

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 кафедры)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

Инжиниринг перспективных материалов и

диагностика поведения материалов в изделиях

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему «Влияние схемы интенсивной пластической деформации на
структуру и свойства перспективных магниевых сплавов»

Студент

А. И. Брилевский

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

Д. Л. Мерсон

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Консультанты

Т. А. Варенцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы д.ф.-м.н., профессор Г.В. Клевцов

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2019 г.

Допустить к защите

И. о. заведующего кафедрой д.ф.-м.н., профессор Г.В. Клевцов

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

(личная подпись)

« _____ » _____ 2019 г.

Тольятти 2019

Содержание

1. Аналитический обзор	7
1.1. Магний как биоматериал	7
1.2. Выбор легирующих элементов	12
1.3. Методы управления микроструктурой сплавов	16
1.4. Механические свойства магниевых сплавов	17
1.5. Выводы	19
2. Материалы и методы проведения экспериментальных исследований	22
2.1. Изготовление образцов биорезорбируемых материалов на основе магния.....	22
2.2.1. Деформационная обработка сплавов, изготовленных иностранным партнером.....	24
2.2.2. Деформационная обработка сплавов, изготовленных Соликамским опытным металлургическим заводом.....	24
2.3. Деление деформированных магниевых сплавов для дальнейших структурных исследований	29
2.4. Механическая подготовка и травление	32
3. Испытания на статическое растяжение	34
4. Исследование микроструктуры деформированных материалов методами оптической микроскопии	38
4.1 Сплав системы Mg-1Zn-0.16Ca (S11).....	38
5. Исследование микроструктуры деформированных материалов методами сканирующей электронной микроскопии и методом EBSD	40
5.1 Малолегированные сплавы системы Mg-Zn-Ca	40
5.1.1 Сплав Mg-0.9Zn-0.1Ca в экструдированном состоянии (J1)	40

5.2 Сплав Mg-1Zn-0.16Ca в состоянии ВИК+изотермическая прокатка (S11-VIK1P).....	47
5.3.1 Сплав Mg-4Zn-0.15Ca после РКУП при 415 °С (S6)	58
5.3.2 Сплав Mg-4Zn-0.15Ca после РКУП при 350 °С (S5)	65
5.3.3 Сплав Mg-4Zn-0.15Ca после экструзии и ротационной ковки (S8)..	70
6. Исследование текстуры деформированных материалов методом EBSD....	78
6.1. Текстура сплавов системы Mg-Zn-Ca.....	81
6.1.1 Текстура малолегированных сплавов.....	81
6.1.1.1 Текстура в экструдированном состоянии (J1-J4)	81
6.1.1.2. Текстура после всесторонней изотермической ковки (S11-VIK1)	88
6.1.2 Текстура в сплаве Mg-4Zn-0.15Ca.....	91
6.1.2.1 Текстура после равноканального углового прессования (S5-S7)	91
6.1.2.2 Текстура после экструзии с ротационной ковкой (S8).....	95
6.1.3 Распределение фактора Шмида.....	96
6.2. Выводы по разделу 6	99
7. Обсуждение результатов	102
Заключение	106
Список используемых источников.....	107

Введение

Магний – один из самых легких конструкционных металлов: более чем в четыре раза легче стали, почти в три раза – титана и на 30% легче алюминия. При более высокой прочности, магний обладает жесткостью и плотностью сопоставимой с самыми прогрессивными полимерами. Кроме того, магний способен резорбировать (растворяться). В большинстве случаев это отрицательный фактор, т.к. способствует повышенной скорости коррозии, но для биомедицинского применения – это благо, поскольку позволяет создавать на основе магниевых сплавов саморассасывающиеся временные конструкции.

Статическая прочность является важнейшей характеристикой для биосовместимых магниевых сплавов, т.к. конструкции имплантатов зачастую работают в режиме высоких нагрузок.

Для достижения требуемых характеристик биоразлагаемости и биосовместимости необходимо формирование в магниевых сплавах однородной мелкозернистой рекристаллизованной микроструктуры. Интенсивная пластическая деформация (ИПД), а также комбинирование ее различных методов, способствует активной динамической рекристаллизации и представляется одним из инструментов для достижения этой цели.

В большинстве случаев необходимый комплекс свойств достигается двумя основными способами: оптимизацией системы легирования и применением различных схем термомеханических обработок и их сочетаний для создания нужного дизайна микроструктуры.

Поэтому была поставлена следующая цель и задачи.

Цель – расширение представления о структуре и свойствах перспективных магниевых сплавов, после интенсивной пластической деформации.

Задачи:

1. Провести аналитический обзор;
2. Исследовать механические свойства деформированных материалов при статическом нагружении на воздухе;
3. Исследовать микроструктуру деформированных материалов;
4. Определить наиболее перспективные материалы с позиций качества микроструктуры и механических свойств;

1. Аналитический обзор

1.1. Магний как биоматериал

В последние несколько лет интенсивно развиваются технологии, которые связаны с получением и внедрением биоматериалов, так как подобные материалы пользуются огромным спросом. К главным используемым искусственным биомедицинским материалам можно отнести полимеры, сплавы, керамику и композиционные биоматериалы. Эти материалы могут употребляться в разных частях и органах тела человека вплоть до полной заменяемости [1].

В человеческом организме повсеместно происходят разные химические реакции, которые сопровождают либо активирующие процессы образования белков, усвоения глюкозы, построения костной ткани, нервно-мышечных передач и сокращения мускул. Это только небольшая часть реакций, которые протекают при участии этого химического элемента как магния.

Магний является регулятором физиологических и биохимических действий в человеческом организме. Магний понижает концентрацию ионов натрия и кальция, повышая концентрацию ионов калия в клетках, что при этом приводит к поляризации клеточной мембраны. В итоге, магний принимает участие в энергетическом и электролитном обмене, в метаболических действиях, восстанавливает работу нервной системы. Магний вместе с калием, кальцием, натрием является структурным элементом клеток и организма в целом [3]. Более всего магния содержится в костной ткани скелета, а избыток магния совсем безобиден и способен выводиться из организма с мочой [4, 5].

Сам факт того, что магний играет значительную роль в метаболизме человека и разных биологических механизмах показывает на биосовместимость этого элемента с человеческим организмом [6].

Ряд тестов, которые были проведены как в естественных, так и в

лабораторных условиях продемонстрировал, что магниевые сплавы имеют неплохую биосовместимость [8-10]. При этом ионы магния, которые высвобождаются из биоматериалов при их постепенной деградации, не оказывают негативного воздействия на заживление и рост тканей человеческого тела [11-13]. Более того биodeградация магниевых сплавов в человеческом организме путём естественной коррозии в физиологической среде делает ненужным вторичное оперативное вмешательство для удаления имплантата. В научной литературе изложен ряд примеров, когда стенты, сделанные из магния успешно деградировали и имели малое действие на окружающие живые ткани [14, 15].

При естественной биodeградации магниевых сплавов в человеческом организме главными являются 2 момента. 1-ый, как уже было сказано, безвредность продуктов распада имплантата в человеческом организме. 2-ой - достаточная скорость биodeградации сплава, чтоб имплантат успел выполнить свою главную функцию до утраты им нужных параметров во время распада, а новая ткань успела сформироваться. Для удачной консолидации переломов лучше чтоб имплантат находился в человеческом организме в течении более чем 12 недель, чтоб костная ткань всецело восстановилась. И лишь после чего магниевый имплантат должен медленно деградировать, передавая нагрузку на некоторые элементы организма человека [11, 7, 16].

К огорчению, в водной среде чистый магний корродирует еще активнее, чем остальные сплавы, в особенности, если коррозионная среда содержит анионы хлора Cl^- [17], а физиологический раствор и плазма крови человека их содержат. А также, при контакте биоматериала с физиологическими средами организма человека на имплантат плохо действуют ионы PO_4^{2-} , HCO_3^- и SO_4^{2-} , которые ускоряют деградацию магния.

Но нужно учесть, что скорость биodeградации материала не обязана

превосходить скорость заживления поражённой ткани, а материалы разложения должны успевать поглощаться человеческим телом без нанесения ущерба организму. В итоге, возникает ещё одно условие: биоматериал должен обладать достаточной коррозионной стойкостью.

Необходимо помнить об изменениях механических параметров имплантата под действием коррозионного разрушения. Поначалу имплантаты должны обладать достаточной прочностью, чтоб выполнять функцию поражённого участка тела, а потом равномерно по мере заживления тканей снимать с себя эту функцию [7]. Например, в работе [18] было подчеркнуто, что био коронарный стент сохраняет свою механическую целостность в протяжении 6-12 месяцев, а полная его деградация после чего случается за 12-24 месяца.

Для того чтоб биоматериал можно было применять в качестве костных имплантатов, он так же должен обладать довольно неплохими прочностными чертами, иметь пластичность, чтоб выдерживать приходящуюся на него нагрузку. В таблице 1.1 представлены механические характеристики костной ткани и металлических сплавов, которые рассматриваются в качестве имплантатов [12, 19].

Как известно, функция костного имплантата - брать на себя часть нагрузки с повреждённого участка кости, для быстрого и правильного её срастания. Но имплантат не должен забирать на себя всю нагрузку с кости, по другому стимуляция восстановлению костной ткани будет существенно снижена, в итоге чего может случиться деградация опорных функций кости.

Очень близкие значения модуля упругости и ограничения прочности материала имплантата к кортикальному слою костной ткани позволит понизить напряжения, которые были вызваны несоответствием этих характеристик меж имплантатом и человеческой костью [12, 19].

Как видно из таблицы 1, значения характеристик обычных материалов имплантатов (титановые сплавы и нержавеющие стали) во много раз

превосходят подобные характеристики человеческих костей. Магниевые сплавы по всем представленным показателям механических параметров более близки к костной ткани человека. Одним из преимуществ магниевых сплавов являются маленький модуль упругости (41...45 ГПа) и предел прочности (150...400 МПа) по соотношению с имплантатами, сделанными из остальных материалов (110...117 ГПа и 830...1025 МПа для титановых сплавов и 205...210 ГПа и 480...620 МПа для нержавеющей стали 316L соответственно).

Таблица 1. Физико-механические свойства костной ткани и металлических сплавов

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

К огорчению, чистый магний не может обеспечить на подходящем уровне все перечисленные выше характеристики. Чистый магний обладает относительно высокой коррозионной стойкостью и неплохой биосовместимостью, но не обладает достаточной прочностью и пластичностью. Потому для обеспечения нужного уровня механических

свойств нужно подобрать легирующие элементы, которые так же будут неопасными для организма человека.

1.2. Выбор легирующих элементов

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

Легирование магния является необходимым шагом для повышения коррозионной стойкости и механических свойств данного материала. Легирующие элементы определяют не только химический и фазовый состав сплавов, но также влияют на распределение вторичных фаз. В биоматериалах на основе магния и магниевых сплавов используют различные легирующие элементы такие как алюминий, кальций, цинк, марганец, редкоземельные элементы [20-24]. Рассмотрим влияние каждого из этих легирующих элементов более подробно.

Алюминий

Максимальная растворимость алюминия в магнии составляет 12,7 весовых процента. Как легирующий элемент, алюминий способствует упрочнению твердых растворов и, таким образом, улучшает механическую прочность. Легирование магния алюминием может повысить коррозионную стойкость [29]. Скорость коррозии существенно уменьшается при добавлении 4 % алюминия в магний, однако дальнейшее увеличение процентного содержания алюминия в магнии вплоть до 9 % не приводит к каким-либо заметным уменьшениям скорости коррозии. Кроме того, высокая концентрация алюминия приводит к увеличению содержания интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$, который ускоряет скорость коррозии из-за образования гальванических пар [29-32].

Концентрация алюминия в нормальной сыворотке крови 2.1...4.8 мг/л. Избыточное содержание алюминия в крови человека вредно для остеобластов и функции нейронов. Его накопление может привести к повреждению мышечных волокон и уменьшает жизнеспособность остеобластов [27, 28].

Кальций

Кальций является основным компонентом человеческой костной ткани и является важным элементом живых клеток реализую их сигнальные функции [36]. Кальций может упрочнить магний как за счет твердорастворного, так и за счет дисперсионного упрочнения. Он, до некоторой степени, уменьшает размер зерна и вносит свой вклад в зернограницное упрочнение материала, но стоит отметить, что литье под давлением сплавов Mg-Sa приводит к хрупкости полученного материала при комнатной температуре если массовая доля кальция превышает 5%.

Тем не менее, кальций имеет низкую плотность (1,55 г/см³) и при легировании магния кальцием получается сплав с плотностью примерно равной плотности костной ткани [36], что является несомненным преимуществом.

Также стоит отметить, что умеренное легирование магния кальцием повышает коррозионную стойкость данного сплава. Коррозионная стойкость значительно повышается небольшими добавками кальция (менее 0.4%) в сплав Mg-0,6 масс.% Si [37]. Кроме того, было отмечено, что в литом образце Mg-Zn-Co-Mn сплава, коррозионная стойкость существенно увеличивается если содержание кальция как легирующего элемента возрастает от 0,5 до 1 процента по массе [38].

Цинк

Цинк является наиболее распространенным и признанным в качестве одного из важнейших питательных элементов человеческого организма и, следовательно, является безопасным для биомедицинских применений. Легирование цинком может улучшить коррозионную стойкость и механические свойства магния. Кроме того, наличие цинка в магнии повышает допустимые пределы примесей и помогает преодолеть вредное коррозионное воздействие примесей железа и никеля [34,35]. Добавление одного массового процента цинка в магний может существенно улучшить

допустимый предел примесей никеля в сплаве. 3 % Zn введенного в расплав Mg увеличивает допустимый предел примесей железа до 30 ppm и, кроме того, уменьшает скорость коррозии вплоть до увеличения концентрации примесей железа до 180 ppm в Mg-Al-Mn сплавах [35]. Наибольшая растворимость Zn в Mg составляет 6,2 % по весу. При помощи легирования магния цинком реализуется механизм твердорастворного упрочнения как следствие роста критического сдвигового напряжения для базисных плоскостей кристаллической решетки магния [33]. Легирование цинком имеет больший упрочняющий эффект чем легирование алюминием, в связи с тем, что в случае легирования цинком соответствующий радиус взаимодействия на ближнем порядке имеет атомные масштабы. Это, естественно, улучшает некоторые технологические особенности литья, но более высокие концентрации цинка, а конкретно свыше 2 % по весу, в композиции с алюминием приводят к охрупчиванию сплава [35]. Кроме того, лимитирующим фактором на легирование цинком является то обстоятельство, что увеличение его массовой доли в сплаве приводит к растрескиванию и возникновению микропор в процессе затвердевания расплава.

Марганец

Легирование марганцем может уменьшить размер зерна и повысить предел прочности магниевых сплавов [19], а также повысить пластичность материала [50]. Одна из важнейших функций марганца в магниевых сплавах - улучшение коррозионной стойкости путем преобразования металлов (например, железа), способных инициировать коррозию в относительно безобидные интерметаллидные соединения, такие как $Al_6Mn(Fe)$ и $Al_3Mn(Fe)$.

Марганец является важнейшим микроэлементом (концентрация в сыворотке крови менее 0,8 мг/л) и играет важную роль в метаболических циклах и активации многочисленных ферментных систем [46, 47]. Тем не

менее, высокая концентрация марганца может вызвать токсикологическое поражение нервной системы [49].

Редкоземельные элементы

Редкоземельные элементы делают лучше механические свойства, коррозионную стойкость и сопротивление ползучести магниевых сплавов. Большая часть редкоземельных элементов способны обеспечить твердорастворное упрочнение магниевого сплава. А также, все редкоземельные элементы могут создавать сложные интерметаллидные фазы с алюминием либо магнием. Эти интерметаллидные фазы препятствуют движению дислокаций и обуславливают дисперсионное упрочнение расплава.

Редкоземельные элементы не имеют на биологическом уровне принципиального значения для человека и не найдены в человеческом организме. При этом некоторые редкоземельные элементы, такие как празеодим, церий и лутеций являются токсичными для человеческого организма [40]. Высокая концентрация иттрия может изменить экспрессию некоторых генов и иметь отрицательное воздействие на факторы транскрипции ДНК [41].

1.3. Методы управления микроструктурой сплавов

Микроструктура сплавов включает в себя размер зерна, фазовые составляющие и их распределение. Так же от микроструктуры магниевых сплавов зависит и скорость коррозии [2, 45]. Значительное воздействие на коррозионную стойкость магниевых сплавов оказывают вторичные фазы, потому лучше добиваться более однородной микроструктуры.

Термообработка является одним из наиболее распространенных методов изменения микроструктуры и преобразования механических и коррозионных параметров сплавов. Литьевые магниевые сплавы могут

добиться высочайшей прочности посредством дисперсионного упрочнения после термической обработки.

Сплавы в литейном состоянии далеко не постоянно владеют нужными механическими свойствами. Прочность, пластичность являются структурно зависимыми чертами. Потому разрабатывают разные методы повышения свойств. Например, сплавы после деформационного упрочнения обладают повышенными механическими качествами по соотношению с литейными сплавами.

В производственных объёмах используются подобные способы деформационной обработки, как экструзия, прокатка, горячее прессование и т.д. Интенсивно прогрессирующим направлением в данной области являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД), самые пользующиеся популярностью из которых это всесторонняя изотермическая ковка (ВИК) и равноканальное угловое прессование (РКУП).

Применяя разные режимы термомеханической обработки, в том числе и ИПД, возникает возможность управлять микроструктурой, измельчая зерно, и распределением вторичных фаз. При всем этом в заготовку вносятся огромные эффективные деформации и вероятно реализация механизмов динамической рекристаллизации. В итоге, достигаются глубокие структурные изменения, формируется мелкозернистая равноосная рекристаллизованная структура, происходит сильное измельчение фазовых компонент и модификация структуры.

1.4. Механические свойства магниевых сплавов

Невзирая на то, что добавление кальция в магниевые сплавы помогает улучшить коррозионную стойкость, механические свойства (предел прочности и относительное удлинение) бинарных сплавов Mg-Ca оказываются плохими для их использования в качестве нагружаемых

имплантатов. Предел прочности и относительное удлинение в литом Mg-1Ca сплаве составляют $71,4 \pm 3$ МПа и $1,87 \pm 0,14$ % соответственно. Коррозионная стойкость этих сплавов тоже является предметом для улучшения исходя из убеждений эксплуатационных свойств [51, 52]. Радиографическое исследование показало, что Mg-Ca имплантаты-соединения равномерно разрушаются в естественных условиях в течение 90 дней и это требует окончания формирования поврежденной кости в течении 3 месяцев [53].

Магниевые сплавы Mg-Zn и Mg-Zn-Ca в экструдированном состоянии демонстрируют относительно отличные пределы прочности и относительное удлинение: 280 МПа и 18,8 % и 250 МПа и семнадцать процентов соответственно [54, 44].

Экструдированный сплав Mg-Zn-Mn сразу проявляет хорошую прочность и пластичность [55], а конкретно 270 МПа и двадцать один процент соответственно.

Экструдированный сплав с весовым содержанием 4 % цинка и 0,2 % кальция показывает отличные механические характеристики, которые способны фиксировать кость даже после 30 дней погружения в физиологическом медицинском растворе: предел текучести и предел прочности составляет 160 МПа и 220 МПа соответственно, а относительно удлинение 8,5 % [44], при условии, что скорость деградация этого сплава составляет приблизительно $1 \text{ мг/см}^2/\text{день}$.

Некоторые сплавы Mg-Zn обладают прекрасной микроструктурой, которая обеспечивает высокую пластичность (относительное удлинение 20 %) со значительным пределом прочности (250 МПа) [87], что делает их многообещающим материалом для использования в качестве стентов. Как было показано в работе [54], Mg-Zn стержни имплантировали в бедренную кость кролика и при всем этом их скорость коррозионной деградации составила приблизительно 2,32 мм/год, что совпало со скоростью восстановления кости, которая окружает имплантат. Гистологические

исследования демонстрируют, что в естественных критериях деградации Mg-Zn не наносят ущерб жизненно важным органам. Основываясь на вышесказанного можно сообщить, что бинарные Mg-Zn сплавы имеют неплохую биосовместимость в естественных критериях и имеют большой потенциал для использования в качестве биомедицинских материалов.

Коррозионная стойкость и прочностные характеристики Mg-Mn сплавов значительно улучшается путем добавления Zn [55, 56]. В частности, Mg-Mn-Zn сплав с массовым содержанием цинка 1,0 % и 1,2 % выявляет низкий уровень коррозии (около 54% деградации по объему после 18 недель имплантации в естественных условиях) и хорошие механические свойства (предел прочности 280 МПа, относительное удлинение около 20%). К плюсам Mg-Mn-Zn сплавов можно отнести и способность к биодеградации без остатка на месте имплантации в биологическая среде и в окружающей костной ткани [8].

Бинарные Mg-RE сплавы, такие как Mg-Y, Mg-Gd и Mg-Nd также исследуются для возможных биомедицинских приложений. Сплавы Mg-Y-Zn (например, ZW21 и WZ21) проявляют многообещающие коррозионные свойства и адекватные механические свойства [57]. Mg-Y-Zn сплавы имеют высокую пластичность (относительное удлинение 17...20%) и достаточную прочность (предел прочности при растяжении 250...270 МПа) [58].

Как более перспективный биомедицинский сплав на базе магния следует рассматривать тройную систему Mg-Zn-Ca. Невзирая на удовлетворительные механические характеристики сплава с содержанием три процента Zn и один процент Ca предел прочности составляет 160 МПа, а относительно удлинение - восемь процентов [39], стойкость к коррозии в таких системах уменьшается с повышением массового содержания цинка [42, 43].

1.5. Выводы

- 1) Некоторые магниевые сплавы обладают очень хорошей

биосовместимостью, биорезорбируемостью и обеспечивают ускорение остеосинтеза, что делает их привлекательными для применения в хирургической практике в качестве временных конструкций или васкулярных стентов.

2) Высокочистый магний, несмотря на свою практически идеальную биосовместимость не обладает необходимым комплексом механических свойств и его применение в качестве имплантатов крайне мало перспективно.

3) Выбор легирующих элементов для дизайна биосовместимых временных имплантатов крайне ограничен. Наиболее подходящими легирующими элементами являются Zn для обеспечения максимального твёрдо-растворного упрочнения, Zr для формирования мелкого зерна и очистки сплава от вредной примеси железа, Mn и Ca для обеспечения лучших коррозионных свойств, а также, возможно, небольшое содержание Y в сплавах, требующих максимальной прочности при удовлетворительных скоростях биорезорбции. Тем не менее, даже из ограниченного набора элементов можно сконструировать сотни сплавов.

4) Выбор состава и термомеханической обработки магниевых сплавов должен обеспечить широкий спектр механических свойств - предел текучести и прочности, пластичности, усталостной выносливости. К выбору сплава нужно подходить с предельной осторожностью и окончательные выводы о его свойствах и применимости в качестве временных имплантатов можно сделать только после полного цикла испытаний продукта с данной микроструктурой *in vivo*;

5) В настоящее время развит широкий набор методов деформационной термомеханической обработки, применение которых должно быть продиктовано требованиями получения тех или иных свойств, зависящих как от размера и распределения зерен, так и от распределение частиц фаз и кристаллографической текстуры. В то время как традиционные методы обработки, такие как экструзия и прокатка, удобны для получения

полуфабрикатов с сильной кристаллографической текстурой, применение методов интенсивных пластических деформаций позволяет не только существенно измельчить микроструктуру до субмикронных размеров и добиться значительно более однородного распределения частиц упрочняющих фаз, но и сформировать существенно более слабую текстуру. Наибольшей гибкостью обладают гибридные технологии, сочетающие различные комбинации деформационных методов.

6) Высокие механические свойства не должны быть в ущерб биосовместимости и достаточно высокой коррозионной стойкости сплавов. Коррозионные свойства в физиологическом растворе, имитирующем биологическую среду в человеческом организме, должны обеспечивать интегральную целостность имплантата на весь период остеосинтеза, что соответствует диапазону скоростей коррозии от 0.1 до 2 мм/год в растворе 0.9 NaCl (pH=7) при температуре 37°C. Данные цифры не являются абсолютными и должны уточняться в экспериментах *in vivo*.

7) Обеспечение высоких коррозионных свойств магниевых сплавов является сложной мультидисциплинарной задачей и подразумевает: а) выбор типа и количества легирующих элементов; б) формирование однородной, одноосной микроструктуры; а также, что наиболее важно, с) однородность по размерам и распределение частиц вторичных фаз.

8) Управляя микроструктурой можно добиться существенного улучшения биосовместимости, в частности, за счёт измельчения размера зерна и получения однородной микроструктуры.

9) Результаты *in vitro* и *in vivo* разнятся, но, как правило, скорость биорезорбции *in vivo* несколько меньше, чем *in vitro*; эксперименты *in vitro* являются необходимыми, так как позволяют достаточно уверенно выбрать подходящие кандидатуры сплавов для проведения дорогих и этически ограниченных экспериментов на животных *in vivo*.

2. Материалы и методы проведения экспериментальных исследований

2.1. Изготовление образцов биорезорбируемых материалов на основе магния

Основная часть образцов биорезорбируемых сплавов на основе магния была изготовлена в 2017 году иностранным партнером (Университет Кумамото, Кумамото, Япония). Параметры этих четырех сплавов с маркировкой JX приведены в таблице 1. Дополнительно к указанным сплавам по заданной рецептуре было изготовлено еще два сплава на Соликамском опытном металлургическом заводе. Эти сплавы в таблице 2 имеют маркировку SX. Для всех изготовленных сплавов в таблице 2 приведено содержание основных легирующих элементов в весовых процентах. Химический анализ всех изготовленных сплавов был определен с помощью особо высокоточного оптического эмиссионного спектрометра ARL 4460-1632.

Таблица 2 – Образцы биорезорбируемых магниевых сплавов

Маркировка	Легирующие элементы/ Название сплава	Zn	Ca
		Вес. %	
J1	Mg-0.9Zn-0.1Ca	0,89	0,10
J2	Mg-0.5Zn-0.15Ca	0,51	0,21
J3	Mg-0.9Zn-0.15Ca	0,92	0,21
J4	Mg-0.9Zn-0.3Ca	0,90	0,34
S1	Mg-4Zn-0.15Ca	4,25	0,03
S11	Mg-1Zn-0.16Ca	1,0	0,18

Mg-Zn-Ca система содержит пять низколегированных сплавов с содержанием цинка 0,5÷1,0 % и кальция 0,1÷0,34 % (J1, J2, J3, J4 и S11), а также один сплав (S1) – с повышенным содержанием цинка (4,25 %).

2.2. Выполнение деформационной обработки методами интенсивной пластической деформации

Конечные (потребительские) свойства материалов определяются не только их химическим составом, но и в значительной мере дизайном микроструктуры: размером и распределением зерен, распределением частиц фаз, кристаллографической текстурой и т.д. Для получения необходимой микроструктуры в настоящее время развит широкий набор методов деформационной термомеханической обработки. В то время как традиционные методы обработки, такие как экструзия и прокатка, удобны для получения полуфабрикатов с сильной кристаллографической текстурой, применение методов интенсивных пластических деформаций позволяет не только существенно измельчить микроструктуру до субмикронных размеров и добиться значительно более однородного распределения частиц упрочняющих фаз, но и сформировать существенно более слабую текстуру. Наибольшей гибкостью обладают гибридные технологии, сочетающие различные комбинации деформационных методов.

Выбор схемы деформационной термомеханической обработки определяется как чисто технологическими факторами возможности реализации той или иной схемы при заданной геометрии заготовки (например, заданными размерами исходных слитков), так и эффективностью различных схем для формирования той или иной микроструктуры и кристаллографической текстуры. Существует очень большое количество схем обработки магниевых сплавов, начиная от таких традиционных как прямая и обратная экструзия и прокатка и заканчивая эффективными схемами, позволяющими получать очень большие степени деформации и сильно измельченную структуру в заготовках - методы интенсивных пластических деформаций, включающие кручение под гидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование (РКУП), всестороннюю изотермическую ковку (ВИК), ротационную ковку (РК) и многие другие.

2.2.1. Деформационная обработка сплавов, изготовленных иностранным партнером

Деформационную обработку сплавов, изготовленных Иностранным партнером (J1÷J4, см. таблица 1), осуществляли по двум вариантам:

1) Прямая экструзия, которую проводил Иностранный партнер, по следующей технологии. Слитки были предварительно обработаны в круглые заготовки диаметром 29 мм и длиной 70 мм, которые далее экструдировали при коэффициенте экструзии R5, температуре экструзии 350°C и скорости перемещения штока 2,5 мм/с. Осесимметричная прямая экструзия была осуществлена с использованием круглой матрицы, которая обеспечивала получение на выходе стержней диаметром 13,3 мм. После экструзии сплавы системы Mg-Zn-Ca (J1÷J4) гомогенизировались путём выдержки при температуре 350°C 12 ч. и затем 450°C 8 ч. в атмосфере аргона.

2) Ротационная ковка (РК) при комнатной температуре экструдированных стержней сплавов по варианту (1). Образцы системы Mg-Zn-Ca (J1÷J4) проходили РК в два перехода (13,3 → 12,8 → 11,5 мм) с конечным диаметром 11,5 мм (маркировка J1D÷J4D).

