728-1734.
- 22.F. Witte, H.Ulrich, M Rudert, E, Willbold. Biodegradable magnesium scaffolds: Part I: Appropriate inflammatory respons. // Journal of Biomedical Materials Research. 83A(3). 2007. pp. 748-756.
- 23.B. Heublein, R. Rohde, V. Kaese, M. Niemeyer, W. Hartung, A. Haverich, Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? // Heart 89(6). 2003. pp. 651-656.

- 24.P. Zartner, M. Buettner, H. Singer, M. Sigler. First biodegradable metal stent in a child with congenital heart disease: Evolution of macro and histopathology. // *Catheterization and Cardiovascular Interventions*. 69 (3). 2007. pp. 443-446.
- 25.C.E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, and T. Asahina. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. // *Scripta Materialia*. 45 (10). 2001. pp. 1147-1153.
- 26.G.L. Song. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. // *Advanced Engineering Materials*. 7 (7). 2005. pp. 563-586.
- 27.H. Hermawan, D. Dube, D. Mantovani. Developments in metallic biodegradable stents. // *Acta Biomaterialia*. 6(5). 2010. pp. 1693-1697.
- 28.F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 12 (5-6). 2008. pp. 63-72.
- 29.Q.M. Peng, Y.D. Huang, L. Zhou, N. Hort, K.U. Kainer. Preparation and properties of high purity Mg-Y biomaterials. // *Biomaterials*. 31(3). 2010. pp. 398-403.
- 30.N.T. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis, M.P. Staiger. A survey of biocorrosion rates of magnesium alloys. // *Corrosion Science*. 52(2). 2010. 287-291.
- 31.W.D. Mueller, M.L. Nascimento, M.F.L. de Mele. Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterials applications. // *Acta Biomaterialia*. 6(5). 2010. pp. 1749-1755.
- 32.W.C. Kim, J.G. Kim, J.Y. Lee, H.K. Seok. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials. // *Materials Letters*. 62(25). 2008. pp. 4146-4148.
- 33.Y.Z. Wan, G.Y. Xiong, H.L. Luo, F. He, Y. Huang, X.S. Zhou. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy. // *Materials & Design*. 29 (10). 2008. pp. 2034-2037.

- 34.C.H. Ku, D.P. Pioletti, M. Browne, P.J. Gregson. Effect of different Ti-6Al-4V surface treatments on osteoblasts behavior. // *Biomaterials*. 23 (6). 2002. pp. 1447-1454.
- 35.J.J. Jacobs, A.K. Skipor, J. Black, R.M. Urban, J.O. Galante. Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy. // *Journal of Bone and Joint Surgery – American Volume* 73A (10). 1991. pp. 1475-1486.
- 36.M. Shingde, J. Hughes, R. Boadle, E.J. Wills, R. Pamphlett. Macrophagic miofasciitis associated with vaccine-derived aluminium. // *Medical Journal of Australia*. 183 (3). 2005. pp. 145-146.
- 37.S.S. Abd El-Rahman. Neuropathology of aluminum toxicity in rats (glutamate and GABA impairment). // *Pharmacological Research*. 47 (3). 2003. pp. 189-194.
- 38.G.L. Song, A. Atrens. Understanding magnesium corrosion – A framework for improved alloy performance. // *Advanced Engineering Materials*. 5 (12). 2003. pp. 837-858.
- 39.G.L. Song, A. Atrens. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. // *Advanced Engineering Materials*. 1 (1). 1999. pp. 11-33.
- 40.W.S. Loose. *Corrosion and Protection of Magnesium*, ed. L.M. Pidgeon, J.C. Mathes, N.E. Woldmen 1946: ASM International, Materiald Park. pp. 173-260.
- 41.Y.C. Xin , C.L. Liu, X.M. Zhang, G.Y. Tang. X.B. Tian, P.K.Chu Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids // *Journal of Materials Research* 22(7), 2007, pp. 2004-2011.
- 42.I.J.Polmear *Light Alloys: From traditional alloys to nanocrystals* // Oxford: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2006, 237.
- 43.J.E.Hillis The effects of heavy-metal contamination on magnesium corrosion performance // *Light Metal Age* 41(5-6), 1983, pp. 25-29.
- 44.M.M.Avedesian, H.Baker *ASM Specialty Handbook: Magnesium and magnesium alloys*, 1999: ASM international. p.17.

