

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

Институт машиностроения

(наименование института)

Нанотехнологии, материаловедение и механика

(наименование кафедры)

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 Влияние РКУП на ударную вязкость и механизм разрушения
магниевого сплава Mg-Zn-Ca в широком интервале температур

Обучающийся

Д.А. Сидоров

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н, доцент кафедры НМиМ, М.Н. Тюрков

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

Тольятти 2023

Аннотация

Данная выпускная квалификационная работа состоит из 43 страниц, 4 таблиц, 18 рисунков и 25 источников.

Исследовательская работа посвящена исследованию влияния РКУП на ударную вязкость и механизм разрушения магниевого сплава Mg-Zn-Ca в широком интервале температур в крупнозернистом и мелкозернистом состоянии.

Актуальностью данной работы является изучение влияния РКУП на ударную вязкость и механизм разрушения магниевого сплава для дальнейшего его использования в медицине в качестве имплантатов.

Дипломную работу можно разделить на несколько взаимосвязанных частей, таких как изучение материалов, используемых в ортопедии, построение методики проведения испытаний и подбор оборудования, а также сами результаты испытаний и заключение.

В ходе работы были выбраны методики и проведены испытания, на основе которых были выявлены механизм разрушения и влияния РКУП на ударную вязкость магниевого сплава системы Mg-Zn-Ca.

В заключение следует отметить, что данная работа является важной частью исследования свойств магниевого сплава как материала для имплантации в тело человека. Как и любой медицинский материал, он должен быть тщательно изучен, прежде чем его можно будет использовать в медицине.

Abstract

This final qualification work consists of 43 pages, 4 tables, 18 figures and 25 sources.

The research work is devoted to study the influence of ECAP on impact toughness and fracture mechanism of magnesium alloy Mg-Zn-Ca in a wide temperature range in coarse and fine-grained state.

The relevance of this work is to study the impact toughness and fracture mechanism of magnesium alloy for its further use in medicine as implants.

The thesis can be divided into several interrelated parts, such as the study of materials used in orthopedics, the construction of test methods and the selection of equipment, as well as the test results themselves and the conclusion.

In the course of the work, the methods were selected and tests were carried out, on the basis of which the mechanism of fracture and the effect of ECAP on the impact toughness of magnesium alloy of the Mg-Zn-Ca system were revealed.

In conclusion, this work is an important part of the study of the properties of magnesium alloy as a material for implantation into the human body. Like any medical material, it must be carefully studied before it can be used in medicine.

Оглавление

Введение.....	5
1 Медицинские изделия и материалы для их изготовления.....	8
1.1 Медицинские изделия, используемые при имплантации при остеосинтезе.....	8
1.1.1 Пластины.....	9
1.1.2 Винты	10
1.2 Материалы, используемые для изготовления медицинских изделий ...	11
1.2.1 Титановые сплавы.....	11
1.2.2 Нержавеющая сталь	13
1.2.3 Магниевого сплавы	15
2 Методы структурных исследований	18
2.1 РКУП как метод формирования мелкодисперсной и наноструктуры ...	18
2.1.1 Сущность метода РКУП.....	18
2.1.2 Влияние РКУП на структуру и свойства.....	20
2.2 Испытания на ударную вязкость.....	23
2.2.1 Метод определения ударной вязкости.....	24
2.2.2 Механизмы разрушения в процессе испытаний на удар	26
2.3 Методы исследования микроструктуры.....	29
2.3.1 Оптическая микроскопия	29
2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия.....	31
3 Влияние РКУП на магниевый сплав системы Mg-Zn-Ca	34
3.1 Исследование структуры системы Mg-Zn-Ca и ее влияние на ударную вязкость	34
3.2 Испытания на ударную вязкость образцов из магниевого сплава Mg-Zn- Ca	35
Заключение	40
Список используемой литературы и используемых источников.....	41

Введение

Современный мир полон разнообразием различного рода устройств, созданных как правило из металлических материалов, помогающих нам в различных областях деятельности, таких как информационные технологии, электротехника, машиностроение и в особенности медицина. Которая в свою очередь вносит огромный вклад в улучшение здоровья человека. Помимо лечения препаратами, медицина способна решать проблемы внешнего характера.

В хирургии нередки ситуации, требующие применения различного рода имплантатов. Наиболее часто они возникают при необходимости соединения костных обломков, то есть остеосинтезе, где имплантируются элементы как фиксирующих, так и несущих конструкций [1]. Для создания имплантатов используют разные конструкционные материалы, в число которых также могут входить металлы и сплавы.

Наиболее широко используемыми металлами в медицине являются нержавеющая сталь аустенитного класса и сплавы на основе титана. Титановые сплавы обладают невысокой плотностью, хорошим комплексом механических свойств в широком интервале температур, высокой коррозионной устойчивостью в агрессивных средах, а также отличной биологической совместимостью с тканями человеческого организма [2]. Что позволило титановым сплавам занять лидирующее место среди конструкционных материалов в данной области. Нержавеющая сталь аустенитного класса, также как титан обладает высокой коррозионной устойчивостью, высокой прочностью, имеет достаточную биологическую совместимость, однако ее плотность в 2 раза больше плотности титана. Хотя сталь аустенитного класса и обладает более низкими свойствами, тем не менее она все также применяется в создании и имплантации медицинских конструкций в организм при определенных требованиях.

Медицинские изделия из титановых сплавов и сталей аустенитного класса используются по сей день и справляются со своей задачей очень хорошо, однако у этих материалов есть одна общая проблема – это повторное медицинское вмешательство в человеческий организм по необходимости извлечения имплантата. Именно поэтому большинство ученых занялось разработкой сплавов, способных на протяжении всего периода срачивания кости обеспечивать крепкую фиксации и последующее растворение в организме без последующего хирургического вмешательства [3]. Биорезорбируемые материалы на данный момент являются наиболее перспективными.

Именно поэтому в скором времени магний сможет составить конкуренцию уже существующим материалам, в основном благодаря возможности биорезорбируемости. Сплавы на основе магния обладают большим потенциалом в медицине в качестве имплантатов благодаря их способности растворяться в человеческом организме наряду с близкими механическими свойствами схожими со свойствами человеческой кости, при этом магниевые сплавы не вызывают воспалительных реакций и стимулируют рост костных тканей [4]. Несмотря на это, прочности магниевых сплавов недостаточно чтобы обеспечить необходимое время пребывания в человеческом организме. Поэтому большинство ученых и исследователей используют методы интенсивной пластической деформации, которые способствуют измельчению зерна и появлению большего количества межзеренных границ, что позволяет увеличить период нахождения имплантата в организме, который можно будет регулировать по средствам увеличения количества проходов при интенсивной пластической деформации.

В связи с этим сплавы на основе магния являются наиболее перспективными в применении их медицине, при этом большие надежды возлагают на магниевые сплавы системы Mg-Zn-Ca.

Таким образом целью представленной бакалаврской работы является – выявление влияния РКУП на ударную вязкость и механизм разрушения магниевого сплава системы Mg-Zn-Ca.

Для выполнения поставленной цели, необходимо выполнить следующие задачи:

- Провести литературный обзор, подобрать методики и оборудование,
- Оценить влияние РКУП на микроструктуру магниевого сплава Mg-Zn-Ca,
- Оценить влияние РКУП на ударную вязкость магниевого сплава Mg-Zn-Ca,
- Оценить механизм разрушения магниевого сплава Mg-Zn-Ca.

1 Медицинские изделия и материалы для их изготовления

Разработка и производства медицинских изделий и принадлежностей является наиболее перспективным и интенсивно развивающимся направлением научно-технической деятельности. Они включают в себя разработку новых материалов, технологий проектирования, производства и контроля качества.

В последнее время медицина и техника вошли в число главных движущих сил цивилизации, постепенно вытесняя космонавтику и встав совместно с информационными технологиями.

1.1 Медицинские изделия, используемые при имплантации при остеосинтезе

В медицинской практике известны различные типы механизмов восстановления переломов. Неполные переломы, такие как трещины, которые допускают только микроподвижность между фрагментами перелома, заживают с небольшим количеством мозоли на линии перелома, что называется первичным заживлением. В отличие от них, полные переломы, которые нестабильны и поэтому создают макроподвижность, заживают с образованием объемной мозоли, исходящей из боковых сторон кости, что называется вторичным заживлением [5]. Лечение может быть нехирургическим или хирургическим. К нехирургическим методам лечения относятся иммобилизация с помощью гипсовой или смоляной повязки и фиксация с помощью пластикового аппарата. Хирургические методы лечения переломов костей (остеосинтез) делятся на внешние, где место перелома не требует вскрытия и внутренние, которые уже требуют вскрытия перелома. При внешних переломах фрагменты кости удерживают штифты, которые устанавливаются через кожу непосредственно на кость и поддерживают

внешними стержнями. При внутреннем переломе фрагменты кости удерживаются проволокой, винтами и пластинами [6].

1.1.1 Пластины

Пластины выпускаются различных видов и форм, предназначенных для облегчения фиксации костных фрагментов (рис. 1). Они могут быть очень жесткими, которые необходимы для первичного заживления кости, или относительно гибкими, предназначенными для снижения физической нагрузки на кость. Жесткость и прочность на изгиб пластины зависят от толщины ее поперечного сечения и свойств материала, из которого она изготовлена. Поэтому самой слабой частью пластины является отверстие для винта, а прочность снижается из-за уменьшения площади поперечного сечения этой части, особенно если отверстие для винта остается пустым. Влияние материала на жесткость пластины определяется модулем упругости при изгибе и модулем сдвига при кручении материала [7].



Рисунок 1 – Примеры титановых медицинских пластин [7]

Тогда при использовании одинаковых по размерам пластин из титанового сплава они будут менее жесткими в отличие от пластин из аустенитной нержавеющей стали, так как модуль упругости титана составляет 110 ГПа, а аустенитная сталь 200 ГПа.