Маркировка образцов, режимы их деформационной обработки и другие их характеристики приведены в разделе 2.3 и сводной таблице 3.

2.2.2. Деформационная обработка сплавов, изготовленных Соликамским опытным металлургическим заводом

Сплавы производства Соликамского опытного металлургического завода (S1, S11 см. таблица 2) подвергали разнообразным деформационным обработкам и их сочетаниям. Всестороннюю изотермическую ковку (ВИК), а также ее сочетание с изотермической прокаткой осуществляли в Центре коллективного пользования "Структурные и физико-механические исследования материалов" – ИПСМ РАН (г. Уфа).

1) Всесторонняя изотермическая ковка

Всестороннюю изотермическую ковку проводили по схеме, представленной на рисунке 2.1. Осадку заготовок с чередованием осей проводили в изотермических условиях при 400°C.



Рисунок 2.1 – Принципиальная схема всесторонней изотермической ковки

Сплав S11 системы Mg-Zn-Ca

С целью уменьшения дендритной ликвации слитки сплава S11 (рисунок 2.2) сначала были подвергнуты отжигу при температуре 400°C длительностью 4 часа с последующим охлаждением на воздухе. Затем слитки скальпировали и из них были изготовлены по 2 заготовки с размерами $\varnothing 47 \times 124$ мм.

Осадку проводили со скоростями 1-3 мм/мин, что позволило практически избежать формирования трещин. После кантовки высота деформированной заготовки была в районе 55 мм. Затем следовала протяжка с выводом на круг. Вышеописанный цикл операций повторялся с понижением температуры с шагом 25°C. На третьем и последующих циклах обработки скорость деформирования возрастала до 20 мм/мин. Всего было проведено 5 циклов ВИК, последний при температуре 300°C. В результате

суммарная степень деформации заготовки за один цикл доходила до $\epsilon \sim 1,75$, а общая – до $\epsilon \sim 8,75$. При этом суммарное время пребывания заготовки, включая предварительный нагрев заготовки в печи и ковку, было: при 400°C – 2,5 часа, при 375°C – 2 часа, при 350°C – 2,5 часа, при 325°C – 2,5 часа, и при 300°C – 3,5 часа.

После гомогенизации, скальпирования слитка и удаления усадочной раковины была получена заготовка с размерами $\varnothing 58 \times 153$ мм.

В сумме проведено 5 циклов ВИК. Образовавшиеся при ковке трещины были сошлифованы. Суммарное время выдержки при температуре 400°C – 1,5 часа, 375°C – 1 час, 350°C – 1,5 часа, 325°C – 1,5 часа, 300°C – 1,5 часа. Получена заготовка с размерами $\varnothing 63 \times 129$ мм (рисунок 2.3). Степень деформации за цикл ВИК составила $\epsilon \sim 1,82$, суммарная степень деформации $\epsilon \sim 9,1$.

ВИК заготовка была разрезана пополам: одна половина оставлена в таком состоянии (маркировка S11- VIK1), а вторая была осажена до высоты $\sim 8,8$ мм ($\epsilon \sim 2$) при 300°C (рисунок 2.4). Полученный диск имел размеры $\varnothing 160 \times 8,8$ мм.

Из диска были вырезаны две заготовки для изотермической прокатки размерами $115 \times 56 \times 8,8$ мм. Заготовки были нагреты до температуры 300°C в течение 15 минут и прокатаны со скоростью 2,4 мм/сек. Степень деформации за проход не превышала 5%. После каждого прохода заготовки подогревали в течение 5 минут (стабилизировали температуру) в печи, нагретой до температуры прокатки. Суммарная степень деформации составила $\epsilon \sim 0,84$, конечная толщина листов $\sim 3,8$ мм (рисунок 2.5). Общее время нахождения заготовок при 300°C при прокатке было 3 часа. Маркировка сплава S11 с комбинированной деформационной обработкой (ВИК + изотермическая прокатка) S11- VIK1P.



Рисунок 2.2 – Вид слитка сплава Mg-Zn-Ca (S11)



Рисунок 2.3 – Вид заготовки Mg-Zn-Ca после ВИК (S11- VIK1)



Рисунок 2.4 – Вид заготовки сплава Mg-Zn-Ca (S11) после ВИК и осадки



Рисунок 2.5 – Внешний вид листов сплава системы Mg-Zn-Ca (S11) после ВИК с понижением температуры, осадки и изотермической прокатки (S11- VIK1P)

2) Равноканальное угловое прессование

Одной из наиболее прогрессивных схем интенсивной пластической деформации для измельчения внутренней структуры металлических материалов является схема равноканального углового прессования (РКУП). В

данной работе этой схеме обработки был подвергнут сплав Mg-4Zn-0.15Ca (S1).

Сначала слитки сплава S1 подвергали гомогенизирующему отжигу при 450 °С в течение 12 часов, после чего из них вырезались бруски квадратного сечения 14×14 мм² длиной 10 см. РКУП осуществляли со скоростью продавливания 0,4 мм/с по маршруту Вс, т.е. с последовательным поворотом образца на 90° вокруг своей оси. Для сплава S1 было использовано три варианта РКУП: (1) 4 прохода при 350 °С с общей деформацией $\epsilon \sim 4,6$ (рисунок 2.6, маркировка S5); (2) 2 прохода при 415 °С с общей деформацией $\epsilon \sim 2,3$ (маркировка S6) и (3) 2 прохода при 425 °С с общей деформацией $\epsilon \sim 2,3$ (маркировка S7).

Кроме того, для сплава S1 в гомогенизированном состоянии была осуществлена комбинированная обработка: прямая экструзия + ротационная ковка. Экструзию сплава S1 проводили при коэффициенте экструзии R6,25 и температуре 450°С, а ротационную ковку при комнатной температуре в один переход с диаметра 20 мм до диаметра 18 мм. При этом суммарная деформация составила $\epsilon \sim 2,06$. Внешний вид образцов приведен на рисунке 2.7 (маркировка S8).

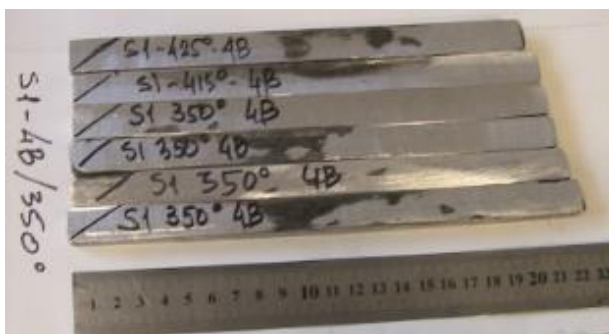


Рисунок 2.6 – Вид образцов сплава Mg-4Zn-0.15Ca после РКУП (S5)



Рисунок 2.7 – Вид образцов сплава Mg-4Zn-0.15Ca после экструзии+ПК (S8)

2.3. Деление деформированных магниевых сплавов для дальнейших структурных исследований

Выше были приведены режимы деформационной обработки шести магниевых сплавов различного состава. В совокупности это составило 14 различных состояния. Для удобства, их маркировки, химические составы, режимы обработки и внешний вид представлены в сводной таблице 3.

Очевидно, что проведение полномасштабного микроструктурного исследования всех этих вариантов – это чрезвычайно трудоемкая работа, поэтому возникла необходимость отобрать из них наиболее перспективные. В качестве главного критерия «перспективности» было решено использовать наилучшее сочетание прочностных и пластических свойств при стандартных испытаниях на статическое растяжение.

Как уже было сказано выше в разделе 2, все магниевые сплавы можно разделить на малолегируемые сплавы системы Mg-Zn-Ca (J1, J2, J3, J4, S11) и условно высоколегируемые сплавы (S1). Поэтому было целесообразно анализировать механические характеристики сплавов после деформационной обработки отдельно для каждой группы сплавов:

- 1) малолегируемые сплавы системы Mg-Zn-Ca: J1, J2, J3, J4, J1D, J2D, J3D, J4D, S11-VIK1 и S11-VIK1P;
- 2) условно высоколегируемые сплавы: S5, S6, S7, S8.

Таблица 3 – Номенклатура магниевых сплавов с деформационной обработкой







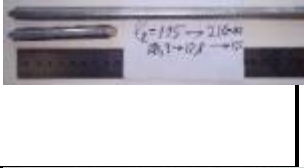





Маркировка	Сплав	Режимы обработка	Деформация	Вид образцов
J1	Mg-0.9Zn-0.1Ca	1) гомогенизация 350 °C/12ч+450 °C/8ч 2) экструзия 350 °C, 2.5 мм/с, R5	1.61	
J2	Mg-0.5Zn-0.15Ca	1) гомогенизация 350 °C/12ч+450 °C/8ч 2) экструзия 325 °C, 2.5 мм/с, R5	1.61	
J3	Mg-0.9Zn-0.15Ca	1) гомогенизация 350 °C/12ч+450 °C/8ч 2) экструзия 350 °C, 2.5 мм/с, R5	1.61	
J4	Mg-0.9Zn-0.3Ca	1) гомогенизация 350 °C/12ч+450 °C/8ч 2) экструзия 350 °C, 2.5 мм/с, R5	1.61	
J1D	Mg-0.9Zn-0.1Ca	1) гомогенизация 350 °C/12ч+450 °C /8ч 2) экструзия 350 °C, 2.5 мм/с, R5 3) РК 2 прохода 13,3 → 12,8 → 11,5 мм, 25 °C	1.9	
J2D	Mg-0.5Zn-0.15Ca	1) гомогенизация 350 °C/12ч+450 °C/8ч 2) экструзия 325 °C, 2.5 мм/с, R5 3) РК 2 прохода 13,3 → 12,8 → 11,5 мм, 25 °C	1.9	
J3D	Mg-0.9Zn-0.15Ca	1) гомогенизация 350 °C/12ч+450 °C/8ч 2) экструзия 350 °C, 2.5 мм/с, R5 3) РК 2 прохода 13,3 → 12,8 → 11,5 мм, 25 °C	1.9	
J4D	Mg-0.9Zn-0.3Ca	2) гомогенизация 350 °C/12ч+450 °C/8ч 2) экструзия 350 °C, 2.5 мм/с, R5 3) РК 2 прохода 13,3 → 12,8 → 11,5 мм, 25 °C	1.9	

Таблица 3 - Продолжение

Маркировка	Сплав	Режимы обработка	Деформация	Вид образцов
S5	Mg-4Zn-0.15Ca	1) гомогенизация 325 °C/12ч 2) РКУП 14x14 мм 4 прохода Bc 350 °C	4.6	
S6	Mg-4Zn-0.15Ca	1) гомогенизация 325°C/12ч 2) РКУП 14x14 мм 2 прохода Bc 415 °C	2.3	
S7	Mg-4Zn-0.15Ca	1) гомогенизация 325°C/12ч 2) РКУП 14x14 мм 2 прохода Bc 425 °C	2.3	
S8	Mg-4Zn-0.15Ca	1) гомогенизация 325°C/12ч 2) экструзия 450 °C R6.25 3) РК 20 → 18 мм, 25 °C	2.04	
S11-VIK1	Mg-1Zn-0.16Ca	1) гомогенизация 325°C/12ч 2) ВИК в интервале температур (400÷300) °C в 5 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °C	9.1	
S11-VIKP1	Mg-1Zn-0.16Ca	1) гомогенизация 325°C/12ч 2) ВИК в интервале температур (400÷300) °C в 5 проходов с понижением температуры на каждом переходе на 25 °C 3) Осадка 4) Изотермическая прокатка	9.1 2.0 0.84 Всего 11,94	

2.4. Механическая подготовка и травление

Образцы шлифовались вручную на шкурках с зернистостью 240-2500 Grit под проточной водой. Далее образцы погружались в ацетон, предотвращая окисление на воздухе. Стоит отметить, что при работе с магнием следует контролировать силу нажатия на образец, а также скорость вращения диска у станка, чтобы избежать интенсивное двойникование в поверхностном слое. Поэтому, желательно, предотвращать использование автоматического шлифования и использовать ручное.

После образцы устанавливались и полировались с использованием шлифовально-полировального станка Struers TegraPol 11 с алмазными суспензиями у которых размер частиц был 3 и 1 мкм до получения зеркального блеска поверхности (Рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Полуавтоматический шлифовально-полировальный станок Struers TegraPol-11

Суспензии были на безводной, спиртовой основе. После полирования образцы промывали в этиловом спирте и обезжировали в течение 3-5 минут в ультразвуковой ванне.

Чтобы можно было изучить структуру магниевых сплавов, был применен травитель:

- Пикриновая кислота – 2г
- Уксусная кислота – 5 мл
- Вода дистиллированная -10 мл
- Этиловый спирт - 200 мл

Для изучения металлографии был использован сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma (Рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Sigma

3. Испытания на статическое растяжение

Испытания на растяжение образцов с размерами рабочей части $2 \times 4 \times 10$ мм проводили с помощью компактной машины Kammrath&Weiss со скоростью перемещения траверсы 10 мкм/сек (скорость деформирования 10^{-3} с^{-1}) при комнатной температуре. Всего для каждого отдельного состояния испытывали по три образца.

Диаграммы растяжения образцов для указанных выше двух групп сплавов приведены, соответственно, на рисунках 3.1÷3.2.

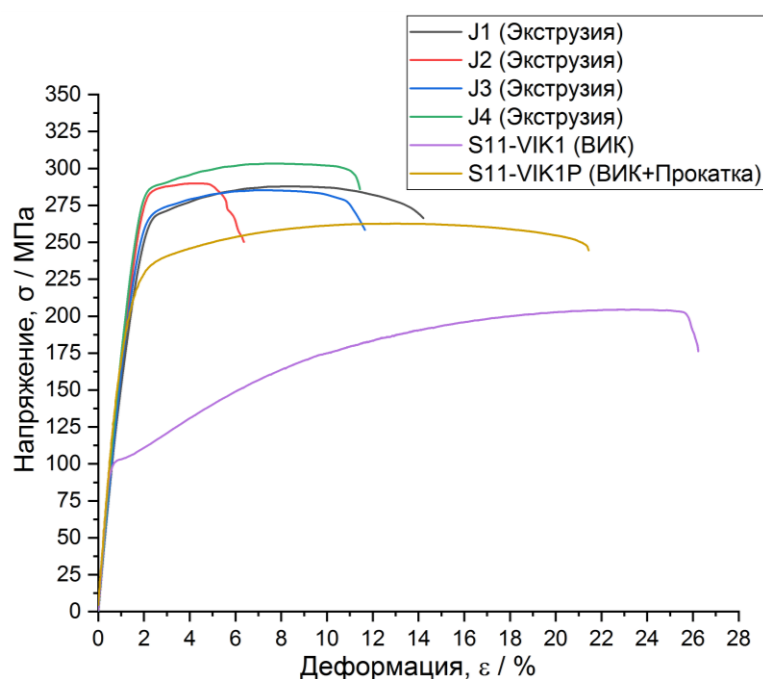


Рисунок 3.1 – Диаграммы растяжения малолегированных сплавов системы Mg-Zn-Ca: J1(Mg-0.9Zn-0.1Ca, экструзия), J2 (Mg-0.5Zn-0.15Ca, экструзия), J3 (Mg-0.9Zn-0.15Ca, экструзия), J4 (Mg-0.9Zn-0.3Ca, экструзия), S11-VIK1 (Mg-1Zn-0.16Ca, ВИК) и S11-VIK1P ((Mg-1Zn-0.16Ca, ВИК+изотермическая прокатка)

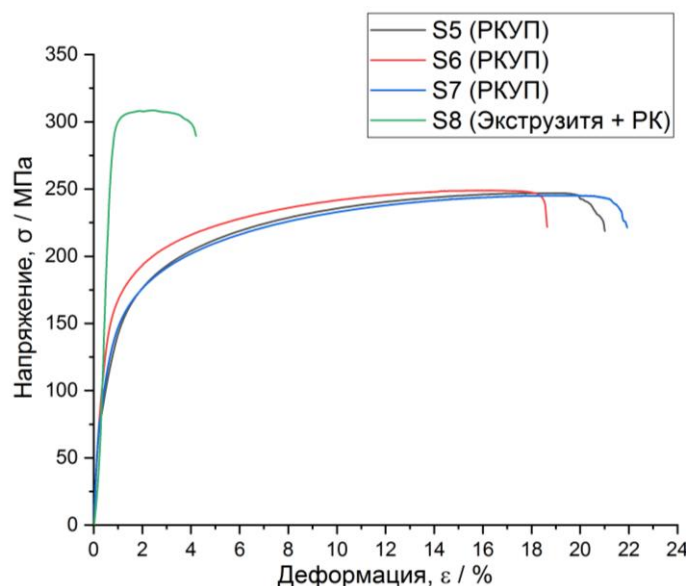


Рисунок 3.2 – Диаграммы растяжения условно высоколегированных сплавов: S5 (Mg-4Zn-0.15Ca, РКУП 4 прохода 350 °С), S6 (Mg-4Zn-0.15Ca, РКУП 2 прохода 415 °С), S7 (Mg-4Zn-0.15Ca, РКУП 2 прохода 425 °С), S8 (Mg-4Zn-0.15Ca, экструзия+РК)

Анализ диаграмм растяжения, приведенных на рисунках 3.1÷3.2, показал следующее.

1) Все малолегированные сплавы системы Mg-Zn-Ca в экструдированном состоянии (J1÷J4) имеют практически одинаковые прочностные свойства (предел прочности на уровне 290÷310 МПа), но при этом существенно отличаются по относительному удлинению от 5% для сплава J2 (Mg-0.5Zn-0.15Ca) до 14% для сплава J1 (Mg-0.9Zn-0.1Ca) (рис.3.1). Учитывая, что в сплаве с максимальной пластичностью J1 еще и самое маленькое из всех исследуемых сплавов содержание кальция (повышенное содержание которого в стентах может способствовать образованию тромбов), именно этот сплав из данной группы можно рассматривать в качестве перспективного для дальнейших исследований.

2) К сожалению, применение ротационнойковки к сплавам J1÷J4 (J1D÷J4D), привело к образованию в них трещин, т.е. провести на сплавах J1D÷J6D корректных механических испытаний не представлялось возможным.

3) Малолегированный сплав Mg-1Zn-0.16Ca после всесторонней изотермическойковки (S11-VIK1) демонстрирует существенно меньшую по сравнению с экструдированным состоянием прочность (~200 МПа), но существенно большую пластичность (~26%). Сочетание ВИК с изотермической прокаткой (S11-VIK1P) позволяет повысить прочность до ~260 МПа без существенного снижения пластичности (~21%) (рисунок 3.1). Таким образом, сплав S11-VIK1P можно рекомендовать в качестве перспективного, как высокопластичный материал с удовлетворительной прочностью. Очевидно, что за счет снижения температуры изотермической прокатки можно еще более повысить прочностные свойства.

4) Сплав Mg-4Zn-0.15Ca (S1) после проработки методом РКУП по трем режимам (S5÷S7) имеет практически идентичные значения, как по прочности (~250 МПа), так и по пластичности (~20%) (рисунок 3.2), т.е. для дальнейших структурных исследований из них можно использовать любые состояния. Выбор был сделан в пользу сплавов S5 и S6, т.к. в них была использована меньшая по сравнению с состоянием S7 температура РКУП, и дополнительно они между собой отличались количеством проходов. Применение к этому же сплаву сочетания обработок экструзия + ротационная ковка (S8) позволило поднять предел прочности, до ~315 МПа, но при этом, практически, исчерпать пластичность (рисунок 3.2). Вариант S8 принято включить в число дальнейших исследований, как представляющий научный интерес образец для сравнения.

В сводной таблице 4 представлены механические свойства отобранных сплавов.

Таблица 4 – Сводная таблица мех свойств

№	Маркировка	Обработка	Предел текучести, Мпа	Предел прочности, Мпа	Деформация, %
1	J1	Экструзия	199	288	12,7
3	S5	РКУП	95	294	17,8
4	S6	РКУП	109	249	19
5	S8	Экструзия + РК	280	288	3,5
8	VIK1-P1	ВИК+Прокатка	181	203	19,9

Таким образом, дальнейшие структурные исследования будут, главным образом, проводиться на вариантах: J1, S5, S6, S8, S11-VIK1P.

4. Исследование микроструктуры деформированных материалов методами оптической микроскопии

Исследование микроструктуры методами световой микроскопии проводили только на сплавах, изготовленных Соликамским опытным металлургическим заводом, т.к. (1) сплавы, произведенные Иностранном партнером, поступили уже после деформационной обработки, т.е. сплавов в исходном литом состоянии отсутствовали и (2) в следующем разделе 5 будет приведено подробное исследование микроструктуры для всех сплавов, проведенное методом электронной микроскопии.

4.1 Сплав системы Mg-1Zn-0.16Ca (S11)

Структура сплава Mg-1Zn-0.16Ca (S11) в состоянии поставки типичная крупнозернистая литая со сравнительно однородным распределением избыточных фаз (рисунок 4.1).

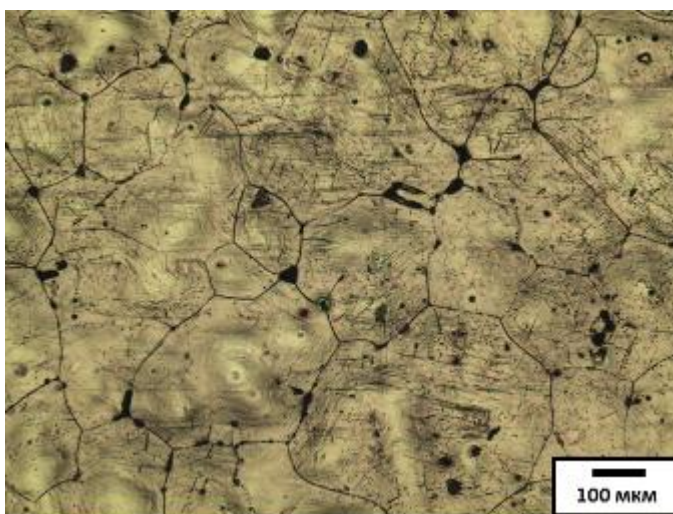
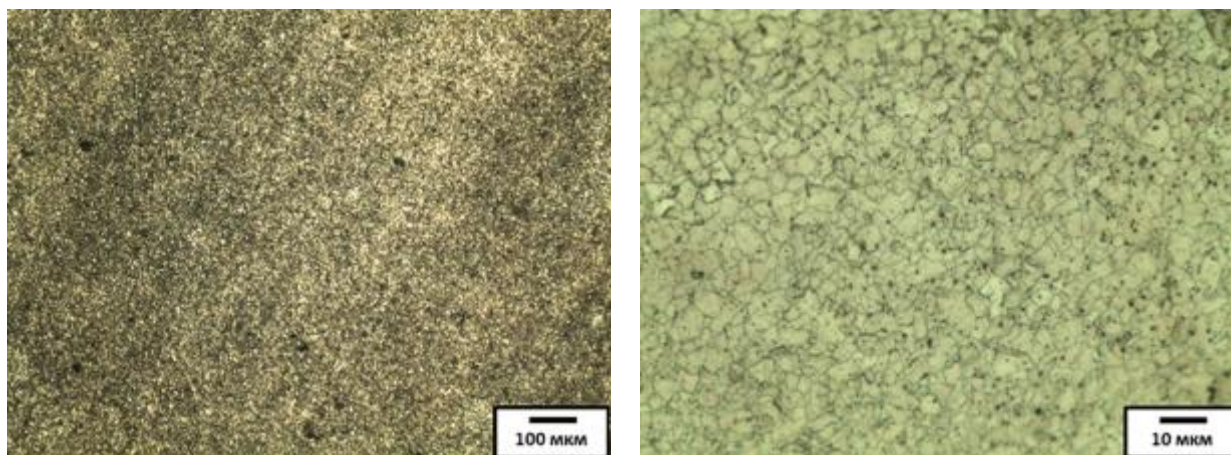


Рисунок 4.1 – Микроструктура сплава Mg-1Zn-0.16Ca в состоянии поставки (S11)

После всесторонней изотермическойковки структура становится однородной мелкозернистой с размером зерна около 4 мкм. При этом структура становится однородной как на микро-, так и макроуровне (рисунок

4.2). Прокатка практически не меняет дисперсность и однородность структуры (рисунок 4.3).



а)

б)

Рисунок 4.2 – Микроструктура сплава Mg-1Zn-0.16Ca после ВИК (S11-VIK1): а) размер единичной площадки 100 мкм; б) размер единичной площадки 10 мкм

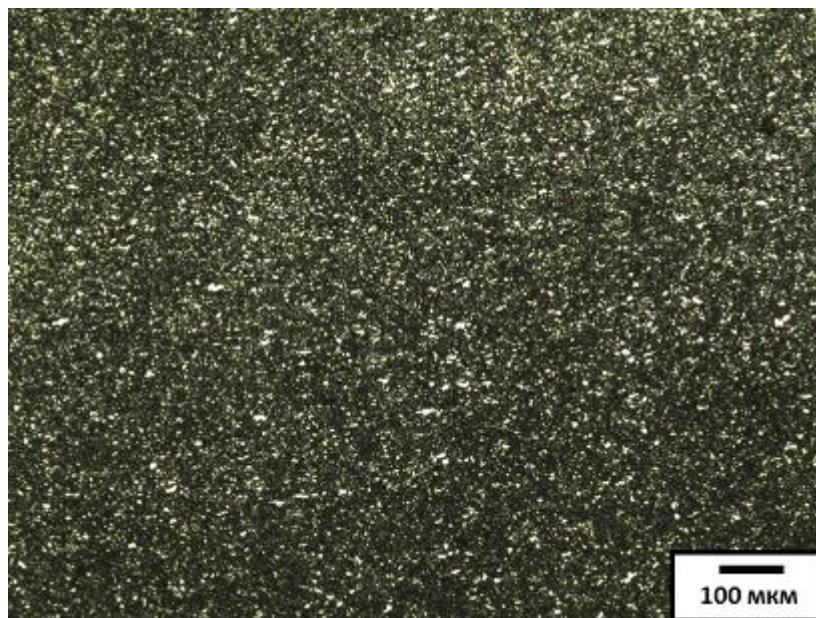


Рисунок 4.3 – Микроструктура сплава Mg-1Zn-0.16Ca после ВИК, осадки и изотермической прокатки (S11-VIK1P)

5. Исследование микроструктуры деформированных материалов методами сканирующей электронной микроскопии и методом EBSD

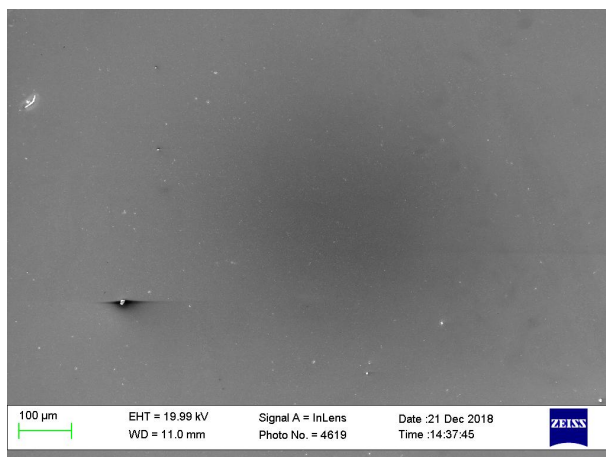
Микроструктурные исследования проводились методом сканирующей электронной микроскопии совместно с методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Sigma, оснащенного детекторами InLens и SE. Исследовались сечения шлифа в направлениях ED и TD.

5.1 Малолегированные сплавы системы Mg-Zn-Ca

5.1.1 Сплав Mg-0.9Zn-0.1Ca в экструдированном состоянии (J1)

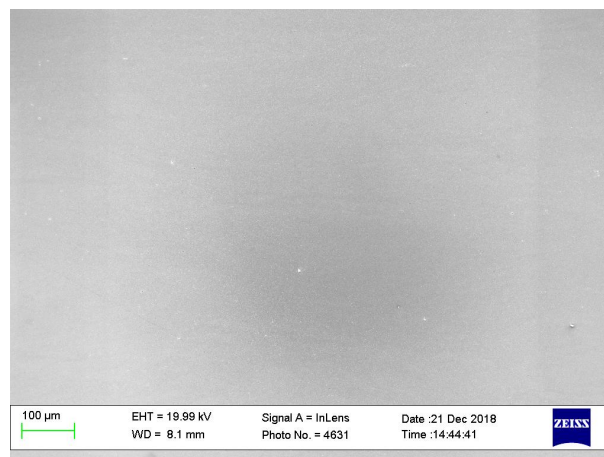
Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифов в направлениях ED и TD, полученные при детектировании вторичных электронов детекторами InLens и SE на различных увеличениях, представлены на рисунках 5.1 и 5.2 соответственно. Топография поверхности начинает проявляться на увеличениях порядка 10000, однако каких-либо микроструктурных особенностей выявлено не было. Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце J1 (направление ED) представлена на рисунке 5.3. Стоит отметить отсутствие удовлетворительного индексирования ориентации зерен на отдельных фрагментах поверхности шлифа. Для уточнения причины отсутствия индексированности отдельных фрагментов поверхности исследуемого шлифа совместно с EBSD был дополнительно проведен рентгеноспектральный микроанализ исследуемой поверхности (рисунок 5.4), в результате которого было выявлено равномерное распределение химических элементов без каких-либо признаков образования специфических фаз. Отсутствие удовлетворительного индексирования ориентации зерен на отдельных фрагментах поверхности шлифа может быть связано с методическими аспектами пробоподготовки. Гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.5 и 5.6 соответственно.

