

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

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование)

22.03.01. «Материаловедение и технологии материалов»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Современные материалы и технологии их производства»

(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему «Исследование коррозионной усталости сплава МА14»

Студент

Г.В. Костин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

канд. техн. наук, доцент А.В. Святкин

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2022

## Аннотация

Выпускная квалификационная работа состоит из: 58 страниц, 26 рисунков, 4 таблиц, 44 источников.

Исследование коррозионной усталости сплава MA14 является актуальной темой в наше время, поскольку магниевый деформируемый сплав может стать перспективным материалом для создания временных биоразлагаемых медицинских имплантатов, таких как стенты или фиксаторы.

В настоящей работе в рамках подхода, основанного на определении срока службы под напряжением, анализируется поведение циклического разрушения экструдированного, системы Mg-Zn-Zr сплава MA14 в NaCl-содержащей симулированной жидкости организма (SBF). Основное внимание уделяется влиянию частоты на усталостную долговечность, влиянию шероховатости поверхности и тонкого покрытия Zr.

В связи с этим при выполнении исследований были решены основные задачи:

- Определена исходная микроструктура и свойства сплава MA14;
- Проведены испытания на коррозионную усталость в воздухе и имитирующей жидкости организма;
- Проведен анализ методом EBSD - (метод дифракции обратно рассеянных электронов);
- Определено влияние шероховатости поверхности на усталостную долговечность;
- Проведены коррозионные испытания образцов с защитным Zr-покрытием и без него.

Полученные результаты работы свидетельствуют о том, что обработка поверхности путем тонкой механической полировки или нанесения тонкого металлического биосовместимого покрытия может помочь улучшить слабую защитную способность пассивного слоя на поверхности магния, однако это

не гарантирует эквивалентного улучшения сопротивления коррозионной усталости. Ускоренная деградация под воздействием окружающей среды при циклическом нагружении происходит в магниевых сплавах из-за сложного взаимодействия между коррозионным повреждением, коррозионным растрескиванием под напряжением и циклическими нагрузками.

Микроструктура образца МА14 в экструдированном состоянии неоднородна из-за неполной динамической рекристаллизации. Средний размер зерна без учета краевых зон составляет около 3,9 мкм.

Возникновение коррозионной усталости в сплавах магния усугубляется сильной чувствительностью к частоте испытаний. Усталостная долговечность значительно снижается с уменьшением частоты испытаний и увеличением времени воздействия агрессивной среды.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа, полученные на поперечном сечении образца, подтверждают, что в соответствии с целью настоящей работы на поверхности образовалось достаточно чистое покрытие циркония, без окисления.

В заключении были сделаны выводы на основе результатов исследований. Безусловно очевидно, что создание микроструктур биосовместимых магниевых сплавов с целью получения более высокой прочности, предпочтительно с повышенной пластичностью и улучшенной коррозионной стойкостью, остается актуальной и сложной задачей, несмотря на обширные исследовательские усилия в последние десятилетия.

## Abstract

The study of MA14 alloy corrosion fatigue is an acute problem nowadays because the magnesium wrought alloy can become a non-conventional material and can be used for creating temporary biodegradable medical implants, such as stents or fixators.

The present research analyzes the cyclic failure behavior of the extruded Mg-Zn-Zr system MA14 alloy in a NaCl-containing simulated body fluid (SBF) as part of the life cycle appraisal approach. Much attention is paid to the influence of the frequency on the fatigue life capability, as well as the influence of the surface roughness and the thin Zr coating.

In this regard, the main tasks of the research are:

- To determine the initial microstructure and the properties of MA14 alloy;
- To carry out the corrosion fatigue tests in the air and simulated body fluid;
- To conduct an analysis by using Electron Backscattered Diffraction Techniques;
- To determine the influence of the surface roughness on the fatigue life capability;
- To carry out the corrosion tests of the samples with protective Zr-coating and without it.

Overall, the obtained results and findings of the work suggest that surface treatment by fine mechanical polishing or by applying the thin metallic biocompatible coating can help improve the weak protective capacity of the passive layer on the magnesium surface and reduce the average corrosion rate, but it does not guarantee an equivalent improvement of the corrosion fatigue resistance. The accelerated environmental degradation under cyclic loading occurs in magnesium alloys due to the complex interaction between the corrosion damage, stress corrosion cracking, and cyclic loading.

The microstructure of the sample MA14 in the extruded state is heterogeneous due to incomplete dynamic recrystallization. The average grain size excluding the marginal zones is about 3.9  $\mu\text{m}$ .

The occurrence of corrosion fatigue in magnesium alloys is exacerbated by strong sensitivity to test frequency. Fatigue life decreases significantly with decreasing test frequency and increasing time of exposure to the corrosive medium.

The results of energy dispersive X-ray analysis obtained on a cross section of the sample confirm that, in accordance with the purpose of this work, a fairly pure zirconium coating was formed on the surface, without oxidation.

In conclusion, it should be highlighted that the creation of biocompatible magnesium alloys microstructures to obtain higher strength preferably with the improved malleability and the improved corrosion resistance has remained a pressing and challenging task despite researchers' diligent efforts made in recent decades.

## Содержание

Аннотация .....	2
Введение.....	7
1 Литературный обзор .....	8
1.1 Общеизвестные научные данные о магниевых сплавах .....	8
1.2 Научные данные сплава МА14 (ZK60). Влияние легирующих элементов .....	11
1.3 Коррозионная усталость магниевых сплавов .....	20
1.3.1 Способы обработки магниевых сплавов .....	23
1.3.2 Проведение испытаний на коррозионную усталость.....	24
1.4 Формирование цели и задач работы .....	26
2 Методики по исследованиям магниевых сплавов .....	28
2.1 Методики по испытаниям на коррозионную усталость МА14.....	33
3 Экспериментальные результаты.....	40
3.1 Влияние частоты испытаний на коррозионную усталость.....	43
3.2 Влияние шероховатости поверхности .....	45
3.3 Влияние циркониевых покрытий .....	47
Заключение .....	52
Список используемых источников.....	53

## Введение

Магниевые сплавы являются одними из самых легких конструкционных материалов [30]. Они стали широко используемыми для различных технических применений, особенно в автомобильной и авиационной промышленности, электронике [18,27,43]. Также магниевые сплавы имеют большой потенциал для использования в медицине и представляют собой современный класс биоразлагаемых металлических материалов, которые привлекают всё большее внимание в качестве потенциального матричного материала для биомедицинских применений [20,22,33].

Ожидается, что объём мирового рынка магниевых сплавов достигнет 4,254 млн. долларов США в 2028 году, а темпы роста в течение прогнозируемого периода составят 11,8%. Быстрое распространение электромобилей, растущие инициативы по поддержке со стороны правительств различных стран. Появление и внедрение инновационных процессов, таких как рео-литьё и тиксоформирование; рост осведомлённости о преимуществах использования магниевых сплавов перед другими сплавами, растущее использование в различных отраслях промышленности, таких как аэрокосмическая, оборонная и медицинская являются одними из основных факторов, которые, как ожидается, будут в значительной степени стимулировать рост рынка магниевых сплавов. Однако колебания стоимости магния и проблемы, связанные со сваркой и коррозией магниевых сплавов, являются факторами, которые могут сдерживать рост рынка в определённой степени [22].

В настоящее время наблюдается увеличение спроса на изделия из магниевых сплавов. Доминирующей технологией в производстве этих изделий является фасонное литьё, особенно литьё под давлением в машинах с горячей и холодной камерами [36].

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Общеизвестные научные данные о магниевых сплавах

Магний занимает восьмое место по распространённости в земной коре [28]. В свободном виде магний не встречается, но входит в виде карбонатов и силикатов в состав горных пород, а также растворён в морской и озёрной воде в виде сульфатов и хлоридов. По химическим свойствам магний относится к щелочноземельным металлам. Температура плавления магния составляет  $650^{\circ}\text{C}$ . Магний имеет гексагональную плотноупакованную решётку и не претерпевает полиморфных превращений [9]; его плотность при  $20^{\circ}\text{C}$  составляет  $1,738 \text{ г/см}^3$  (при  $650^{\circ}\text{C}$  –  $1,584 \text{ г/см}^3$ ); модуль Юнга – (41 – 45 ГПа); теплопроводность –  $156 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ; электропроводность –  $22,4 \cdot 10^6 \text{ S см}^3$ ; молярная теплоёмкость –  $24,9 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль)}$ ; молярный объём –  $14,0 \text{ см}^3/\text{моль}$  [15]. Это химически активный металл, его поверхность быстро тускнеет из-за окисления на воздухе, при этом образуется оксидная плёнка ( $\text{MgO}$ ), которая защищает от окисления до температуры  $450^{\circ}\text{C}$ . При более высоких температурах оксидная плёнка становится пористой, рыхлой из-за резкого увеличения скорости окисления магния, по этой причине облегчается доступ кислорода к поверхности металла. При нагреве выше  $623^{\circ}\text{C}$  магний воспламеняется и горит, излучая ослепительный яркий свет [9]. Благодаря высокой химической активности к кислороду магний применяют в качестве раскислителя в производстве стали и цветных сплавов, а также для получения трудновосстанавливаемых металлов, таких как титан, цирконий и др. [12].

В медицинской практике на протяжении многих лет в качестве постоянных имплантатов применялись такие материалы, как нержавеющая сталь, сплавы титана, кобальта, но применение этих металлических сплавов имеет несколько существенных недостатков. Существуют значительные ограничения и проблемы, связанные с применением постоянных



имплантатов [3]. Прежде всего – различие в механических свойствах данных сплавов и натуральных костей (таблица 1). Вторая проблема, которая ограничивает применение постоянных имплантатов, связана с коррозионными процессами, протекающими в организме. Коррозионные процессы приводят к выделению токсичных ионов металлов, (таких как Cr, Ni, Co), что может привести к нежелательным иммунным ответам и даже к отторжению имплантата организмом. Поэтому перед учеными и исследователями была поставлена задача создания биосовместимых и биоразлагаемых имплантатов, которые оставались бы в организме на ограниченный срок, используемый для восстановления повреждения [3].

Магний является перспективным металлом для создания временных биоразлагаемых медицинских имплантатов, таких как стенты или фиксаторы для переломов костей. Биоразлагаемый имплантат постепенно корродирует в жидкостях человеческого организма и замещается заживающей тканью. Потенциальные области применения магниевых сплавов представлены конструкционными материалами для ортопедии и временными сердечно-сосудистыми устройствами [13,24]. Преимущество биоразлагаемых имплантатов заключается в том, что они медленно разрушаются в организме человека и постепенно замещаются растущей твердой тканью. Повторная операция не требуется, и это значительно снижает неудобства для пациента и уменьшает затраты на здравоохранение. Показатели плотности ( $1,738 \text{ г/см}^3$ ) и модуля Юнга (41 – 45 ГПа) у магния близки к показателям натуральной кости ( $1,8 - 2,1 \text{ г/см}^3$ ) и ( $\approx 30 \text{ ГПа}$ ), чем у других биоматериалов, используемых для фиксации переломов костей [21,38].

На основе сравнения характеристик (таблица 1) можно сделать вывод, что магниевые сплавы обладают наиболее предпочтительными механическими свойствами (плотность, пределы прочности и текучести, модуль упругости) наиболее приближенными к показателям кости человека, относительно других биоразлагаемых материалов. Кроме этого, ионы (Mg) являются важной химической составляющей в процессе метаболизма

человека (с потребностью около 250-300 мг/сут), что объясняет их естественное нахождение в костной ткани и, соответственно, сродство магниевых имплантатов к естественной химической среде организма [3].

Таблица 1 – Механические свойства материалов, применяемых в качестве имплантатов [3,8]

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относит. удлинение, %	Модуль упругости , ГПа
Кость	1,8 – 2,1	104 – 121	110 – 130	0,7 – 3	15 – 25
Биоразлагаемые материалы					
Mg	1,74 – 2,0	65 – 100	90 – 190	2 – 10	41 – 45
AZ31	1,78	185	263	15 – 23	45
AZ91	1,81	160	150	2,5	45
Zn-Al-Cu	5,79	171	210	1	90
Fe-20Mn	7,73	420	700	8	207
Неразлагаемые материалы					
Керамика	4	–	400 – 580	0,12	260-410
Ti-6Al-4V	4,43	880	950	14	113,8
Ti-6Al-7Nb	4,52	800	900	10	105
Co-20Cr-15Ni- 7Mo	7,8	240-450	450-960	50	195-230

Известно, что несоответствие модулей упругости имплантата и кости может вызвать нежелательный эффект «экранирования напряжения», который заключается в неоднородной передаче напряжения между имплантатом и костью, что приводит к снижению скорости роста кости. Преимущество магния перед биоразлагаемыми полимерами (полилактид) и керамикой (гидроксиапатит) заключается в более высокой прочности на

разрыв и пластичности, что является важным показателем для таких нагрузочных применений, как винты, штифты и т.д [13].

Из сравнения свойств таблицы 1 следует, что наиболее перспективным материалом для изготовления имплантатов является магниевый сплав, в частности деформируемый, как обладающий более высоким уровнем механических свойств. Согласно программе работ, был выбран сплав МА14, как обладающий наиболее удачным комплексом механических свойств, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 (б) – Механические свойства сплава МА14 [8]

Сплав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относит. удлинение, %	Модуль упругости, ГПа
МА14	1,80	175 – 245	265-315	4 – 6	42

## **1.2 Научные данные сплава МА14 (ZK60). Влияние легирующих элементов**

Сплав МА14 (аналог ZK60) относится к классу деформируемых магниевых сплавов, принадлежит системе Mg-Zn-Zr [9]. Химический состав сплава представлен в таблице 3.