1.1.2 Винты

Винты являются наиболее широко используемыми медицинскими изделиями, которые используются для фиксации фрагментов кости повсеместно (рис. 2). Существует несколько видов винтов для костей: винты для кортикальной кости, имеющие мелкую резьбу, и винты для отломков кости, имеющие крупную резьбу для большего контакта резьбы с костью. Они могут иметь V-образную или контррезьбу. По способности проникать в кость кортикальные винты подразделяются на самонарезающие и не самонарезающие.



а – не самонарезающие, б – самонарезающие

Рисунок 2 – Примеры медицинских винтов

Самонарезающие винты имеют режущие канавки, которые нарезают резьбу в полем отверстии при введении. В отличие от винтов с канавками,

винтам, которые не способные самостоятельно нарезать резьбу требуются отверстия с уже нарезанной резьбой. Кость, непосредственно прилегающая к винту, часто сначала подвергается некрозу, однако если винт прочно зафиксирован, когда кость восстанавливается, то может быть достигнута постоянная надежная фиксация [7]. Это особенно актуально для винтов из титанового сплава или винтов с шероховатой поверхностью резьбы, при которой рост кости приводит к увеличению момента извлечения [8].

1.2 Материалы, используемые для изготовления медицинских изделий

1.2.1 Титановые сплавы

Среди металлических материалов титан и его сплавы считаются наиболее подходящими материалами для медицинского применения, поскольку они удовлетворяют требованиям лучше, чем любые другие конкурирующие материалы, такие как нержавеющая сталь. Титан можно считать относительно новым инженерным материалом. Он был открыт гораздо позже других широко используемых металлов, его коммерческое применение началось в конце 1940-х годов, в основном в качестве конструкционного материала. Его использование в качестве материала для имплантатов началось в 1960-х годах [9]. Несмотря на то, что титан демонстрирует превосходную коррозионную стойкость и тканевую приемлемость по сравнению с нержавеющей сталью и сплавов на основе Cr-Co, его механические свойства и трибологическое поведение в некоторых случаях сдерживают его использование в качестве биоматериала. Это особенно верно, когда необходима высокая механическая прочность, например, при замене твердых тканей или при интенсивном износе [10]. Для преодоления таких ограничений титан был заменен титановыми сплавами, в частности, классическим Grade 5, т.е. сплавом Ti-6Al-4V. Сплав Ti-6Al-4V $\alpha +$

β -типа, наиболее используемый во всем мире титановый сплав, был первоначально разработан для аэрокосмических применений [11,12].

Так как марки Grade 1,2,3 являются наиболее мягкими, поэтому целесообразней использовать титановые сплавы марок Grade 4 и Grade 5, химический состав механические свойства данных марок приведены в таблицах 1 и 2 соответственно. Титановый сплав Grade 4 относится к чистым титановым сплавам с α -фазой и достаточными механическими характеристикам схожими с человеческой костью, это обеспечивает крепкую фиксацию в месте перелома. Однако Grade 5 или же Ti-6Al-4V намного превышает характеристики Grade 4 и так же является подходящим для создания медицинских имплантатов. Повышение прочности достигается за счет содержания в сплаве алюминия (Al) и ванадия (V). С точки зрения биологической совместимости целесообразно использовать титан марки Grade 4, который относится к группе чистых титанов.

Таблица 1 – Содержание легирующих элементов в титановых сплавах

	N	C	H	O	Fe	Al	V	Nb	Ta
Grade 4	0,05	0,1	0,015	0,5	0,5	-	-	-	-
Grade 5	0,05	0,1	0,015	0,2	0,4	5,5-6,75	3,5-4,5	-	-
Ti-6Al-7Nb	0,05	0,1	0,015	0,2	0,25	5,5-6,5	-	6,5-7,5	0,5

Таблица 2 – Механические характеристики материалов

	Предел прочность на растяжение σ_b , МПа	Предел текучести σ_t , МПа	Модуль упругости E, ГПа
Grade 4	550	460	110
Grade 5	895	830	114
Ti-6Al-7Nb	900	820	112
Кость	109	-	15-30

Хотя этот тип сплава считается хорошим материалом для хирургических имплантируемых деталей, недавние исследования показали, что ванадий может реагировать с тканями человеческого тела. Для преодоления

потенциальной токсичности ванадия в 1980-х годах были разработаны два новых безванадиевых сплава $\alpha + \beta$ -типа. Ванадий, элемент β -стабилизатора, был заменен ниобием и железом, что привело к созданию сплавов типа Ti-6Al-7Nb и Ti-5Al-2.5Fe ($\alpha + \beta$). Хотя оба сплава демонстрируют механические и металлургические свойства, сравнимые с Ti-6Al-4V, недостатком является то, что все они содержат алюминий, который в свою очередь может вызывать неврологические расстройства и болезнь Альцгеймера [13].

Механическое поведение биомедицинские титановые сплавы позволяет применять эти сплавы в качестве биоматериала, в основном для скрепления твердых тканей – кости, они должны обладать низким модулем упругости в комплексе с высоким пределом выносливости и усталостной прочностью, а также они должны иметь хорошую обрабатываемость.

1.2.2 Нержавеющая сталь

Аустенитные нержавеющие стали являются наиболее широко используемыми в ортопедии. Нержавеющая сталь имеет высокую коррозионную стойкость, что делает ее устойчивой к воздействию различных факторов, таких как влага и кислоты, которые могут присутствовать в организме. Это позволяет использовать нержавеющую сталь в качестве материала для имплантатов, которые должны быть устойчивыми к коррозии и сохранять свои свойства на протяжении длительного времени.

Кроме того, нержавеющая сталь имеет хорошую биологическую совместимость с тканями человека, что позволяет ей использоваться в качестве материала для имплантатов без риска возникновения аллергических реакций или других побочных эффектов.

Большое количество нержавеющей стали типа 316L, используется для имплантатов, потому что они дешевле сплавов систем Co-Cr и титана. Сталь 316L является зарубежной, аналогом которой является сталь 03X17H13M2 или 08X18H9. Химический состав и механические свойства AISI 316L приведены в таблицах 3 и 4 соответственно.

Таблица 3 – Химический состав аустенитной стали

	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo
316L	0,03	0,6	0,8	14-16	0,015	0,02	15-17	2,5-3

Таблица 4 – Механические свойства аустенитной стали

	Предел прочность на растяжение σ_b , МПа	Предел текучести σ_t , МПа	Модуль упругости E, ГПа
316L	485	170	200

Данный вид материала имеет структуру γ твердого раствора, что придает данной стали немагнитные свойства и высокую пластичность. В нержавеющей стали 316L, биоматериал, подвержен естественной коррозии, со временем пассивно высвобождаются ионы железа, хрома и никеля, которые, как считается, обладают аллергическими и канцерогенными свойствами. Коррозия также может привести к физическим изменениям в имплантате, повышая вероятность механического разрушения. Предполагается, что 90% отказов хирургических имплантатов из нержавеющей стали 316L являются результатом питтинга (полостей или "дыр", образующихся в результате скопления локализованных электрохимических клеток) и щелевой коррозии (потеря материала на границе соединения между пластиной и фиксирующим винтом). Другие методы коррозии включают межзерновую коррозию, фреттинг, гальваническую коррозию и коррозионное растрескивание под напряжением. Эти нестабильные пути в сочетании с естественными коррозионными свойствами металлических имплантатов, увеличивают риск разрушения имплантата или могут вызвать иммуно-опосредованное отторжение имплантата. В этих случаях имплантат будет незамедлительно удален.

1.2.3 Магниевые сплавы

Магниевые сплавы считаются лучшими биорезорбируемыми металлами для костных переломов имплантатов для восстановления костей. Данные сплавы соответствуют всем требованиям ГОСТ Р ИСО 14630-11 могут быть использованы в качестве материала для создания имплантатов. Тем не менее данные сплавы ещё не изучены в полном объеме и на данный момент идет активное исследование различных систем, скорости деградации в человеческом организме и влияния легирующих элементов на механические и биологические свойства.

Биорезорбируемые магниевые сплавы имеют высокую скорость коррозии и деградации, которые необходимо контролировать. Было разработано несколько методов обработки магниевых сплавов, чтобы замедлить скорость их коррозии до того же уровня, что и скорость заживления костей. заживления переломов. Быстрое разрушение металла под воздействием коррозии все еще остается сложной проблемой. для решения. Идеальные характеристики имплантатов включают долгосрочную биосовместимость, превосходные механические свойства и приемлемую скорость биодеградации. Базовый материал и правильный выбор легирующего элемента, выбор системы легирования (бинарная, троичная, четвертичная и т.д.), и соответствующие составы, и микроструктуры (пористые, композитные, аморфные и т.д.). Все это является решающими факторами в оптимизации этих характеристик.

Очевидно, что области применения оказывают непосредственное влияние на специфику разработки и критерии выбора биорезорбируемых материалов. Ортопедические устройства, такие как винты, штифты, спицы и пластины, устанавливаются в кость для обеспечения механической стабильности на 12-18 недель, пока кость заживает [14]. Поэтому, чтобы избежать "экранирования напряжений", сплавы на основе Mg должны обладать одновременно высокой прочностью и низким модулем упругости, аналогичным костной ткани.

Для биоматериалов, предназначенных для крепления к кости, был предложен набор механических и коррозионных параметров, включая скорость коррозии менее 0,5 мм/год в смоделированной жидкости организма при 37 °С, прочность более 200 МПа и удлинение более 10%.

Первоначальные клинические исследования магниевых сплавов для клинического применения показали, что они были чрезмерно хрупкими, имели недостаточные механические характеристики и очень быстро корродировали. Под воздействием технологических инноваций и новых видов высокочистого магния сплавов с превосходными механическими и коррозионными характеристиками, однако, исследования, проведенные Хойблейн и др. в период с 2000 по 2003 год [14] вызвали интерес к медицинскому применению биорезорбируемых сплавов на основе магния. Несколько ортопедических имплантатов, включая те, которые не на основе магния, в настоящее время используются в клинической практике. Сплавы на основе Mg имеют ограниченное применение в медицине из-за их высокой скорости распада и быстрого образования (вследствие деградации) пузырьков водородного газа, часто в первую неделю после операции [15]. Фундаментальные исследования биорезорбируемых металлов сосредоточены на трех основных областях: (1) анализ токсичности металлов как *in vitro*, так и *in vivo* для исследования биосовместимости, (2) улучшение механических свойств металлов путем разработки сплавов (композиционных) и металлургических процессов, и (3) контроль коррозионного поведения путем модификации подложки или поверхности с помощью покрытий или других видов обработки поверхности.