J1 ED

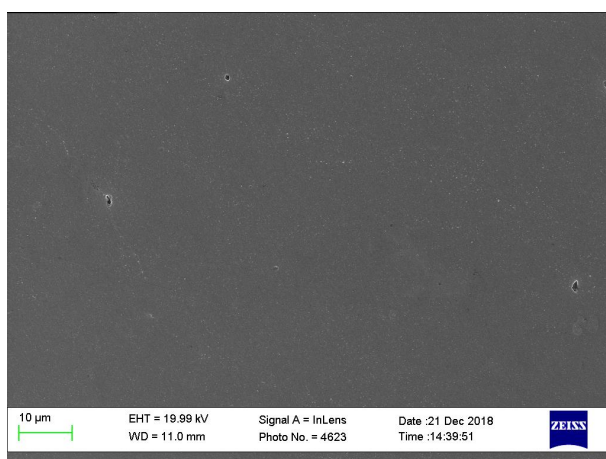


а) детектор InLens, увеличение $\times 100$

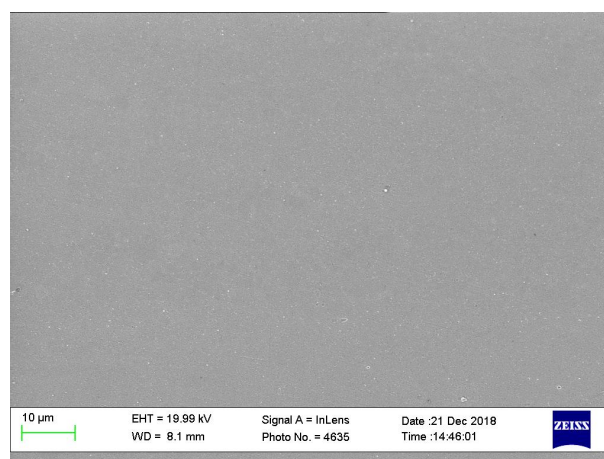
J1 TD



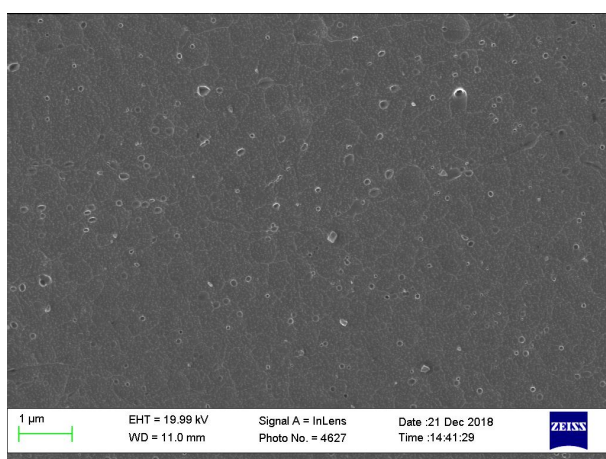
б) детектор InLens, увеличение $\times 100$



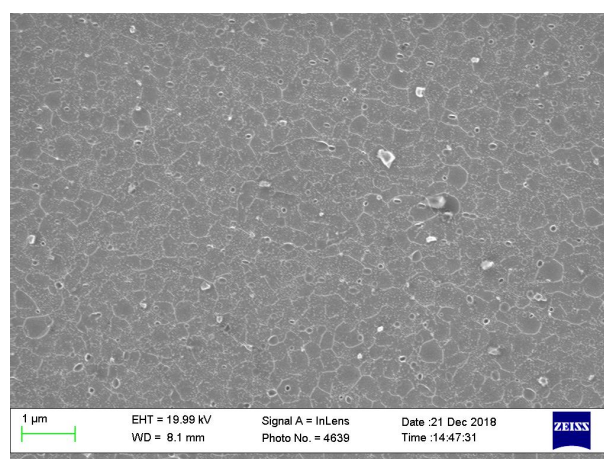
в) детектор InLens, увеличение $\times 1000$



г) детектор InLens, увеличение $\times 1000$



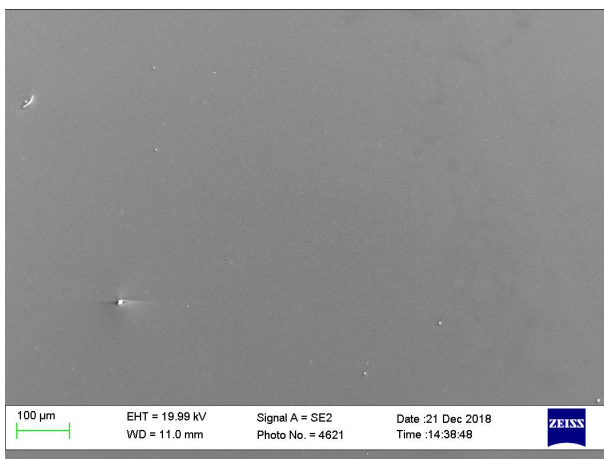
д) детектор InLens, увеличение $\times 10000$



е) детектор InLens, увеличение $\times 10000$

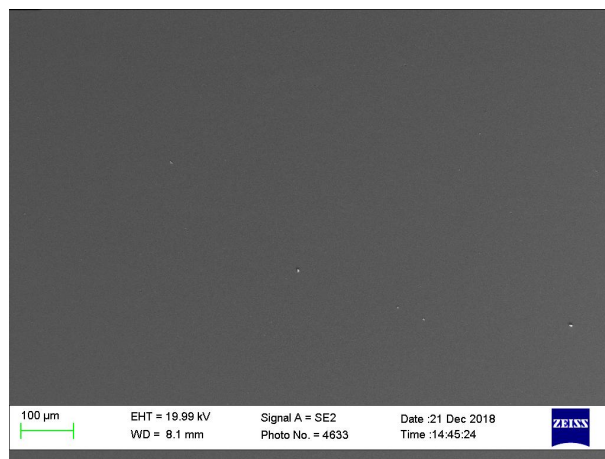
Рисунок 5.1 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа образца J1 (детектор InLens): а), в), д) - направление ED; б), г), е) - направление TD

J1 ED

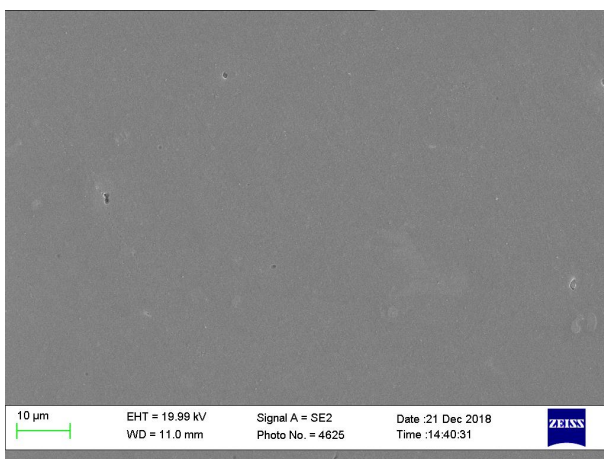


а) детектор SE, увеличение $\times 100$

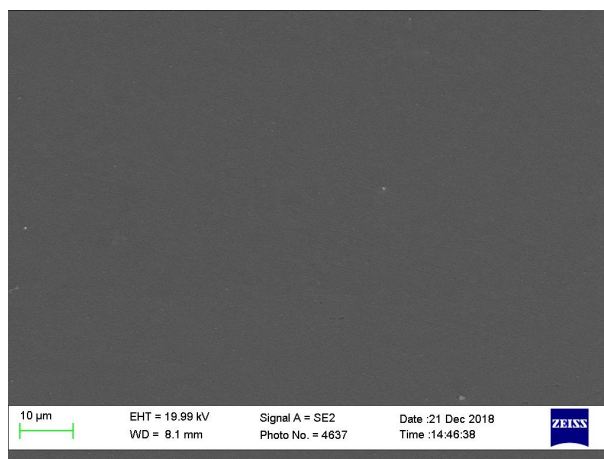
J1 TD



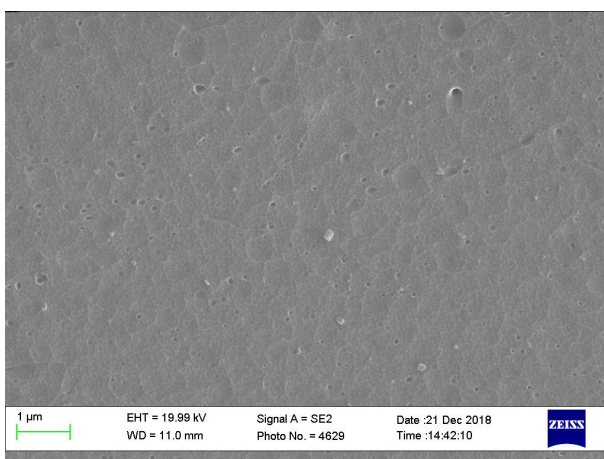
б) детектор SE, увеличение $\times 100$



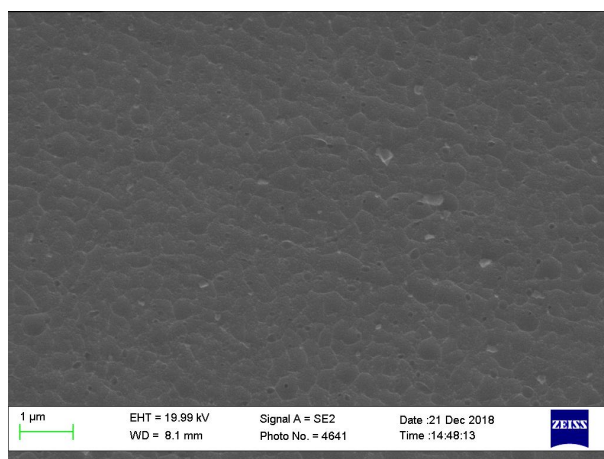
в) детектор SE, увеличение $\times 1000$



г) детектор SE, увеличение $\times 1000$



д) детектор SE, увеличение $\times 10000$



е) детектор SE, увеличение $\times 10000$

Рисунок 5.2 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа образца J1 (детектор SE): а), в), д) - направление ED; б), г), е) - направление TD

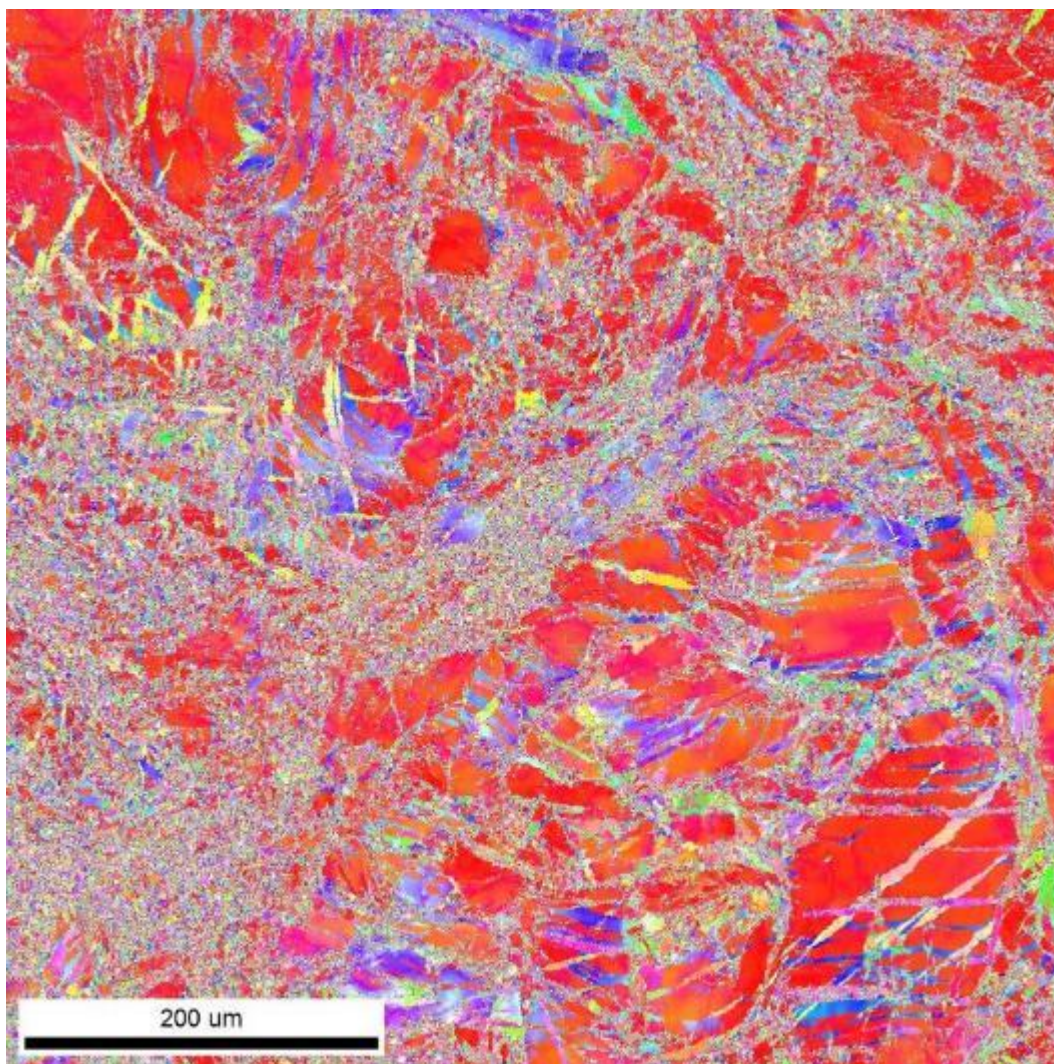


Рисунок 5.3 – Карта распределения ориентировок в образце J1 (направление ED)



а) магний Mg

б) кальций Ca

в) цинк Zn

Рисунок 5.4 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа (карты распределения химических элементов) J1 (направление ED) с поверхности образца, представленной на рисунке 5.3

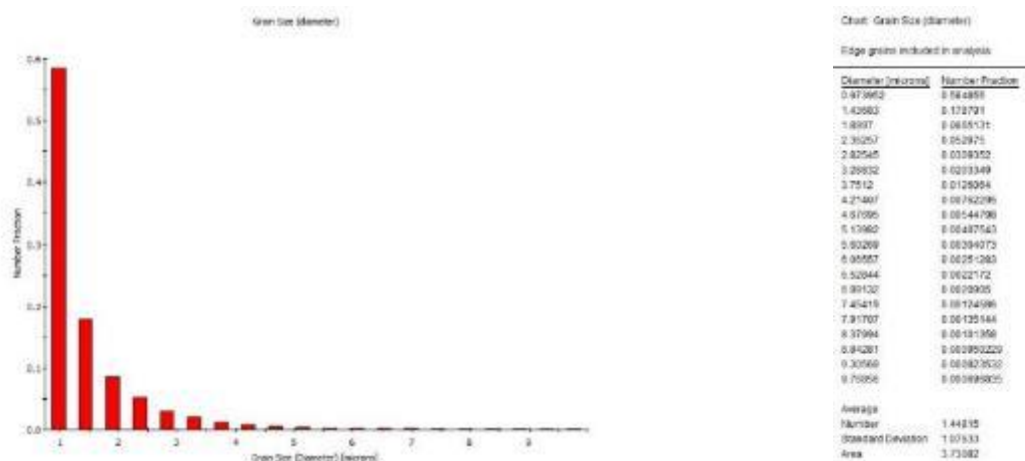


Рисунок 5.5 – Гистограмма распределения зерен по размерам образца J1 (направление ED)

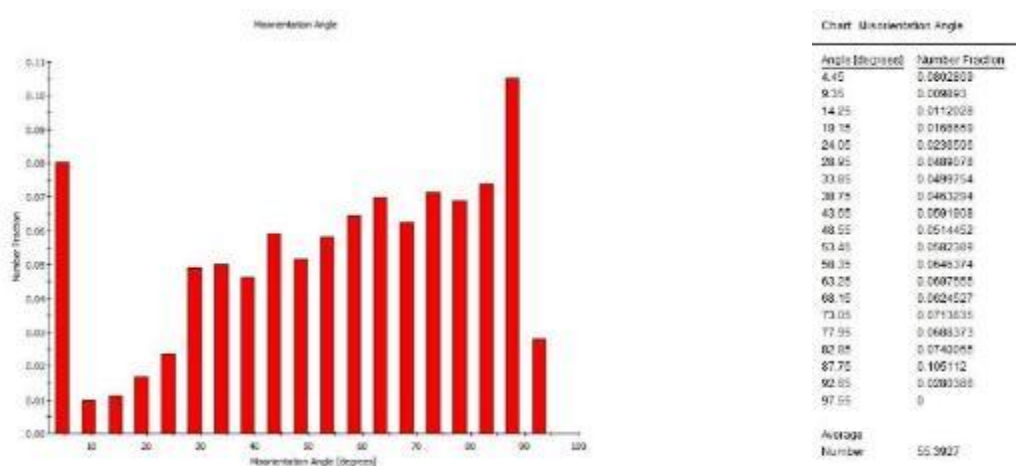


Рисунок 5.6 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок образца J1 (направление ED)

Совершенно аналогичная ситуация наблюдалась и в направлении TD образца J1. Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце J1 (направление TD) представлена на рисунке 5.7. Мы также отметили отсутствие удовлетворительного индексирования ориентации зерен на отдельных фрагментах поверхности шлифа и также в результате рентгеноспектрального микроанализа (рисунок 5.8) было выявлено равномерное распределение химических элементов без каких-либо признаков образования специфических фаз. Поэтому отсутствие удовлетворительного индексирования ориентации зерен на отдельных фрагментах поверхности

шлифа также может быть связано с методическими аспектами пробоподготовки имеющей свои тонкости для отдельно исследуемых магниевых сплавов. Гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.9 и 5.10 соответственно.

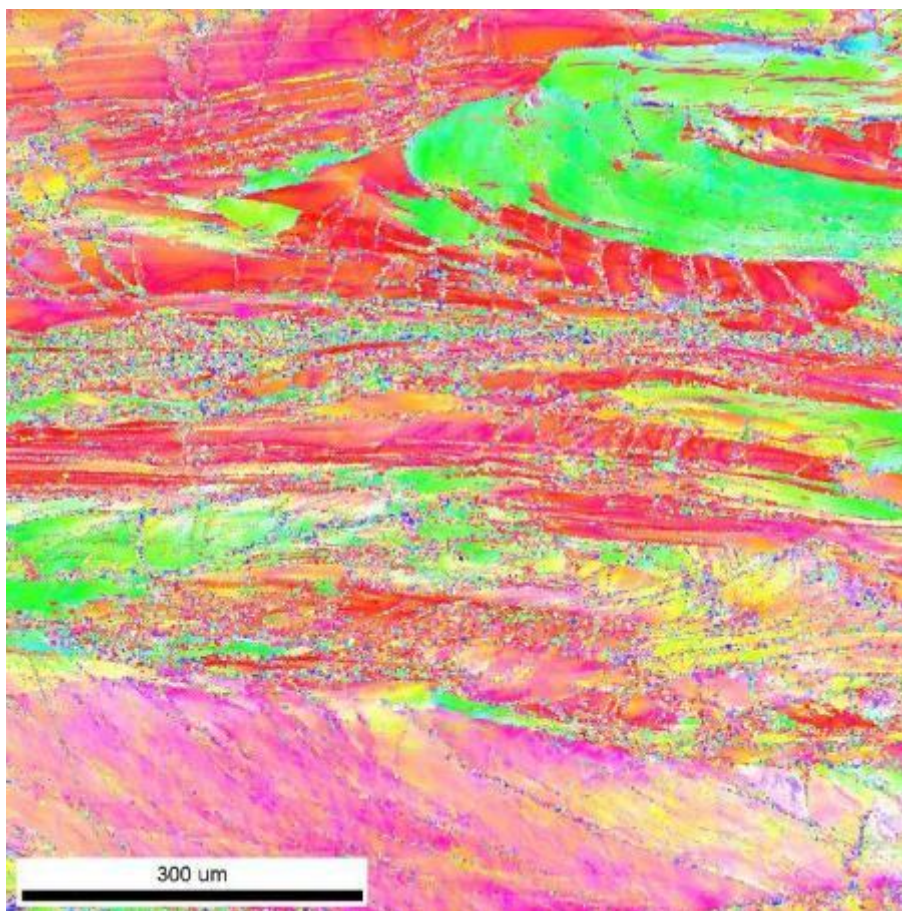
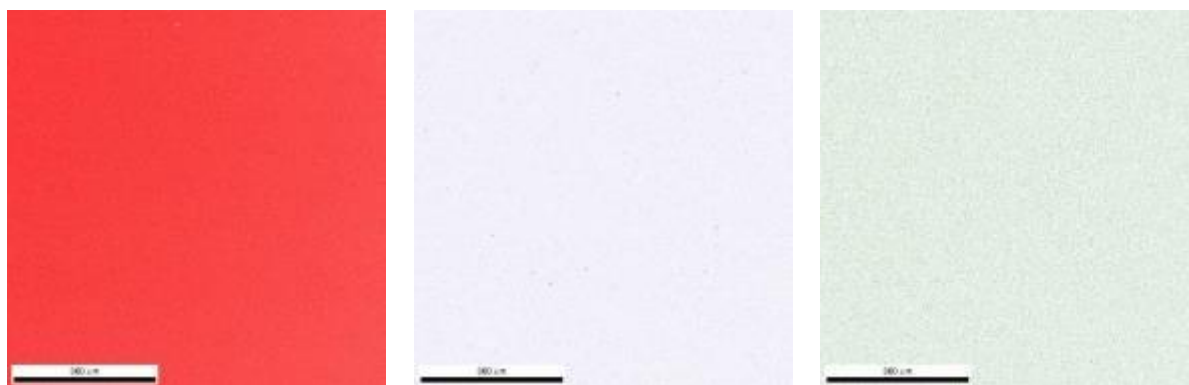


Рисунок 5.7 – Карта распределения ориентировок в образце J1 (направление TD)



а) магний Mg

б) кальций Ca

в) цинк Zn

Рисунок 5.8 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа (карты распределения химических элементов) J1 (направление TD) с поверхности образца, представленной на рисунке 5.7

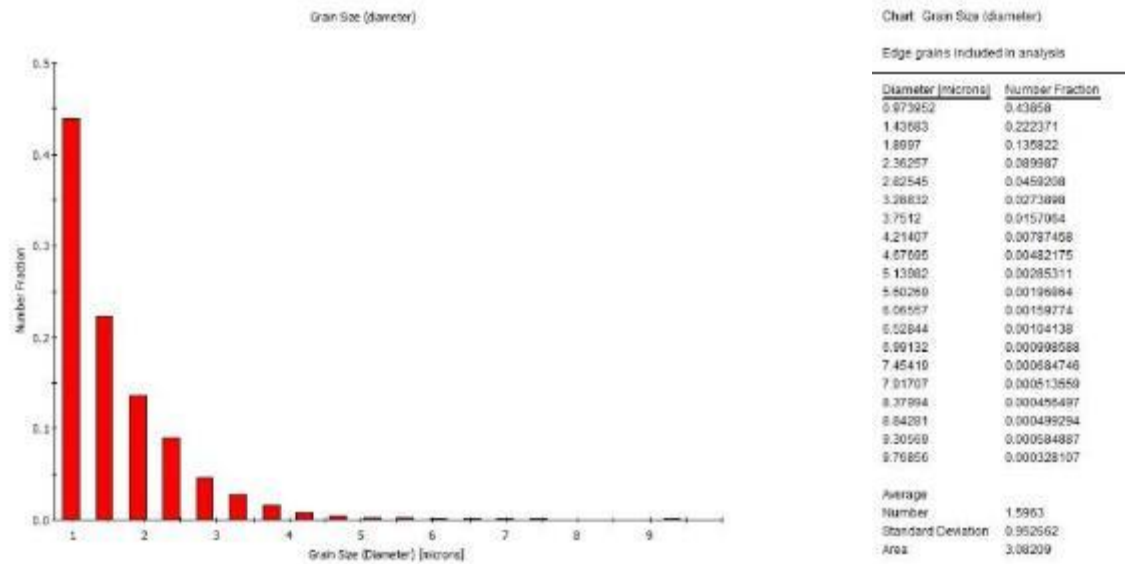


Рисунок 5.9 – Гистограмма распределения зерен по размерам образца J1 (направление TD)

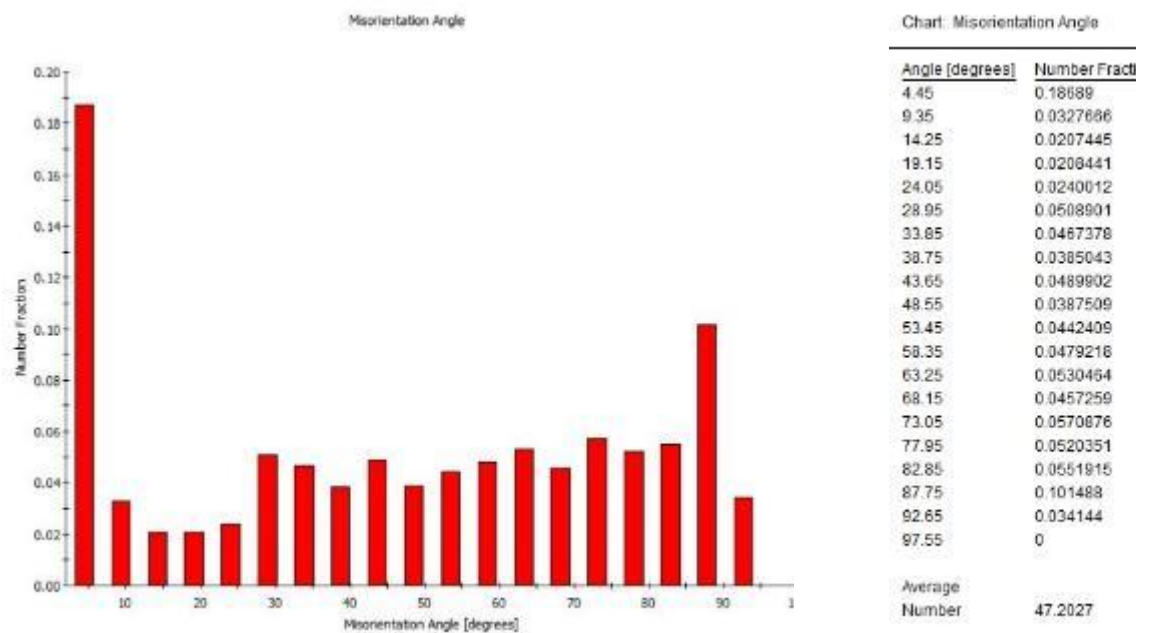


Рисунок 5.10 – Гистограмма распределения границ зерен по углам

5.2 Сплав Mg-1Zn-0.16Ca в состоянии ВИК+изотермическая прокатка (S11-VIK1P)

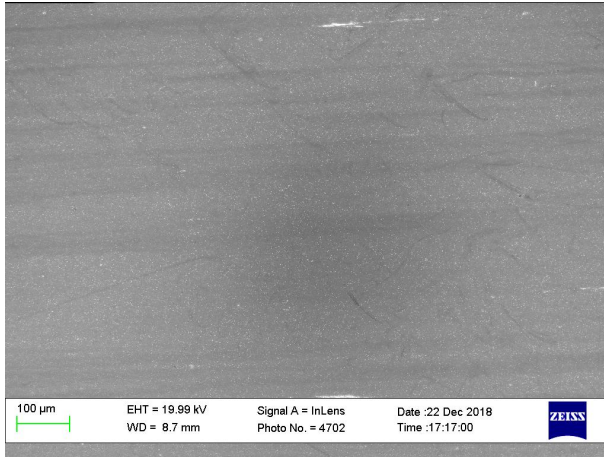
Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифов в направлениях RD, ND и TD полученные при детектировании вторичных электронов детектором InLens на различных увеличениях представлены на рисунках 5.11-5.12 соответственно. Видно, что топография поверхности начинает проявляться на увеличениях порядка 10000, однако каких-либо микроструктурных особенностей выявлено не было.

Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S11-VIK1P (направление ND) до и после применения процедуры фильтрации представлена на рисунках 5.13 и 5.14 соответственно. Для уточнения причины отсутствия индексируемости отдельных фрагментов поверхности исследуемого шлифа совместно с дифракцией обратно рассеянных электронов был дополнительно проведен рентгеноспектральный микроанализ исследуемой поверхности (рисунок 5.15), в результате которого было выявлено равномерное распределение химических элементов без каких-либо признаков образования специфических фаз за исключением отдельных включений кальция и цинка в основной магниевой матрице. Поэтому отсутствие удовлетворительного индексирования ориентации зерен на отдельных фрагментах поверхности шлифа может быть связано с методическими аспектами пробоподготовки имеющей свои тонкости для отдельно исследуемых магниевых сплавов. Гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.16 и 5.17 соответственно.

Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S11-VIK1P (направление TD) до и после применения процедуры фильтрации представлена на рисунках 5.18 и 5.19 соответственно, дополнительный

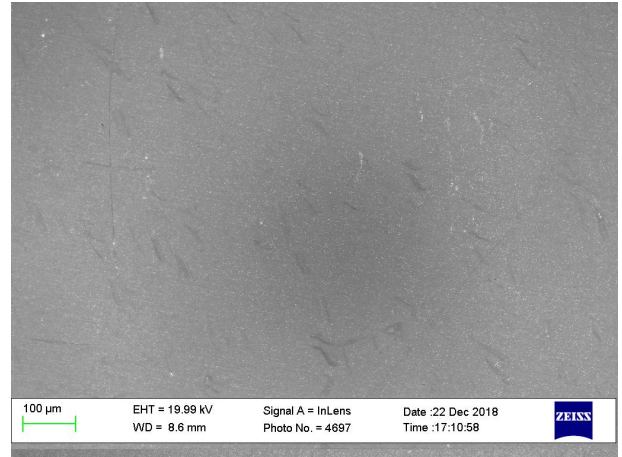
рентгеноспектральный анализ исследованной поверхности представлен на рисунке 5.20, а гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.21 и 5.22 соответственно.

RD

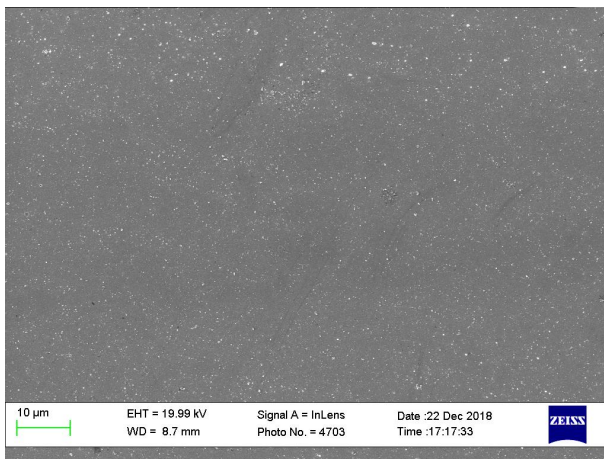


а) детектор InLens, увеличение $\times 100$

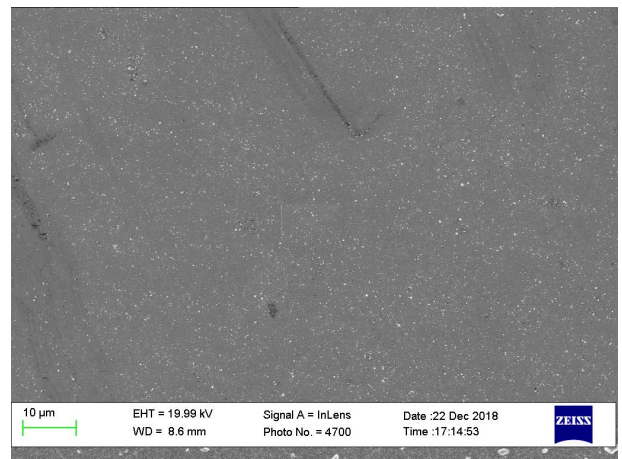
ND



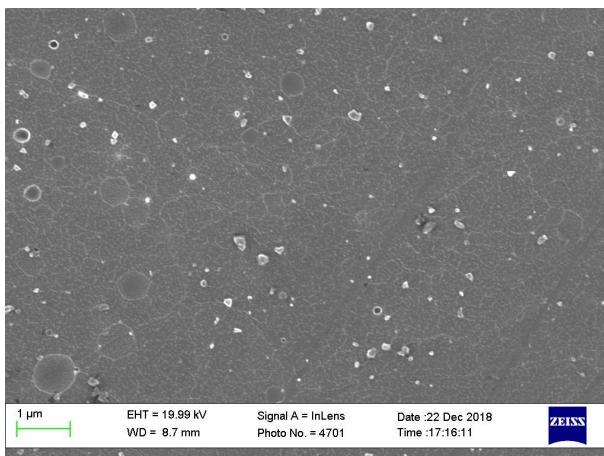
б) детектор InLens, увеличение $\times 100$



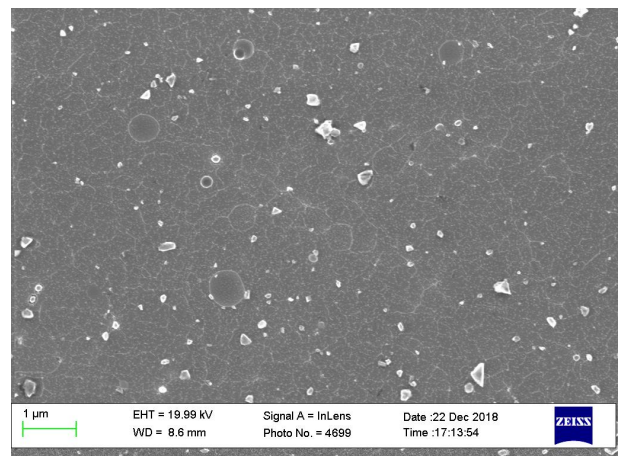
в) детектор InLens, увеличение $\times 1000$



г) детектор InLens, увеличение $\times 1000$



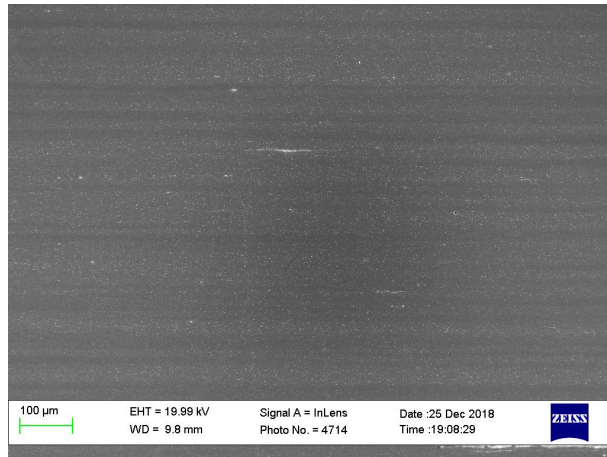
д) детектор InLens, увеличение $\times 10000$



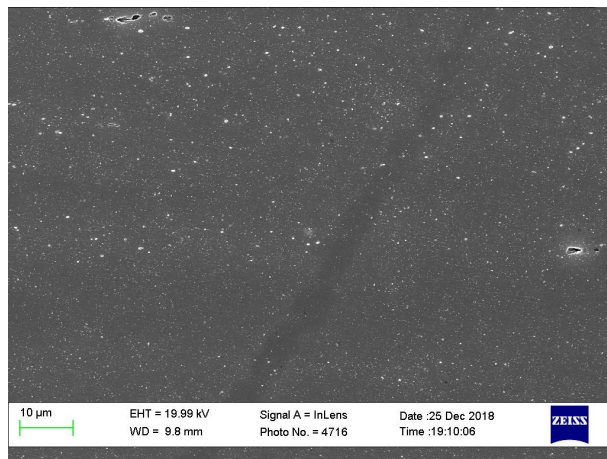
е) детектор InLens, увеличение $\times 10000$

Рисунок 5.11 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа образца S11-VIK1P (детектор InLens): а), в), д) - направление RD; б), г), е) - направление ND

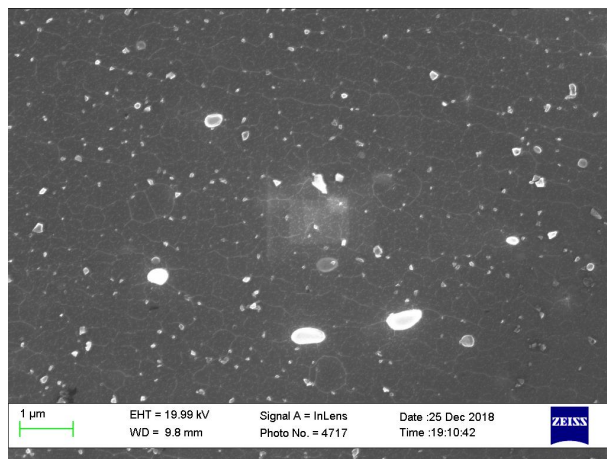
TD



а) детектор InLens, увеличение $\times 100$



в) детектор InLens, увеличение $\times 1000$



д) детектор InLens, увеличение $\times 10000$

Рисунок 5.12 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа образца S11-VIK1P (детектор InLens): а), б), в) - направление TD

Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S11-VIK1P (направление TD) до и после применения процедуры фильтрации представлена на рисунках 5.23 и 5.24 соответственно, а гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.25 и 5.26 соответственно.

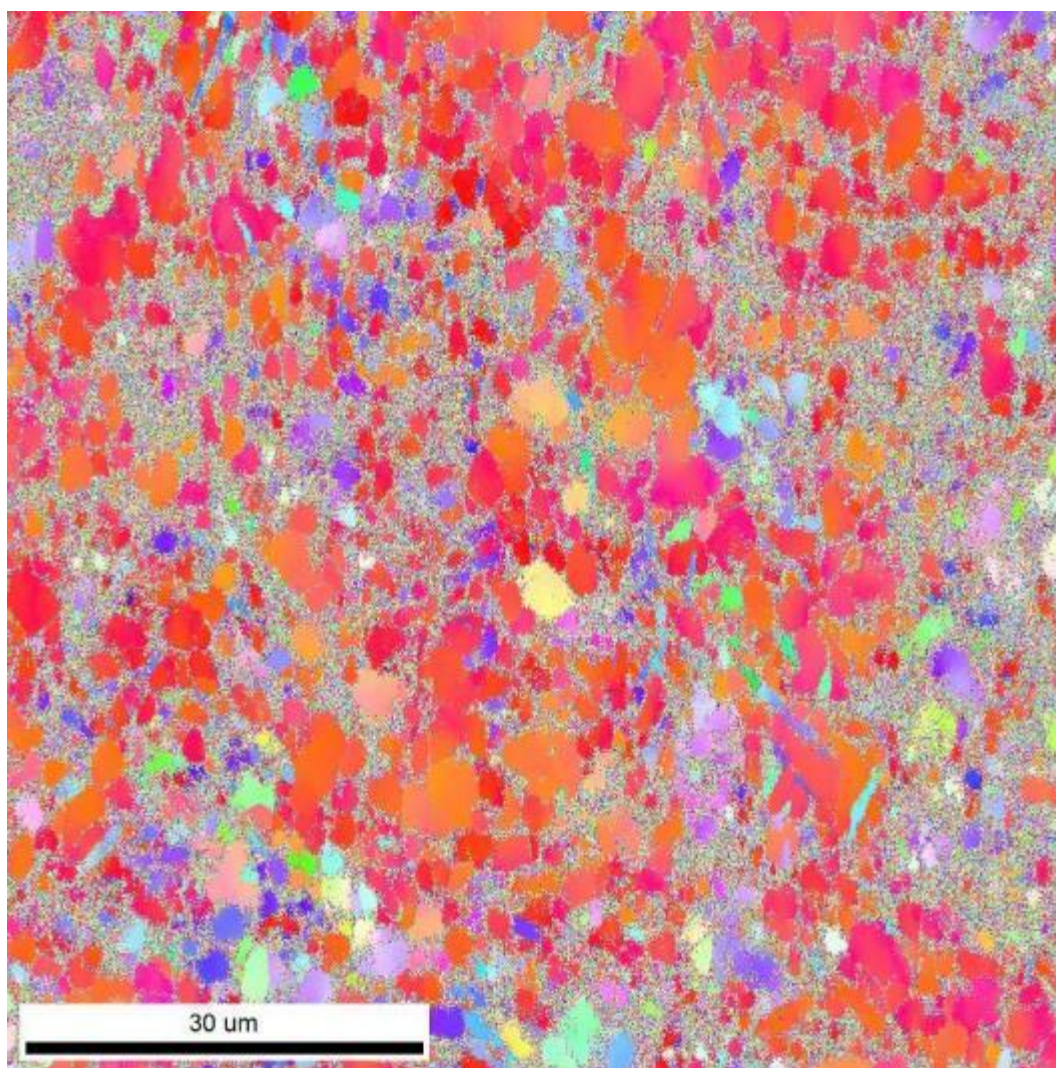


Рисунок 5.13 – Карта распределения ориентировок в образце S11-VIK1P до процедуры фильтрации (направление ND)

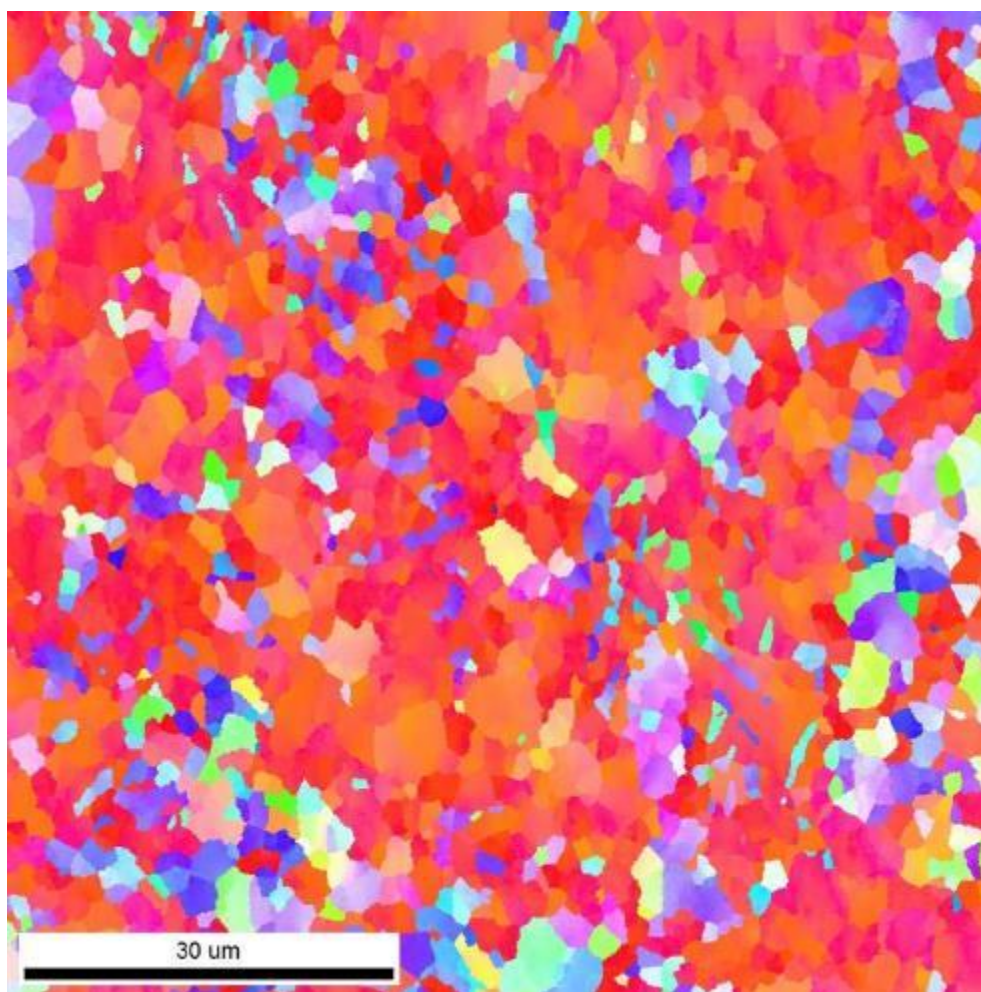
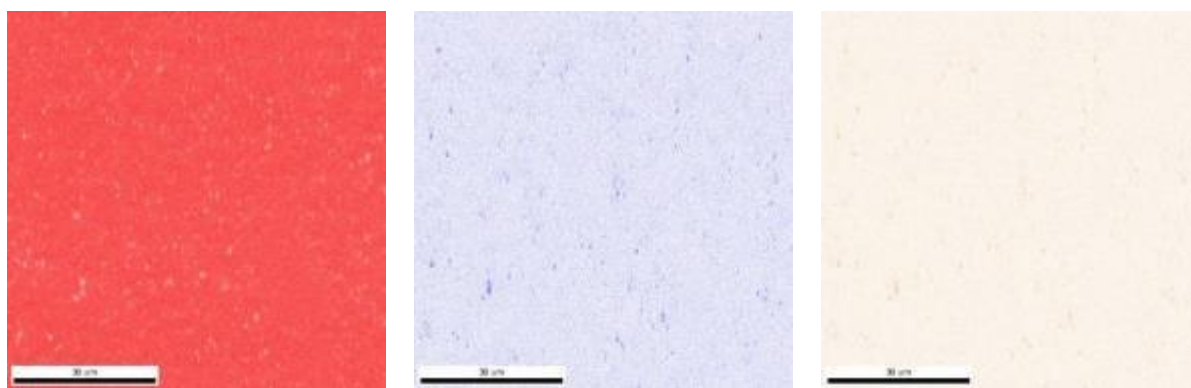


Рисунок 5.14 – Карта распределения ориентировок в образце S11-VIK1P после процедуры фильтрации (направление ND)



а) магний Mg

б) кальций Ca

в) цинк Zn

Рисунок 5.15 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа (карты распределения химических элементов) образца S11-VIK1P (направление ND) с поверхности образца, представленной на рисунке 5.12

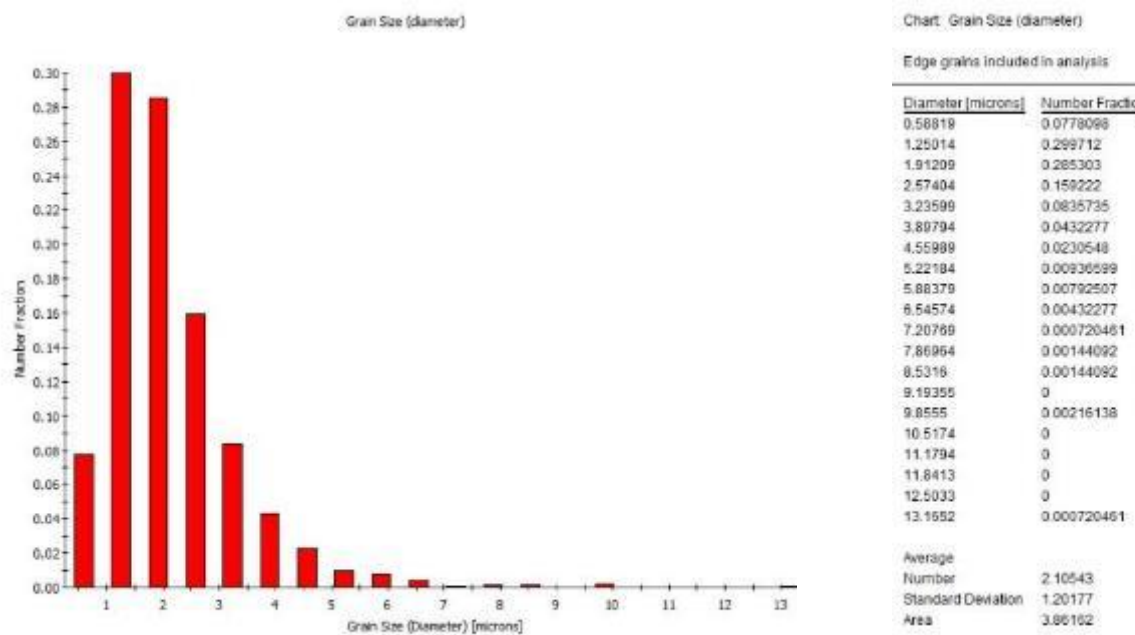


Рисунок 5.16 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S11-VIK1P (направление ND)

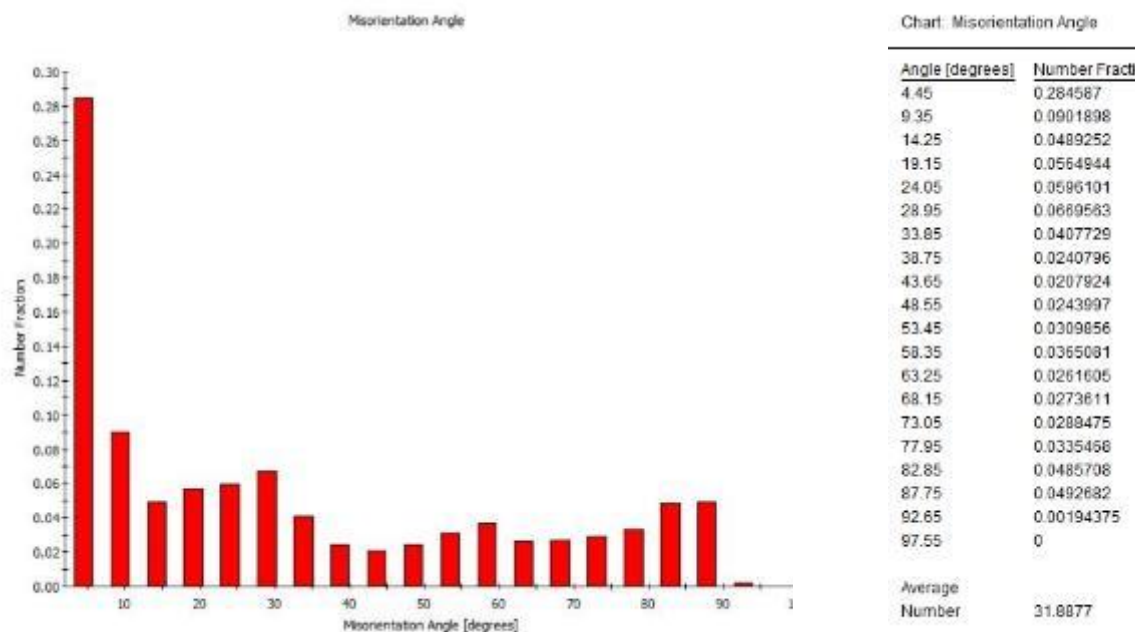


Рисунок 5.17 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S11-VIK1P (направление ND)

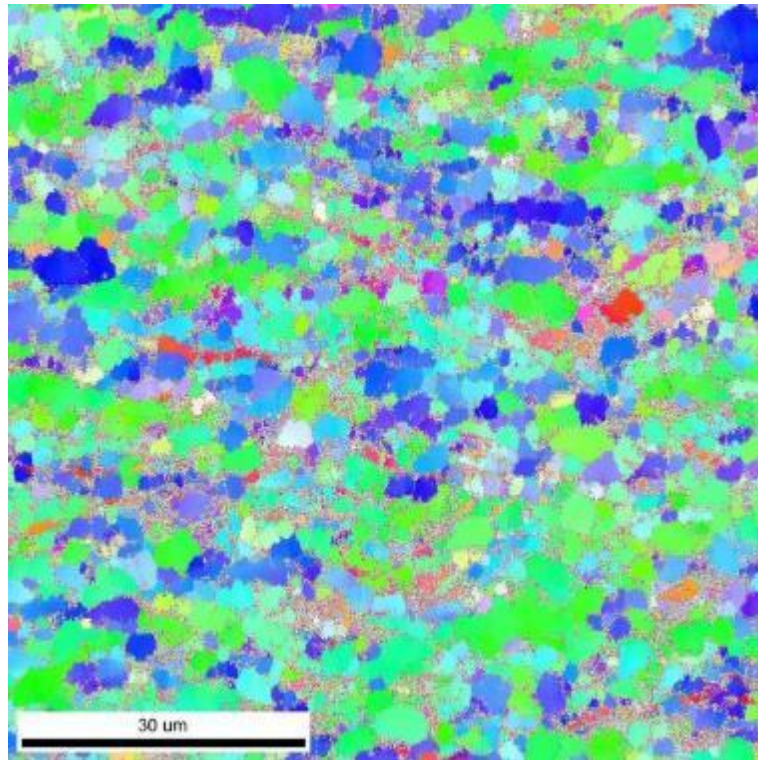


Рисунок 5.18 – Карта распределения ориентировок в образце S11-VIK1P до процедуры фильтрации (направление TD)

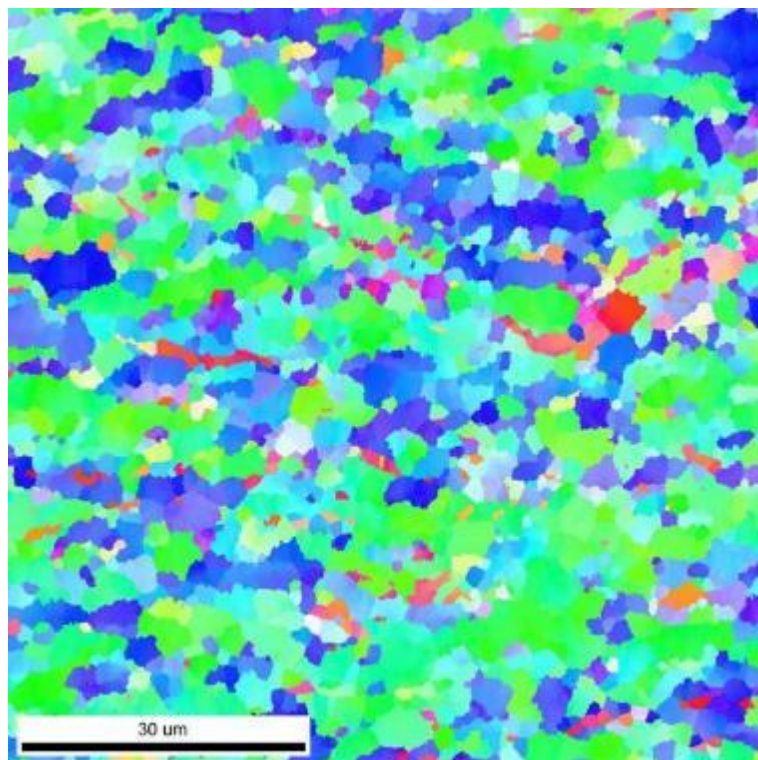
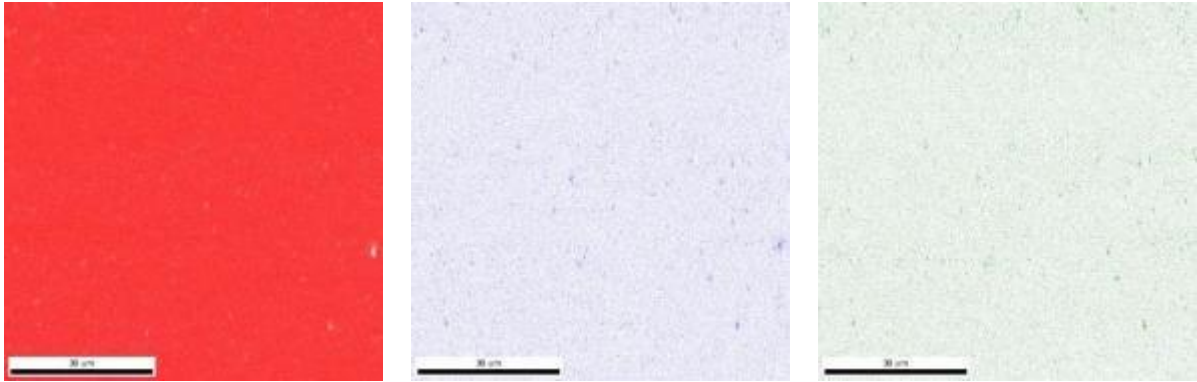


Рисунок 5.19 – Карта распределения ориентировок в образце S11-VIK1P после процедуры фильтрации (направление TD)



а) магний Mg

б) кальций Ca

в) цинк Zn

Рисунок 5.20 – Результаты рентгеноспектрального микроанализа (карты распределения химических элементов) образца S11-VIK1P (направление TD) с поверхности образца, представленной на рисунке 5.18

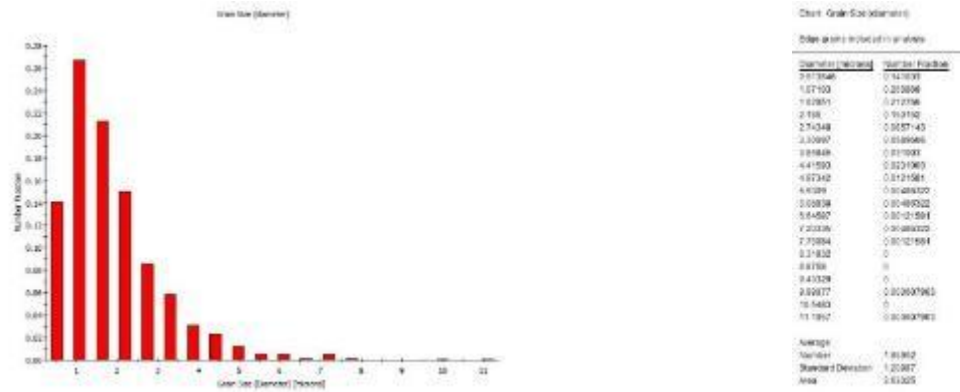


Рисунок 5.21 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S11-VIK1P (направление TD)