МА14 относится к высокопрочным магниевым сплавам, из него изготавливают прессованные полуфабрикаты, штамповки и поковки. Деформируемые полуфабрикаты из сплава, как отмечено в статьях [4,5] рекомендуется применять в состоянии после искусственного старения (искусственное старение после литья – один из видов термической обработки для магниевых сплавов, имеет обозначение «Т1» по ГОСТ 2856).

Таблица 3 – Химический состав сплава МА14, % (масс.) согласно (ГОСТ 14957)

Основные компоненты			Примеси, не более							
Mg	Zn	Zr	Al	Cu	Ni	Si	Be	Fe	Mn	Общее
92,81 – 94,7	5 – 6	0,3 – 0,9	до 0,05	до 0,05	до 0,005	до 0,05	до 0,002	до 0,03	до 0,1	0,3

При термической обработке деформируемых сплавов [24] также применяется закалка при температуре 350 – 410°C с последующим произвольным охлаждением без старения. Так как при нагреве пластические свойства данных сплавов возрастают, их обработка производится посредством давления при высоких температурах. При температуре 280 – 480°C выполняется штамповка под прессами с помощью закрытых штампов; при холодной прокатке проводятся частые рекристаллизационные отжиги. Отмечено [25], что у сплава неудовлетворительная свариваемость, в процессе сварки плавлением и контактной сварки, склонен к образованию трещин.

В научной работе [16] были изучены девять видов сплавов с различным содержанием цинка и циркония, а также влияние цинка и циркония по отдельности и совместно на микроструктуру сплавов ZK (Z – цинк, K – цирконий, обозначение по международному стандарту ASTM B107). Результаты показали, что форма и количество эвтектики тесно связаны с содержанием цинка (Zn). С увеличением содержания Zn эвтектика приобретала форму, напоминающую рыбу кость. Цирконий (Zr) может интенсивно рафинировать не только размер зерна, но и эвтектику, однако при содержании Zr более 0,6% появляются соединения, содержащие Zr или гранулы чистого Zr. Содержание Zr должно увеличиваться с увеличением содержания Zn в сплавах ZK. То, что увеличение содержания Zn должно сопровождаться увеличением содержания Zr, доказывает совместное влияние этих двух элементов сплава. Когда содержание Zn в сплаве ZK60 было

зафиксировано на уровне 6%, содержание Zr в растворе должно быть увеличено настолько, чтобы получить мелкое кристаллическое зерно и дисперсную эвтектику. Было отмечено, что для повышения предела прочности ( $\sigma_B$ ) до 314 МПа, содержание Zr должно превышать 0,45 %. Исходя из этого, сделан вывод, что содержание Zr тесно связано с эксплуатационными свойствами сплава ZK60.

Явление измельчения зерна магния под воздействием циркония сопровождается существенным увеличением прочностных и пластических свойств (рисунок 1) [17].

Видно, что наибольшее измельчение зерна происходит при содержаниях циркония более 0,5%. При этом наблюдается и сильное увеличение условного предела прочности. Условный предел текучести интенсивно повышается до содержания циркония около 0,5 – 0,6%. Объяснение полученных результатов можно получить из рассмотрения диаграммы состояния магний - цирконий (рисунок 2) [17].

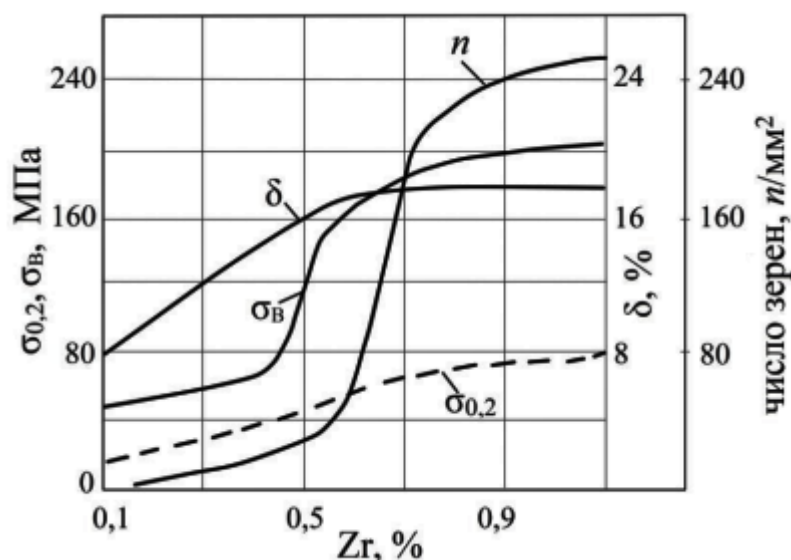


Рисунок 1 – «Влияние циркония на число зерен ( $n/\text{мм}^2$ ), предел прочности ( $\sigma_B$ ), предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ )» [17]

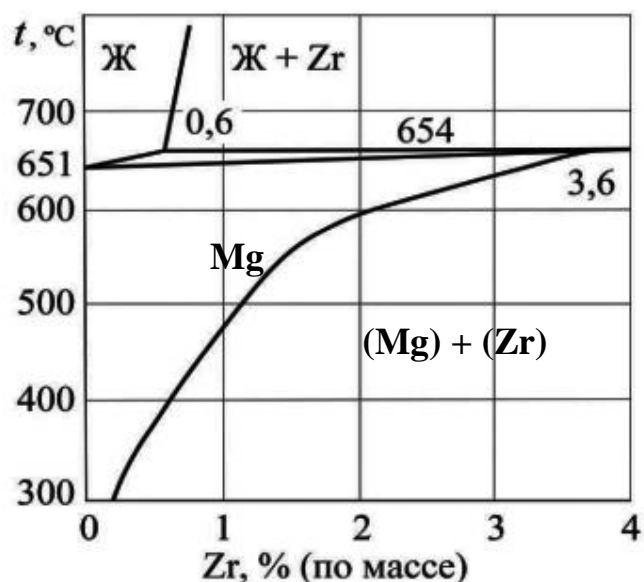


Рисунок 2 – «Начальный участок диаграммы состояния Mg-Zr» [17]

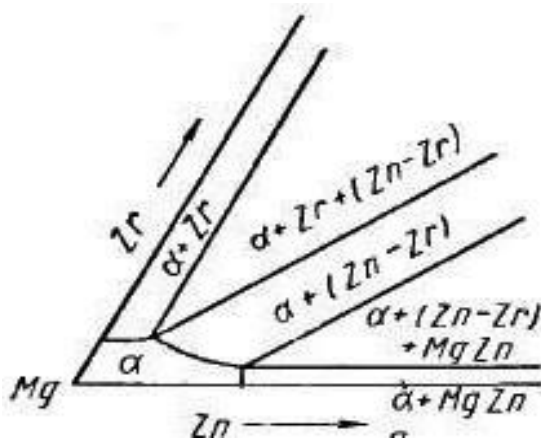
Со стороны магния при температуре 654°C имеется перитектическое превращение. Растворимость циркония в жидком магнии при этой температуре составляет 0,6%, а в твердом магнии 3,6%. Растворимость циркония в твердом магнии при понижении температуры резко уменьшается и при 300°C составляет около 0,3% [2,17].

В сплавах, содержащих 0,6% циркония и более, к моменту кристаллизации основного раствора будут находиться кристаллы циркония, которые являются зародышами. Структура сплава измельчается. Заметное уменьшение размера зерен в сплавах наблюдается при меньших содержаниях циркония. Уже после введения 0,2-0,3% Zr размер зерна уменьшается в 30 – 40 раз, а при введении 0,5-0,6% - в 80 – 100 раз [37].

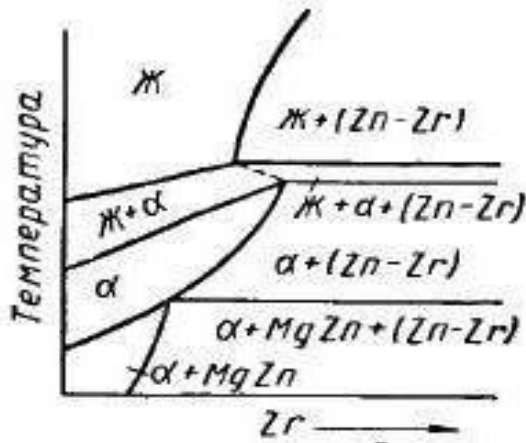
В статье [36] исследован фазовый состав и распределение циркония между фазами в литейных магниевых сплавах системы Mg-Zn-Zr. Показано, что в литейных сплавах данной системы с содержанием цинка 4,5-8,5% и циркония 0,8-1% цирконий образует интерметаллиды  $Zn_2Zr_3$ ,  $ZnZr$ ,  $Zn_2Zr$ . Установлено влияние различных режимов термической обработки на поведение цирконидов цинка и распределения циркония между ними. Фаза

$Zn_2Zr$ , выделяясь на закалочных дефектах по границам зерен и блоков, способствует формированию и стабилизации субзеренной структуры промышленных высокопрочных литейных магниевых сплавов.

Истинную картину фазовых равновесий в тройной системе (Mg-Zn-Zr) создать трудно [31]. Однако проведенные исследования позволили получить некоторое представление об этой системе, рисунок 3.



а)



б)

Рисунок 3 – «Диagramмы состояния систем: а - система Mg-Zn-Zr; б - система Mg-Zn-Zr с квазибинарным разрезом» [11]

На диаграмме (а) представлены фазы в твердом состоянии, на диаграмме (б) показан квазибинарный разрез системы Mg-Zn-Zr для случая сплавов промышленного состава, содержащих несколько процентов Zn.

Необходимо отметить следующее:

– в больших плавках сплавов системы Mg-Zn-Zr, содержащих не менее 3% цинка, при охлаждении могут выделяться частицы интерметаллида ZnZr, которые растворяются при повторном нагреве;

– частицы интерметаллида ZnZr не претерпевают перитектической реакции и не приводят к измельчению зерна [9,11].

Изучение совместного влияния цинка и циркония на механические свойства Mg-Zn-Zr сплавов в литом состоянии было выполнено Хилдебрандом, Мейером и Леонтисом, а в деформированном состоянии Доаном и Анселом и Зауэрвальдом [11].

На рисунке 4 показано влияние цинка на механические свойства Mg-Zn-Zr сплавов, отлитых в земляную форму.

На рисунке указаны: 1 – литое состояние; 2 – закалка 1-5 ч. при 425-500°C + старение 24-48 ч. при 130-150°C (T6); 3 – старение 12 ч. при 180°C (T1) – (ГОСТ 2856). Кривая изменения относительного удлинения для состояния T1 построена на основании результатов исследования Хилдебранда. Эти данные относятся к сплавам с высоким содержанием циркония [9,11].



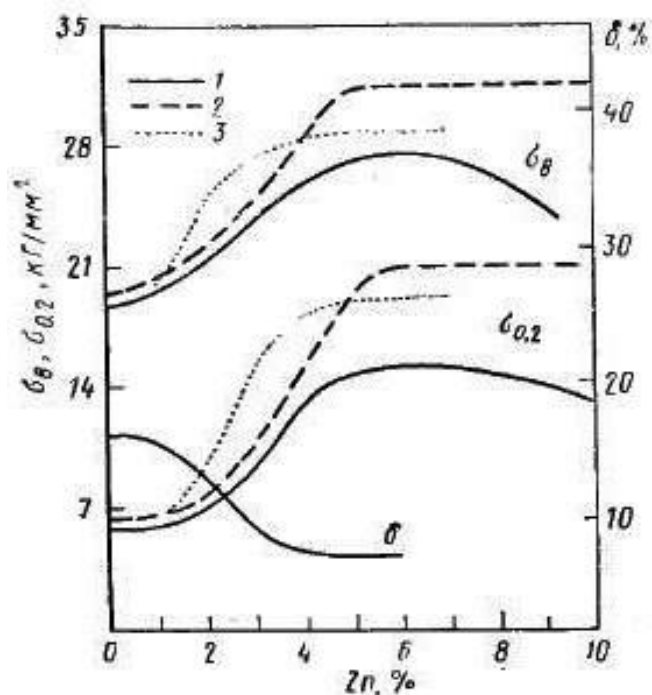


Рисунок 4 – «Влияние цинка на механические свойства Mg-Zn-Zr сплавов (образцы ASTM)» [11]

«Микроструктура Mg-Zn-Zr сплавов имеет некоторые интересные особенности. Ликвационные зоны, обогащенные цирконием, так же, как и в двойных Mg-Zn сплавах, присутствуют в форме концентрических окружностей. Дендритная ликвация цинка наблюдается вокруг границ зерен. При содержании цинка около 3% в сплаве начинают появляться частицы Mg-Zn интерметаллида. В присутствии циркония Mg-Zn интерметаллиды встречаются при меньшем содержании цинка. По границам зерен наблюдаются темные частицы твердого цинка в цирконии. Если содержание циркония в сплаве низкое, например, 0,5%, то структура является крупнозернистой. Выделения, содержащие цирконий, имеют форму звезд или шестилепестковых цветков. Зоны, обогащенные цинком, ограничены границами зерен и распространяются внутрь к центру зерен» [11].

В процессе термообработки могут образовываться, по крайней мере, два типа выделений (рисунок 5).