Хорошие механические свойства, достаточно быстрая скорость деградации, высокая биосовместимость и гемосовместимость, а также способность транспортировать лекарственные препараты – все это необходимо для того, чтобы имплантат считался оптимальным. В течение первых 6-12 месяцев деградация имплантата должна происходить очень медленно, чтобы сохранить механическую целостность. После этого

деградация должна протекать в удовлетворительном темпе, не приводя к непереносимой концентрации продуктов деградации вблизи места имплантации. В конечном итоге имплантаты должны полностью раствориться в течение 12-24 месяцев после имплантации [16].

Выводы:

- Магниево-цинковые сплавы обладают биорезорбируемостью и не вызывают воспалительных реакций,
- Литературный обзор показал, что магниево-цинковые сплавы являются актуальными и представляют научный интерес и поэтому они могут рассматриваться как материал для создания медицинских изделий.

2 Методы структурных исследований

2.1 РКУП как метод формирования мелкодисперсной и наноструктуры

Методы интенсивной пластической деформации могут обеспечить формирование наноструктур в различных материалах. При этом размер зерен и характер формирования структуры напрямую зависит от метода интенсивной пластической деформации, режима термической обработки, фазового состава и исходной микроструктуры материала. Далее в пунктах ниже будут приведены примеры микроструктур, полученных при интенсивной пластической деформации, а также влияние равно-канального углового прессования на свойства.

Для успешного получения бездефектных объемных наноструктурированных материалов при достижении чрезвычайно высоких степеней течения пластических деформаций способствует высокое гидростатическое давление.

Учитывая все вышесказанное можно предположить, что повышение гидростатического давления будет положительно влиять на результаты исследования.

2.1.1 Сущность метода РКУП

Равно-канальное угловое прессование или РКУ прессование является одним из методов уменьшения растягивающих напряжений в заготовке и повышению в результате пластической деформации, существует большое количество методов интенсивной пластической деформации, такие как:

- РКУ прессование с противодавлением,
- РКУ прессование с вращающейся оснасткой,
- Боковая экструзия,
- РКУ прессование в многоканальной оснастке,

– РКУ прессование в оснастке с параллельными каналами.

Помимо данных методов существуют и другие, в особенности комплексные методы, которые объединяют в себя сочетание вышеперечисленных методов.

Несмотря на разнообразность методов ИПД, каждый из них используется для получения наноструктуры, мы подробнее остановимся на методе РКУ прессования с противодействием.

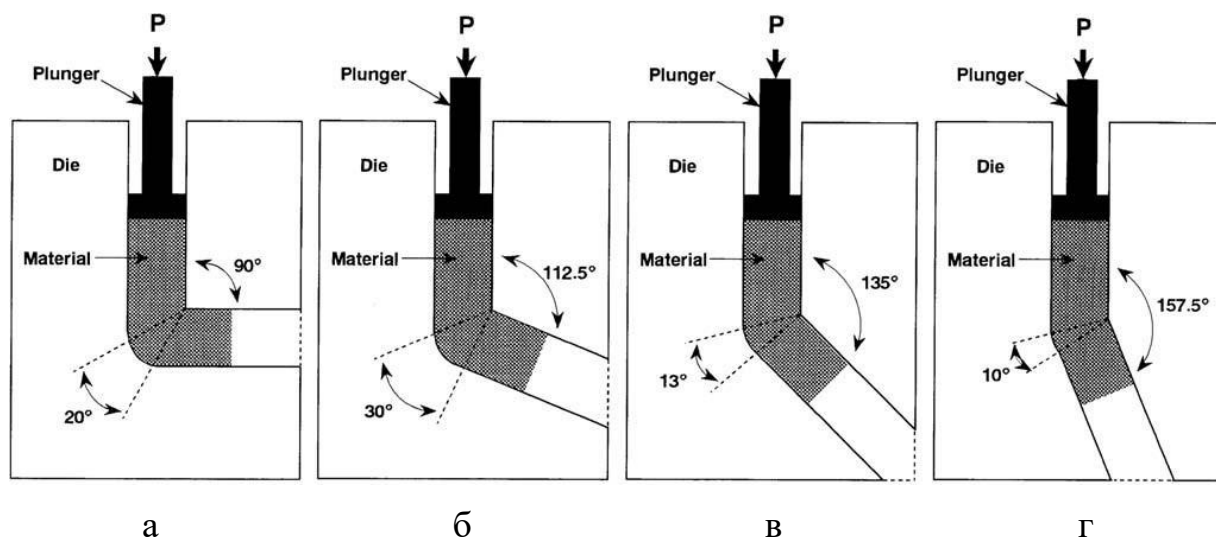


Рисунок 3 – Схемы РКУП процессов с разными углами оснастки [17]

Все методы РКУП позволяют получать мелкодисперсные и наноструктуры. В методе РКУП с противодействием такие структуры получаются посредством проталкивания пуансоном образца по каналу, расположенному под неким углом с деформированной структурой.

Для проведения РКУП процесса, берется образец в различных температурных интервалах в зависимости от необходимости и помещается в канал. Затем поршень продавлиывает образец сквозь весь канал, под заданным углом. После прохождения образца по всей длине канала, мы получаем деформированный образец с измельченной структурой. Однако стоит отметить, что для получения полной наноструктуры может понадобиться не

один проход, в зависимости от количества проходов могут и изменяться свойства исследуемого образца.

2.1.2 Влияние РКУП на структуру и свойства

Интенсивная пластическая деформация РКУП происходит в основном путем скольжения вдоль базисных плоскостей, что весьма характерно для кристаллов с гексагональной плотной решеткой с соотношением параметров, близким к идеальным ($c/a \sim 1,63$), что также характерно для магния. На эволюцию деформации также влияет эффект двойникования. Расчеты текстур, образующихся при РКУ прессовании, дают нам четкое представление о том, что двойникование магниевых сплавов происходит вдоль плоскости $\{10\bar{1}2\}$ в направлении $\langle \bar{1}011 \rangle$. Образование двойников препятствует возникновению других систем скольжения во время пластической деформации, в действительности скольжение происходит вдоль пирамидо- и призматических плоскостей кристаллической решетки [18].

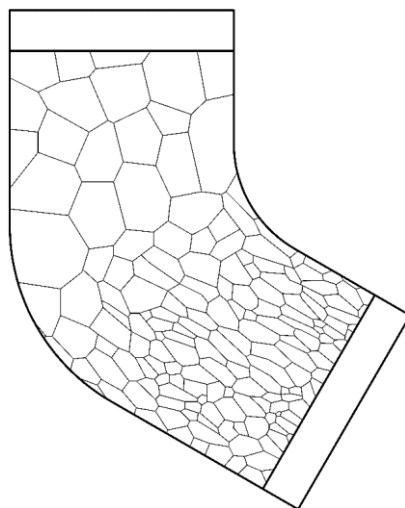


Рисунок 4 – Схема измельчения структуры при РКУП [17]

Основным типом механизма деформации является двойникование, которое предшествует скольжению в не базисных плоскостях. Кроме того,

образование двойников, по-видимому, создает дополнительное препятствие для движения дислокаций во вторичной системе скольжения.

Сформировавшаяся текстура в процессе интенсивной пластической деформаций РКУП характерна тем, что направление оси c в материале хочет занять свое положение в соответствии с осью канала. Двойники перемещаются по определенным направлениям, зависящим от направления действия силы и присутствующих полей напряжений. Например, если сжать кристалл перпендикулярно оси c , то двойники будут образовывать растягивающиеся напряжения вдоль оси приложения напряжения и наоборот, если сжимать кристалл вдоль оси c , то будут образовываться сжимающие напряжения.

В соответствии с этим становится понятен механизм, отвечающий за анизотропию, появляющуюся в кристалле [19]. Текстура деформации формируется в процессе равно-канального углового прессования

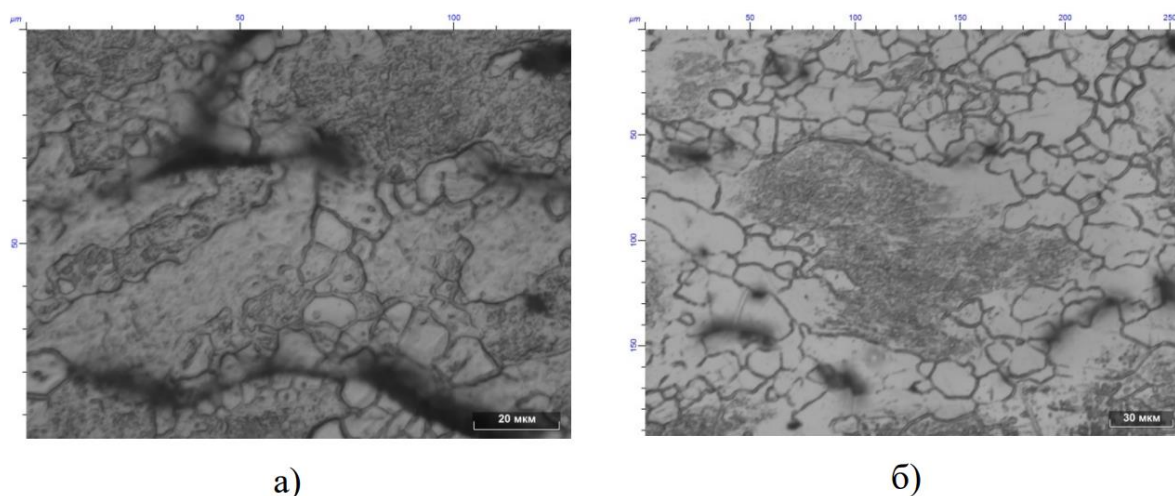


Рисунок 5 – Микроструктура сплавов Mg-4Zn-xCa ($x=0,16$ – а, и $0,56$ – б) после РКУП [20]

После горячего равно-канального прессования микроструктура магниевого сплава претерпевает изменения в сторону измельчения зерна (рисунок 5). Очевидным является то, что после одного прохода невозможно получить однородную микроструктуру. Данная микроструктура бимодальна и

в ней присутствуют мелкие зерна непосредственно вместе с крупными нерекристаллизовавшимися. Дальнейшее измельчение такой структуры является благоприятной для повышения прочности и пластичности материала.