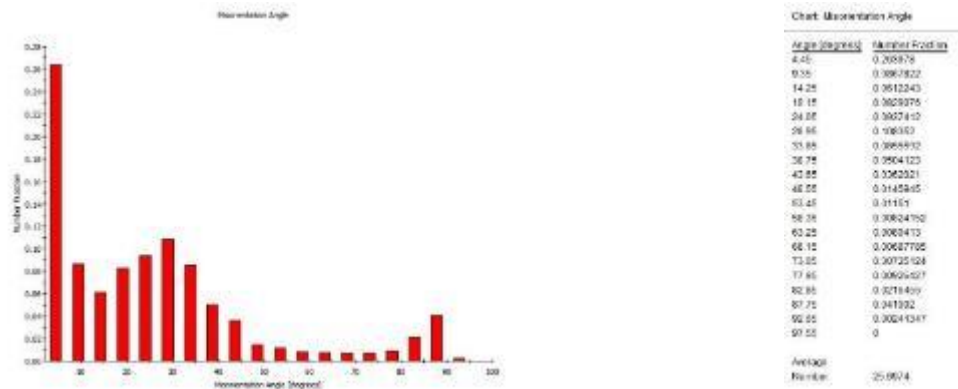


Рисунок 5.22 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S11-VIK1P (направление TD)

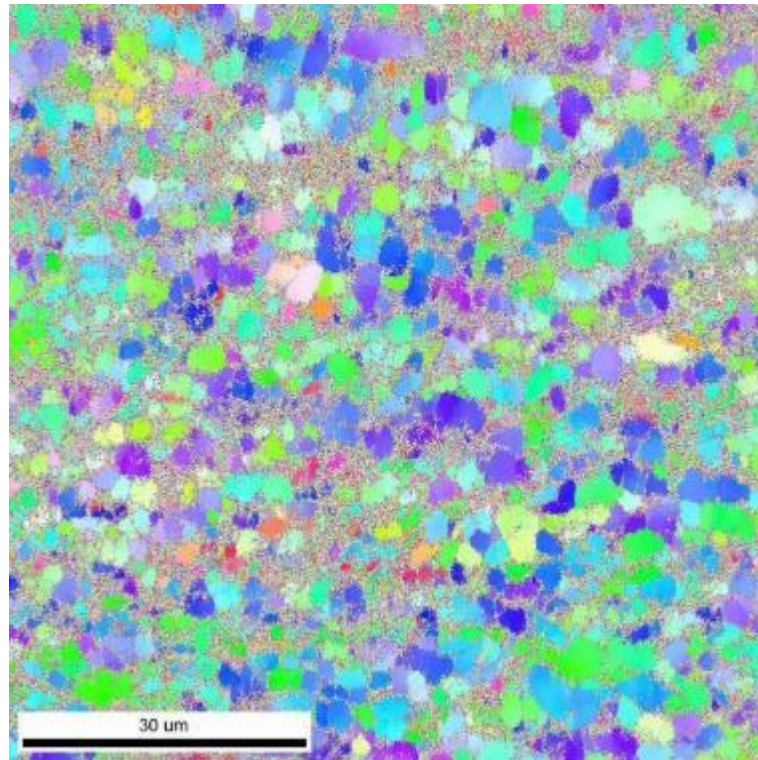


Рисунок 5.23 – Карта распределения ориентировок в образце S11-VIK1P до процедуры фильтрации (направление RD)

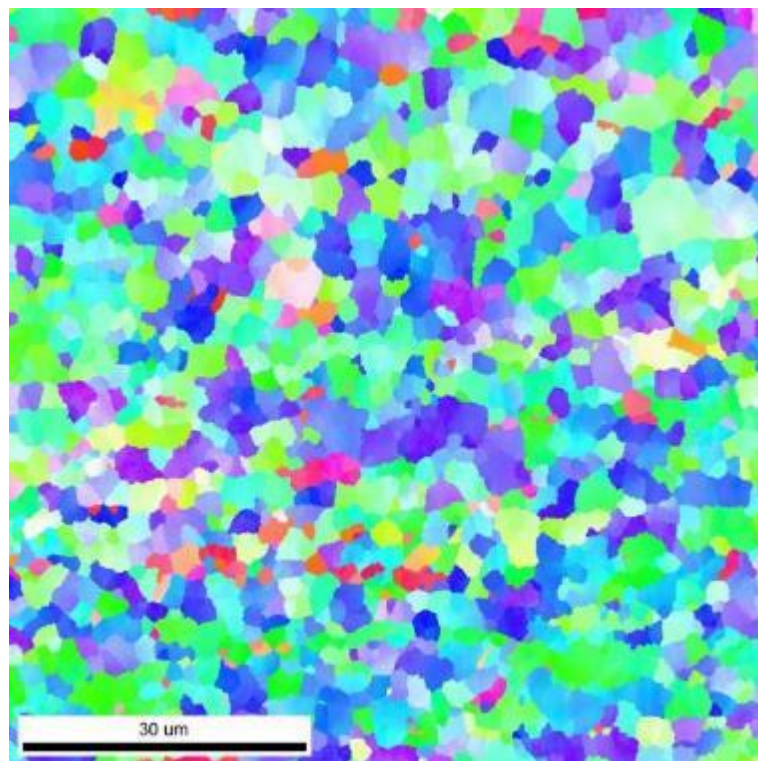


Рисунок 5.24 – Карта распределения ориентировок в образце S11-VIK1P после процедуры фильтрации (направление RD)

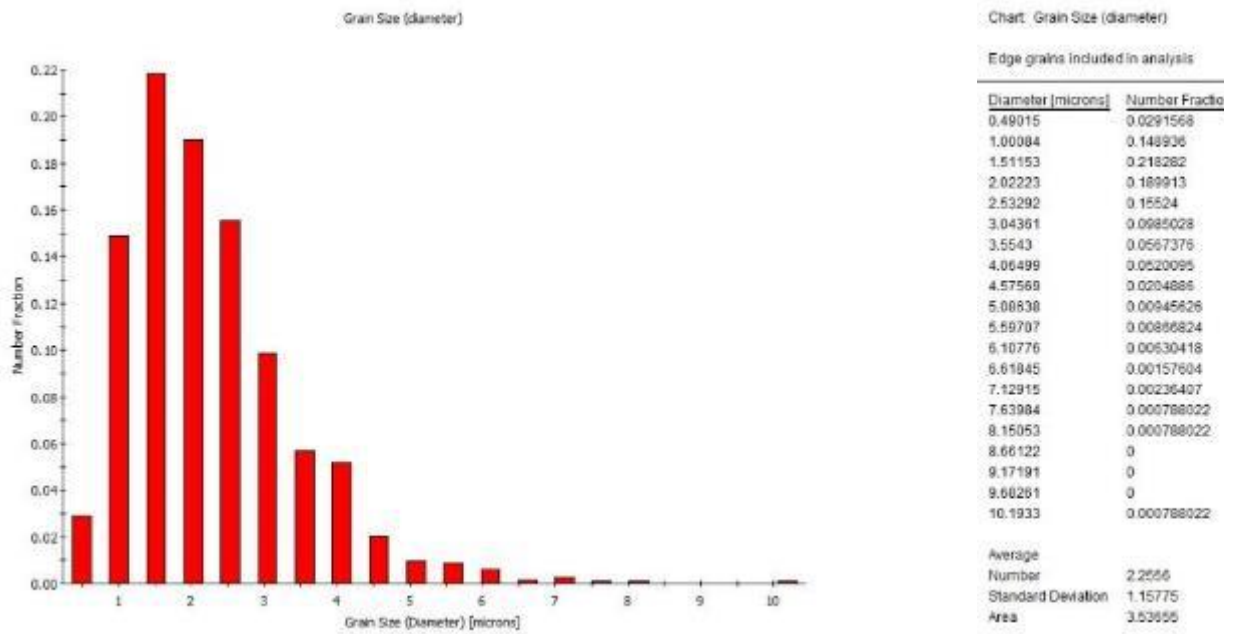


Рисунок 5.25 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S11-VIK1P (направление RD)

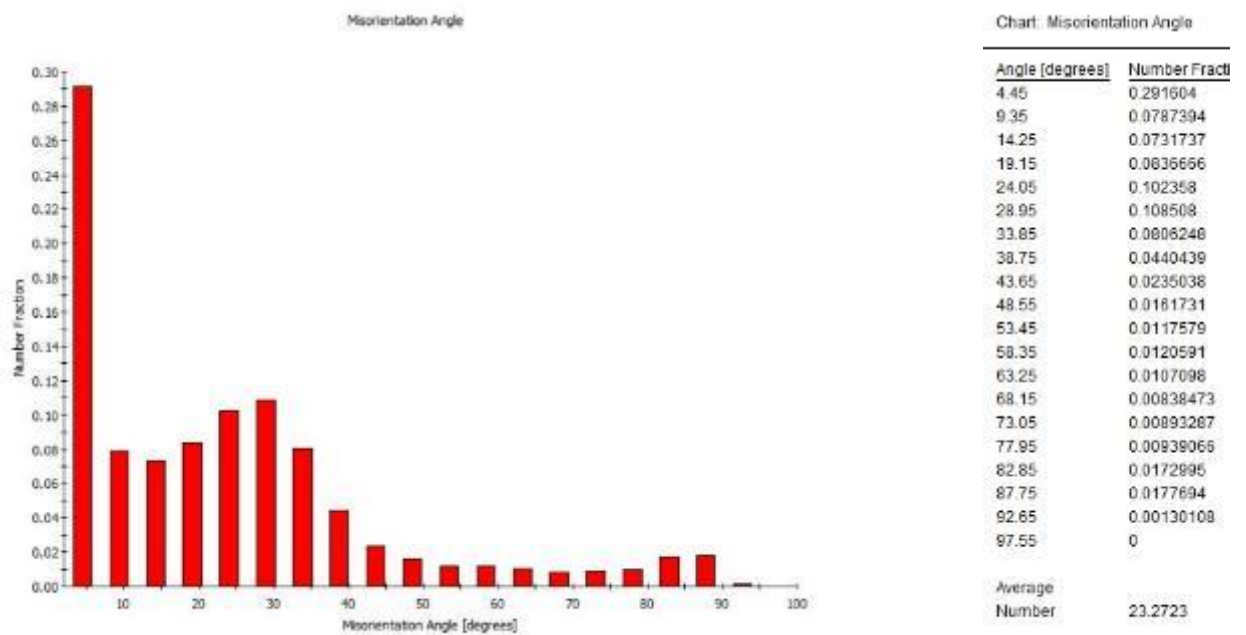


Рисунок 5.26 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S11-VIK1P (направление RD)

5.3 Сплав с повышенным содержанием цинка Mg-4Zn-0.15Ca

5.3.1 Сплав Mg-4Zn-0.15Ca после РКУП при 415 °C (S6)

Микроструктурные исследования проводились методом сканирующей электронной микроскопии совместно с методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD). Исследовались сечения шлифа в направлениях ED и TD. Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифов в направлениях ED и TD полученные при детектировании вторичных электронов детекторами InLens и SE на различных увеличениях представлены на рисунках 5.27 и 5.28 соответственно. Видно, что топография поверхности начинает проявляться на увеличениях порядка 10000, однако каких-либо микроструктурных особенностей выявлено не было.

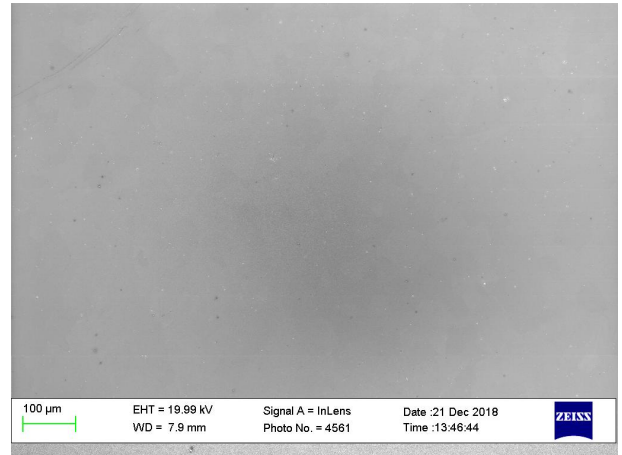
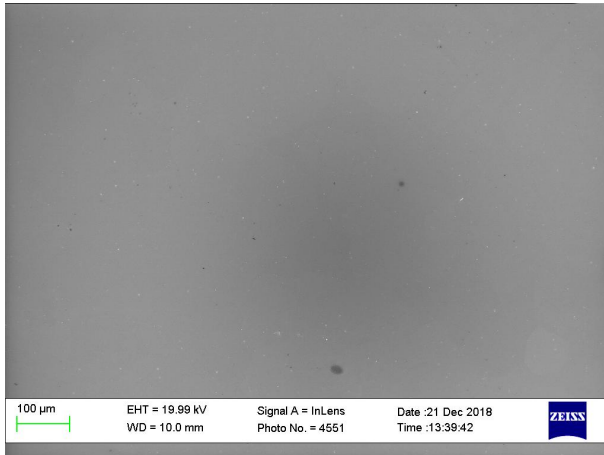
Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S6 (направление ED) представлена на рисунке 5.29, а гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.30 и 5.31 соответственно. Зерна имеют изотропную структуру с явно выраженным наличием двойниковых границ в объеме некоторых зерен. Анализ распределения разориентировки границ, проведенный на поверхности шлифа (рисунок 5.32) показал, что малоугловые границы сосредоточены в основном в теле зерна, а высокоугловые границы являются как межзеренными так и двойниковыми.

Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S6 (направление TD) представлена на рисунке 5.33, а гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.34 и 5.35 соответственно. Зерна имеют изотропную структуру с явно выраженным наличием двойниковых границ в объеме некоторых зерен. Анализ распределения разориентировки границ, проведенный на поверхности шлифа (рисунок 5.36) показал, что

малоугловые границы сосредоточены в основном в теле зерна, а высокоугловые границы являются как межзеренными так и двойниковыми.

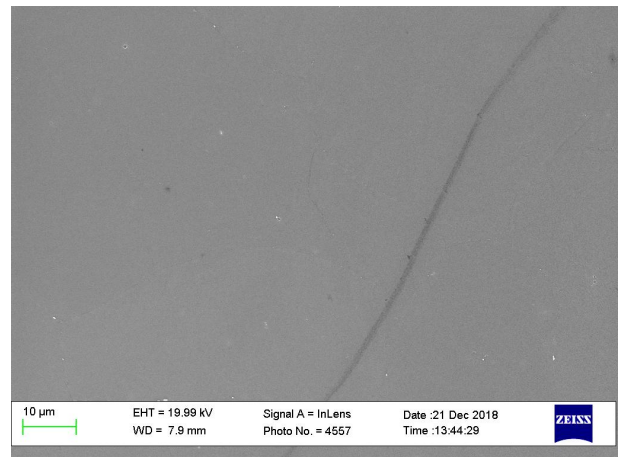
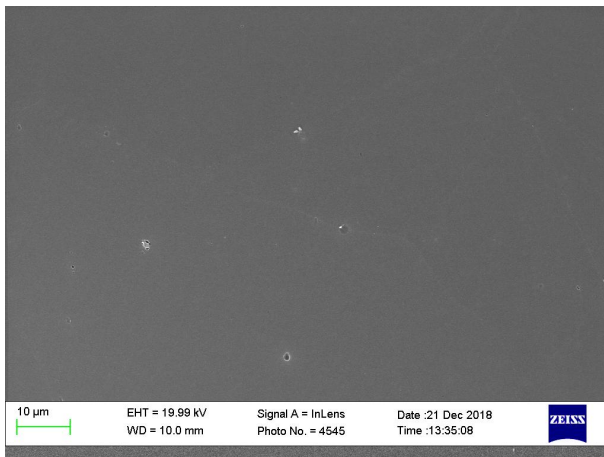
S6 ED

S6 TD



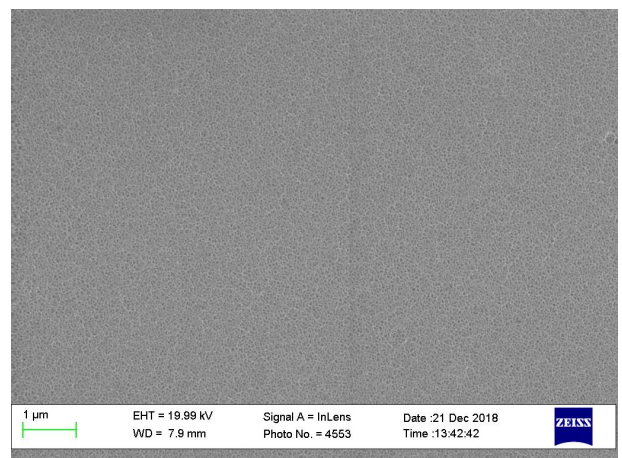
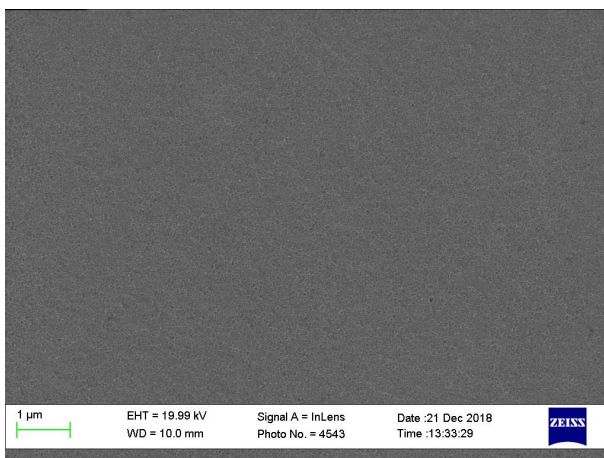
а) детектор InLens, увеличение $\times 100$

б) детектор InLens, увеличение $\times 100$



в) детектор InLens, увеличение $\times 1000$

г) детектор InLens, увеличение $\times 1000$



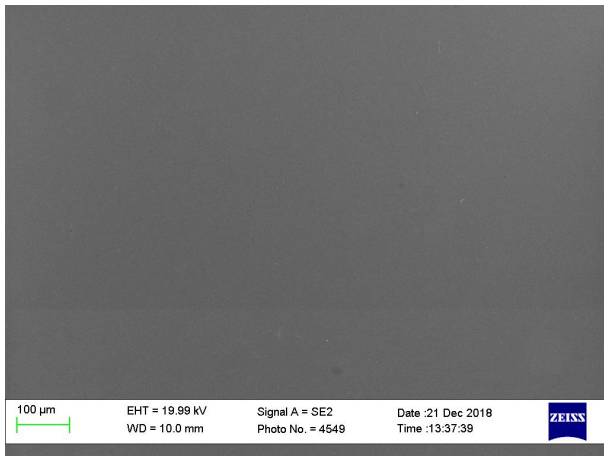
д) детектор InLens, увеличение $\times 10000$

е) детектор InLens, увеличение $\times 10000$

Рисунок 5.27 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа

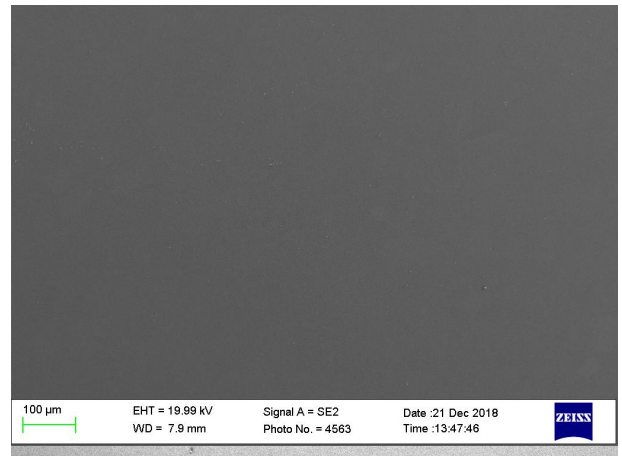
образца S6 (детектор InLens): а), в), д) - направление ED; б), г), е) - направление TD

S6 ED

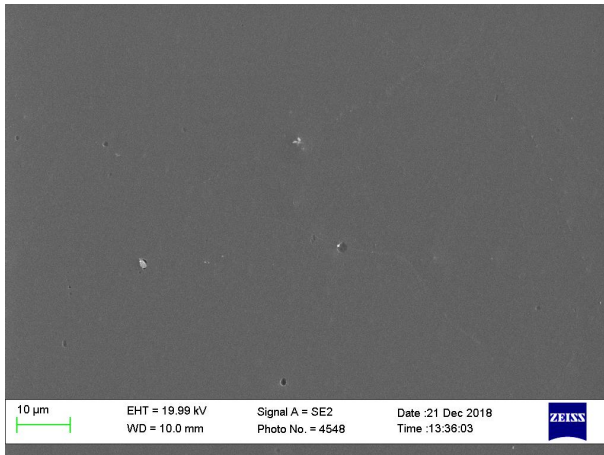


а) детектор SE, увеличение ×100

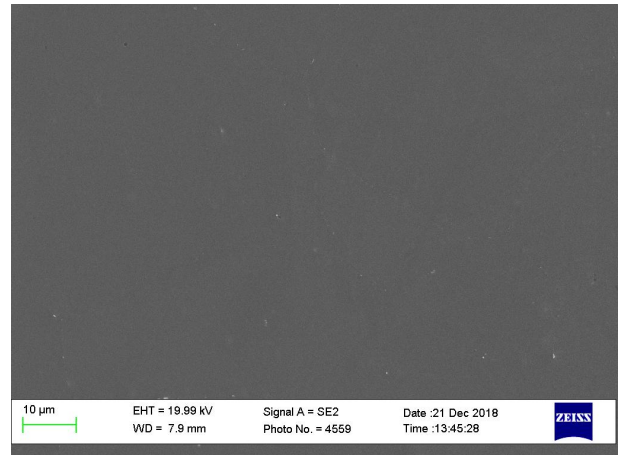
S6 TD



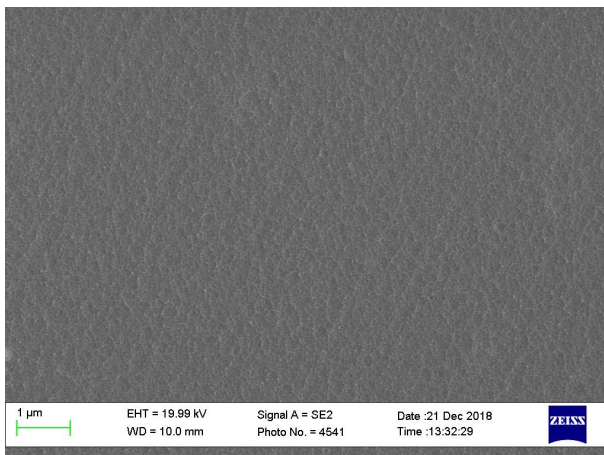
б) детектор SE, увеличение ×100



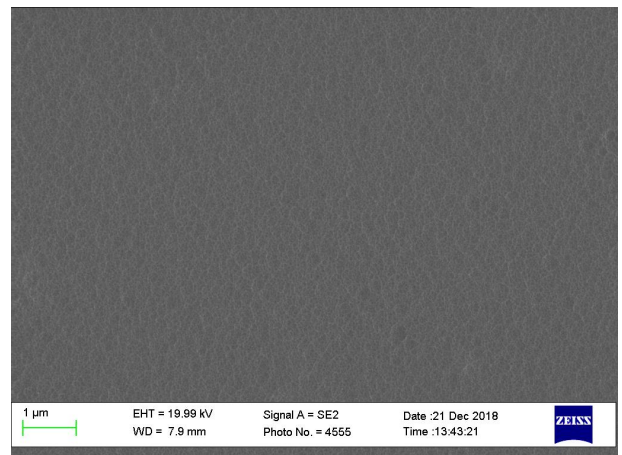
в) детектор SE, увеличение ×1000



г) детектор SE, увеличение ×1000



д) детектор SE, увеличение ×10000



е) детектор SE, увеличение ×10000

Рисунок 5.28 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа

образца S6 (детектор SE): а), в), д) - направление ED; б), г), е) - направление TD

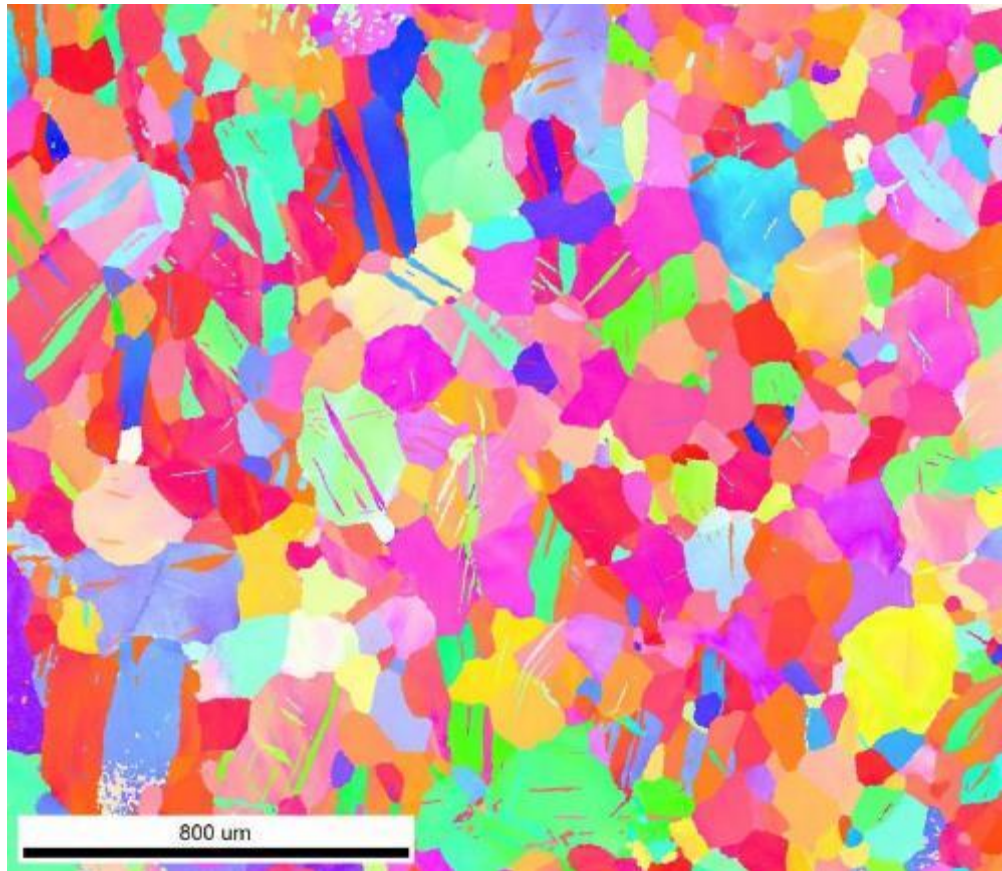


Рисунок 5.29 – Карта распределения ориентировок в образце S6
(направление ED)

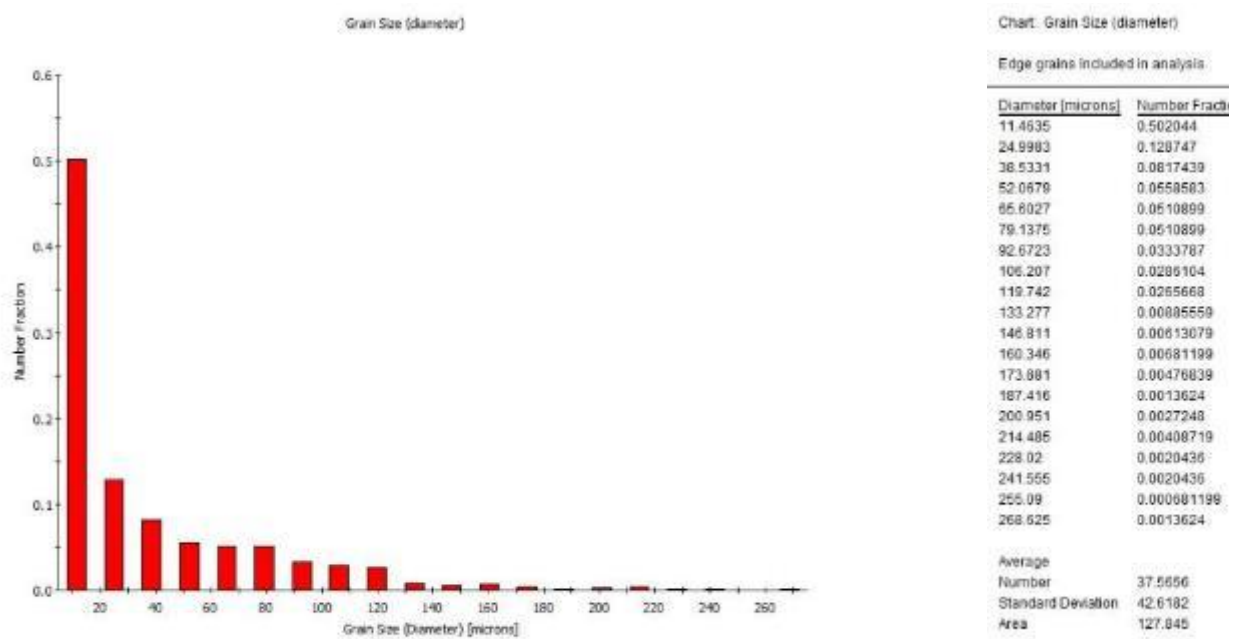


Рисунок 5.30 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S6 (направление ED)