45. J.Z. Ilich, J.E. Kerstetter Nutrition in bone health revisited: A story beyond calcium // *Journal of the American College of Nutrition* 19(6), 2000, pp. 715-737.
46. E.L. Zhang, L. Yang, J.W. Xu, H.Y. Chen Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Si (-Ca, Zn) alloy for biomedical application // *Acta Biomaterialia* 6(5), 2010, pp. 1756-1762.
47. E.L. Zhang, L. Yang. Microstructure, mechanical properties and biocorrosion properties of Mg-Zn-Mn-Ca alloy for biomedical application // *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 497(1-2), 2008, pp. 111-118.
48. B. Zhang, Y. Hou, X. Wang, Y. Wang, L. Gend Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions // *Materials Science and Engineering: C* 31, 2011, pp. 1667-1673.
49. I.P. Gunde, A.C. Hanzi, A.S. Sologubenko, P.J. Uggowitzer High-strength magnesium alloys for degradable implant applications // *Materials Science and Engineering A* 528, 2011, pp. 1047-1054.
50. W.D. Yang, P. Zhang, J.S. Liu, Y.F. Xue Effect of long-term intake of Y³⁺ in drinking water on gene expression in brains of rats // *Journal of Rare Earths* 24(3), 2006, pp. 369-373.
51. B.P. Zhang, Y.L. Huo, X.D. Wang, Y. Wang, L. Gend Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions // *Materials Science & Engineering C - Materials for Biological Applications* 31(8), 2011, pp. 1667-1673.
52. Z.G. Xu, C. Smith, S.O. Chen. J. Sankar Development and microstructural characterizations of Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications // *Materials Science and Engineering B - Advanced Functional Solid-State Materials* 176(20), 2011, pp. 1660-1665.

53. Y. Sun, B.P. Zhang, Y. Wang, L. Gend, X.H. Jiao Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy // *Materials & Design* 34, 2012, pp. 58-64.
54. R.R. Mulyukov, A.A. Nazarov, R.M. Imayev, G.F. Khasanova, R.M. Galeev, O.R. Valiakhmetov, Principles of processing of an ultrafine-grained structure in large-section billets // *Lett. on Mat.* 4, 2014, pp. 295-301.
55. D.R. Nugmanov, O.Sh. Sitdikov, M.V. Markushev, Microstructure evolution in MA14 magnesium alloy under multi-step isothermal forging // *Lett. on Mat.* 1, 2011, pp. 213-216.
56. D.R. Nugmanov, O.Sh. Sitdikov, M.V. Markushev, Electron-microscopy analysis of changes in magnesium alloy parameters of excess phases due to multistep isothermal forging // *Lett. on Mat.* 4, 2014, pp. 209-214.
57. Маркушев М.В. К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов? / Письма о материалах т.1, 2011, С. 36-42.
58. Сосенушкин А.Е. Устройство для равноканального углового прессования/ Патент №86507 на полезную модель./ Сосенушкин Е.Н., Овечкин Л.М., Артеc А.Э. и др. – Бюлл. №25. – 2009.
59. Столяров В.В. Деформационные методы измельчения структуры // Вестник научно-технического развития, 2013, №4 (68), С. 29-36.
60. T. Beldjoudi, C. Fiaud, L. Robbiola, Influence of homogenization and artificial aging heat-treatments on corrosion behavior of Mg-Al alloys // *Corrosion* 49(9), 1993, pp. 738-745.
61. R. Zeng, E. Han, W. Ke, Fatigue and Corrosion Fatigue of Magnesium Alloys // *Materials Science Forum* Vols. 488-489, 2005, pp. 721-724
62. S. Ando, N. Iwamoto, T. Hori etc, *J. Jpn Inst. Met.* 65(3), 2001:187
63. M. J. May, R. W. K. Honeycombe, *J. Inst. Met.* 92, 1963-64:41
64. T. M. Yue, H. U. Ha, N. J. Musson, *J Mater Sci.* 30, 1995: 2277