На рисунке 6 Приведены диаграммы растяжений различных магниевых сплавов. Система Mg-Zn-Ca, хоть и обладает высокой прочностью, чем чистый магний, однако не показала отличных свойств [20]. Её прочность и пластичность в литом состоянии типичны и схожи с аналогичными сплавами. В деформируемом состоянии свойства данного сплава улучшились, но не значительно, это возможно связано с влиянием вторичных фаз и дефектов литья. Однако после горячего равно-канального прессования, данный сплав существенно упрочняется и при этом еще пластифицируется, достигая 30 % относительного удлинения при значениях предела текучести и прочности 120 и 276 МПа соответственно.

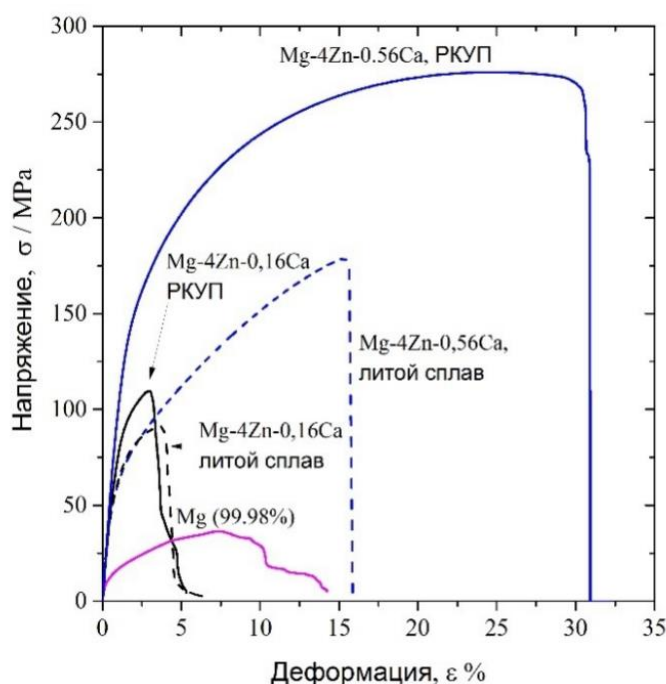


Рисунок 6 – Кривые растяжения сплавов Mg-4Zn-0,16Ca и Mg-4Zn-0,56Ca в исходном (литом) и горячедеформированном состояниях после РКУП (для сравнения приведена кривая деформации высокочистого поликристалла магния (99,98 вес. %) [20]

Стоит отметить, что данная система обладает отличным характером плавного деформационного упрочнения при растяжении, при нормальных температурах, при пониженных же температурах увеличивается прочность благодаря реализации механизмов деформационного упрочнения, которые в свою очередь связаны с накоплением дислокаций [19,20].

2.2 Испытания на ударную вязкость

Абсолютно все изделия могут подвергаться резким ударным или статическим нагрузкам в процессе эксплуатации. Механические характеристики, такие как прочность и пластичность уже не могут оцениваться критериями, получаемыми в процессе статических испытаний, поэтому для измерения динамической прочности или же сопротивление ударному разрушению применяют испытания на ударную вязкость.

Ударная вязкость является повсеместно используемым критерием материала сопротивляться ударному разрушению цельного образца и образца с надрезом: a и a_H соответственно. Данный критерий эквивалентен работе, потраченной на разрушение образца к площади поперечного сечения в месте присутствия трещины (формула 1.1):

$$a_H = \frac{A_H}{S}, \text{ Дж/м}^2 \quad (1.1)$$

где A_H – работа, затраченная на деформацию и разрушение исследуемого образца, в Дж; S – площадь поперечного сечения исследуемого образца в месте надреза, в м^2 .

Сопротивление удару определяется суммой работ деформации и разрушения единицы площади сечения и определяется формулой 1.2:

$$A = A_d + A_p \quad (1.2)$$

где A_d и A_p работа деформации и работа разрушения соответственно.

Для проведения испытания на удар, в образце искусственно создается трещина, которая в свою очередь может быть V-образной, U-образной и T-

образной. Это необходимо для того, чтобы при ударе по образцу трещина смогла пройти сквозь весь образец. По затраченной энергии и определяется значение ударной вязкости KCV, KCU и KCT соответственно.

Ударная вязкость, полученная после испытания, главным образом зависит от следующих факторов: скорости молота, температуры, формы и размеров образца. Значение ударной вязкости может резко снижаться при достаточно высоких скоростях молота, при температуре от 0 °С и ниже, а также при форме образца, на котором могут присутствовать концентраторы напряжения.

2.2.1 Метод определения ударной вязкости

Ударная вязкость на данный момент определяется двумя давно известными методами: метод измерения ударной вязкости по Шарпи и Изоду, которые представлены на рисунке 7.

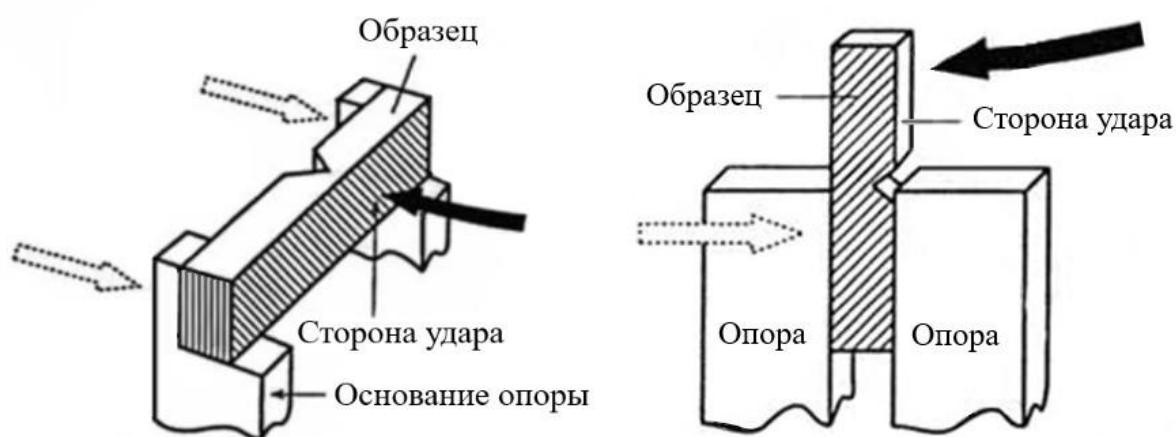


Рисунок 7 – Схема трехточечного и консольного изгиба по Шарпи и Изоду соответственно

По методу Шарпи образец устанавливается на опору с 2-х сторон и ударяется молотом, другими словами этот метод называют трехточечный изгиб. По Изоду образец фиксируется в зажимной или консольной опоре, с одной стороны, а по другой ударяет молот. Стоит отметить, что при

использовании метода Шарпи образцы могут быть как с надрезом, так и без него, а по Изоду используются образцы только с надрезом

Чаще всего испытание на ударную вязкость проводят на маятниковых копрах, которые представляют собой устройство с молотом, вращающимся по горизонтальной оси, стойки для удержания образца, защитного экрана и шкалами полной и затраченной на удар энергии. Принципиальная схема маятникового копра представлена на рисунке 8.

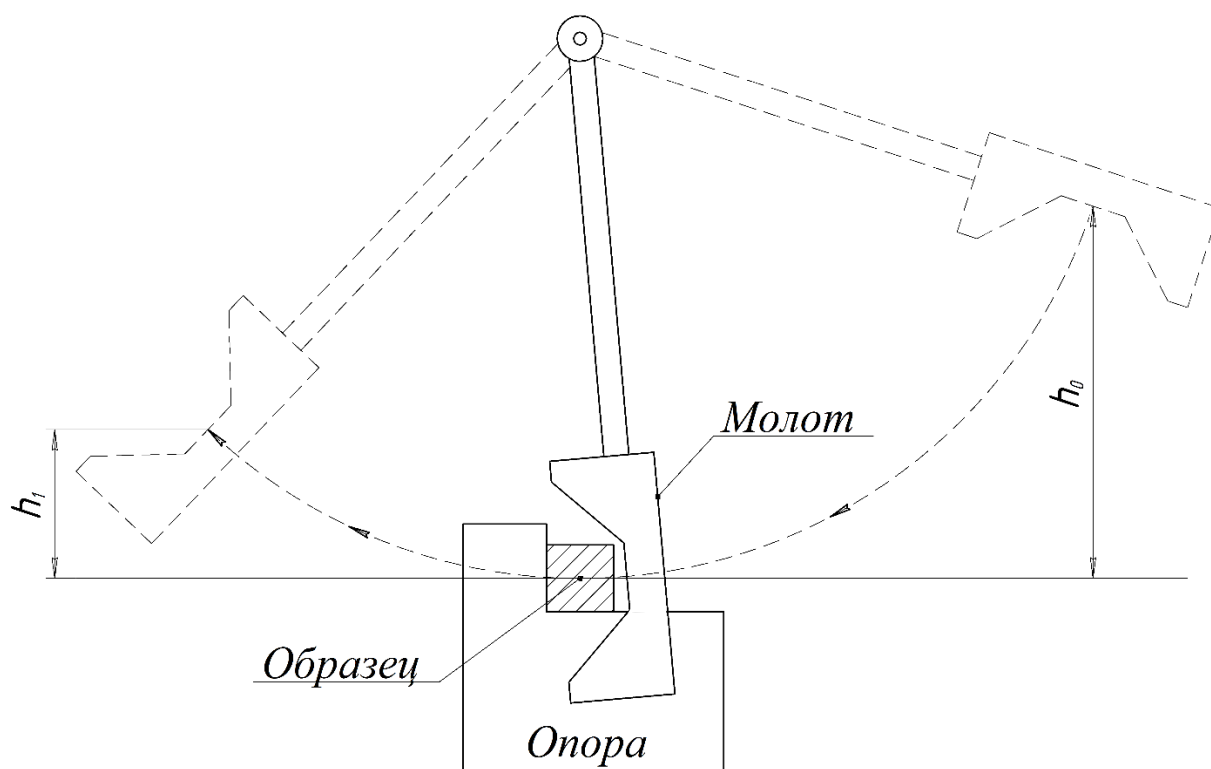


Рисунок 8 – Принципиальная схема маятникового копра по методу трехточечного изгиба

На маятниковый копёр устанавливается образец и молот отводится на определенную высоту, затем отпускается и с заданной кинетической энергией ударяется об образец ломая его. В момент удара, кинетическая энергия молота передается в образец деформируя и разрушая его, эта энергия затрачивается на разрушение и преодоление внутренних сил трения образца. После разрушения образца молот отклоняется на некоторую высоту фиксируя

энергии затраченную на разрушение и энергии приложенную в начале испытания

В связи с тем, что магниевые сплавы обладают низкой ударной вязкостью, для проведения испытания образцов был выбран маятниковый копр ТСКМ-50 (рис. 9) с запасенной энергии 50 Дж.