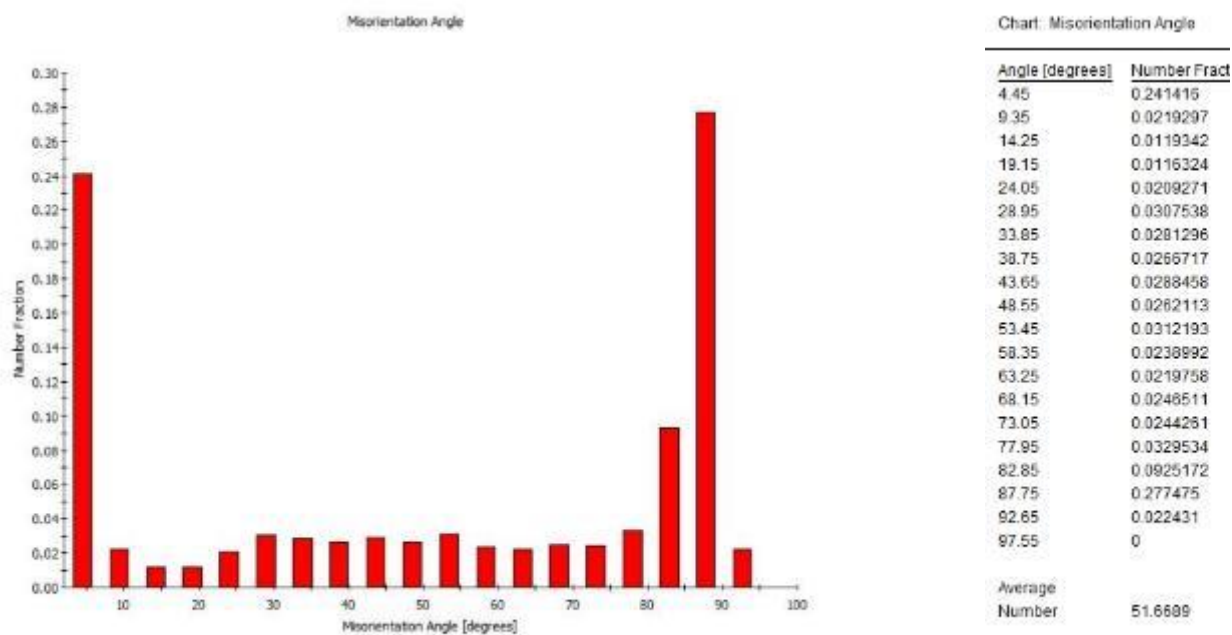


Рисунок 5.31 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S6 (направление ED)

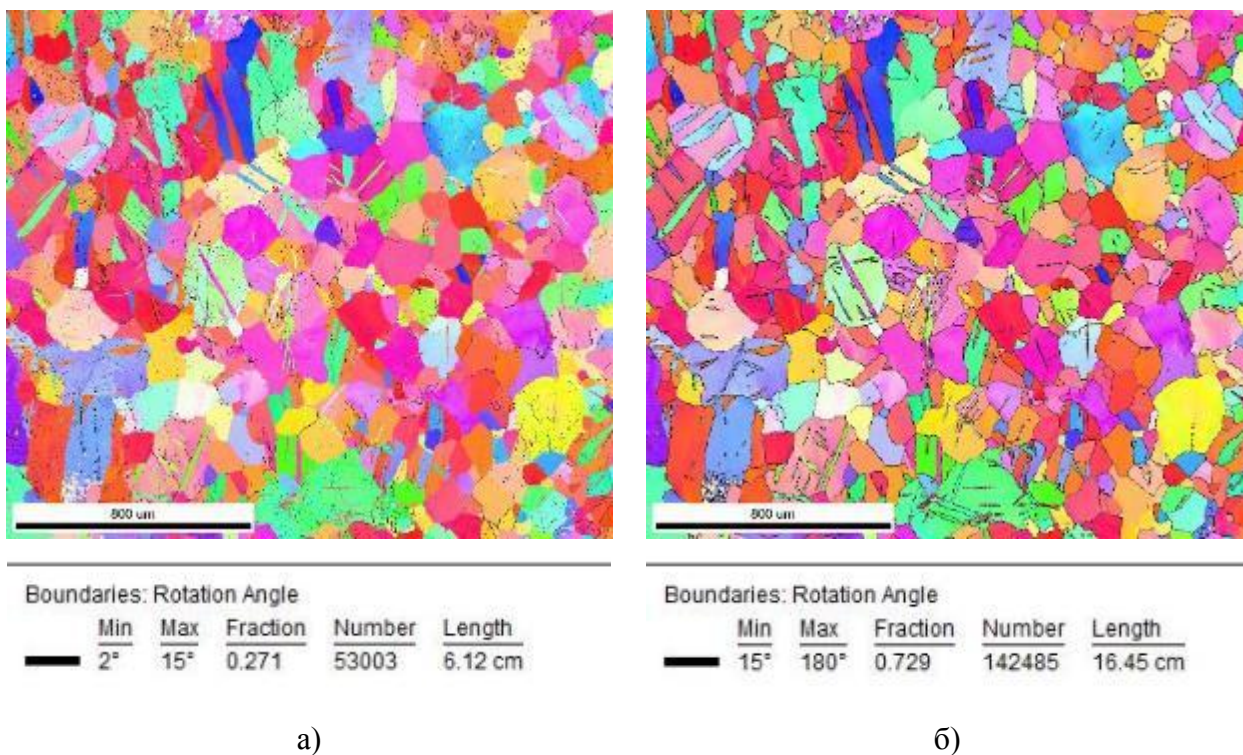


Рисунок 5.32 – Карты распределения границ по поверхности образца S6 (направление ED), представленной на рисунке 5.59 в различных диапазонах углов разориентировки: а)

от 2 до 15 градусов; б) свыше 15 градусов

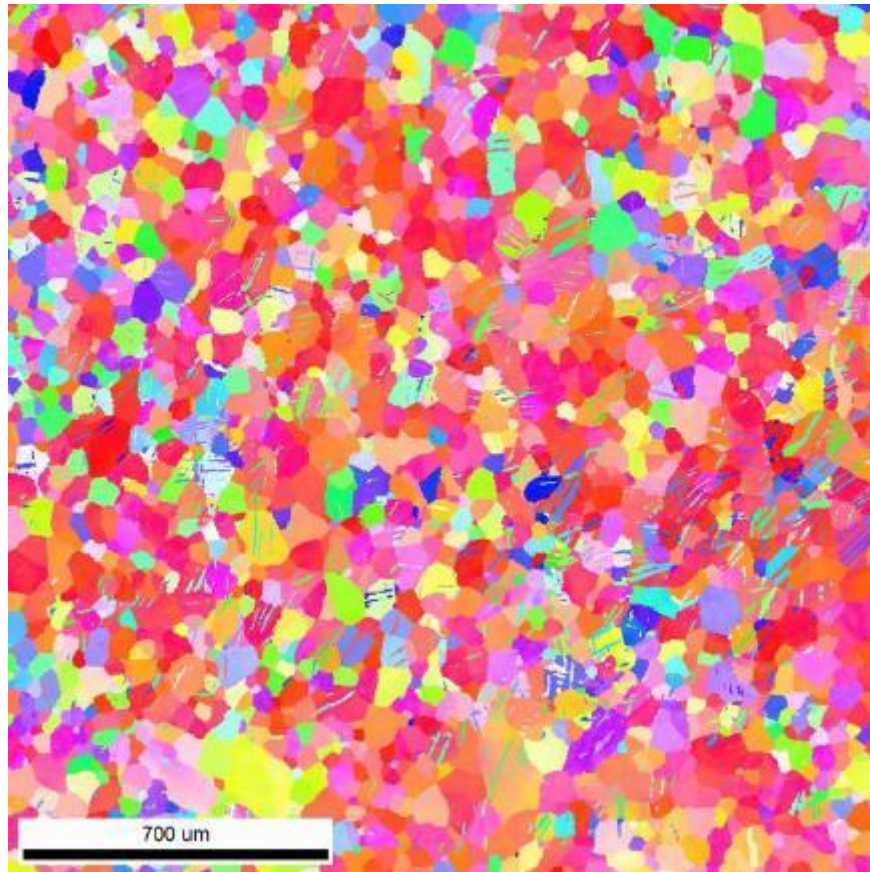


Рисунок 5.33 – Карта распределения ориентировок в образце S6 (направление TD)

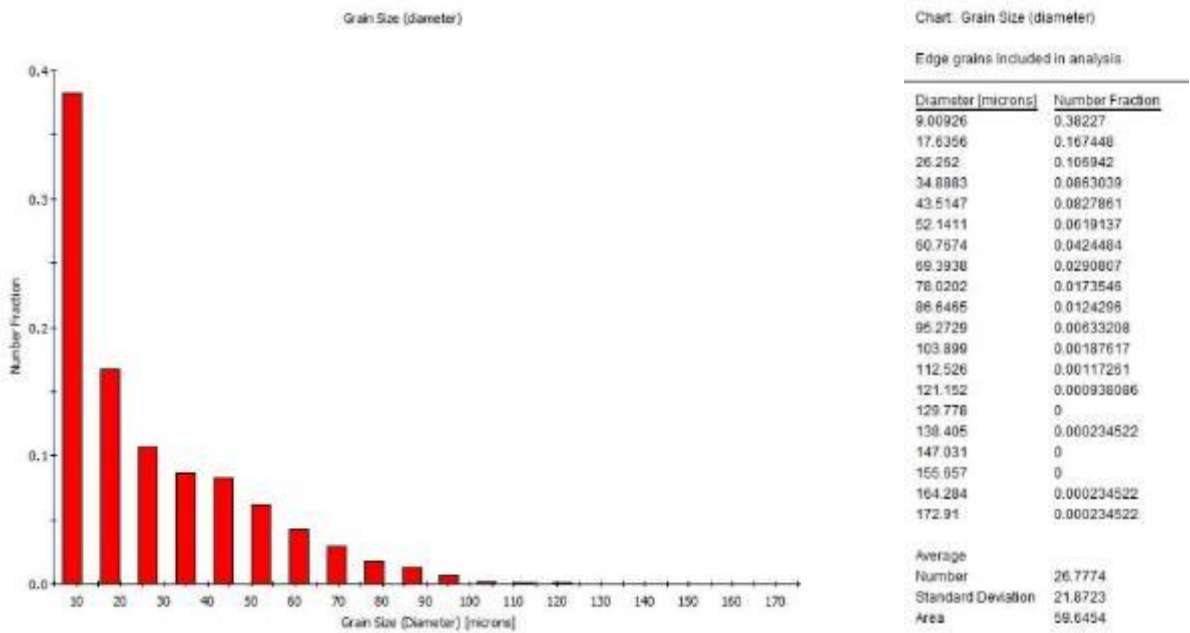


Рисунок 5.34 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S6 (направление

TD)

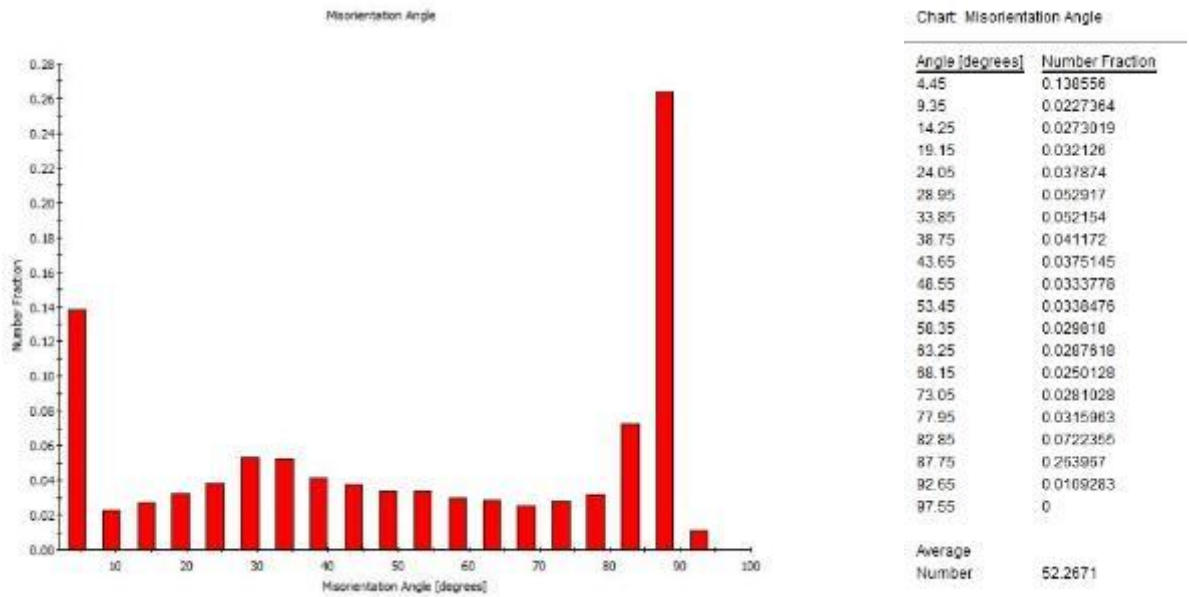
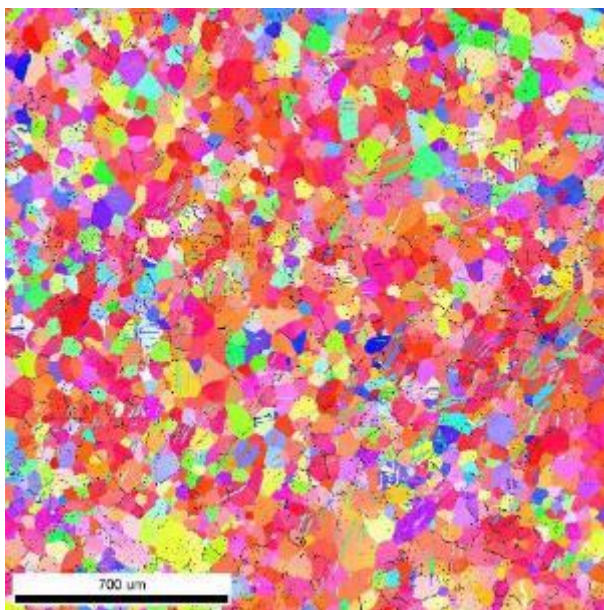
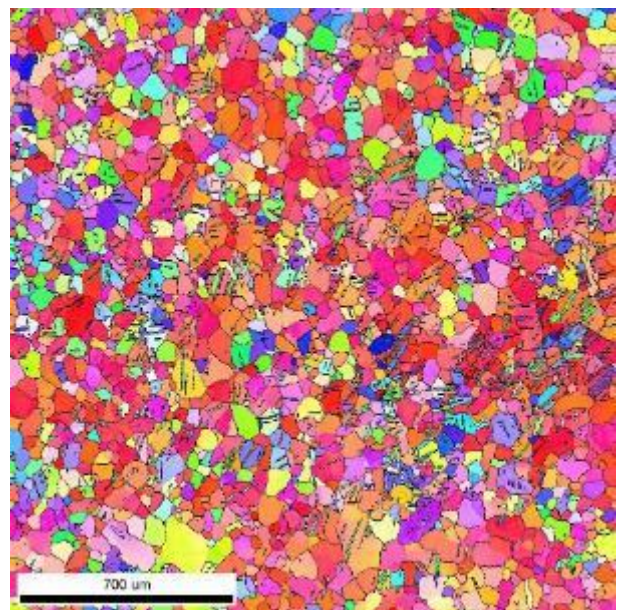


Рисунок 5.35 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S6 (направление TD)



Boundaries: Rotation Angle				
	Min	Max	Fraction	Length
█	2°	15°	0.178	56600

a)



Boundaries: Rotation Angle				
	Min	Max	Fraction	Length
█	15°	180°	0.822	260557

б)

Рисунок 5.36 – Карты распределения границ по поверхности образца S6 (направление TD), представленной на рисунке 5.63 в различных диапазонах углов разориентировки: а)

от 2 до 15 градусов; б) свыше 15 градусов

5.3.2 Сплав Mg-4Zn-0.15Ca после РКУП при 350 °С (S5)

Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S5 (направление ED) представлена на рисунке 5.37, а гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.38 и 5.39 соответственно. Зерна имеют изотропную структуру с явно выраженным наличием двойниковых границ в объеме некоторых зерен. Анализ распределения разориентировки границ, проведенный на поверхности шлифа (рисунок 5.40) показал, что малоугловые границы сосредоточены в основном в теле зерна, причем в незначительном количестве, а высокоугловые границы являются как межзеренными так и двойниковыми.

Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S5 (направление TD) представлена на рисунке 5.41, а гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.42 и 5.43 соответственно. Зерна имеют изотропную структуру с явно выраженным наличием двойниковых границ в объеме некоторых зерен. Анализ распределения разориентировки границ, проведенный на поверхности шлифа (рисунок 5.44) показал, что малоугловые границы также, как и в предыдущем случае сосредоточены в основном в теле зерна, а высокоугловые границы являются как межзеренными так и двойниковыми.

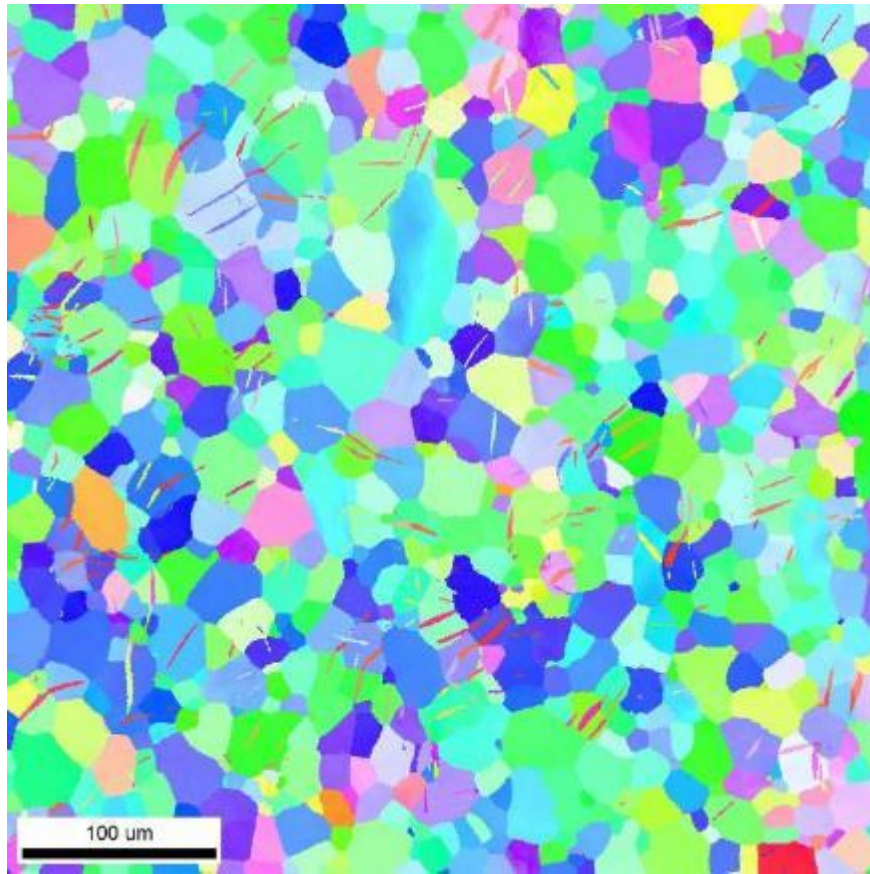


Рисунок 5.37 – Карта распределения ориентировок в образце S5
(направление ED)

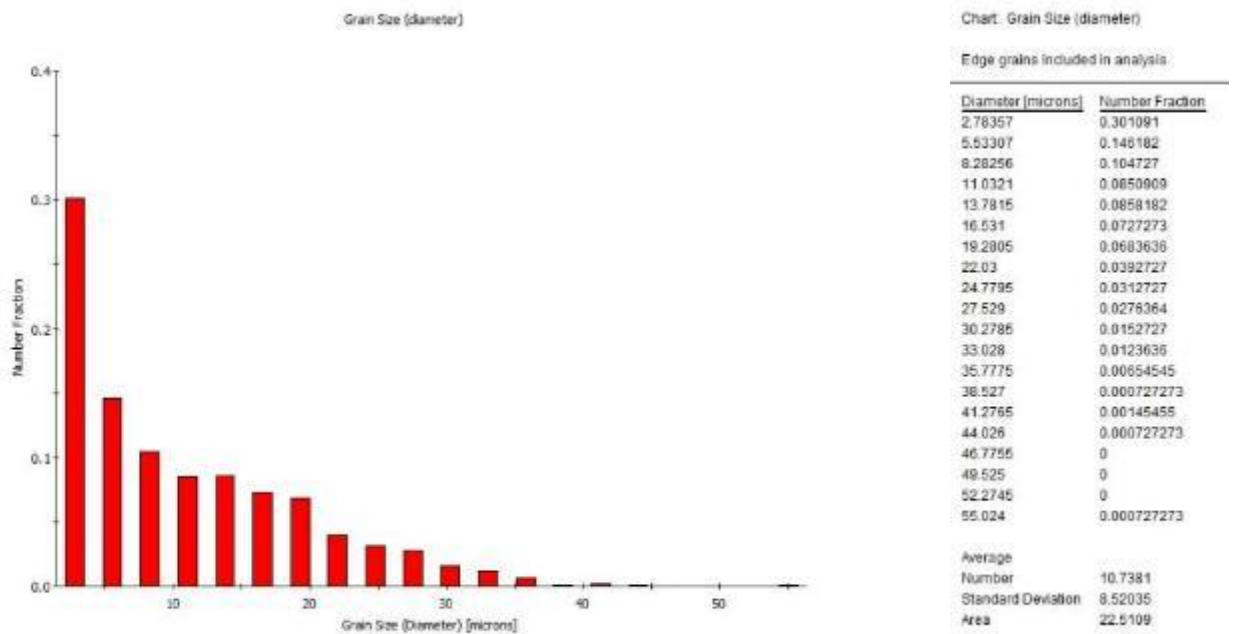


Рисунок 5.38 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S5
(направление ED)

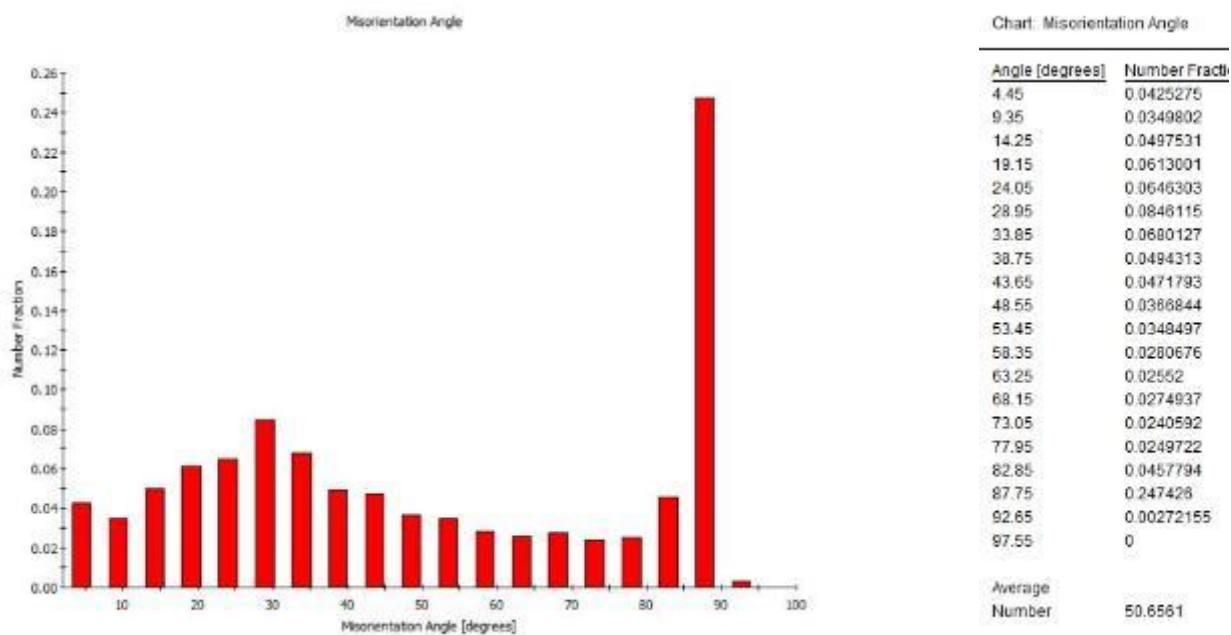
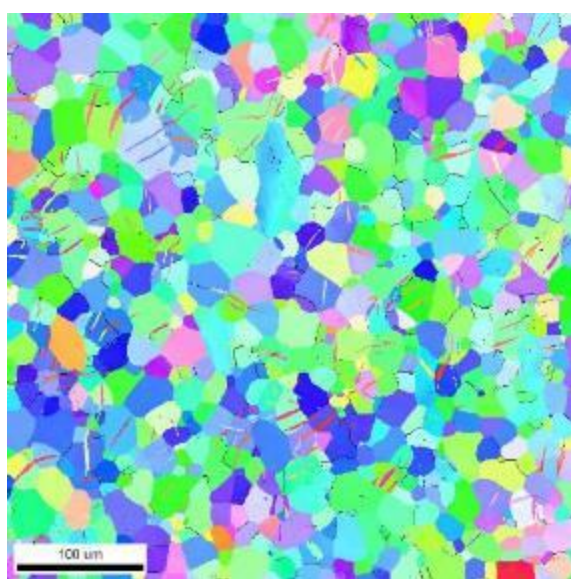
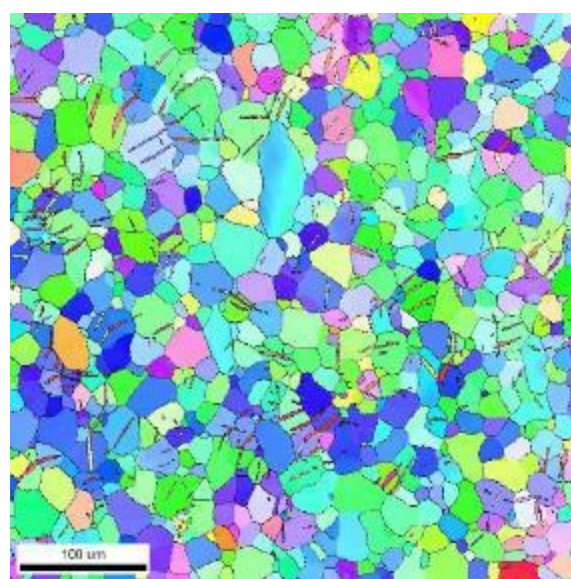


Рисунок 5.39 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S5 (направление ED)



Boundaries: Rotation Angle					
	Min	Max	Fraction	Number	Length
	2°	15°	0.109	12526	4.34 mm

a)



Boundaries: Rotation Angle					
	Min	Max	Fraction	Number	Length
	15°	180°	0.891	102482	3.55 cm

б)

Рисунок 5.40 – Карты распределения границ по поверхности образца S5 (направление ED), представленной на рисунке 5.67 в различных диапазонах углов разориентировки: а) от 2 до 15 градусов; б) свыше 15 градусов

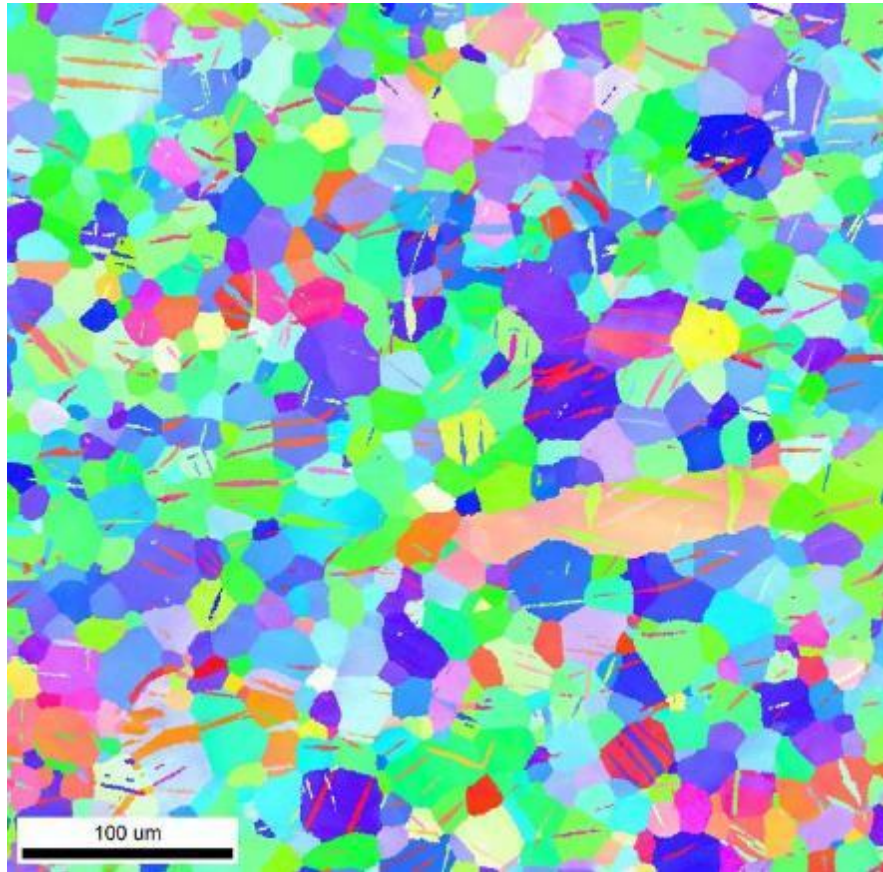


Рисунок 5.41 – Карта распределения ориентировок в образце S5
(направление TD)