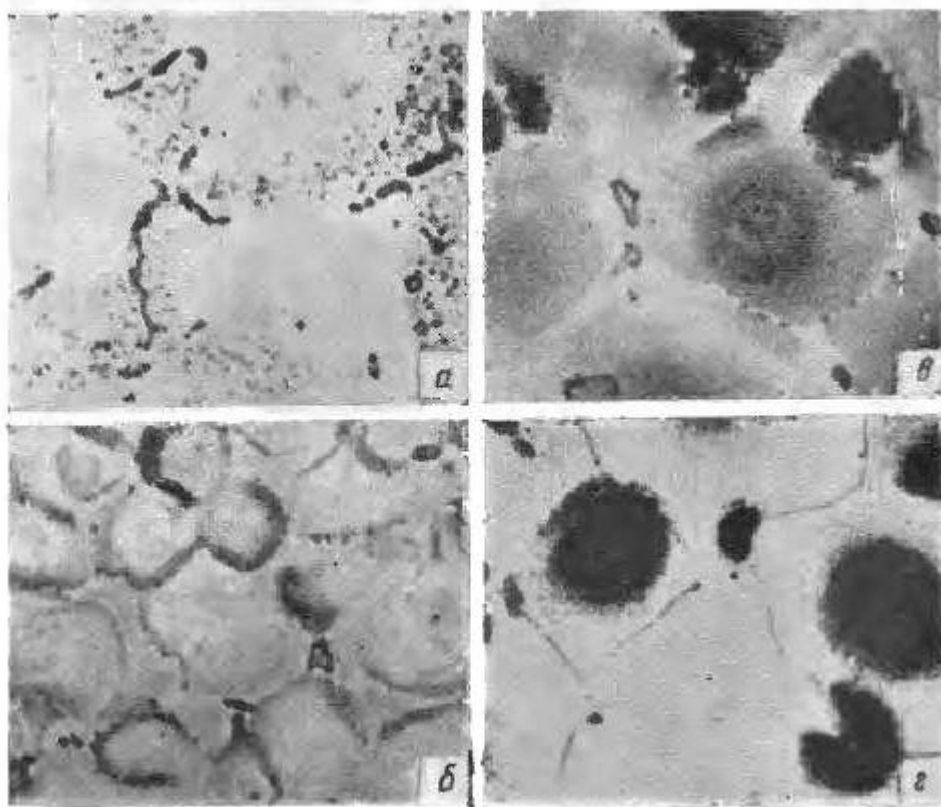


Рисунок 5 – «Влияние режима термической обработки на микроструктуру литейных Mg-Zn-Zr сплавов» [11]

Отмечено на рисунках: а – 24 ч. при 270°C (8% Zn),  $\times 1000$ ; б – 24 ч. при 330°C (4,5% Zn),  $\times 550$ ; в – 48 ч. при 400°C (4,5% Zn),  $\times 1000$ ; г – 8 ч. при 450°C (4,5% Zn),  $\times 1000$ .

«Фишер и Вайтхид на примере исследования сплава, содержащего 8% цинка, установили следующее:

- ориентированные выделения в областях, богатых цинком, огрубляются при 250°C и растворяются при температурах порядка 300°C;
- мелкодисперсные выделения начинают появляться около границ областей, обогащенных цинком, и распространяются внутрь их, а также в зонах, обогащенных цирконием. Этот процесс начинается при температурах около 300°C. Повышенная температура стимулирует развитие этого процесса, а в дальнейшем вызывает огрубление выделений» [11].

Начиная с температуры 300°C наблюдается растворение  $\beta$ -фазы (Mg-Zn соединение). В интервале температур 350-400°C происходит диффузия цинка в матрицу (рисунок 6).

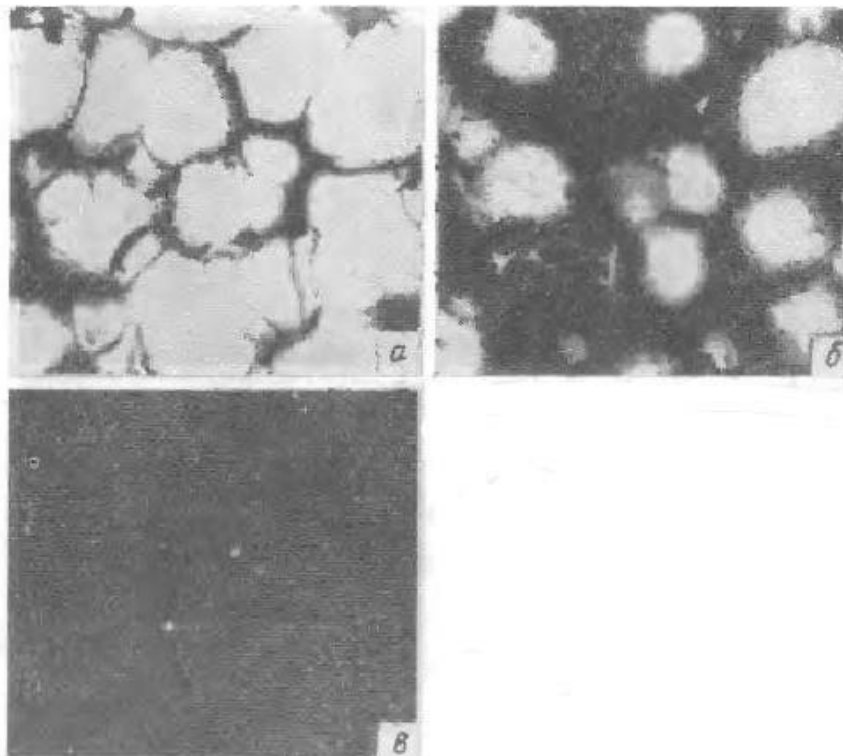
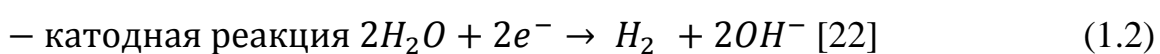
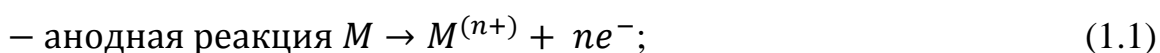


Рисунок 6 – «Диффузия цинка в процессе термической обработки сплава Z5Z,  $\times 275$ . Травителем окрашен Mg-Zn твердый раствор» [11]

«Частицы выделений огрубляются и концентрируются в основном в областях, обогащенных цирконием. При температуре 500°C ускоренный распад имеет место в ликвационных зонах. Однако некоторое количество  $\beta$ -фазы остается нерастворенным даже после термической обработки в течение двух дней при температуре 550°C» [11].

### 1.3 Коррозионная усталость магниевых сплавов

Существуют ограничения по использованию сплавов магния в качестве имплантатов. Одно из них – высокая коррозионная активность. После контакта с жидкой биологической средой магний окисляется с образованием катионов по анодной реакции, соответствующей формуле 1.1. Генерируемые электроны расходуются на восстановление воды, соответствующее катодной реакции (формула 1.2).



где М – масса образца.

«Эти реакции протекают по всей поверхности металла вследствие образования гальванических пар, обусловленного различием электрохимического потенциала между металлической матрицей, интерметаллидными фазами и органическими молекулами, адсорбированными на поверхности имплантата. Именно протеканием этих процессов и объясняется явление растворимости биоразлагаемого магния в биологической среде» [3].

Разрушение металла, вызываемое одновременным воздействием агрессивной среды и переменных растягивающих напряжений, называется коррозионной усталостью [34,37].

«Коррозионная природа биоматериалов очень важна для понимания, она дает представление о том, как материал будет вести себя на месте, и позволяет оценить биомиметическую природу материала и скорость его коррозии (разрушения)» [34]. Чтобы смоделировать биологическую среду, в которой окажется биоматериал после помещения в организм, используются методы ускоренной коррозии с использованием различных смоделированных жидкостей организма. Коррозионные исследования с использованием электролитных сред, содержащих органические компоненты, являются сложной задачей. Интерес представляет то, как материал корродирует в

присутствии органической среды. И более значительно то, как органическая среда взаимодействует с поверхностью материала во время коррозии. Отмечено в статье [34], что существует два метода оценки коррозионной реактивности материала: методика «вес по убыли» или «ускоренные электрохимические процессы».

На основе экспериментальных данных в статье [6], где были сформулированы следующие выводы:

– развитие коррозионного процесса в хлоридосодержащей среде на поверхности сплавов магния МА8 и ВМД10 определяется составом, структурой сплава. Ключевым фактором коррозионной активности сплавов является возникновение микрогальванопар на поверхности образца;

– при использовании метода сканирующего вибрирующего электрода, установлено более высокое коррозионное сопротивление сплава МА8 по сравнению со сплавом ВМД10 [6].

Метод сканирующего вибрирующего электрода (распространенное название данного метода в научной литературе – SVET, Scanning Vibrating Electrode Technique) представлен в статье [40]. Авторы отмечают принцип работы метода (SVET) и его применение в исследовании коррозии. Система SVET обеспечивает в единой картине общий обзор процессов, происходящих на поверхности металла при коррозии. Эта информация уникальна, ее следует рассматривать, как технику для «визуализации» коррозии и электрохимических процессов в целом. По-настоящему количественная информация требует осторожности при помощи инструментов моделирования. В статье приведена информация об используемых технических приборах, инструментарии, а также возможных расчетах и ограничениях. В конце статьи приводятся примеры сочетания SVET с другими электрохимическими методами.

Были проведены испытания на коррозионную усталость экструдированных магниевых сплавов AZ31, AM50 и ZK60 в растворе на основе NaCl и боратов [40]. Для анализа коррозионной усталости сплавов в

различных средах использовались соотношения  $N_{\text{sol}} / N_{\text{air}}$  (относительная усталостная прочность), где  $N_{\text{sol}}$  и  $N_{\text{air}}$  – количество циклов до разрушения в растворе и на воздухе соответственно. Экструдированный сплав ZK60 показал очень высокие коррозионно-усталостные свойства по сравнению с другими сплавами. Например, на воздухе и в 3,5% растворе NaCl (насыщенном  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), усталостное разрушение, соответствующее  $N/105$  циклам, наблюдалось при приложенных напряжениях: 215 и 190 МПа в ZK60, 180 и 150 МПа в AM50, 180 и 165 МПа в сплаве AZ31, соответственно. Авторы указывают, что усталостная прочность экструдированных сплавов в растворах на основе NaCl была значительно выше, чем у сплавов, полученных литьем под давлением.

В статье [44] проведено исследование износостойкости экструдированного магниевого сплава ZK60 в моделируемой жидкости организма с различными значениями pH. Были подготовлены два образца: вдоль направления экструзии (ED) и поперечного направления (TD) экструдированного прутка магниевого сплава ZK60. Поведение образцов ED и TD при износе на воздухе (Dry) и в симулированной жидкости организма (SBF) с различными значениями pH (pH 4; 7,4; 9) оценивалось с помощью конфигурации «шар на диске». Морфологию износа образцов характеризовали с помощью трехмерного интерференционного профилометра белого цвета, сканирующего электронного микроскопа (SEM) и энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Результаты показали, что значение pH оказывает значительное влияние на поведение образцов при износе. Средний коэффициент трения образцов ED и TD в каждой среде уменьшался в следующем порядке: pH 7,4  $\approx$  pH 9 > Dry > pH 4. Объем износа уменьшался в следующем порядке: Dry > pH 4 > pH 7,4  $\approx$  pH 9. Абразивный и окислительный износ были основными механизмами износа образцов ED и TD на воздухе, коррозионный процесс происходил в SBF (pH 4; 7,4; 9). Образование пленки  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  повысило износостойкость образцов в SBF. Поведение образцов ED и TD в SBF при pH 4 показало направленную

корреляцию, а объем износа образца TD был больше, чем у образца ED. Авторами также обсуждалось влияние значения pH и исходной структуры на поведение магниевого сплава при изнашивании.

### **1.3.1 Способы обработки магниевых сплавов**

Реализация экструзии магниевых сплавов на сегодняшний день сопровождается значительно более низкими производственными показателями и более низкой экономической эффективностью экструдированных изделий по сравнению с экструзией сплавов алюминия. По сравнению со сплавами алюминия магниевые сплавы имеют более низкую экструдированность, то есть они должны экструдироваться при более низких скоростях и в более узком диапазоне температур экструзии. Например, для трудноэкструдировемых сплавов магния, таких как AZ61, ZK60 скорость экструзии номинально снижается в 10 и более раз. Данные сплавы имеют низкую экструдированность по причине того, что они имеют высокую твердость и экструзионная машина не может продавить их через фильеру при низкой температуре и поэтому их приходится экструдировать при более высокой температуре с низкой скоростью. [42]

В исследовании [32] использовался способ обработки, включающий сильную пластическую деформацию с помощью равноканального углового прессования (РКУП) в сочетании с этапом экструзии. Для минимизации нагрузки на инструмент и предотвращения разрушения заготовки, деформация проводилась при повышенной температуре (350 °С). Однопроходная интегрированная экструзия в сочетании с РКУП была использована для того, чтобы минимизировать эффект роста зерна из-за динамической рекристаллизации во время обработки. Благодаря относительно высокой скорости экструзии  $19 \text{ мм с}^{-1}$  в постконической части фильеры, рост зерен из-за высокой температуры обработки был подавлен.