Рисунок 9 – Маятниковый копер ТСКМ-50

Для проведения испытаний на удар применяются образцы, изготовленные согласно ГОСТ 9454-78. Надрез в образце создается для затравки, чтобы трещина смогла пройти сквозь образец, что в свою очередь способствует хрупкому разрушению. Также большое влияние оказывают: форма, размер и способ обработки места с искусственно выращенной трещиной. В зависимости от глубины и остроты трещины, значение могут получиться заниженными.

2.2.2 Механизмы разрушения в процессе испытаний на удар

В процессе пластической деформации в конечном итоге образец всегда разрушается, характер разрушения может быть различным в зависимости от геометрии и способа разрушения. В данном подпункте мы рассмотрим вязкое и хрупкое разрушение образцов при испытании на удар.

Вязкое разрушение обычно происходит после существенной пластической деформации с образованием утяжки по краям образца. Главной особенностью этого вида разрушения является медленное развитие трещин и высокая энергоемкость, которая обусловлена необходимостью затраты значительной работы на пластическую деформацию у вершины трещины. Важной особенностью данного вида разрушения является образование и рост большого количества микротрещин, часть из них сливается в единые [21]. При этом в металле происходит значительная пластическая деформация перемычек, которые разрушаются при объединении соседних микротрещин [21].

Вязкое разрушение обычно бывает транскристаллитным, даже если трещина зарождается на границе зерна. При визуальном осмотре поверхность разрушения обычно матовая, неровная, часто со следами пластической деформации в виде ярко выраженных полос скольжения.

Хрупкое разрушение – это наиболее быстро протекающий и опасный вид разрушения, процесс которого может происходить в десятые доли секунд под действием довольно низких напряжений. Хрупкая трещина при транскристаллитном разрушении распространяется вдоль кристаллографической плоскости с меньшими индексами.

Данный вид разрушения может быть, как транскристаллитным, так и интеркристаллитным. Сегрегация примесных атомов на границе зерен уменьшает их поверхностную энергию, что в свою очередь облегчает развитие трещины вдоль поверхности границ.

Структура поверхности скола в узкой пластической зоне у вершины развивающейся хрупкой трещины резко отличается от вязкого излома. При визуальном осмотре данный вид излома блестящий или имеет цвет фаз, которые расположены по границам зерен [22,23]. В большинстве случаев хрупкое разрушение происходит благодаря распространению одной трещины, что и отличает хрупкое разрушение от вязкого в котором образует множество микротрещин при значительной интенсивной пластической деформации. В

процессе развития трещины образуются так называемые ступеньки, которые могут укрупняться в результате пересечения большого количества дислокаций и их слияние ступенек с одной высотой в ступеньки с высотой, достаточной для их выявления при микроскопическом анализе.

Хрупкое разрушение возможно только в определенных условиях, склонность к такому разрушению очень сильно зависит от температуры, обычно чем она ниже, тем больше вероятность получить хрупкое разрушение. Поэтому на температурной зависимости показателя пластичности выделяют интервал перехода от хрупкого к вязкому (рис. 10).

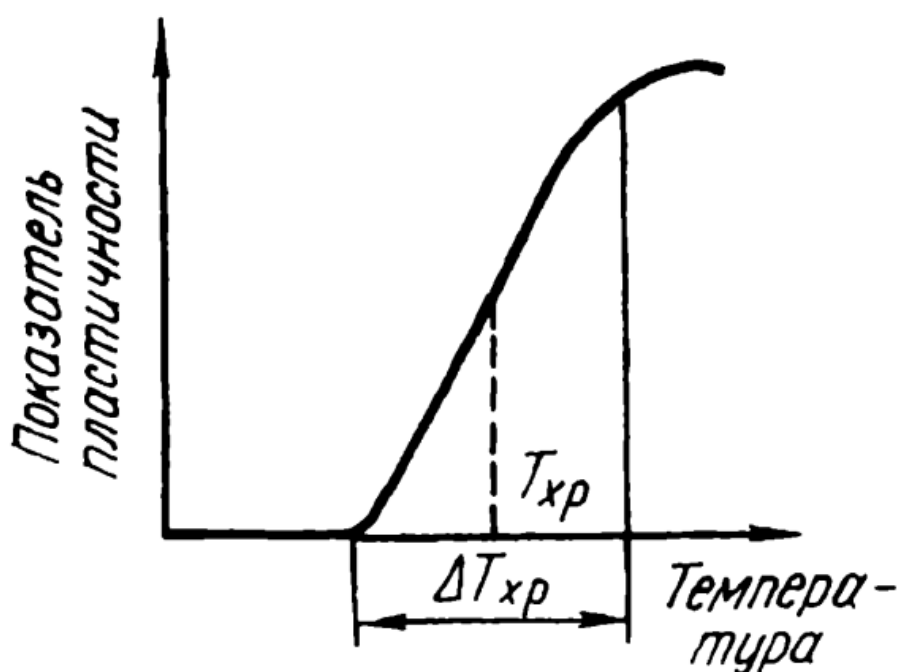


Рисунок 10 – график вязко-хрупкого перехода [21]

Вместо интервала температур обычно используют температуру вязко-хрупкого перехода, то есть верхнюю и нижнюю границы или температуру соответствующую, середине этого интервала. Однако данная диаграмма может менять свой вид в зависимости от структуры и условий испытания

материала, также температура вязко-хрупкого перехода очень чувствительна к содержанию примесей.

Квазихрупкое разрушение – квазискол сильно напоминает вязкое разрушение, хотя по затраченной энергии он относится скорее к хрупкому виду разрушения. Связано это с тем, что материалы с квазихрупким изломом обладают низким сопротивлением разрушению, поэтому этот вид разрушения и называют квазихрупким, в связи с образованием на поверхности излома изогнутых фасеток за счет слияния новообразовавшихся трещин, напоминающих розеточный излом [24].

При данной виде разрушения не наблюдается выраженных границ между фасетками и впадинами. Механизм квазискола свойственен сталям после закалки и отпуска, а также высокопрочным металлическим материалам, хотя данный вид разрушения был выявлен при низкотемпературном разрушении наноструктурированных материалов с ОЦК решеткой [22-24].

2.3 Методы исследования микроструктуры

Наиболее широко используемым методом исследования микроструктуры является оптическая и сканирующая электронная микроскопия.

В данном пункте будут рассмотрены принципы действия оптических и сканирующих электронных микроскопов и их основные характеристики.

2.3.1 Оптическая микроскопия

Металлографический микроскоп – устройство, предназначенное для наблюдения и фиксации изображений структуры образцов в отраженном свете видимого света [25].

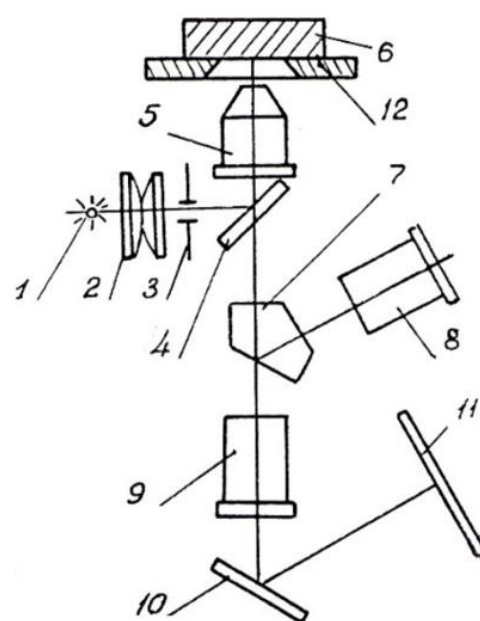
Принцип действия металлографических микроскопов основан на дифракции, отражении и преломлении света. Расходящийся пучок света проходит сквозь образец, и выводит изображение, которое в свою очередь

увеличивается объективом затем преломляется для поступления в трубку окуляра, где еще раз увеличивается, после чего пучок света поступает на сетчатку глаза, где и формирует картинку.

Оптические микроскопы в основном предназначены для исследования структуры непрозрачных объектов. Метод оптической микроскопии позволяет исследовать поверхность образца в спектре видимого света с максимально возможным разрешением в $\times 2500$ раз.



а



б

1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – диафрагма; 4 – плоскопараллельная пластинка; 5 – объектив; 6 – микрошлиф; 7 – призма полного внутреннего отражения; 8 – окуляр; 9 – фотоокуляр; 10 – зеркало; 11 – фотопластинка; 12 – предметный столик [25]

Рисунок 11 – Металлографический микроскоп Axiovert 40 MAT (а) и его принципиальная схема (б)

Металлографические микроскопы позволяют исследовать структуру зерен и их границы, поверхностный рельеф, границы раздела слоистых материалов и характер распределения фаз.