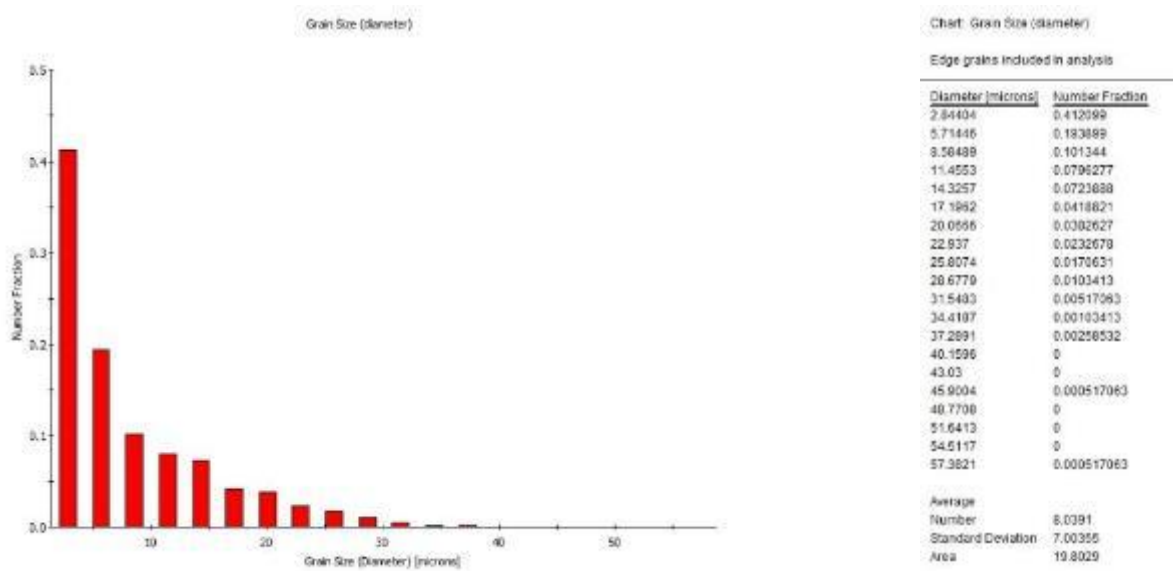


Рисунок 5.42 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S5 (направление TD)

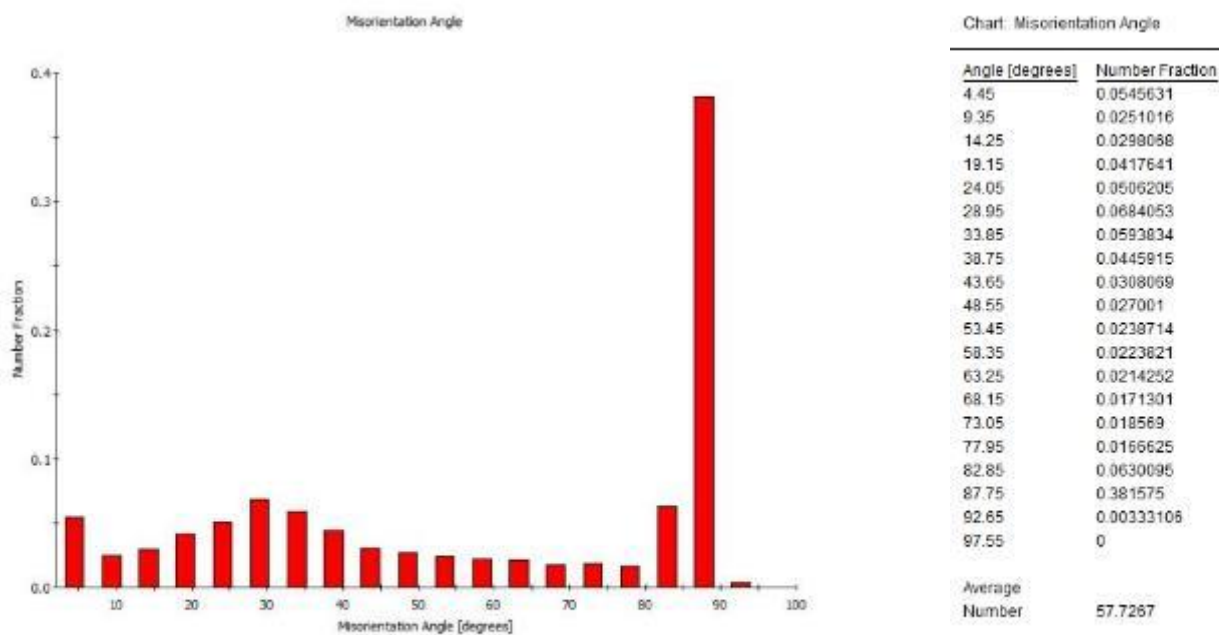
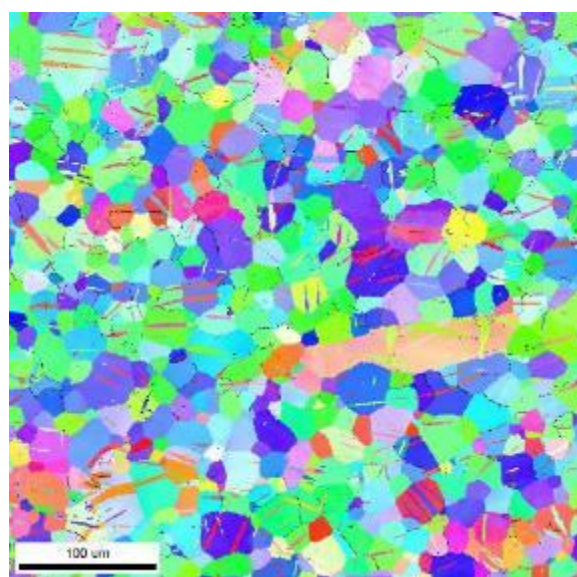
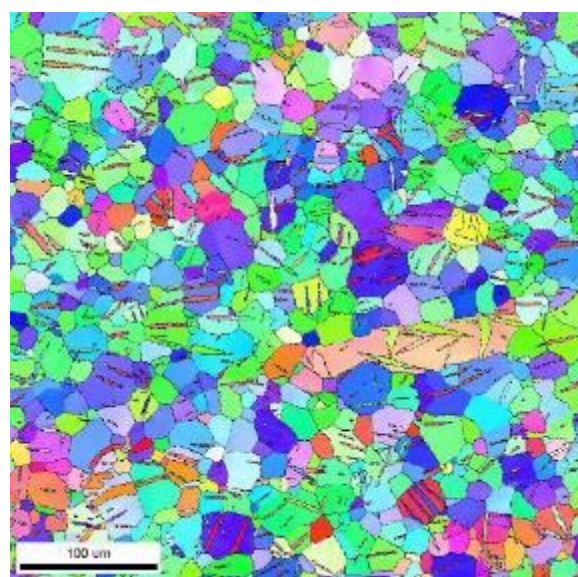


Рисунок 5.43 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S5 (направление TD)



Boundaries: Rotation Angle					
	Min	Max	Fraction	Number	Length
	2°	15°	0.098	13676	4.74 mm

а)



Boundaries: Rotation Angle					
	Min	Max	Fraction	Number	Length
	15°	180°	0.902	125319	4.34 cm

б)

Рисунок 5.44 – Карты распределения границ по поверхности образца S5 (направление TD), представленной на рисунке 7 в различных диапазонах углов разориентировки: а) от 2 до 15 градусов; б) свыше 15 градусов

5.3.3 Сплав Mg-4Zn-0.15Ca после экструзии и ротационнойковки (S8)

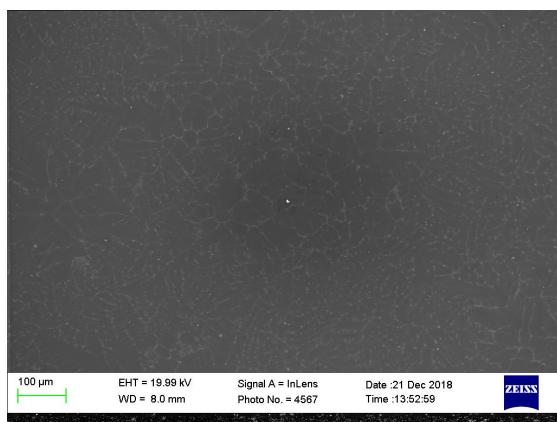
Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифов в направлениях ED и TD полученные при детектировании вторичных электронов детекторами InLens и SE и обратно рассеянных электронов детектором AsB на различных увеличениях представлены на рисунках 5.45-5.47 соответственно. Светлый контраст по границам зерен, полученный в детекторе AsB свидетельствует о наличии более тяжелых по отношению к основной матрице элементов сегрегированных по границам зерен (скорее всего цинк). Кроме того, отчетливо выявляется анизотропия зерен: в направлении ED, в направлении TD более вытянуты.

Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S8 (направление ED) представлена на рисунке 5.48, а гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.49 и 5.50 соответственно. Стоит отметить, что зерна больших размеров разделяются скоплениями малых зерен, и при этом градиентная окраска в пределах больших зерен свидетельствует о наличии больших остаточных напряжений в образце. Наличие двойниковых границ в теле зерен не выявлено, однако анализ распределения разориентировки границ, проведенный на поверхности шлифа (рисунок 5.51) показал, что малоугловые границы сосредоточены в основном в теле зерна, а высокоугловые границы являются межзеренными как в скоплениях малых зерен, так и вокруг больших зерен.

Карта распределения ориентировок отдельных зерен в образце S8 (направление TD) представлена на рисунке 5.52, а гистограммы распределения зерен по размерам и границ зерен по углам разориентировки представлены на рисунках 5.53 и 5.54 соответственно. Зерна имеют явно выраженную анизотропную структуру со следами вынужденной деформации. Анализ распределения разориентировки границ, проведенный на поверхности шлифа (рисунок 5.55) показал, что малоугловые границы

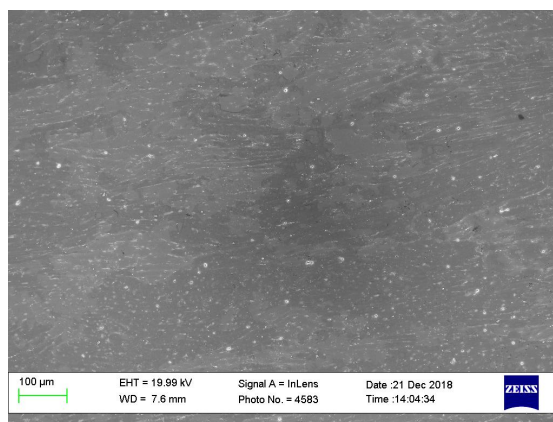
сосредоточены в основном в теле зерна, а высокоугловые границы являются межзеренными.

S8 ED

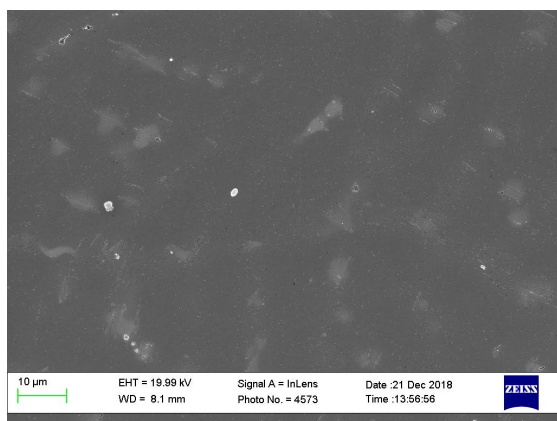


а) детектор InLens, увеличение $\times 100$

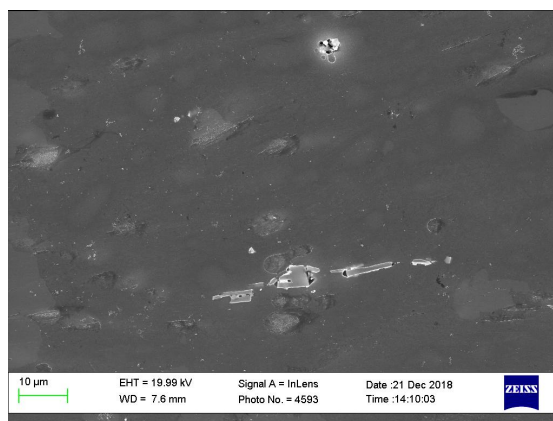
S8 TD



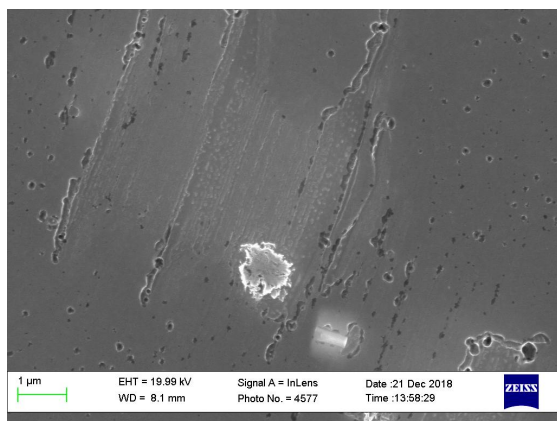
б) детектор InLens, увеличение $\times 100$



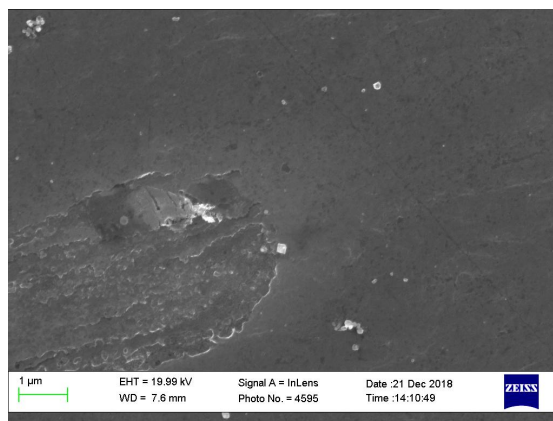
в) детектор InLens, увеличение $\times 1000$



г) детектор InLens, увеличение $\times 1000$



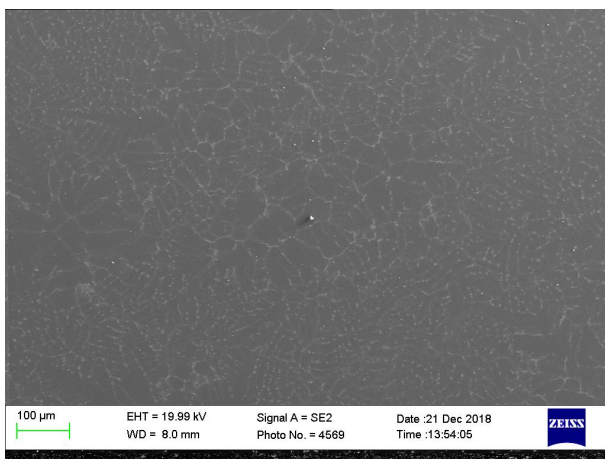
д) детектор InLens, увеличение $\times 10000$



е) детектор InLens, увеличение $\times 10000$

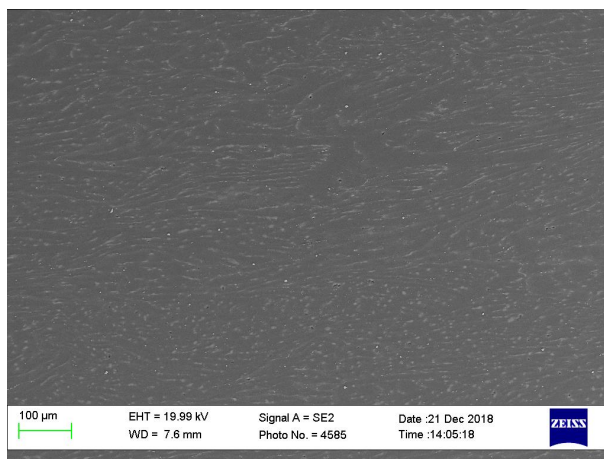
Рисунок 5.45 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа образца S8 (детектор InLens): а), в), д) - направление ED; б), г), е) - направление TD

S8 ED

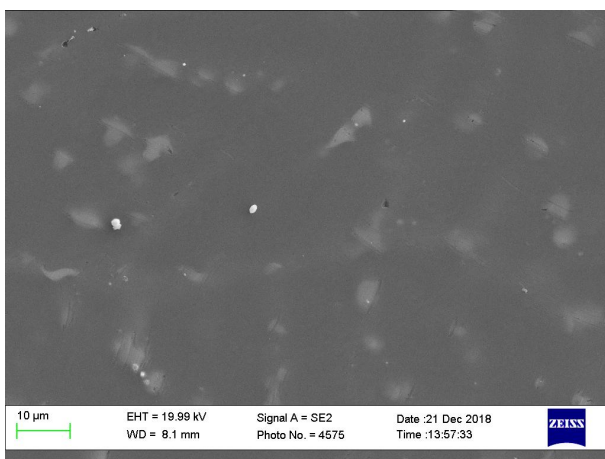


а) детектор SE, увеличение $\times 100$

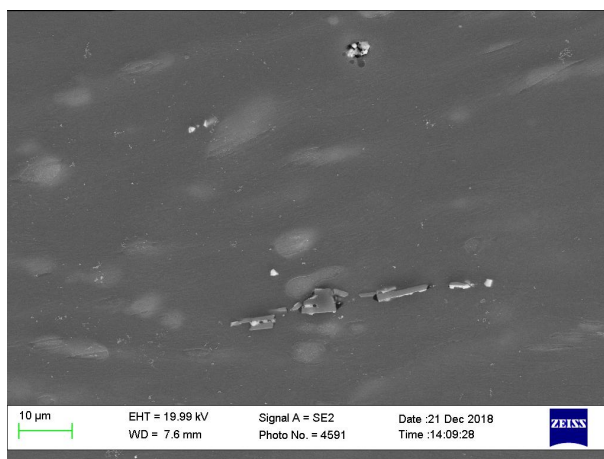
S8 TD



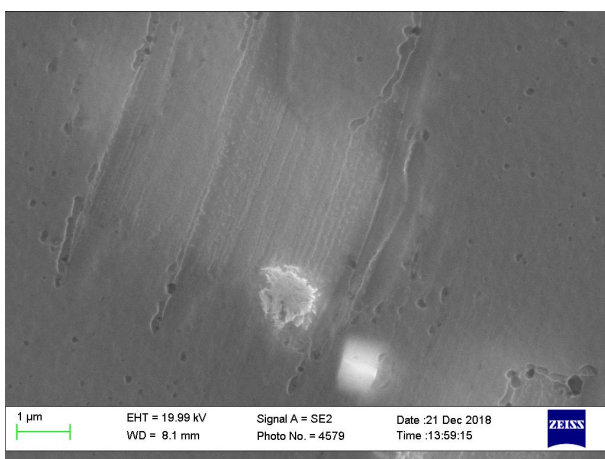
б) детектор SE, увеличение $\times 100$



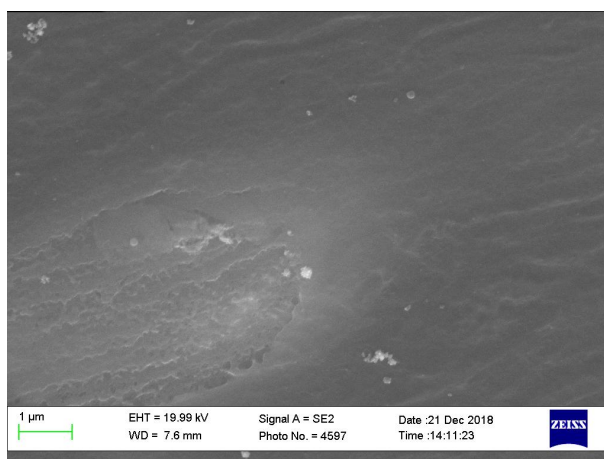
в) детектор SE, увеличение $\times 1000$



г) детектор SE, увеличение $\times 1000$



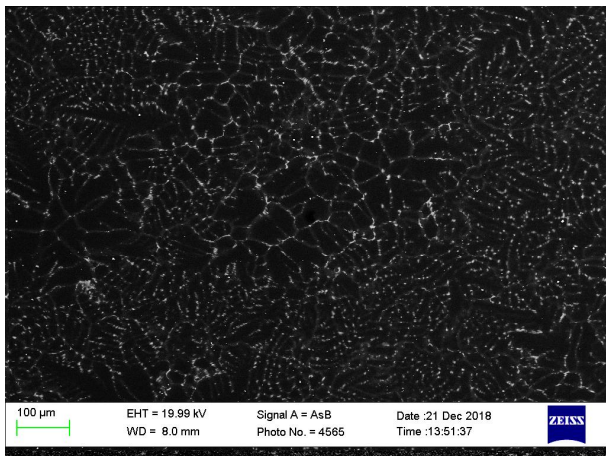
д) детектор SE, увеличение $\times 10000$



е) детектор SE, увеличение $\times 10000$

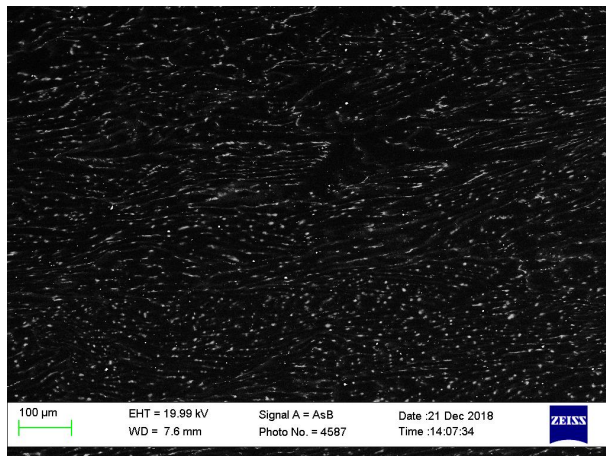
Рисунок 5.46 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа образца S8 (детектор SE): а), в), д) - направление ED; б), г), е) - направление TD

S8 ED

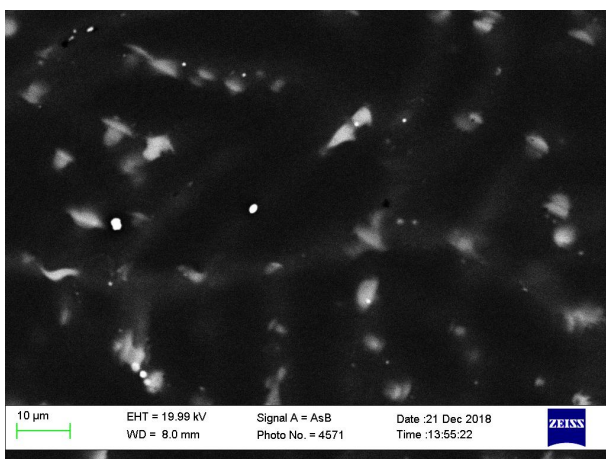


а) детектор AsB, увеличение $\times 100$

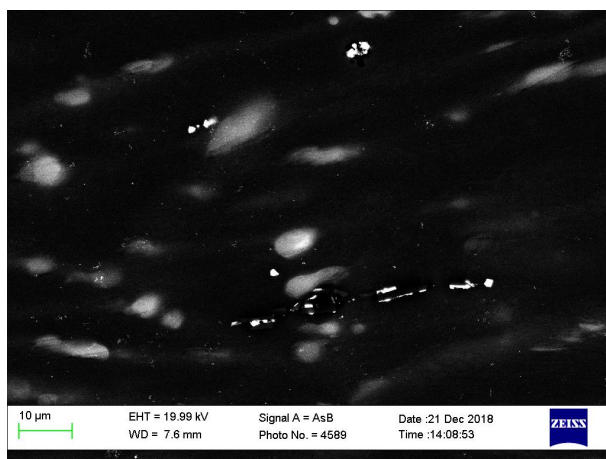
S8 TD



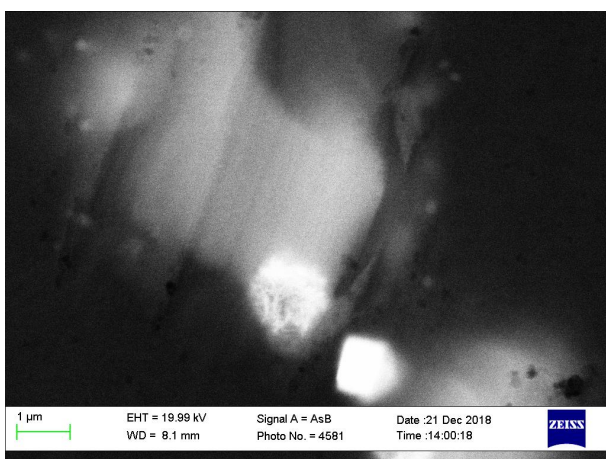
б) детектор AsB, увеличение $\times 100$



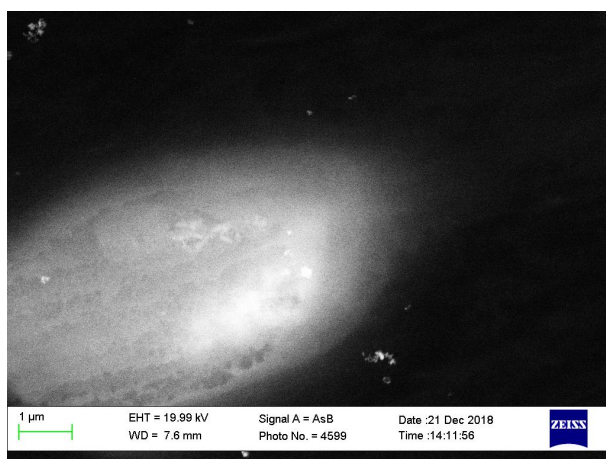
в) детектор AsB, увеличение $\times 1000$



г) детектор AsB, увеличение $\times 1000$



д) детектор AsB, увеличение $\times 10000$



е) детектор AsB, увеличение $\times 10000$

Рисунок 5.47 – Электронно-микроскопические изображения с поверхности шлифа образца S8 (детектор AsB): а), в), д) - направление ED; б), г), е) - направление TD

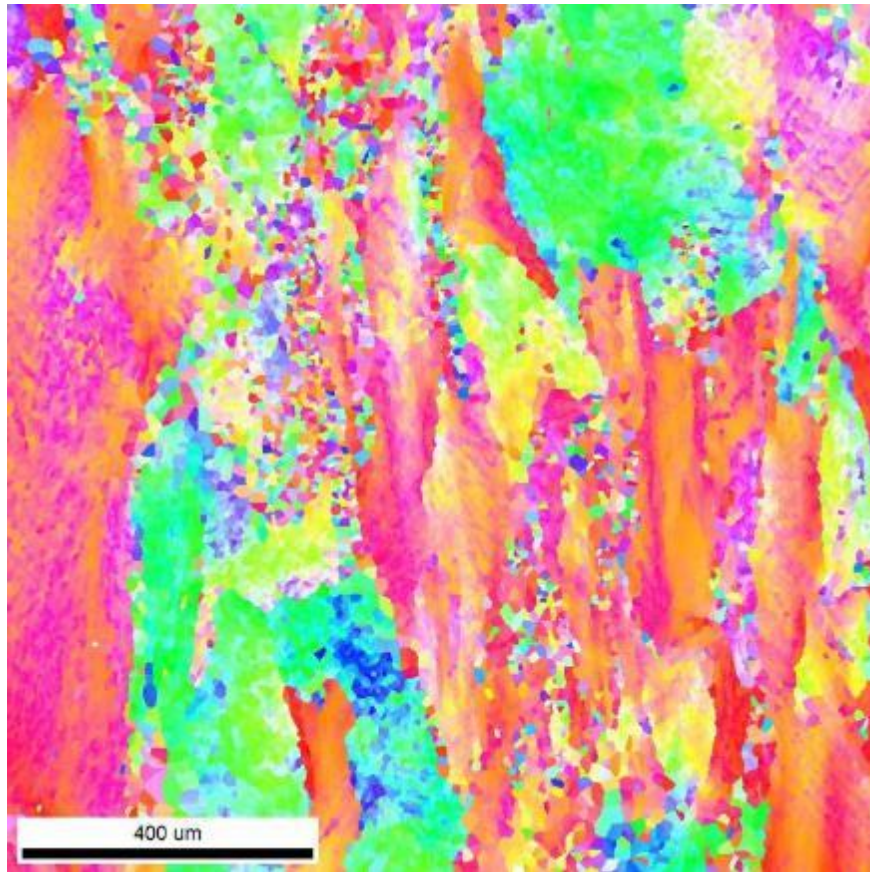


Рисунок 5.48 – Карта распределения ориентировок в образце S8 (направление ED)