Ковка, как технология производства, привлекает меньше внимания, чем другие технологии, такие как экструзия, РКУП. Авторы [39] искали подходящий температурный диапазон для точнойковки сплава ZK60 с

помощью испытания на пригодность к разрушению, и определили предел формовки Mg-сплава с точки зрения температуры деформации. Они сообщили, что при температуре деформации менее 200°C наблюдались трещины после изменения высоты на 39%, в то время как при температуре деформации от 250°C до 400°C заготовка приобретала отличную обрабатываемость. Также было отмечено, что температура деформации не должна быть выше 400°C, чтобы избежать сильного окисления. Оксидный слой Mg-сплавов сильно повышает трение.

Мацумото и Осакада [29] предложили держать заготовку в неокислительной атмосфере. Или снять оксидный слой и нанести смазку как на инструмент, так и на заготовку для того, чтобы уменьшить трение и получить лучшего отклика во время теплойковки ZK60 при температуре от 200°C до 400°C.

В работе [25] исследовали ковкость магниевых сплавов с точки зрения температурыковки, скорости и размера зерна. Они пришли к выводу, что для успешныхковки сплавов требуется мелкое зерно и определяющими показателями являются скоростьковки и, соответственно, размер зерна.

### **1.3.2 Проведение испытаний на коррозионную усталость**

В статье [37] отмечено, что коррозионная усталость является ключевым фактором, определяющим срок службы конструкционных материалов при циклических механических нагрузках. Микроструктура и частота нагружения оказывают решающее влияние на усталостную долговечность и скорость распространения усталостных трещин в магниевых сплавах. Кроме этого, коррозионная усталость сопровождается развитием межкристаллитных и транскристаллитных трещин, разрушающих материал изнутри.

В настоящее время существует проблема, которая связана с низкими коррозионно-усталостными свойствами магниевых сплавов. Причем эта проблема остается нерешенной до сих пор. Одним из наиболее эффективных способов решения проблемы низкой коррозионной стойкости сплавов магния является применение специальных защитных покрытий (титановых,



циркониевых), ограничивающих растворение магниевого сплава на небольшой промежуток времени [2,26,37].

Одним из основных факторов, влияющих на коррозионную стойкость магниевого сплава, является его высокая химическая активность. Поскольку многие механически нагруженные детали часто подвергаются длительным циклическим нагрузкам в активной среде, то изучение этого вопроса представляет значительный научный и практический интерес [40].

К другим основным факторам, характеризующим оценку коррозионной усталости магниевого сплава в период испытаний, относятся: температура и время воздействия коррозионной среды, значение pH моделируемой жидкости, механические свойства образцов, состояние микроструктуры. Так как неполная динамическая рекристаллизация для горячедеформированных сплавов естественное состояние, микроструктура неоднородна и зависит от химического состава. Химический состав сплава MA14 должен соответствовать ГОСТ-14957 (таблица 3), в которой указаны нижние и верхние поля допуска соответствующих химических элементов.

Важным этапом перед проведением испытаний на коррозионную усталость является подготовка образца, поскольку состояние поверхности значительно влияет на усталостную долговечность. Существуют стандарты усталостных испытаний ASTM E466 и E606, которые требуют окончательной полировки образца для придания шероховатости поверхности [42]. По данным стандартам, шероховатость поверхности прутков, стержней и профилей не должна превышать величину, допустимую по таблице; в стандартах также представлены данные по отклонениям от указанных размеров поперечного сечения, которые не должны превышать величин, предписанных в таблицах. Шероховатость поверхности биоматериала очень важна, поскольку она приносит значительный вклад в коррозионное поведение. Коррозия, ускоренная потоком, обычно увеличивает шероховатость поверхности, и в результате увеличения шероховатости поверхности скорость коррозии увеличивается со временем [33].

Усталостная прочность определяется по результатам экспериментальных исследований определенного количества образцов, которые проходят испытания при различных уровнях циклических напряжений, вплоть до разрушения. Результаты испытаний одинаковых образцов наносятся на плоскость  $\sigma - \lg N_0$ , где  $\sigma$  – напряжение, МПа.  $N_0$  – число циклов до полного разрушения, получая так называемую диаграмму Веллера [14].

#### **1.4 Формирование цели и задач работы**

В настоящее время накоплено достаточно большое количество исследований по тематике магниевых сплавов, в частности, используемых в биомедицине. Ожидается значительный рост рынка магниевых сплавов [22], однако их широкое применение в качестве имплантатов для ортопедии и травматологии ограничивается слабо-контролируемой и в то же время быстрой деградацией [13, 21, 42]. Разработка новых вариантов сплавов магния является перспективным направлением, посредством введения в состав или в покрытие важных элементов, позволяющих контролировать их деградацию [27,34]. Известно, что свойства, структура магниевых сплавов меняются в зависимости от разных режимов термической обработки [5,16, 17].

В данной работе, цель – исследование коррозионной усталости магниевых сплавов МА14 в зависимости от различных условий.

Для достижения цели необходимо решить важные задачи:

- определить исходные характеристики сплава МА14;
- провести испытания на коррозионную усталость в воздухе и имитирующей жидкости организма;
- определить влияние шероховатости поверхности на усталостную долговечность.

–провести коррозионные испытания образцов с защитным Zr-покрытием и без него.

#### Выводы по первому разделу

При рассмотрении данных отечественных и зарубежных научных работ, были получены данные:

Сплав МА14 является перспективным кандидатом для применения в ортопедическом и травматологическом направлении медицины.

Механические свойства сплава МА14 сопоставимы механическим свойствам костей, поскольку основная цель имплантатов – обеспечить необходимую механическую поддержку во время процесса регенерации кости.

Содержание основных химических элементов, а именно цинка и циркония влияет на размер зерен, что сопровождается существенным изменением прочностных и пластических свойств сплава.

В настоящее время вопрос коррозионной усталости магниевых сплавов в биологической среде изучен недостаточно. В настоящее время существует проблема, которая связана с низкими коррозионно-усталостными свойствами магниевых сплавов, эта проблема остается нерешенной до сих пор.

Количество источников, посвященных данной тематике весьма ограничено [40,44].

## 2 Методики по исследованиям магниевых сплавов

В данной работе экструдированный магниевый сплав МА14 был выбран в качестве представителя класса относительно высокопрочных биоразлагаемых материалов. Процесс исследования заключается в поочередных этапах работы. Первый этап – химический анализ сплава МА14. Второй этап – исследование механических свойств сплава. Третий этап – анализ его микроструктуры. На 4 этапе – проведение испытаний на коррозионную усталость.

Первый этап – химический анализ сплава МА14. Химический состав сплава был оценен с помощью оптического эмиссионного спектрометра ARL 4460 OES (Thermo Fisher Scientific, Waltham). Данный спектрометр (представлен на рисунке 7) предназначен для измерения массовой доли элементов в металлических образцах.



Рисунок 7 – Оптико-эмиссионный спектрометр Thermo Fisher Scientific ARL 4460 OES

Принцип действия спектрометра основан на интенсивности излучения спектра (на определенной длине волны) эмиссионного излучения атомов анализируемых элементов, возбуждаемого искровым разрядом между вспомогательным электродом и анализируемым металлическим образцом. Содержание химических элементов в образце определяется по градуированным зависимостям между интенсивностью эмиссионного излучения и содержания химического элемента в образце.

Поверхность образца предварительно шлифуется. Образец, химический состав которого надо определить, устанавливается в штатив и при этом выполняет функцию одного из электродов. Промежуток между образцом и электродом продувается аргоном под потоком высокой чистоты. Между образцом и подставным электродом возбуждается электрический разряд – низковольтная искра в атмосфере аргона. При разряде происходит возбуждение свечения атомов и ионов образца.

Спектральный диапазон: от 130 до 820 нм; напряжение питания частотой  $(50 \pm 1)$  Гц, сеть - 220 В. Условия эксплуатации: диапазон температуры окружающего воздуха от 15 до 25°C.

Следующий этап – исследование механических свойств сплава MA14. Испытания на растяжение проводились в винтовой испытательной машине H50KT (Tinius Olsen, Redhill), которая предназначена для определения параметров прочности материалов при растяжении и изгибе при статическом сжатии (рисунок 8). Существует широкий спектр стандартов на испытания, для данного исследования используется стандарт ASTM E8/E8M-21. Согласно рекомендациям данного стандарта, испытания проводятся с датчиком нагрузки 50 кН и экстензометром с зажимом при номинальной скорости деформации  $1 \times 10^{-3}$  с<sup>-1</sup>. Механические свойства на воздухе были получены путем испытания стандартных образцов круглого сечения диаметром 5 мм и длиной 20 мм.

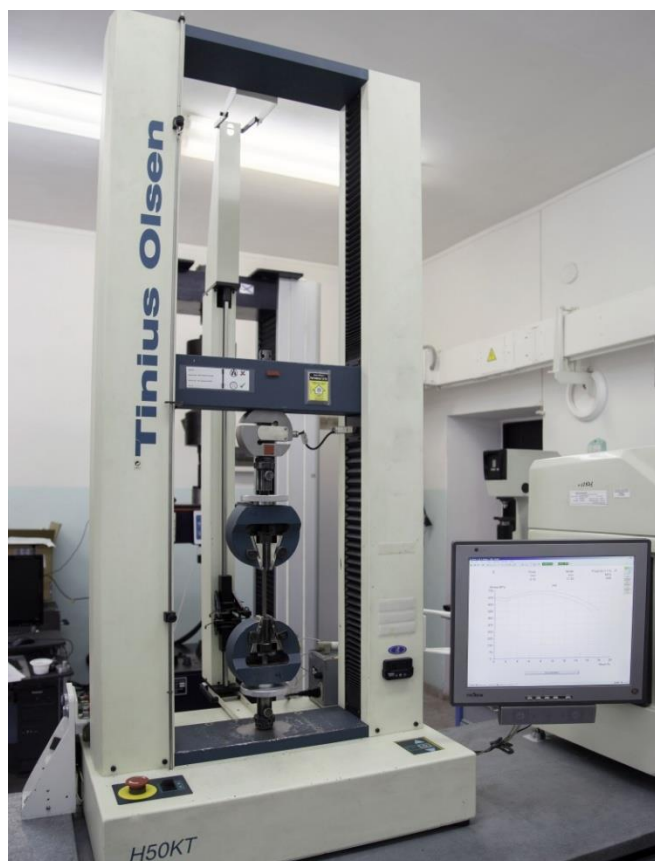


Рисунок 8 – Статическая испытательная машина Tinius Olsen H50KT

Основные технические характеристики: тип привода – электромеханический. Предельно развиваемая нагрузка – 50 кН. Жесткость рамы – 100 кН/мм. Максимальный ход траверсы – 1075 мм. Диапазон скоростей – от 0,001 – 500 мм/мин (до 25 кН) и 0,001 – 250 мм/мин (до 50 кН). Расстояние между колоннами – 405 мм. Масса – 140 кг.

Далее идет анализ микроструктуры сплава МА14. Этап включает в себя пробоподготовку образцов, травление и изучение полученных данных.

Оценка микроструктуры по соотношению компонентов производится металлографическим анализом после химического травления. Для оценки необходимо предварительно подготовить шлиф для удобной работы с образцом. На двухдисковом шлифовально-полировальном станке MINITECH 250 DP шлифуется поверхность образца на шкурках, абразивностью от 180 до 1000. Далее идет полирование до зеркального блеска с помощью пасты из синтетических алмазов на полировальном станке Buehler 67-1509. Далее –

выявление микроструктуры путем химического травления шлифа. В справочной литературе есть описание составов реактивов для травления, в данной работе мы опирались на справочник под авторством М.Беккерта и Х.Клемма.

Для определения формы и размера зерен используется реактив для макротравления (10 мл  $\text{HNO}_3$ / 90 мл вода). При химической полировке данным раствором выявляются границы зерен, с образца удаляются деформированные поверхностные слои, выявляемые при механическом полировании. Травление проводится в течение 5 – 10 с, для достаточного выявления микроструктуры (рисунок 9).

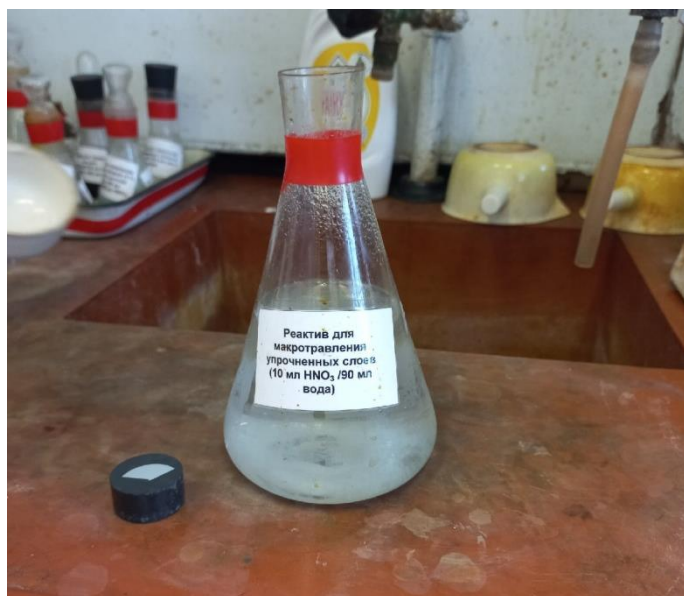


Рисунок 9 – Реактив для травления образцов

Для исследования микроструктуры используется микроскоп Olympus GX51 с системой анализа изображения SIAMS 800 для панорамной микроскопии.