65. Stalmann A, Sebastian W, Friedrich H, Schumann S, Drööder K. *Adv Eng Mater* 2001;3:969.
66. Berbon PB, Furukawa M, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *Metall Mater Trans* 1999;30A:1989.
67. Iwahashi Y, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *Acta Mater* 1998;46:3317
68. Iwahashi Y, Wang J, Horita Z, Nemoto M, Langdon TG. *ScrMater* 1996;35:143
69. Ho-Kyung Kim, Young-In Lee, Chin-Sung Chung, *Fatigue properties of a fine-grained magnesium alloy produced by equal channel angular pressing // Scripta Materialia* 52, 2005, pp. 407-477
70. L.R.Jackson, H.J.Grover, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.* 46,1946: 783-798
71. L.Wagner, M.Hilpert, J.Wendt etc., *Mater. Sci. Forum*, 419-422, 2003: 93
72. S.Suresh. *Fatigue of materials*, Cambridge: Cambridge University Press; 1991
73. V. V. Ogarevic and R. I. Stephens, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 20,1990, p.141
74. A. Eliezer, E. M. Gutman, E. Abramov et al. ,*J Light Metals*, 1, 2001, pp. 179-186
75. U. Fuchs, Hj. Liowsky, H. Mayer etc, *Mat. -Wiss. u. Werkstofftech.* 33, 2002, p.15
76. U. Fuchs, Hj. Liowsky, H. Mayer etc., *Mat. -wiss. u. Werkstofftech.* 33, 2002, p. 117
77. L. Wagner, M. Hilpert, J.Wendt etc., *Mater. Sci. Forum*, 419-422, 2003, p. 93
78. M.F. Horstemeyer, Yang N., Gall K. etc., *Fatigue Fract Engng Mater Struct*, 25, 2002, p. 1045
79. R.Zeng, E.Han, L.Liu etc., *Chinese J. of Mater. Research*, 17(3), 2003, p. 241
80. R.Zeng, E.Han, W.Ke etc., *Chinese J. Mater. Research*
81. J.A. Helsen, H.J. Breme. *Metals as biomaterials*. 1998: Wiley. p.23.

- 82.F.Baruthio, O.Guillard, J.Arnaud, F. Pierre, R.Zawislak, Determination of Manganese in Biological-Materials by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry - A Review // *Clinical Chemistry* 34(2), 1988, pp. 227-234.
- 83.M.Aschner, T.R.Guilarte, J.S.Schneider, W.Zheng, Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity // *Toxicology and Applied Pharmacology* 221(2), 2007, pp. 131-147.
- 84.N.A.Bock, F.F.Paiva, G.C.Nascimento, J.D.Newman, A.C.Silva. Cerebrospinal fluid to brain transport of manganese in a non-human primate revealed by MRI. // *Brain Research* 1198, 2008, pp. 160-170.
- 85.S.A.Khan, Y.Miyashita, Y.Mutoh, Z.Bin Sajuri. Influence of Mn content on mechanical properties and fatigue behavior of extruded Mg alloys // *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 420(1-2), 2006, pp. 315-321.
- 86.Y.Chino, M.Kobata, H.Iwasaki, M.Mabuchi, Tensile properties from room temperature to 673 K of Mg-0,9 mass% Ca alloy containing lamella Mg₂Ca // *Materials Transactions* 43(10), 2002, pp. 2643-2646.
- 87.F.O.Riemelmoser, M.Kuhlein, H.Kilian, M.Kettner, A.C.Hanzi, P.J.Uggowitzer, Micro-alloyed wrought magnesium for room-temperature forming. // *Advanced Engineering Materials* 9(9), 2007, pp. 799-802.
- 88.Z.J.Li, X.N.Gu, S.Q.Lou, Y.F.Zheng, The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // *Biomaterials* 29(10), 2008, pp. 1329-1344.
- 89.S.X.Zhang, X.N.Zhang, C.L.Zhao, J.A.Li, Y.Song, C.Y.Xie, H.R.Tao, Y.Zhang, Y.H.He, Y.Jiang, Y.J.Bian, Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial // *Acta Biomaterialia* 6(2), 2010, pp. 626-640.
- 90.D.S.Yin, E.L.Zhang, S.Y.Zeng, Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18(4), 2008, pp. 763-768.