2.3.2 Сканирующая электронная микроскопия

Большинство структур уже не могут быть описаны с помощью оптической микроскопии. Чтобы определить целостность слоя, к примеру, нановолокон, для анализа которых требуется сканирующая электронная микроскопия. Тип луча, подаваемого на образец, является основным отличием сканирующего электронного микроскопа (SEM) от оптического микроскопа (ОМ). Луч света используется в оптической микроскопии, чтобы позволить наблюдателю изучать материалы на поверхности. Сканирующая электронная микроскопия позволяет, исследовать образец с помощью пучка электронов, давая, наблюдателю оценить взаимодействия материала с электронным пучком.



Рисунок 12 – Принципиальная схема сканирующего (растрового) электронного микроскопа [25]

На рисунке 12 представлена схема сканирующего (растрового) электронного микроскопа.

Принцип действия любых электронных микроскопов основан на взаимодействии потока ускоренных заряженных частиц – электронов с веществом.

В электронном микроскопе, представленном на рисунке 13, образование изображения обусловлено рассеянием электронов в результате взаимодействия с атомами вещества, поэтому получаемое изображение нельзя назвать прямым. Главным ее достоинством является высокая информативность, которая обусловлена возможностью наблюдения изображения используя сигналы детекторов в микроскопе.

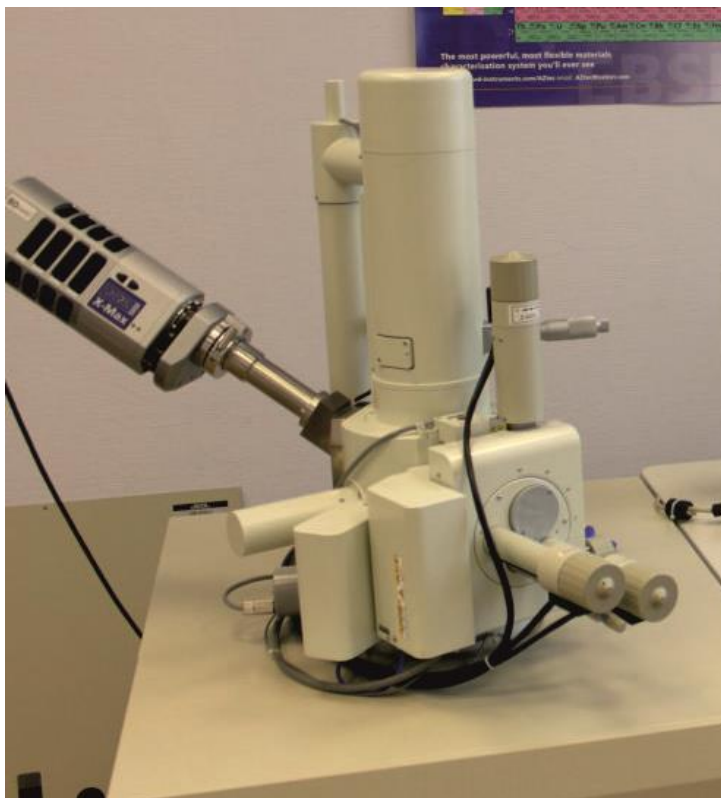


Рисунок 13 – Сканирующий электронный микроскоп JEM-6390

Поток электронов формируется электронной пушкой, благодаря блоку электронных линз пучок электронов фокусируется на поверхности исследуемого образца в электронный зонд диаметром примерно 1 мкм. С помощью отклоняющей катушки, электронный зонд передвигаясь по

поверхности образца сканирует его, образуя систему строк, называемую растром. Возникшее излучение преобразуется в электрический сигнал детектором и проходит через фотоумножитель усиливая его и в конечном итоге подается на электрод лучевой трубки.

Для исследования «тонкой» мелкозернистой структуры был использован сканирующий (растровый) электронный микроскоп JEM – 6390, который представлена на рисунке 13.

Метод сканирующей электронной микроскопии позволяет исследовать рельеф поверхности, морфологию поверхности, состав материала и элементный состав на глубине до 10 мкм за счет увеличения ускоряющего напряжения электронного пучка.

Электронный микроскоп является наиболее подходящим для исследования структуры в первую очередь за счет высокой разрешающей способности, которая может варьироваться от $\times 2,5$ тысяч до $\times 1,5$ млн раз.

Выводы:

- Исследование ударной вязкости будет проводиться на маятниковом копре ТСКМ-50 по методу трехточечного изгиба,
- Микроструктура образцов будет исследоваться на инвертированном металлографическом микроскопе Axiovert 40 MAT,
- Фрактографические исследования будут проводиться на сканирующем электронном микроскопе JEM-6390.

3 Влияние РКУП на магниевый сплав системы Mg-Zn-Ca

3.1 Исследование структуры системы Mg-Zn-Ca и ее влияние на ударную вязкость

Исследуемый образец – магниевый сплав системы Mg-Zn-Ca, с содержанием 1% Цинка и 0,2% кальция.

Данный сплав в литом крупнозернистом состоянии подвергали гомогенизационному отжигу при температуре 450 °С в течении 24 часов. Для получения мелкозернистой структуры данный сплав после гомогенизационного отжига подвергали равно-канальному угловому прессованию, по следующему режиму: сплав в два прохода проходил заранее подготовленную оснастку под углом $\varphi=120^\circ$ при температуре 430 °С, также было произведено еще по одному проходу при температурах 400 °С и 350 °С соответственно.

Все образцы были изготовлены сотрудниками Уфимского государственного авиационного технического университета (УГАТУ) на промышленном прессе по режиму, описанному выше.

После РКУП из полученных образцов заготовок крупнозернистых и мелкозернистых материалов были изготовлены образцы для механических испытаний

Структура образцов сплава Mg-Zn-Ca в исходном состоянии состоит из зерен α -Mg со средним размером 415 мкм (рисунок 14, а). Частицы предположительно $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ размером до 1 мкм были обнаружены внутри зерен; размер частиц на границе зерен составил 4 мкм с объемной долей в 1%. После проведения равно-канального углового прессования была сформирована бимодальная структура, в которой присутствуют крупные зерна размером 35 – 40 мкм и мелкие с размерами 5 мкм (рисунок 14, б). При этом можно отчетливо наблюдать отдельные пакеты вытянутых в процессе РКУП зерен. Данная структура характеризуется высокой плотностью дислокаций

внутри зерен, однако границы четкие, что говорит о равновесности. Механические свойства сплава Mg-Zn-Ca представлены в таблице 3.2.

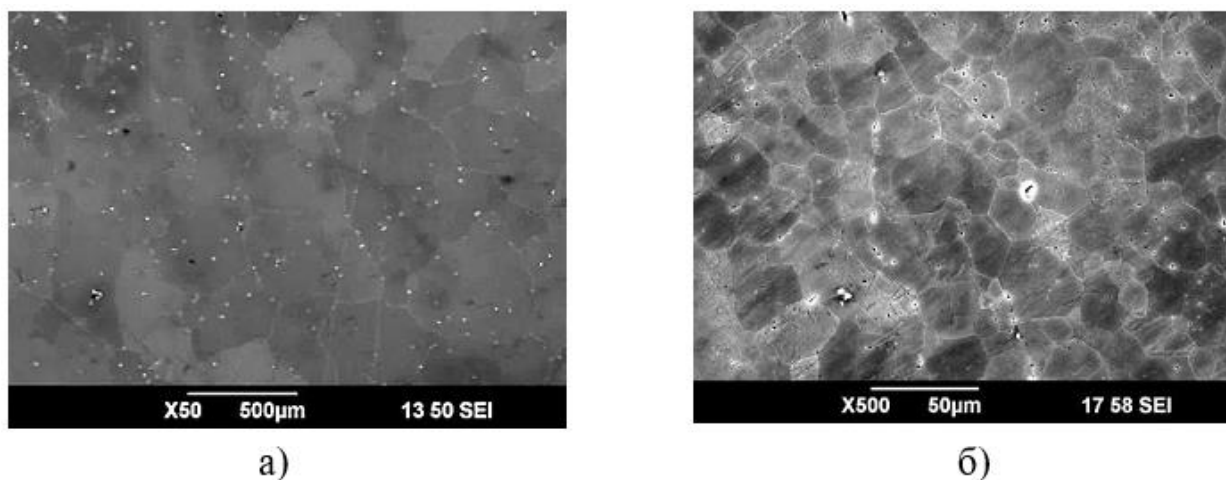


Рисунок 14 – Структура магниевого сплава Mg-Zn-Ca после отжига (а) и после РКУП (б)

3.2 Испытания на ударную вязкость образцов из магниевого сплава Mg-Zn-Ca

Измерение ударной вязкости согласно ГОСТ 9454-78 происходило с изначально переохлажденными и перегретыми образцами, которые сразу же устанавливались на копре для дальнейшего разрушения в течении не менее 3-5 секунд с момента извлечения из печи.

Полученные результаты испытаний на удар показали, что магниевый сплав после равно-канального углового прессования имеет более низкие значения ударной вязкости (KCV) по сравнению со сплавом в изначальном состоянии при всех исследуемых температурах испытания (рисунок 17).

Причем, ударная вязкость сплава в исходном состоянии возрастает с увеличением температуры испытания, а ударная вязкость после РКУП остается практически постоянной в интервале температур от -196 °C до 300 °C. На рисунках 15 и 16 представлены изломы в исходном состоянии и после РКУП и их дальнейшего разрушения соответственно.