Инвертированный металлографический микроскоп Olympus GX51 (рисунок 10) применяется для работы при отраженном свете. Микроскопы данной серии – GX имеют модульную конструкцию, что позволяет пользователю выбрать модификацию, необходимую для решения тех или

иных задач. Повышенная точность результатов исследований достигается благодаря высокой технологичности и эргономики GX микроскопов. Удобство при работе с микроскопом состоит в том, что все органы управления (полевая - FS и апертурная диафрагмы - AS), а также фокусировка и регулировка освещения качественно сбалансированы и располагаются под рукой пользователя.



Рисунок 10 – Металлографический микроскоп Olympus GX51

Панорамная съемка обеспечивается автоматической коррекцией неравномерности освещенности и выделением объектов исследования, что позволяет оценить структуру на предварительном этапе без специальных методик анализа. Система панорамной микроскопии SIAMS 800 соответствует ТУ 4317-001-12285114-2004 «Анализаторы фрагментов микроструктуры твердых тел», обеспечивает построение качественных панорамных изображений путем сканирования без захватов отдельных кадров, с помощью постоянного анализа текущего видеосигнала.



«Металлографический анализ сплавов на основе магния проводится согласно ГОСТ 21073 «Анализ величины зерна. Автоматизированный метод». Фазовый анализ в магниевых сплавах – автоматизированный метод, включающий: выбор количества фаз, определение их доли, размеров частиц и однородности растворения» [1].

## 2.1 Методики по испытаниям на коррозионную усталость МА14

Следующий этап – подбор оборудования для испытаний на коррозионную усталость сплава МА14. Схема установки приведена на рисунке 11.

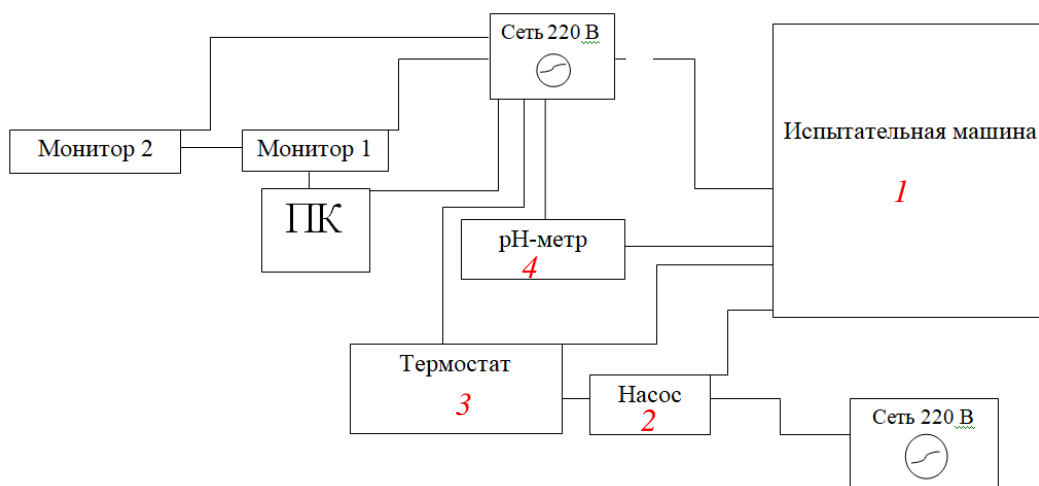


Рисунок 11 – Схема установки для испытаний на коррозионную усталость сплава МА14

Цифрами отмечены основные приборы, необходимые для проведения испытаний. Под цифрой (1) обозначается испытательная машина Instron ElectroPlus E1000 (рисунок 12).



Рисунок 12 – Динамическая испытательная машина Instron ElectroPlus E1000.

Данная установка позволяет проводить многоцикловые динамические испытания на усталость. Особенность установки состоит в том, что с ее помощью можно проводить статические и динамические испытания с малой скоростью нагружения, это очень важно при испытаниях мягких материалов, таких как магний и другие. На рисунке 12 видно, что к установке добавлена ячейка, в которой находится образец, закрепленный полимерными захватами, а также видно жидкость внутри ячейки. Жидкость – раствор Рингера (0,9% NaCl), которая выполняет роль биологической среды для испытаний на коррозионную усталость. Средняя частота испытаний образца – 80 Гц, в коррозионной среде образец находится в среднем 14 часов.

Следующий прибор на схеме под цифрой (2) – перистальтический насос Loip Is-301, представлен на рисунке 13.



Рисунок 13 - Перистальтический насос LOIP Is-301

Основная цель перистальтического насоса – циркуляция жидкости (раствора Рингера) по шлангам, для предотвращения «застоя» жидкости.

Далее под цифрой (3) – термостат LOIP LT-400 (рисунок 14).



Рисунок 14 – Термостат LOIP LT-400

Он предназначен для нагревания жидкости внутри ячейки с помощью тента и термопары. Термопара подключена к ячейке с помощью провода к термоэлементу для фиксирования температуры жидкости и поддержания значений температуры в определенном интервале ( $37 \pm 0,5$  °C).

Уровень pH контролируется и поддерживается в определенном диапазоне с помощью лабораторного ионометра (4) И-150МИ (рисунок 15).



Рисунок 15 – Ионометр И-150МИ

В зависимости от температуры, pH может меняться. Значения pH и время, когда это было зафиксировано, выводятся на компьютер на отдельном экране монитора.

По окончании разрушения в коррозионной среде, образцы сразу погружались на 1 минуту в водный раствор  $20\% \text{CrO}_3 + 1\% \text{AgNO}_3$  для удаления продуктов коррозии с поверхности.

При проведении фрактографических исследований и измерении шероховатости поверхности используется конфокальный лазерный сканирующий микроскоп LEXT OLS4000 с объективами 20x и 50x, который представлен на рисунке 16.

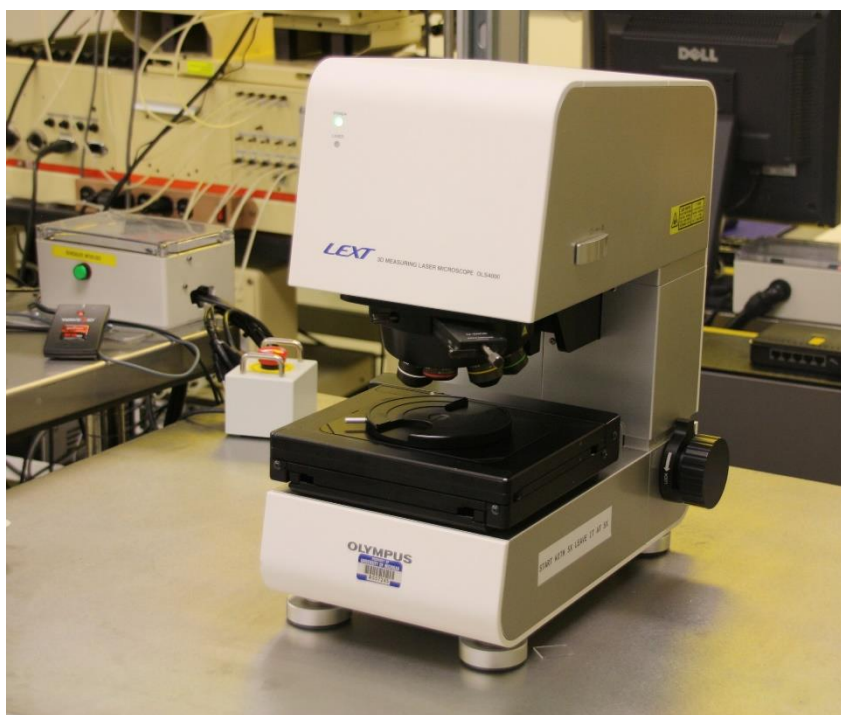


Рисунок 16 - Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп LEXT  
OLS4000

Исходная микроструктура исследуется с помощью полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа (SEM) SIGMA (рисунок 17), который также оснащен камерой для дифракции обратного рассеяние электронов (EBSD). Карты EBSD были получены из областей  $160 \times 160 \text{ мкм}^2$  с размером шага 250 нм. Индексированные точки с индексом достоверности менее 0,1 игнорировались при постобработке. Зерна идентифицировались с использованием минимального угла разориентации  $5^\circ$ , диаметр зерна определялся по его площади в предположении, что зерно сферическое.

Для лучшего понимания по влиянию поверхности на коррозионную усталость магниевых сплавов наносятся тонкие Zr-покрытия ( $0,8 \pm 0,2 \text{ мкм}$ ) на группу полированных образцов методом ионно-плазменного напыления в вакууме при использовании модифицированной установки «Булат-6К», представленной на рисунке 18.

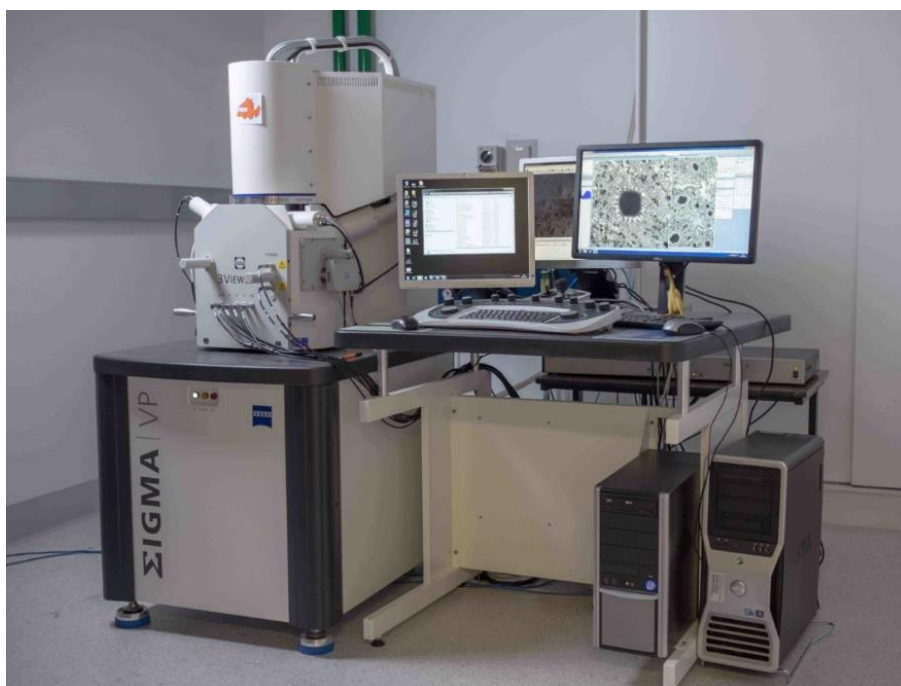


Рисунок 17 - Полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп  
SIGMA



Рисунок 18 – Модифицированная установка «Булат-6К»

## Выводы по второму разделу

По итогам проведенных исследований, были представлены и проанализированы способы достижения поставленных задач, необходимых для исследования коррозионной усталости сплава МА14. Приведены методы, методики по исследованию химического состава образцов, по проведению механической обработки, анализа микроструктуры, а также методика испытаний на коррозионную усталость. Было подобрано оборудование для полноценной работы по данному исследованию, представлены методы работы при работе на оборудовании и важные параметры при проведении испытаний.

Химический анализ сплава МА14 проводился по методике ГОСТ 7728, результат анализа представлен в таблице 4.

Оценка микроструктуры по соотношению компонентов производится металлографическим анализом после химического травления.

Металлографический анализ сплава проводится согласно ГОСТ 21073 «Анализ величины зерна. Автоматизированный метод»

При исследовании микроструктуры используется металлографический микроскоп Olympus GX51 с установленной системой анализа изображений SIAMS 800, соответствует ТУ 4317-001-12285114-2004 «Анализаторы фрагментов микроструктуры твердых тел».

Испытания на коррозионную усталость проводились согласно программе работ, которая подразумевает получение необходимых параметров для исследования с помощью оборудования, согласно схеме установки.

Для проведения фрактографических исследований и измерения шероховатости поверхности используется конфокальный лазерный сканирующий микроскоп LEXT OLS4000 с объективами 20x и 50x.

Для того, чтобы исследовать влияние поверхности на коррозионную усталость, на группу полированных образцов методом ионно-плазменного напыления наносятся тонкие Zr-покрытия ( $0,8 \pm 0,2$  мкм) при использовании модифицированной установки «Булат-6К».

### 3 Экспериментальные результаты

Методика измерений химического анализа приведена в ГОСТ 7728-79 «Сплавы магниевые. Методы спектрального анализа». Результат химического анализа представлен в таблице 4.