- 91.F.H.Dalla Torre, A.C.Hanzi, P.J.Uggowitzer, Microstructure and mechanical properties of microalloyed and equal channel angular extruded Mg alloys // Scripta Materialia 59(2), 2008, pp. 207-210.
- 92.L.P.Xu, E.L.Zhang, D.S.Yin, S.Y.Zeng, K.Yang, In vitro corrosion behaviour of Mg alloys in a phosphate buffered solution for bone implant application // Journal of Materials Science-Materials in Medicine 19(3), 2008, pp. 1017-1025.
- 93.A.C.Hanzi, I.Gerber, M.Schinhammer, J.F.Loffler, P.J.Uggowitzer, On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg-Y-Zn alloys // Acta Biomaterialia 6(5), 2010, pp. 1824-1833.
- 94.M.B.Kannan, Y.H.He, A.Sandham, Calcium phosphate deposition on magnesium alloy for bioimplant applications. // PRICM 7, Pts 1-3 654-656, 2010, pp. 2196-2199.
- 95.R.Ambat, N.N.Aung, W.Zhou, Studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy // Journal of Applied Electrochemistry 30(7), 2000, pp. 865-874.
- 96.R.Ambat, N.N.Aung, W.Zhou, Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. Corrosion Science, 2000. 42(8), pp. 1433-1455.
- 97.A.Fones, The corrosion of magnesium, in School of metallurgy and materials 2005, University of Birmingham: Birmingham. p. 13.
- 98.ГОСТ 25.505-85 «Расчёты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытаний на малоцикловую усталость при термомеханическом нагружении»
- 99.А.Ю. Виноградов, Е.В. Васильев, М.Л. Линдеров, Д.Л. Мерсон, Е.О. Ржевская, Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-Zn-Ca // Вектор науки ТГУ. 2015. №4 (34). С. 18-24.

100. J.Hofstetter, M.Becker, E.Martinelli, A.M.Weinberg, B.Mingler, H.Kilian, S.Pogatscher, P.J.Uggowitzer, J.F.Löffler, High-Strength Low-Alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca Alloys with Excellent Biodegradation Performance, JOM 66, 2014, pp. 566-572.
101. Городецкий В. В. Препараты магния в медицинской практике. Малая энциклопедия магния / В. В. Городецкий, О. Б. Талибов. М.: Медпрактика, 2003. С. 44.
102. Севастьянов В.И. Биоматериалы, системы доставки лекарственных веществ и биоинженерия // Вестник трансплантологии и искусственных органов Том 11, № 3, 2009, С. 69-80.
103. E.Ma, Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys, Jom 58, 2006, pp. 49-53.
104. D.M.Constantinescu, P.Moldovan, W.H.Sillekens, M.Sandu, D.Bojin, F.Baciu, D.A.Apostol, M.C.Miron, Static and fatigue properties of magnesium alloys used in automotive industry. Sci.Bull. Automot.Ser. 2009, 19 (B). pp. 33-39