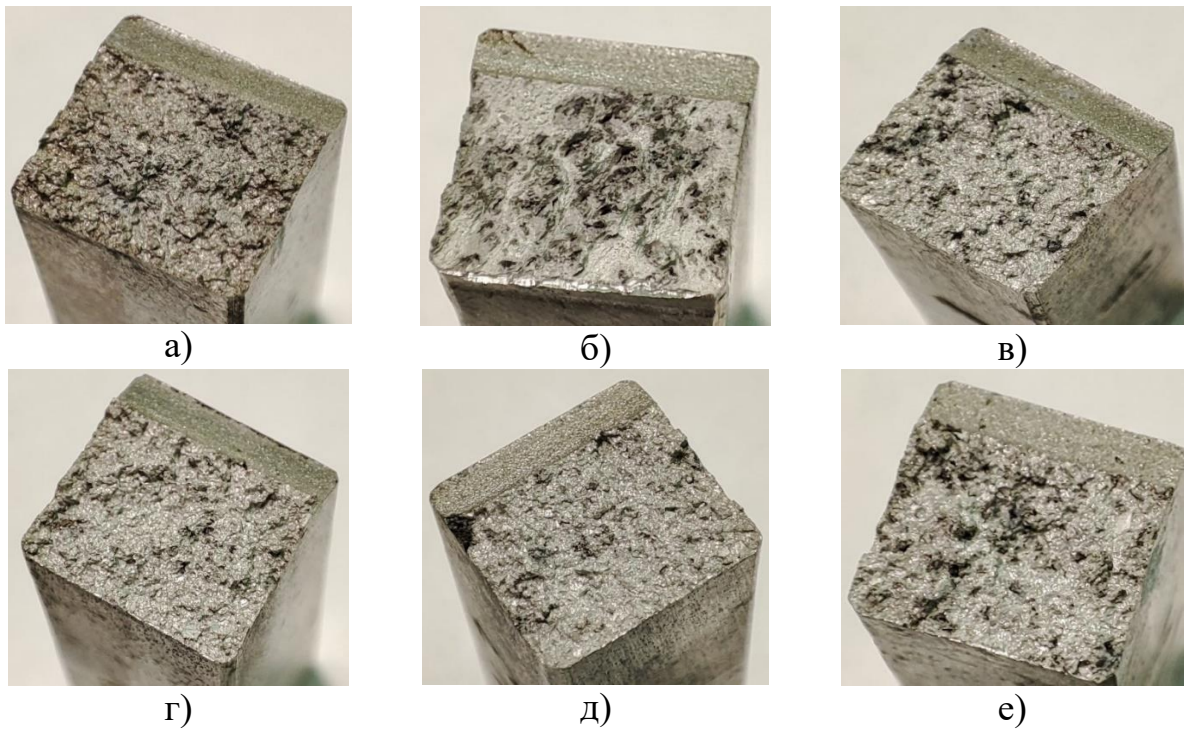


Рисунок 15 – изломы образцов после РКУП состояния при температурах: -196 °С (а), 20 °С (б, в), 100 °С (г), 200 °С (д), 300 °С (е).

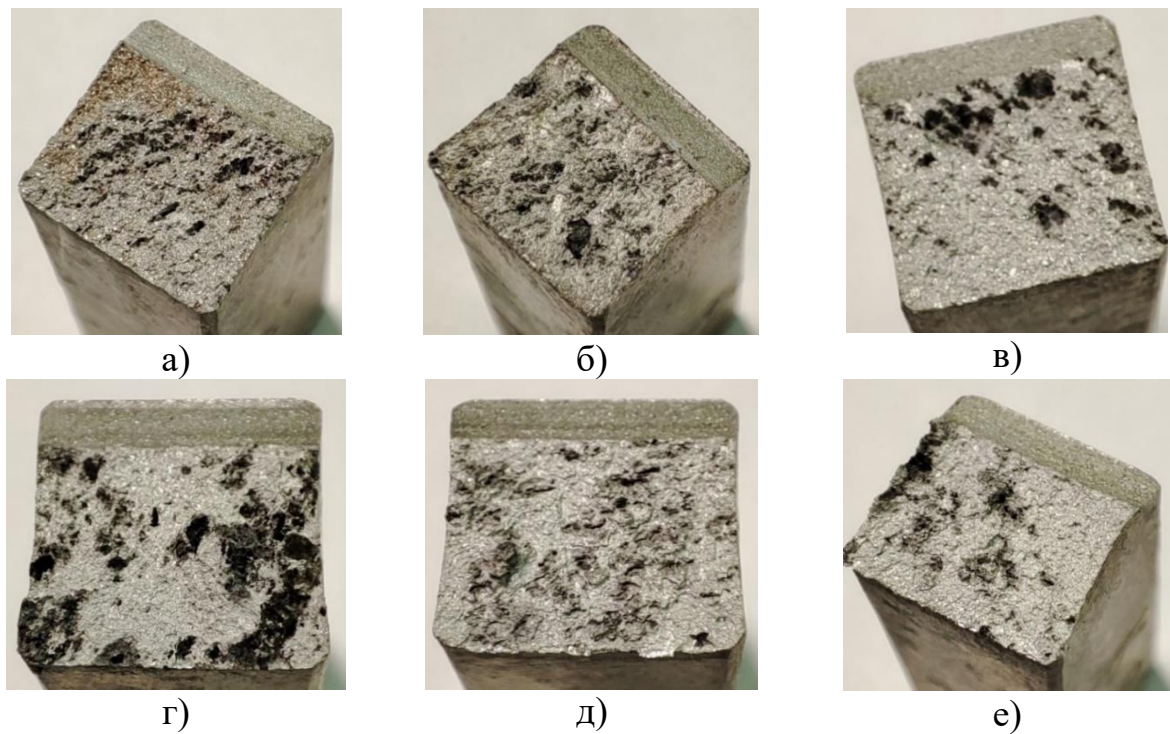


Рисунок 16 – изломы образцов в исходном крупнозернистом состоянии при температурах: -196 °С (а), 20 °С (б, в), 100 °С (г), 200 °С (д), 300 °С (е).

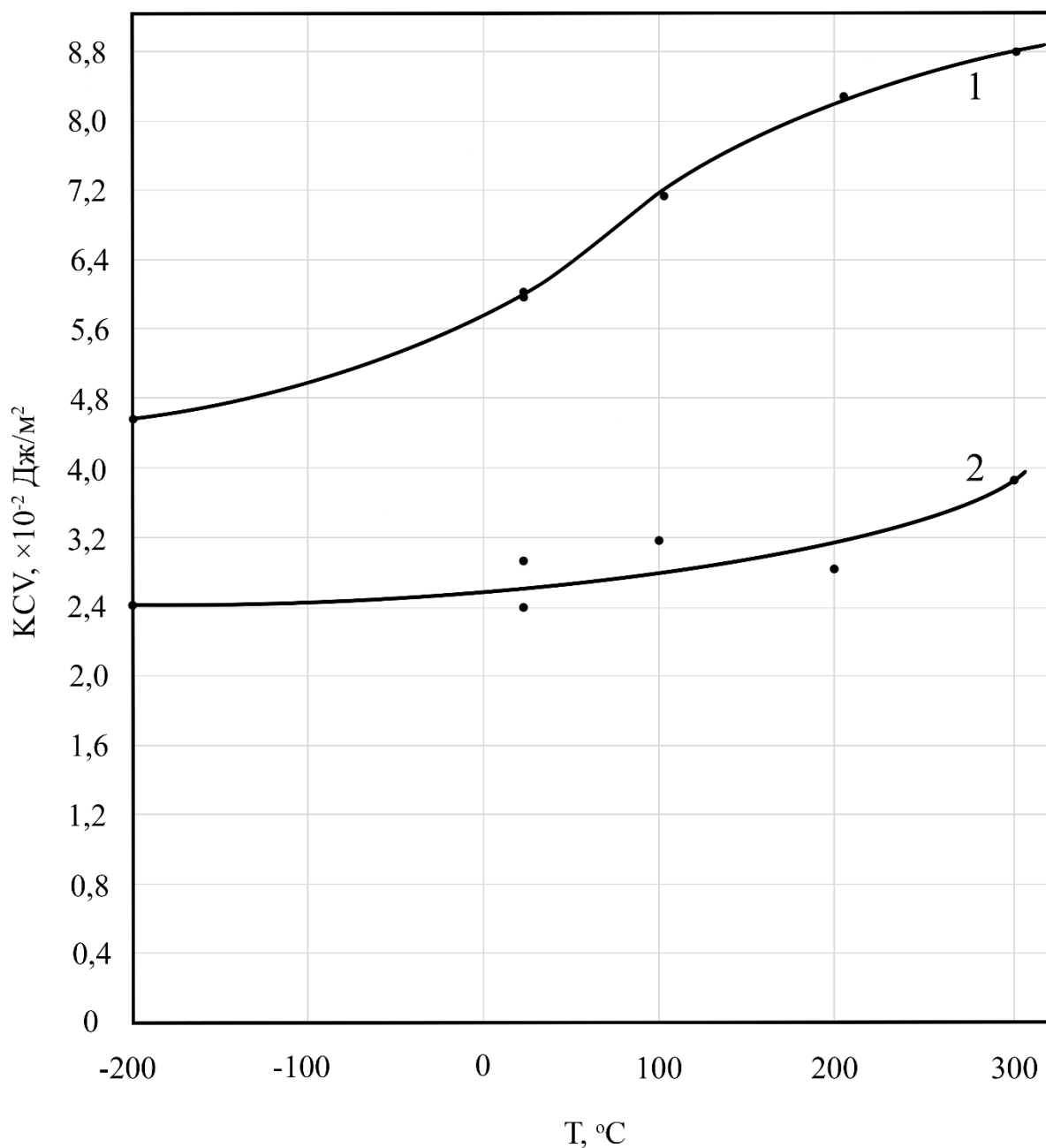
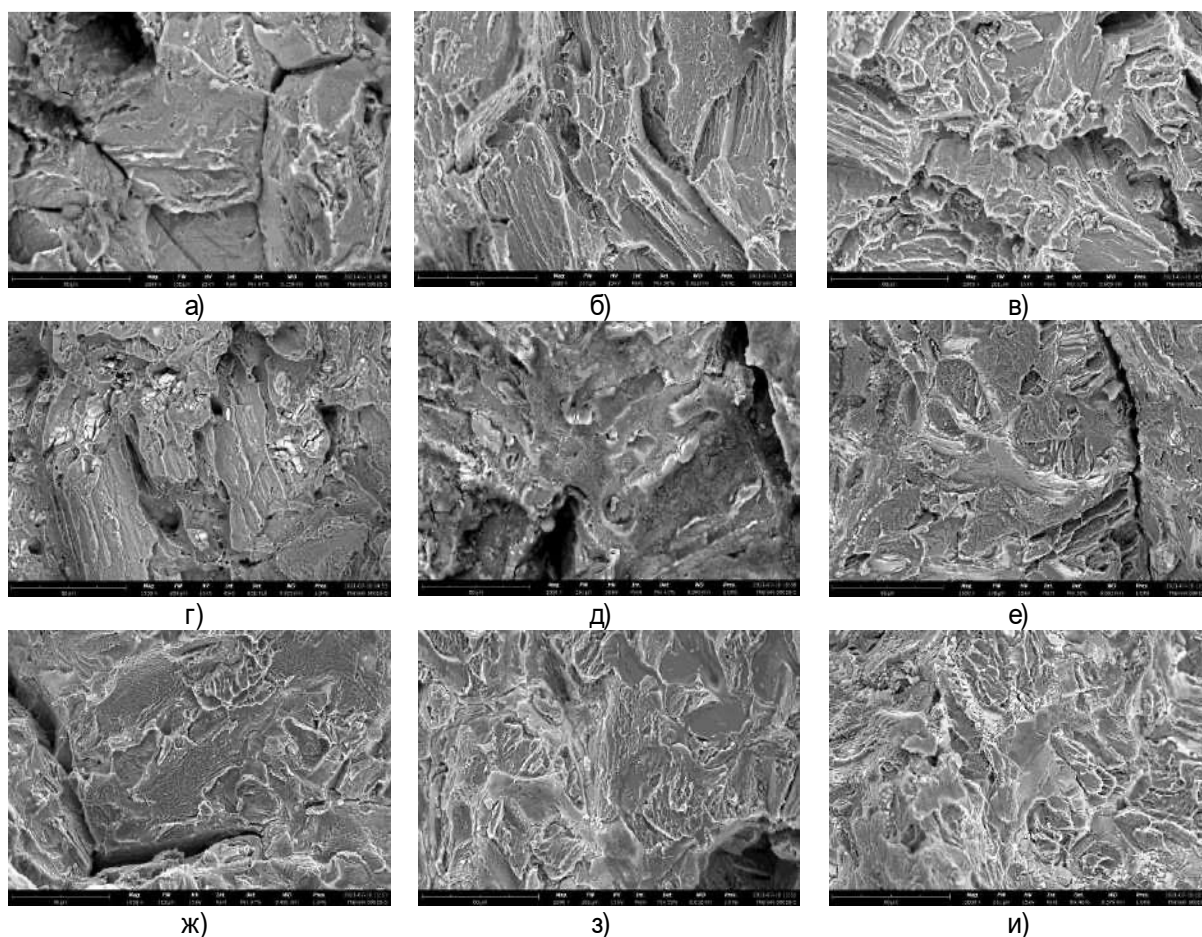