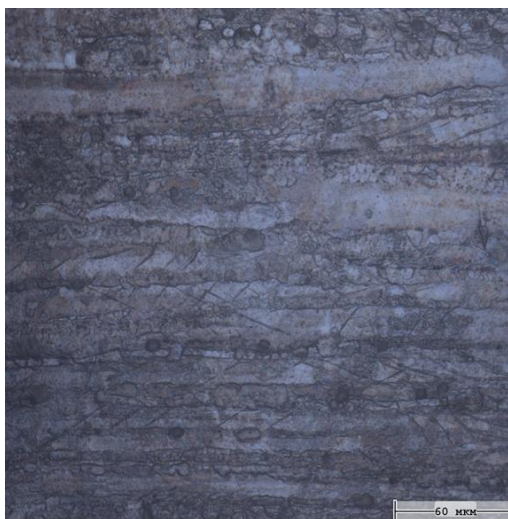
Таблица 4 – Химический состав сплава МА14

Mg	Zn	Zr	Al	Fe	Cu	Ni	Mn	Ce	Nd	Si
93,334	5,693	0,860	0,001	0,004	0,002	0,004	0,005	0,027	0,062	0,008

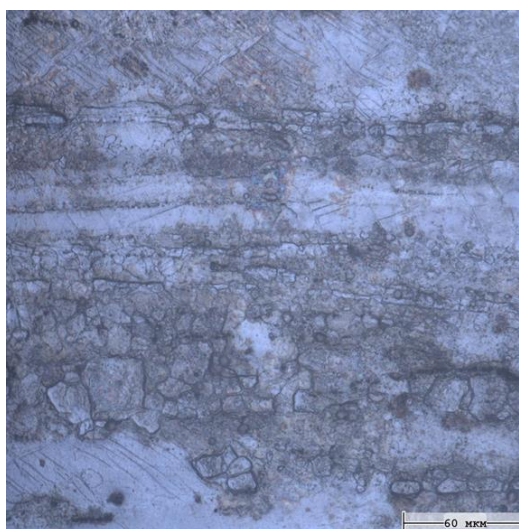
Результаты исследования микроструктуры образцов на металлографическом микроскопе Olympus GX51 с системой анализа изображения SIAMS 800 представлены на рисунке 19.

На рисунке 19 видны линии скольжения, характерные для пластической деформации. Так же просматривается ориентированная структура, вытянутая в направлении экструзии. Микроструктура неоднородна из-за неполной динамической рекристаллизации, которая происходит во время горячей экструзии. Некоторые крупные нерекристаллизованные зерна окружены мелкими рекристаллизованными зернами, тем самым представляя собой типичную экструзивную микроструктуру.





а)



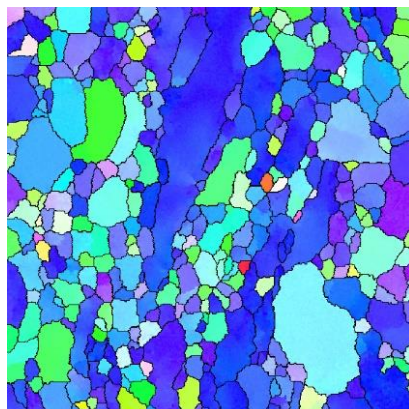
б)

Рисунок 19 – Микроструктура, увеличение x500

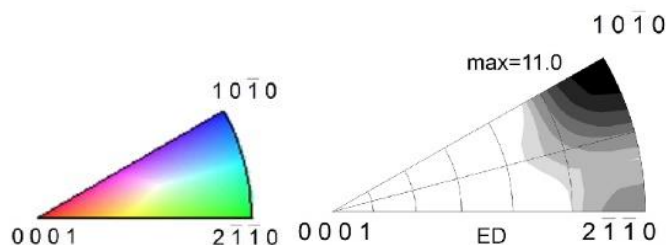
При определении формы и размера зерен используется реактив для макротравления (10 мл  $\text{HNO}_3$ / 90 мл вода).

Как видно на поперечных срезах образца MA14, микроструктура неоднородна из-за неполной динамической рекристаллизации, которая происходит во время горячей экструзии. Некоторые крупные нерекристаллизованные зерна окружены мелкими рекристаллизованными зернами, тем самым представляя собой типичную экструзивную микроструктуру. Согласно карте зерен EBSD (дифракция обратного рассеяния электронов), показанной на рисунках 20 (а, в) средний размер

зерна без учета краевых зон составляет около 3,9 мкм, а стандартное отклонение 2,2 мкм.



а)



б)



в)

Рисунок 20 – Карта зерен EM-EBSD (а), представляющая типичную микроструктуру сплава МА14 в направлении экструзии (ED); кристаллографический треугольник с цветовыми кодами фигуры обратного полюса (IPF) – (б); (в) – соответствующее распределение зерен по размерам

Условный предел текучести при растяжении ( $\sigma_{0,2}$ ), предел прочности при растяжении ( $\sigma_b$ ), и удлинение до разрушения ( $\delta$ ) определялись на основе набора из трех независимых измерений и составляют:  $\sigma_{0,2} = 318 \pm 3$  МПа;  $\sigma_b = 341 \pm 2$  МПа;  $\delta = 14 \pm 2\%$  соответственно.

### **3.1 Влияние частоты испытаний на коррозионную усталость**

Усталостная прочность при изгибе (при  $10^7$  циклов до разрушения) деформируемого сплава МА14, как правило, колеблется в пределах 110-140 МПа в зависимости от микроструктуры, достигнутой в процессе обработки. Результаты, полученные при испытаниях на воздухе, которые представлены на рисунке 21, попадают в типичный диапазон: предел выносливости при одноосном симметричном испытании на продавливание находится на уровне 130 МПа в высокоцикловом режиме при  $N_f = 2 \times 10^7$  циклов до разрушения. После погружения в смоделированную жидкость организма (SBF) усталостная прочность снизилась со 140 МПа при  $5 \times 10^5$  циклов нагружения на воздухе до 80 МПа при той же частоте 80 Гц. Такое значительное ухудшение механических характеристик не является необычным для магниевых сплавов. При снижении частоты с 80 до 40 Гц, 20 и 10 Гц, то есть при пропорциональном увеличении времени пребывания в коррозионном растворе, ухудшение усталостной прочности становится еще более выраженным, снижаясь до 70, 65, 55 МПа соответственно. Чем ниже частота и чем дольше материал подвергается воздействию агрессивного раствора, тем больше коррозионные повреждения и короче усталостная долговечность.

На рисунке 22 для обоих образцов с различными вариантами обработки поверхности значения  $R_a$  значительно ниже порога приемлемости, хотя и отличаются в 3 или 4 раза.

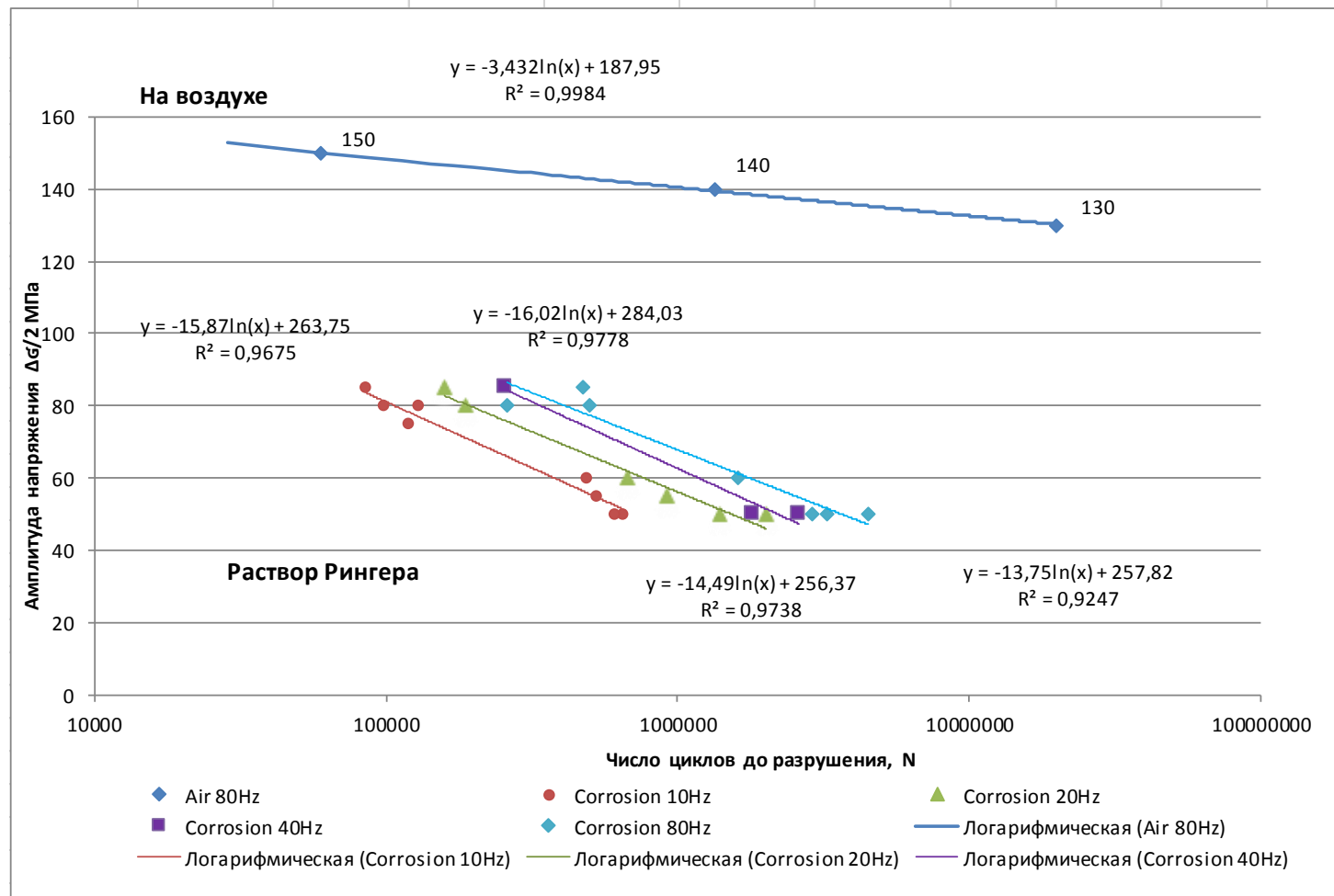


Рисунок 21 – График Вёлера для образцов МА14 с отшлифованной поверхностью, испытанных на различных частотах – 10, 20, 40 и 80 Гц на воздухе и в растворе Рингера

### 3.2 Влияние шероховатости поверхности

Шероховатость поверхности значительно влияет на усталостную долговечность. Стандарты усталостных испытаний ASTM E466, E606 требуют окончательной полировки образца для придания максимальной шероховатости поверхности  $R_a$  не более 0,2 мкм. Типичный профиль образцов, подготовленных с использованием двух вариантов шлифования показан на рисунке 22.

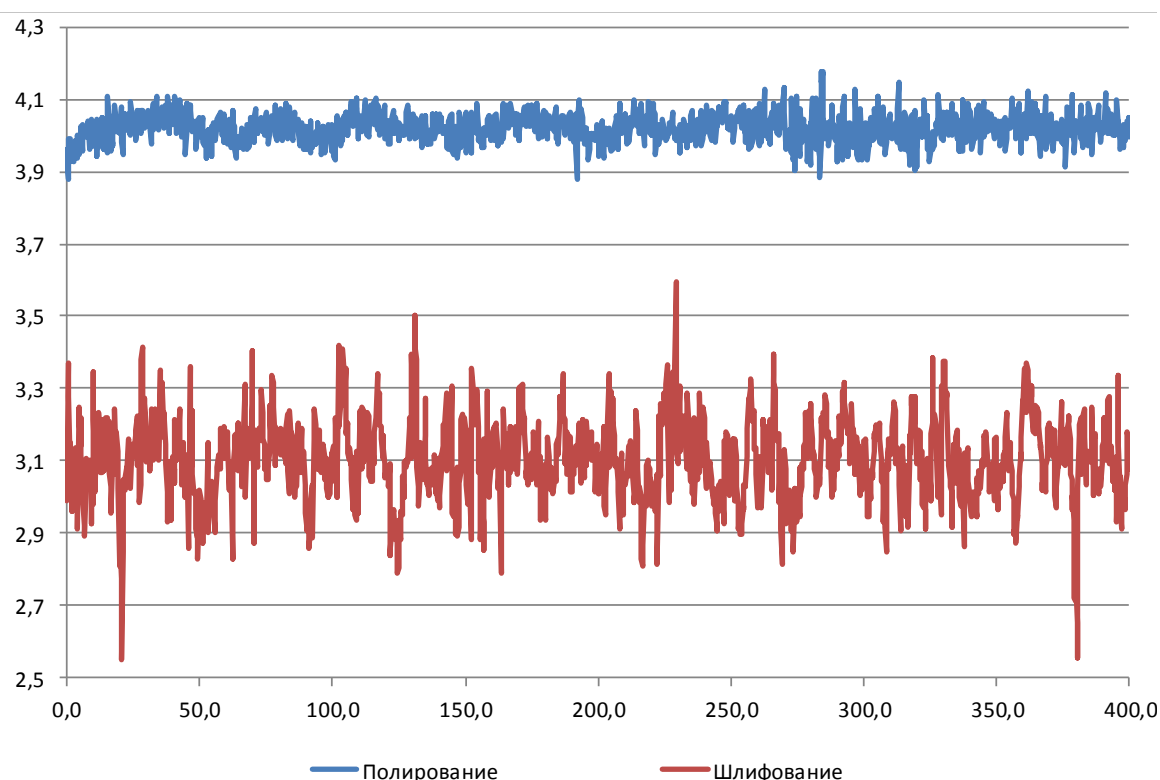


Рисунок 22 – Профили образцов после полирования и шлифования

По сравнению со шлифованными образцами, полированные образцы, испытанные на воздухе, при частоте 80 Гц показали более длительную усталостную прочность. Предел выносливости, соответствующий  $2 \times 10^7$  циклов до разрушения полированных образцов, составил  $140 \pm 3$  МПа, при этом шлифованные образцы разрушились при напряжении, на 10 МПа ниже (рисунок 23).

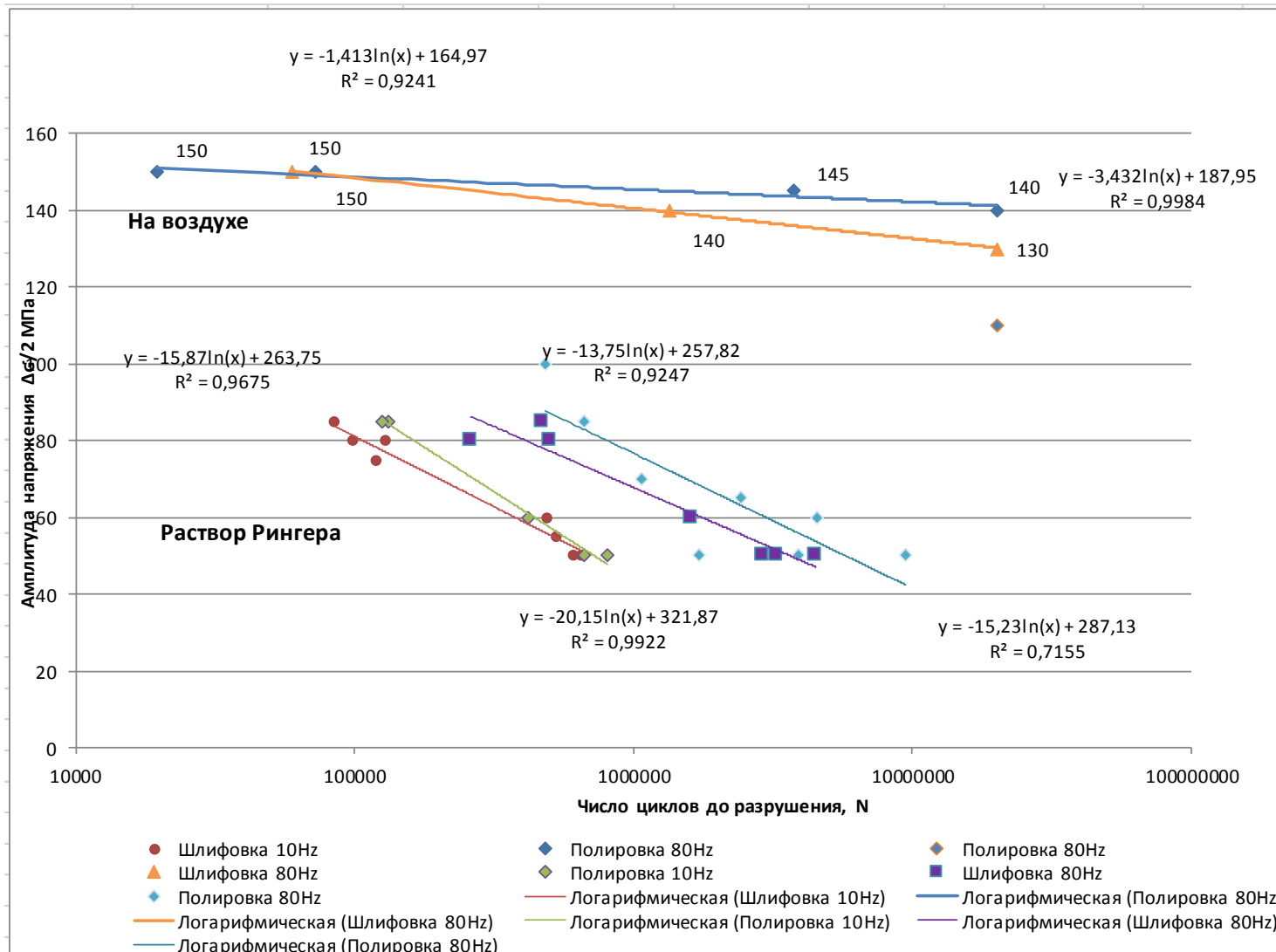


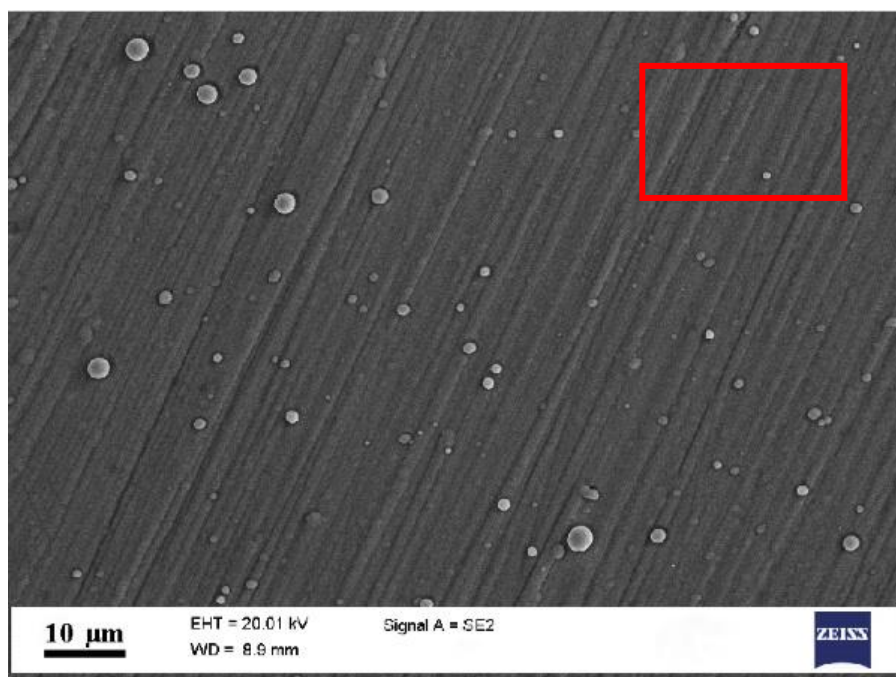
Рисунок 23 – График Вёлера для образцов МА14 со шлифованными и полированными поверхностями на различных частотах – 10 и 80 Гц на воздухе и в растворе Рингера

### 3.3 Влияние циркониевых покрытий

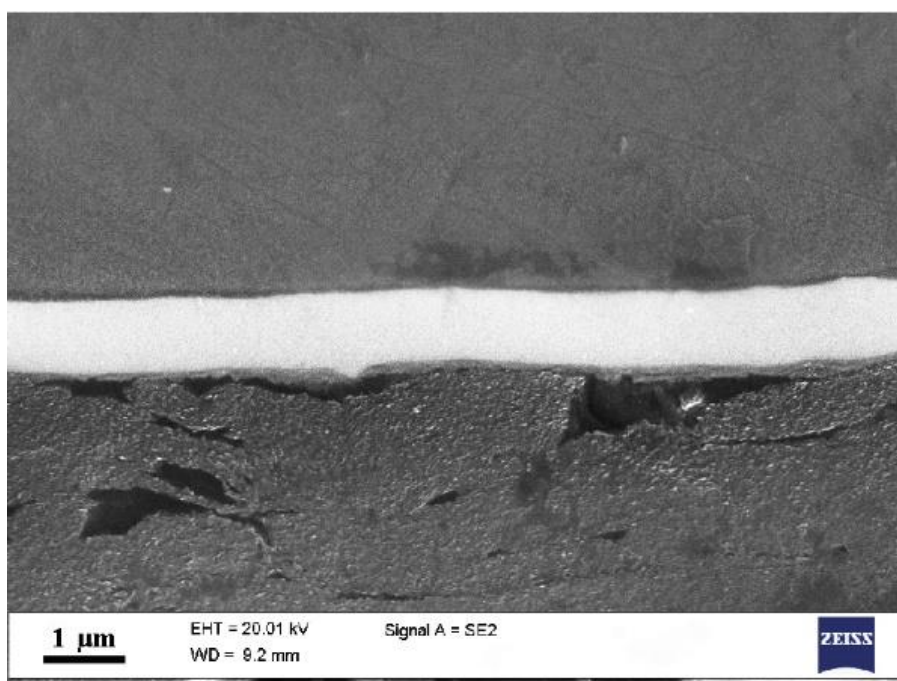
Типичный вид поверхности покрытия, нанесенного на усталостный образец, показан на рисунке 24 (а). Вид его поперечного сечения представлен на рисунке 24 (б). Покрытие тонкое ( $0,8 \pm 0,2$  мкм), плотное, то есть без видимых пустот, и повторяет волнистость поверхности.

На поверхности видны отдельные капли Zr, диаметром 1 мкм. Диффузионный слой вряд ли мог быть сформирован в условиях напыления, когда температура поверхности не превышала  $200^{\circ}\text{C}$ , чтобы исключить любую микроструктурную модификацию подложки.

Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа, проведенного на поперечном сечении образца (рисунок 25), подтверждают, что в соответствии с целью настоящей работы на поверхности образовалось достаточно чистое покрытие Zr без окисления.



a)



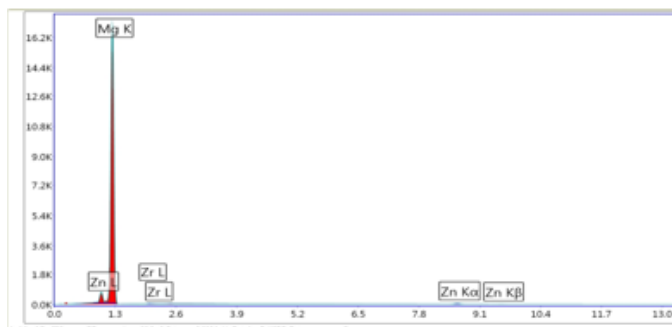
б)

Рисунок 24 – SEM изображения, иллюстрирующие внешний вид Zr-покрытия на поверхности образца – (а); поперечное сечения образца – (б) область для EDS обозначена красным прямоугольником (показано только для покрытия).



## Selected Area 1

CDS1 kV: 20 Mag: 1000 Takeoff: 33.9 Live Time: 30 Amp Time: 12.8 Resolution: 127.7



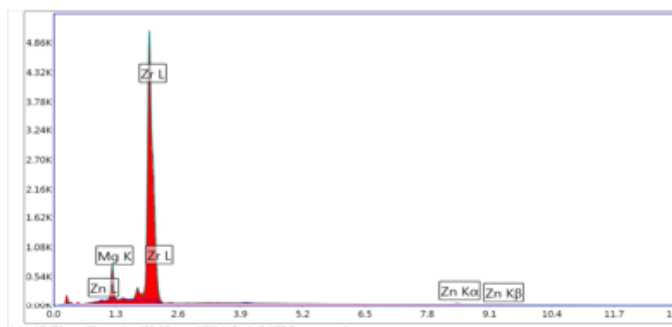
Element	Weight %	Atomic	Net Int.	Net Int. Error
MgK	94.33	97.9	4079.58	0
ZrL	0.78	0.22	7.06	0.29
ZnK	4.89	1.89	28.56	0.12

EDAX TEAM EDS

Page 2

## Selected Area 2

EDS1 kV: 20 Mag: 1000 Takeoff: 33.9 Live Time: 30 Amp Time: 12.8 Resolution: 127.7



Element	Weight %	Atomic	Net Int.	Net Int. Error
MgK	6.14	19.56	162.92	0.02
ZrL	91.89	78.09	1383.14	0.01
ZnK	1.97	2.33	13.13	0.26

Рисунок 25 - Энергодисперсионные рентгеновские (EDX) спектры, полученные с  $\alpha$ -Mg матрицы (а) и циркониевого покрытия (b) (область для анализа указана на рисунке 24, а)

Предел выносливости образцов с покрытием Zr составил  $47 \pm 3$  МПа при  $N_f = 10^6$  и  $27 \pm 3$  МПа при  $10^7$  Гц, а также  $68 \pm 3$  МПа и  $48 \pm 3$  МПа при 80 Гц (рисунок 26). Увеличение циклической стойкости было практически незначительным.

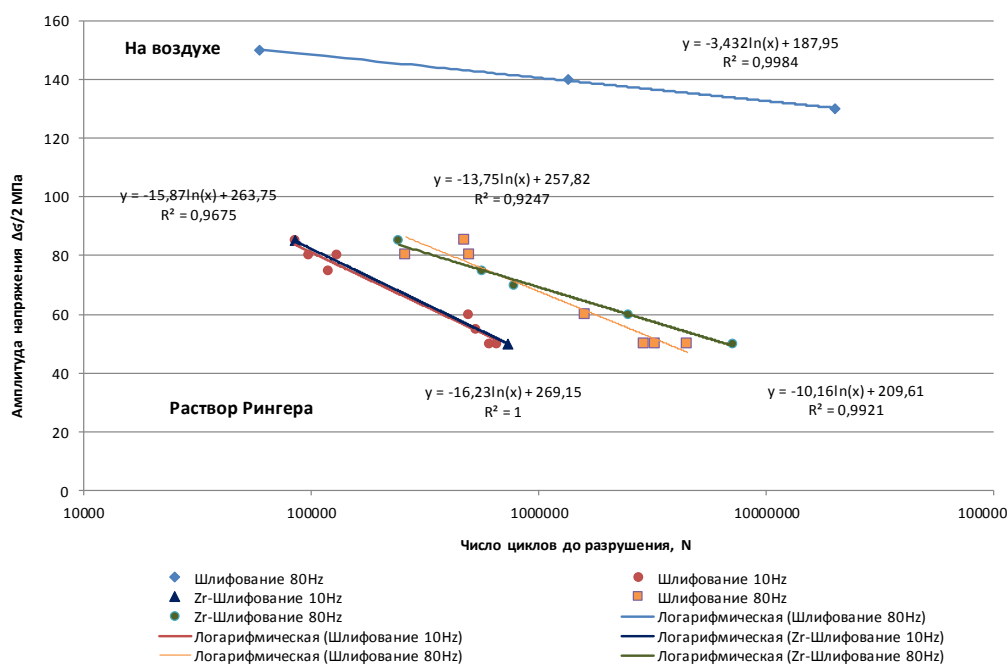


Рисунок 26 – График зависимости амплитуды напряжения от числа циклов для образцов МА14 – без покрытия и с покрытием из чистого Zr толщиной 0,8 мкм, испытанных при 10 и 80 Гц в воздухе и в растворе Рингера.