Рисунок 17 – Температурная зависимость ударной вязкости (KCV) магниевого сплава Mg-Zn-Ca в исходном состоянии (1) и после РКУП (2)

Все полученные изломы магниевого сплава – однородные, мелкозернистые. Изломы сплава, полученного после РКУП, при всех температурах испытания имеют более шероховатую поверхность по сравнению со сплавом в исходном состоянии.



Изломы получены при температурах $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а, д), $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б, е), $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в, ж), $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (з), $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (г, и). а-г, з, и- $\times 2000$; д-ж- $\times 1850$

Рисунок 18 - Микрорельеф центральной части ударных изломов магниевого сплава Mg-Zn-Ca в исходном состоянии (а-г) и после РКУП (д-и).

Доминирующим механизмом ударного разрушения магниевого сплава в исходном состоянии, независимо от температуры испытания, является расслоение по плоскостям скольжения; видны вторичные трещины по границам зерен (рисунок 18, а-г). Ударное разрушение сплава после РКУП всех температурах испытания произошло по механизму квазискола с образованием вторичных трещин (рисунок 18, д-и). Известно [16, 17], что ударное разрушение материала квазисколом характеризуется низким значением ударной вязкости.

Ударная вязкость (KCV) сплава после РКУП снизилась при температуре 20 °С в 2,8 раз по сравнению с ударной вязкостью сплава в исходном состоянии.

Выводы:

- Измененная структура магниевого сплава в нашем случае приводит к падению ударной вязкости,
- Магниевый сплав системы Mg-Zn-Ca после РКУП по вышеприведенным режимам может быть использован для изготовления медицинских изделий, не подвергнутых ударным нагрузкам,
- Фрактографические исследования показали, что разрушение произошло по механизму квазихрупкого разрушения как в исходном, так и после РКУП.

Заключение

Данная выпускная квалификационная работа направлена на исследование влияния РКУП на ударную вязкость и механизм разрушения магниевого сплава системы Mg-Zn-Ca.

При проведении исследований применяли передовые методы исследования с использованием современного оборудования. Образцы магниевого сплава для исследования были подготовлены сотрудниками Уфимского государственного авиационного технического университета по их собственному режиму на промышленном прессе.

Испытание образцов из магниевого сплава на ударную вязкость проводили по схеме трехточечного изгиба на маятниковом копре ТСКМ-50 в различных интервалах температур в течении не менее 3-5 секунд с момента извлечения из печи и дальнейшего разрушения исследуемых образцов.

Для исследования микроструктуры образцов применяли металлографический инвертированный микроскоп Axiovert 40 MAT.

Элементный состав и фрактографические исследования изломов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEM-6390

По результатам работы были сформулированы основные выводы:

- Был осуществлен литературный обзор, выбрано оборудование и испытание ударной вязкости по методу трехточечного изгиба,
- РКУП сплава системы Mg-Zn-Ca по выбранному режиму приводит к формированию из крупнозернистой однородной структуры – бимодальную с мелким зерном,
- РКУП сплава системы Mg-Zn-Ca не приводит к изменению механизма разрушения. Как в исходном состоянии, так и после РКУП разрушение образцов произошло по механизму квазискола,
- РКУП сплава системы Mg-Zn-Ca приводит к падению ударной вязкости, в связи с чем стоит избегать ударных нагрузок.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Ковалев К.С., Куньявская Т.М., Конкевич В.Ю., Маркушев М.В. Биорастворимые металлические материалы на основе магния для имплантов // Всероссийский институт легких сплавов. 2012. №4. С. 56-62.
2. Кулясова О.Б., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. Структурные изменения в сплавах системы Mg-1%Zn-XCa в процессе ИПДК // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2016. Т. 20. №4 (74). С. 9-15.
3. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G.J. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials // Biomaterials. 2006. Vol. 27. № 9. P. 1728–1734.
4. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // Corrosion Science. 2007. Vol. 49. № 4. P. 1696–1701.
5. Скрыбина Н.Е., Аптуков В.Н., Романов П.В., Фрушар Д. Влияние равноканального углового прессования на механические свойства и микроструктуру образцов магниевых сплавов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2014. №3. С. 113-128.
6. Hulth, A. Current concepts of fracture healing. Clinical orthopaedics and related research.: 1989. P. 249–265.
7. Cochran, G.V. Biomechanics of orthopaedic structures. In primer in orthopaedic biomechanics.:1982. P. 143–215.
8. W. Ahmed, M.J. Jackson (Eds) Surgical tools and medical devices // springer international publishing Switzerland. 2016. P. 475-517.
9. Bannon, B. P., Mild, E. E. Titanium alloys for biomaterial application: An overview, titanium alloys in surgical implants // American Society for Testing and materials. 1983. P. 7–15
10. Oliveira, V., Chaves, R. R., Bertazzoli, R., Caram, R. Preparation and characterization of Ti-Al-Nb orthopedic implants. Brazilian Journal of Chemical Engineering // 1998. №17. PP. 326.

11. Boyer, R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering* // 1996. P. 103-213
12. Ferrero, J. G. Candidate materials for high-strength fastener applications in both the aerospace and automotive industries // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2005. №14. P. 691.
13. Semlitsch, M., Staub, F., & Weber, H. Titanium-aluminum-niobium alloy, development for biocompatible, high-strength surgical implants // *Biomedizinische Technik*, 1985. №30. P. 334.
14. Staiger, M.P.; Pietak, A.M.; Huadmai, J.; Dias, G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials // A review. *Biomaterials*. 2006. №27. P. 1728–1734.
15. Heublein B.; Rohde R.; Kaese V.; Niemeyer M.; Hartung W.; Haverich, A. Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? // 2003. №89. P. 651–656.
16. Hermawan, H.; Dubé, D.; Mantovani, D. Developments in metallic biodegradable stents // *Acta Biomater*. 2010. №6. P. 1693–1697.
17. Утяшев Ф.З., Рааб Г.И., Валитов В.А. Деформационное наноструктурирование металлов и сплавов // Монография. 2020. С. 184.
18. Hofstetter J., Becker M., Martinelli E., Weinberg A.M., Mingler B., Kilian H., Pogatscher S., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. High-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys with excellent biodegradation performance. *JOM*, 2014, vol. 66, no. 4, pp. 566–572.
19. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., Jiang Y., Bian Y. Research on an Mg–Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 2, pp. 626–640
20. Виноградов А.Ю., Васильев Е.В., Линдеров М.Л., Мерсон Д.Л., Ржевская Е.О. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-Zn-Ca // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2015. №4 (34). С. 18-24.

21. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов: 3-е изд., перераб. и доп // МИСИС. 1998. С. 400.
22. Zhang B., Hou Y., Wang X., Wang Y., Geng L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, vol. 31, no. 8, pp. 1667–1673.
23. Bakhsheshi-Rad H.R., Hamzah E., Lotfabadi A.F., Daroonparvar V., Yajid M.A.M., Islam M.M. Microstructure and bio-corrosion behavior of Mg–Zn and 18 Mg–Zn–Ca alloys for biomedical applications. *Materials and Corrosion*, 2014, vol. 65, no. 12, pp. 1178–1187.
24. Клевцов Г.В. и др. Прочность и механизмы разрушения объемных наноструктурированных металлических материалов // Уфимский государственный авиационный технический университет. РИК УГАТУ, 2016. С. 240.
25. Федосеев С.Н. Металлографический микроскоп // Юргинского технологического института (филиала) Томского политехнического университета. 2012. С. 15.