Наличие циркониевого покрытия не приводит к значительному увеличению предела выносливости образца (разница составила около 3%, что сопоставимо с погрешностью эксперимента).

Возникновение коррозионной усталости в сплавах Mg усугубляется сильной чувствительностью к частоте испытаний. Усталостная долговечность или прочность значительно снижается с уменьшением частоты испытаний, т.е. с увеличением времени воздействия агрессивной среды.

### Выводу по третьему разделу

Микроструктура образца МА14 неоднородна из-за неполной динамической рекристаллизации, которая происходит во время горячей экструзии. Некоторые крупные нерекристаллизованные зерна окружены мелкими зернами, что представляет собой типичную экструзивную микроструктуру.

Условный предел текучести при растяжении ( $\sigma_{0,2}$ ) =  $318 \pm 3$  МПа; предел прочности при растяжении ( $\sigma_b$ ) =  $341 \pm 2$  МПа; и удлинение до разрушения ( $\delta$ ) =  $14 \pm 2\%$ .

Предел выносливости ( $\sigma_R$ ) при одноосном симметричном испытании на продавливание находится на уровне 130 МПа в высокоцикловом режиме при  $N_f = 2 \times 10^7$  циклов до разрушения. После погружения в смоделированную жидкость организма усталостная прочность снизилась со 140 МПа при  $5 \times 10^5$  циклов нагружения.

Шероховатость поверхности значительно влияет на усталостную долговечность. Из результата исследований следует, что по сравнению со шлифованными образцами, полированные образцы, испытанные на воздухе, при частоте 80 Гц показали более длительную усталостную прочность. Предел выносливости, соответствующий  $2 \times 10^7$  циклов до разрушения полированных образцов, составил  $140 \pm 3$  МПа, при этом шлифованные образцы разрушились при напряжении, на 10 МПа ниже.

Предел выносливости образцов ( $\sigma_R$ ) с покрытием Zr составил  $47 \pm 3$  МПа при  $N_f = 10^6$  и  $27 \pm 3$  МПа при  $10^7$  Гц, а также  $68 \pm 3$  МПа и  $48 \pm 3$  МПа при 80 Гц.

Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что ускоренная деградация под воздействием окружающей среды при циклическом нагружении происходит в магниевых сплавах из-за сложного взаимодействия между коррозионным повреждением, коррозионным растрескиванием под напряжением и циклическими нагрузками.

## Заключение

Магниевые сплавы являются одними из самых легких конструкционных материалов. Низкая плотность, высокая удельная прочность и ряд других свойств обеспечивают постоянный интерес к их использованию в качестве материала для конструкционных элементов в медицине.

Настоящая работа проводилась на фоне исследований, аналогичным образом демонстрирующих значительное снижение усталостных характеристик сплавов на основе Mg в коррозионных средах, содержащих ионы хлора, например, в биологических жидкостях, в частности, в растворе Рингера (0,9% NaCl). Основное внимание уделялось влиянию частоты на усталостную долговечность, влиянию шероховатости поверхности и тонкого покрытия Zr.

Возникновение коррозионной усталости в сплавах Mg усугубляется сильной чувствительностью к частоте испытаний. Усталостная долговечность или прочность значительно снижается с уменьшением частоты испытаний, то есть с увеличением времени воздействия агрессивной среды. Таким образом, настоящие результаты указывают на интересную область исследований, которая заключается во взаимодействии между коррозией, стресс-коррозионным растрескиванием и циклическими нагрузками.

Обработка поверхности путем тонкой механической полировки или нанесения тонкого металлического биосовместимого покрытия, которое может помочь улучшить слабую защитную способность пассивного слоя на поверхности магния не гарантирует эквивалентного улучшения сопротивления коррозионной усталости. Следовательно, есть еще к чему стремиться, чтобы улучшить практичность процедур обработки поверхности, которые могут быть применены к сплавам Mg, предназначенным для функционального биомедицинского применения. В сочетании с обоснованным выбором химического состава, уточнение микроструктуры с помощью методов сильной пластической деформации может быть эффективной стратегией, которую стоит изучить.

## Список используемых источников

1. Анализатор SIAMS 800. [Электронный ресурс]: URL: <https://siams.com/siamss800/> / (дата обращения 29.04.2022) 43.
2. Богданова Т.А, Меркулова Г.А., Перебоева А.А. Оптимизация литой структуры сплава системы Mg-Zn-Zr перед горячей деформацией / Богданова Т.А, Меркулова Г.А., Перебоева А.А. [и др.] // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. – 2011. – № 2(35). – С. 148-154 28.
3. Волков Д.А., Леонов А.А., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Потенциал применения биоразлагаемых магниевых сплавов (обзор). [Электронный ресурс]: URL: <http://viamworks.ru/> / (дата обращения 09.02.2022) 22.
4. Волкова Е.Ф. «Структурные изменения в магниевом сплаве МА14 под воздействием технологических факторов»/ *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2010. – № 12(666). – с. 19 – 23 27.
5. Волкова Е.Ф., Акинина М.В., Мостяев. И.В. Пути повышения основных механических характеристик магниевых деформируемых сплавов. *Электронный научный журнал «Труды ВИАМ»* [Электронный ресурс]: URL: <http://viam-works.ru/> / (дата обращения 18.02.2022) 26.
6. Гнеденков, А.С., Синебрюхов, С.Л., Машталяр, Д.В., Гнеденков, С.В., Сергиенко, В.И. (2012). «Особенности развития коррозионного процесса на поверхности сплавов магния». *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*, (5 (165)), 3 – 13 33.
7. Добаткин В.И., Альтман М.Б., Белов А.Ф., Дриц В.И., Квасов Ф.И., Туманов А.Т. *Магниевые сплавы. Справочник. Ч. 1. Metallovedenie magniya i ego spлавov. Oblasti primeneniya.* М., «Металлургия», 1978. 110-123 с 25.
8. Магний МА14. Группа Компаний «МеталлЭнергоХолдинг» [Электронный ресурс]: URL: <https://metatorg.ru/marki-stali-i-splavy/magniy/magnievyyu-deformiruemyyu-splav/magnievyyu-deformiruemyyu-splav-ma14/> / (дата обращения 09.02.2022) 23.

9. Материаловедение. Магний и его сплавы. Современные технологии производства. [Электронный ресурс]: URL: <https://extxe.com> / (дата обращения 02.02.2022) 20.

10. Морозова Г.И. Фазовый состав, структура и свойства литейных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Zr / Морозова Г.И., Мухина И.Ю., Лукина Е.А. // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2013. – № 6. – С. 8. 30.

11. Система Mg-Zn-Zr. [Электронный ресурс]: URL: <https://zastroykaplus.ru/magnievye-splavy/1045-sistema-mgznzr.html> / (дата обращения 21.02.2022) 31.

12. Солнцев Ю.П., Веселов В.А., Демянцевич В.П. и др. Металлургия. «Металловедение и технология металлов». Учебник для вузов, 1988, 512 с 19.

13. Справочник химика. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.chem21.info> / (дата обращения 01.03.2022) 32.

14. Технический портал «ПроСопромат.ру» [Электронный ресурс]: URL: <https://prosopromat.ru/sopromat/ustalost/predel-vynoslivosti-materialov-diagrammy-vellera-i-xeya-zoderberta-effekt-rebindera.html> / (дата обращения 17.04.2022) 44.

15. Химический портал. Магний. [Электронный ресурс]: URL: <https://chem.ru/magnij.html> / (дата обращения 07.02.2022) 21.

16. Центр сварки. Работа с металлом. Магниевые сплавы – свойства и применение. [Электронный ресурс]: URL: <https://ooocentrsvarki.ru> / (дата обращения 15.02.2022) 24.

17. Шеметев Г.Ф. Учебное пособие по курсу «Производство отливок из сплавов цветных металлов». Производство отливок из магниевых сплавов. [Электронный ресурс]: URL: <https://elib.spbstu.ru/dl/2/s17-224.pdf/en/info> / (дата обращения 19.02.2022) 29.

18. Abbassi F., Srinivasan M., Loganathan C., Narayanasamy R., Gupta M. – Magnes. Alloy 1 (2016), 295–301 5.

19. Bastos, A. C, Quevedo, Marcela & Karavai, Olga & Ferreira, Mario. (2017). Review—On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research. Journal of the Electrochemical Society. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.researchgate.net> / (дата обращения 04.03.2022) 34.
20. Chakraborty Banerjee, P.; Al-Saadi, S.; Choudhary, L.; Harandi, S.E.; Singh, R. Magnesium implants: Prospects and challenges. Materials 2019 – 12,136 8.
21. Davis J. R., Handbook of material for medical devices. ASM International, Materials Park, 2003 14.
22. Global Magnesium Alloys. Market Report 2021–2028. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.prnewswire.com> / (дата обращения 25.01.2022) 9.
23. Kamrani, S.; Fleck, C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: A review. BioMetals 2019, 185–193 7.
24. Kubasek J., Structure, Mechanical and Corrosion Properties of Magnesium Alloys for Medical Applications. ResearchGate, 2013, 82–89 12.
25. Kwon Y., Lee Y., Kim S., and Lee J., «Effect of initial microstructure on hot forging of Mg alloys» Int. J. Mod. Phys. B, vol. 22(31n32), pp. 6064–6069, 2008 41.
26. Linderov, M.; Brilevsky, A.; Merson, D.; Danyk, A.; Vinogradov A. «On the Corrosion Fatigue of Magnesium Alloys Aimed at Biomedical Applications: New Insights from the Influence of Testing Frequency and Surface Modification of the Alloy ZK60» – Materials – 2022, 2–21.
27. Liu H., Huang H., Yang X., Li C., Yan J., Jiang J, Ma A., – Magnes. Alloy 1 (2017), 231–237 4.
28. Magnesium. New World Encyclopedia. [Электронный ресурс]: URL: <https://www.newworldencyclopedia.org/entry/Magnesium> / (дата обращения 02.02.2022) 11.

29. Matsumoto R. and Osakada K., «Development of Warm Forging Method for Magnesium Alloy», *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 9, pp. 2838–2844, 2004 40.
30. Merolli, A. Using bone repair materials in orthopaedic surgery. Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2009, 349-377 1.
31. Ogawa N., Shiomi M., and Osakada K., «Forming limit of magnesium alloy at elevated temperatures for precision forging», *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 42, no. 5, p. 607–614, 2002 39.
32. Orlov, D., Raab, G.I., Lamark, T., Popov M.V., Estrin, Y. (2011). «Improvement of mechanical properties of magnesium alloy ZK60 by integrated extrusion and equal channel angular pressing». *Acta Materialia*, 59, p. 375-385 38.
33. Persaud-Sharma, D.; McGoron, A. biodegradable magnesium alloys: A review of material development and applications. *J.Biomim. Biomater. Tissue Eng.* 2012, 25–39 6.
34. Persaud-Sharma, Dharam & McGoron, Anthony. (2012). Biodegradable Magnesium Alloys: A Review of Material Development and Applications. *Journal of biomimetics, biomaterials, and tissue engineering*. 12. p. 25-39 18.
35. Petra Maier and Norbert Hort. Magnesium Alloys for Biomedical Applications. *Journal Metals*, 2020, 1–3 12.
36. Plonka B., Remsak K., Nowak M., Lech-Grega M., Korczak P., Najder A., Usable Properties of Magnesium Alloy ZK60A by Plastic Deformation. Article in *Archives of Metallurgy and Materials* 2014, 377–378 10.
37. Rongchang Z., et al. «Corrosion Types of Magnesium Alloys». *Magnesium Alloys – Selected Issue* (2018), p. 41 – 43 17.
38. Staiger M. P. et al. *Biomaterials*, Vol. 27, 2006, No 9, p. 1728 – 1734 15.
39. Tiancai Xu. Yan Yang. Overview of advancement and development trend on magnesium alloy. – *Journal of Magnesium and Alloys* 7 – 2019, 228–236 2.



40. Unigovski, Ya. et al.«Corrosion fatigue of extruded magnesium alloys». *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing* 360 (2003): 132-139 35.

41. Yanlong M., Fusheng P., Zuo R., Zhang J., Yang M./ The influence of Zinc and Zirconium on the Microstructure of the As-cast Magnesium Alloy ZK60. *Materials Science Forum/ 2007*, 369 – 372 16.

42. Zeng Z., Stanford, N., Davies, C.H., Nie, J.F., & Birbilis, N. (2019). Magnesium extrusion alloys: a review of developments and prospects. *International Materials Reviews*, 64, p. 27 – 62 37.

43. Zheng X., Dong J., Wang S. – *Magnes. Alloy 1* (2018), 1–5 3.

44. Zhu, Tao et al. «Wear behavior of extruded ZK60 magnesium alloy in simulated body fluid with different pH values». *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 262 (2021) 36.