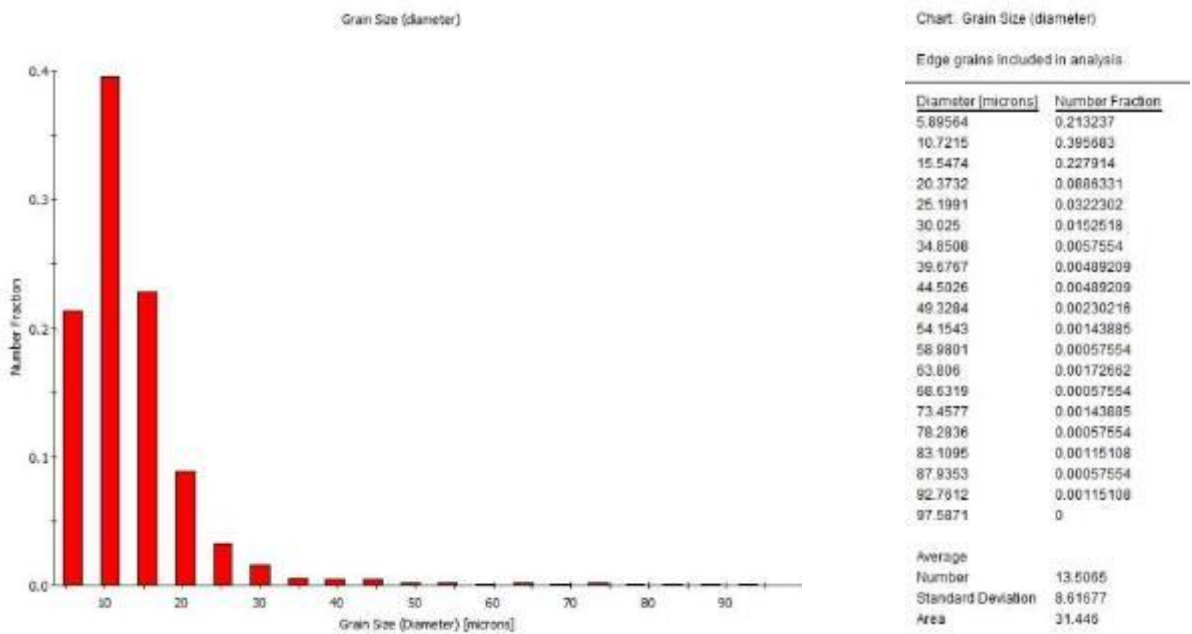


Рисунок 5.49 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S8 (направление ED)

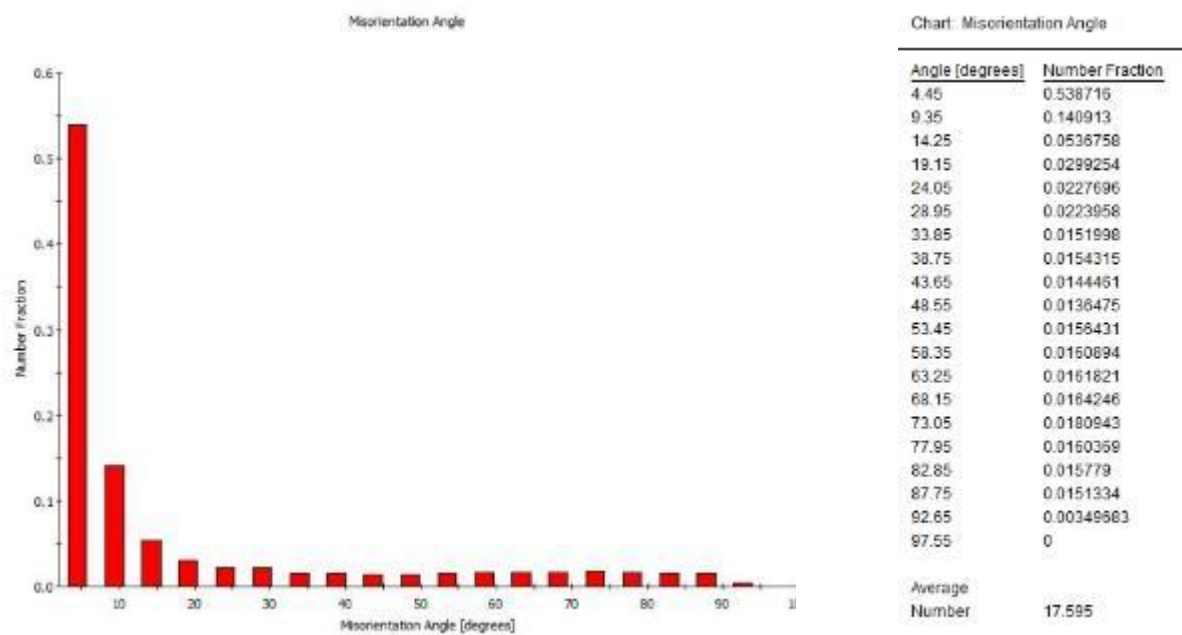
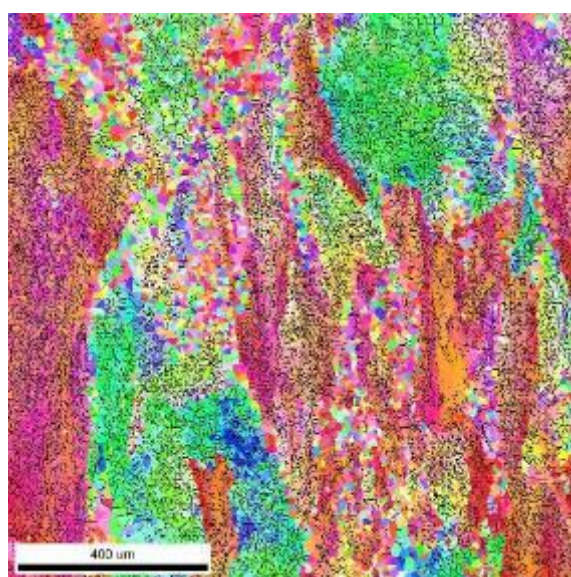
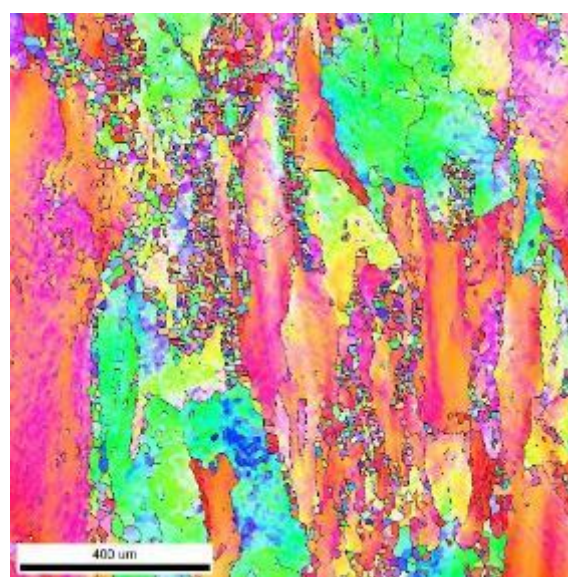


Рисунок 5.50 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S8 (направление ED)



Boundaries: Rotation Angle					
	Min	Max	Fraction	Number	Length
—	2°	15°	0.719	465716	26.89 cm



Boundaries: Rotation Angle					
	Min	Max	Fraction	Number	Length
—	15°	180°	0.281	181727	10.49 cm

Рисунок 5.51 – Карты распределения границ по поверхности образца S8 (направление ED), представленной на рисунке 5.78 в различных диапазонах углов разориентировки: а) от 2 до 15 градусов; б) свыше 15 градусов

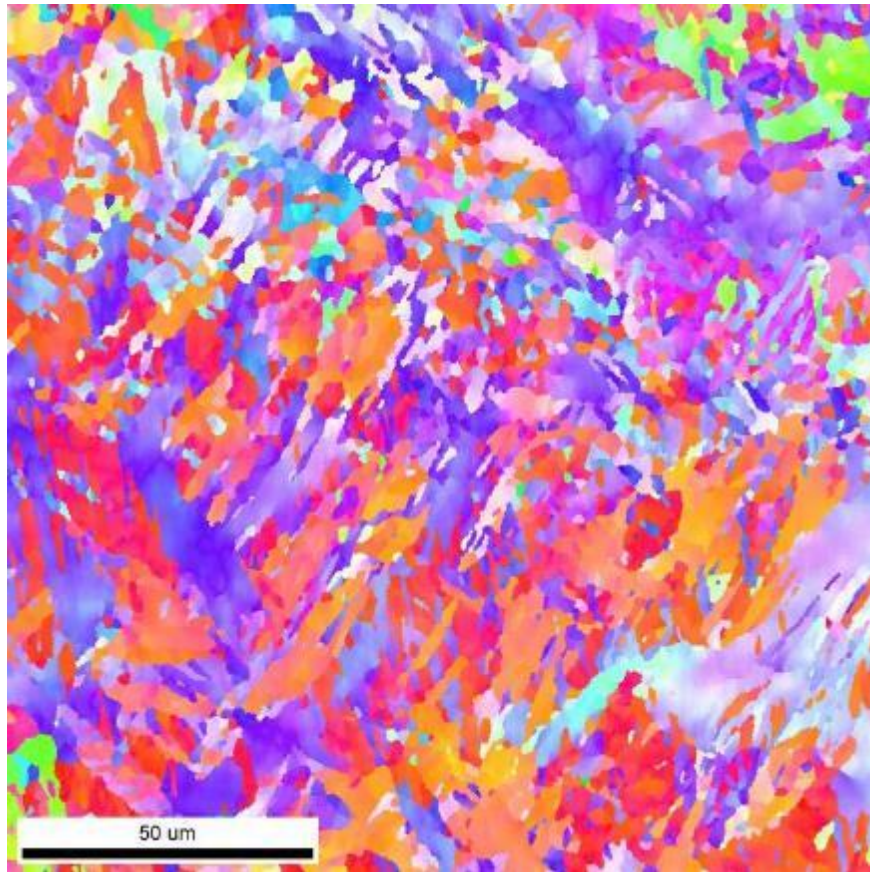


Рисунок 5.52 – Карта распределения ориентировок в образце в образце S8 (направление TD)

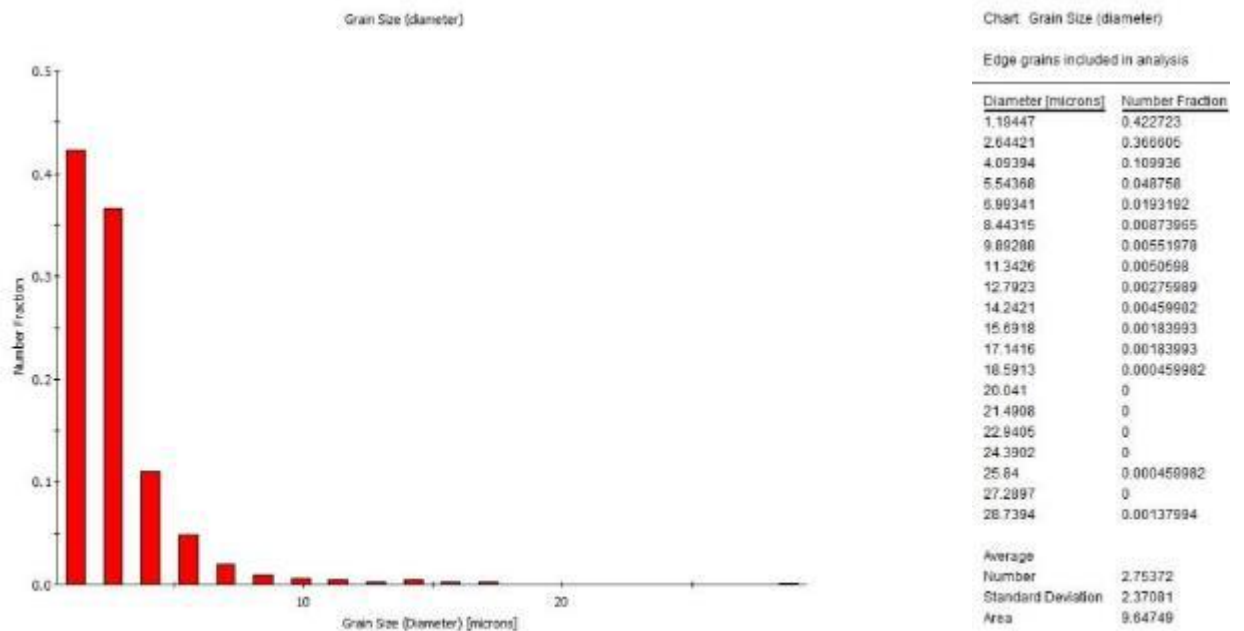


Рисунок 5.53 – Гистограмма распределения зерен по размерам в образце S8 (направление TD)

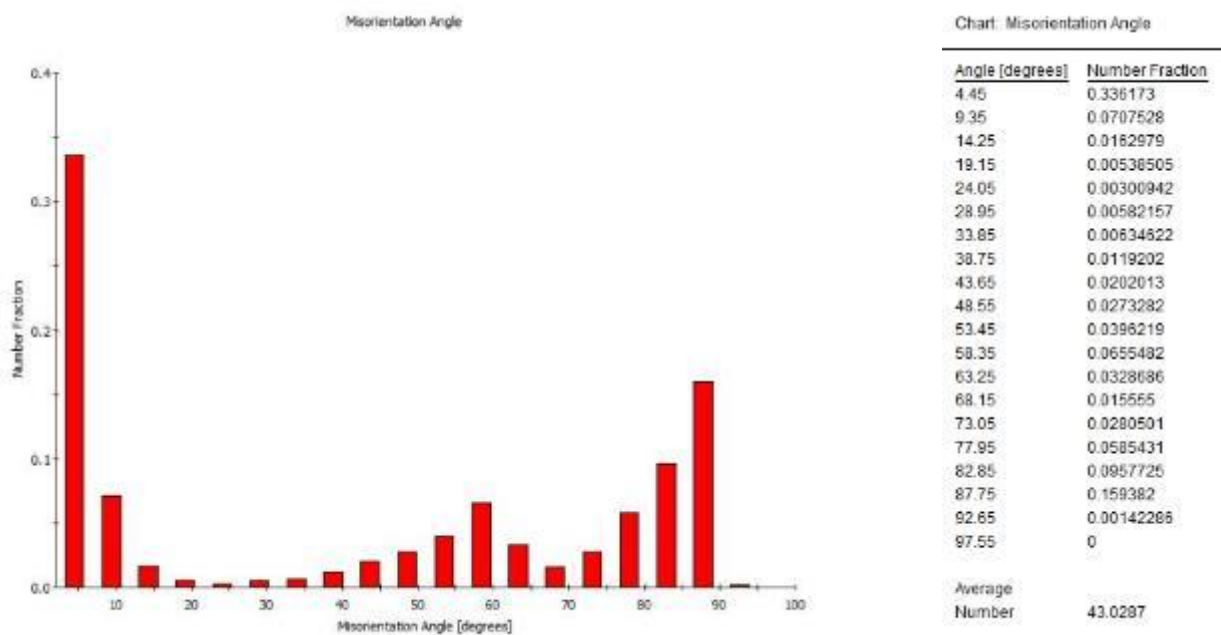
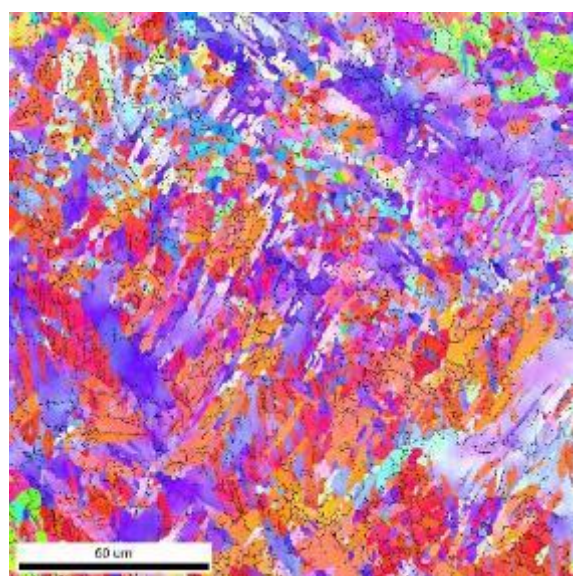
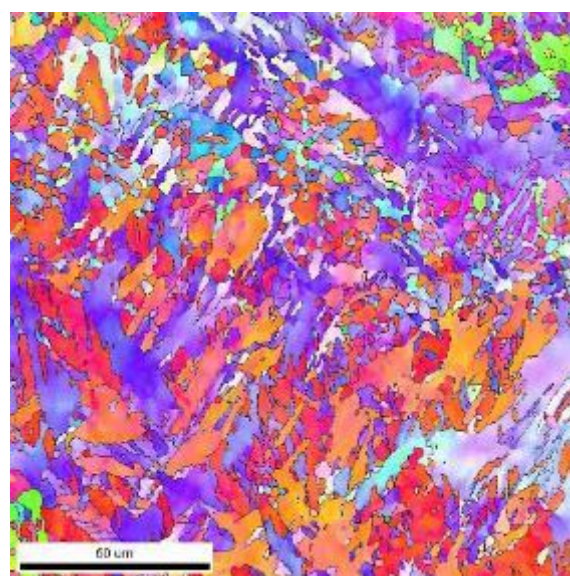


Рисунок 5.54 – Гистограмма распределения границ зерен по углам разориентировок в образце S8 (направление TD)



Boundaries: Rotation Angle				
	Min	Max	Fraction	Length
█	2°	15°	0.421	100199 1.16 cm



Boundaries: Rotation Angle				
	Min	Max	Fraction	Length
█	15°	180°	0.579	138053 1.59 cm

Рисунок 5.55 – Карты распределения границ по поверхности образца S8 (направление TD), представленной на рисунке 5.82 в различных диапазонах углов разориентировки: а) от 2 до 15 градусов; б) свыше 15 градусов

6. Исследование текстуры деформированных материалов методом EBSD

Процессы интенсивной пластической деформации такие, как прокатка, экструзия, равноканальное угловое прессование, ковка и др. обычно вызывают появление сильной текстуры в магниевых сплавах [59- 62].

Магниевые сплавы с сильной текстурой проявляют значительную анизотропию, включая асимметрию сжатия-растяжения (например, [63-65]). Как сильная текстура, так и значительная анизотропия свойств магния и его сплавов обоснованы особенностями кристаллической структуры НСР с низкой симметрией. То есть, неэквивалентные моды деформации, реализуемые различными типами скольжения и двойникования, считаются основными причинами развития сильной текстуры и анизотропия в магнии. Поскольку каждый механизм деформации имеет различное значение критического напряжения сдвига (CRSS) [66], активная мода деформации не может быть определена только из факторов Шмида для каждой моды деформации. Кроме того, деформационное двойникование имеет зависимость от направления нагрузки (полярная природа двойникования), которая является основной причиной асимметрии сжатия-растяжения [64, 65, 67]. Эти сложные механизмы деформации затрудняют определение механизма анизотропии и развития текстуры в магнии.

Текстура анализировалась в программном пакете TSL OIM Analysis v8.0. Использовались EBSD сканы, полученные в сканирующем электронном микроскопе ZEISS SIGMA с полевым катодом и детектором EDAX/TSL Hikari 5.0, в плоскостях ED in plane (ED-TD, параллельно направлению экструзии) и ED out of plane (TD1-TD2, перпендикулярно направлению экструзии). Легенда цветов карт ориентации зерен представлена ниже (Рисунок 6.1).

Обработка данных производилась следующим образом. Удалялись все точки с $CI < 0.1$, применялась очистка методом Grain CI standardization, затем

Neighbor CI correlation, снова удалялись все точки с $CI < 0.1$. По полученным данным строились карты IPF и полюсные фигуры. В исходном литом состоянии структура сплавов систем Mg-Zn-Zr и Mg-Zn-Ca однородная, текстура близка к случайной (Рисунок 6.2).

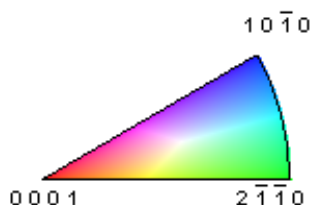
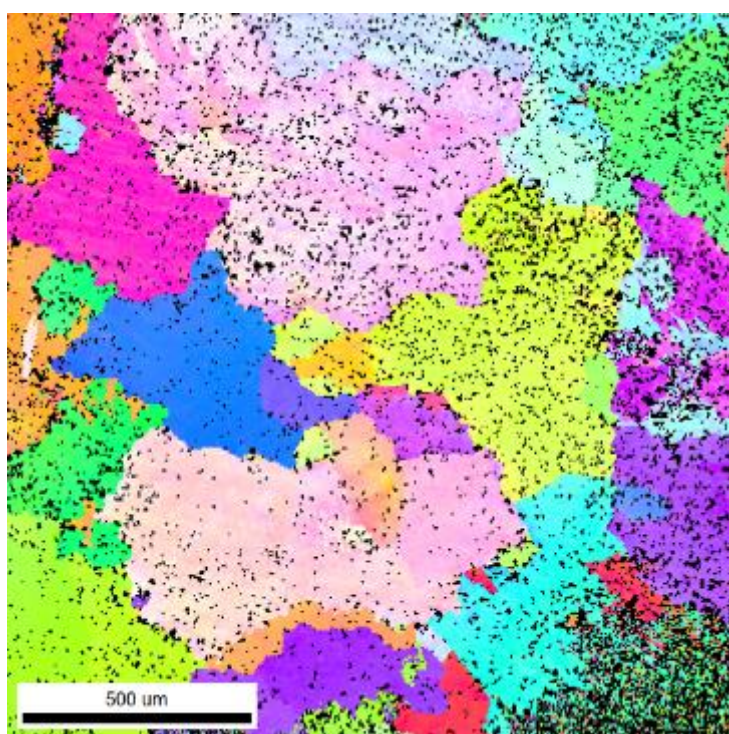
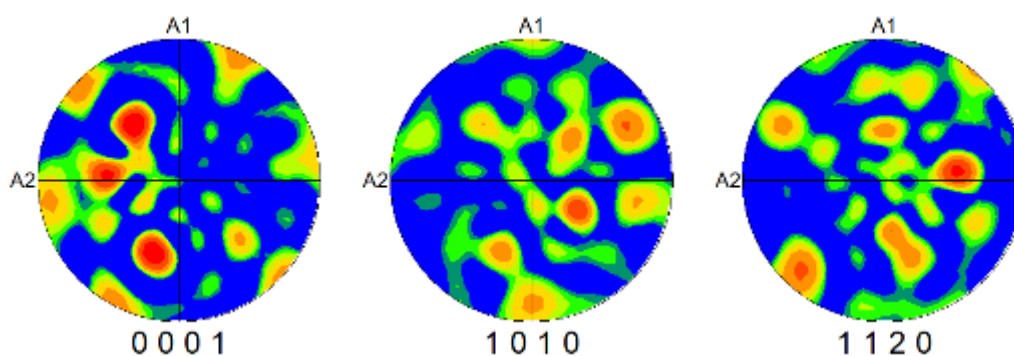


Рисунок 6.1 – Легенда цветовой кодировки ориентаций зерен на IPF map



а)



б)

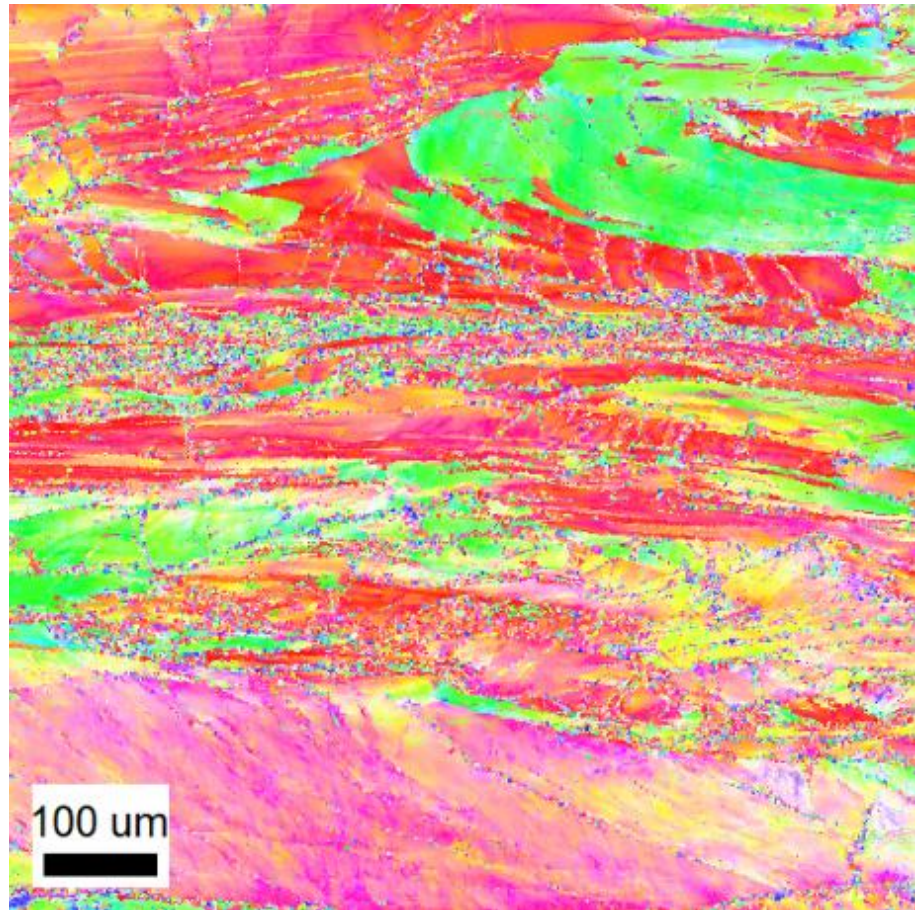
Рисунок 6.2– IPF map (а) и полюсные фигуры (б) для сплава Mg-4Zn-0,15Ca в
литом состоянии

6.1. Текстура сплавов системы Mg-Zn-Ca

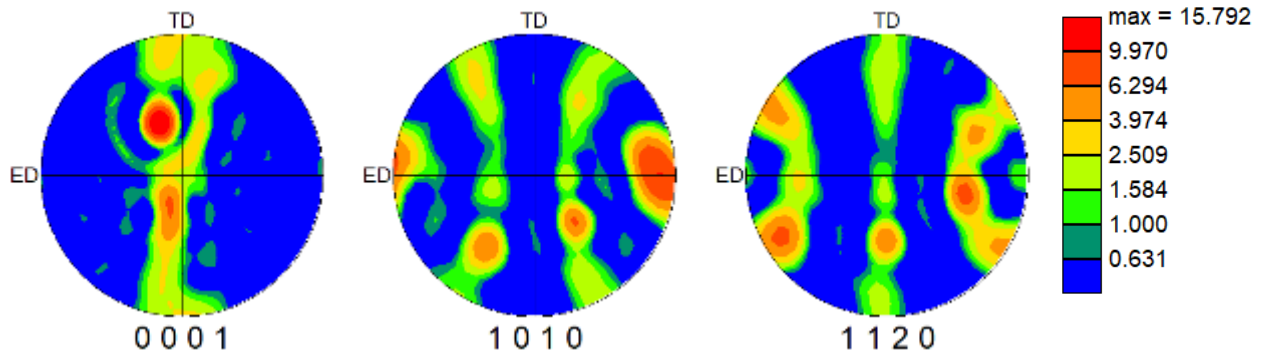
6.1.1 Текстура малолегированных сплавов

6.1.1.1 Текстура в экструдированном состоянии (J1-J4)

В процессе экструзии сплавов Mg-Zn-Ca исследуемого состава формируется характерная микроструктура с вытянутыми вдоль оси экструзии крупными нерекристаллизованными зёрнами и мелкими рекристаллизованными (Рисунок 6.3-6.7). Текстура в плоскости ED-TD типична для процесса экструзии с базисными плоскостями, сориентированными параллельно направлению экструзии и призматическими плоскостями $\{10\bar{1}0\}$ сориентированными перпендикулярно направлению экструзии. Текстура довольно острая с максимальным значением порядка 15-17. Значительных отличий между сплавами с вариацией химического состава от 0,5 до 0,9% цинка и от 0,1 до 0,3% кальция не отмечено, что вполне ожидаемо для выбранной схемы деформации.

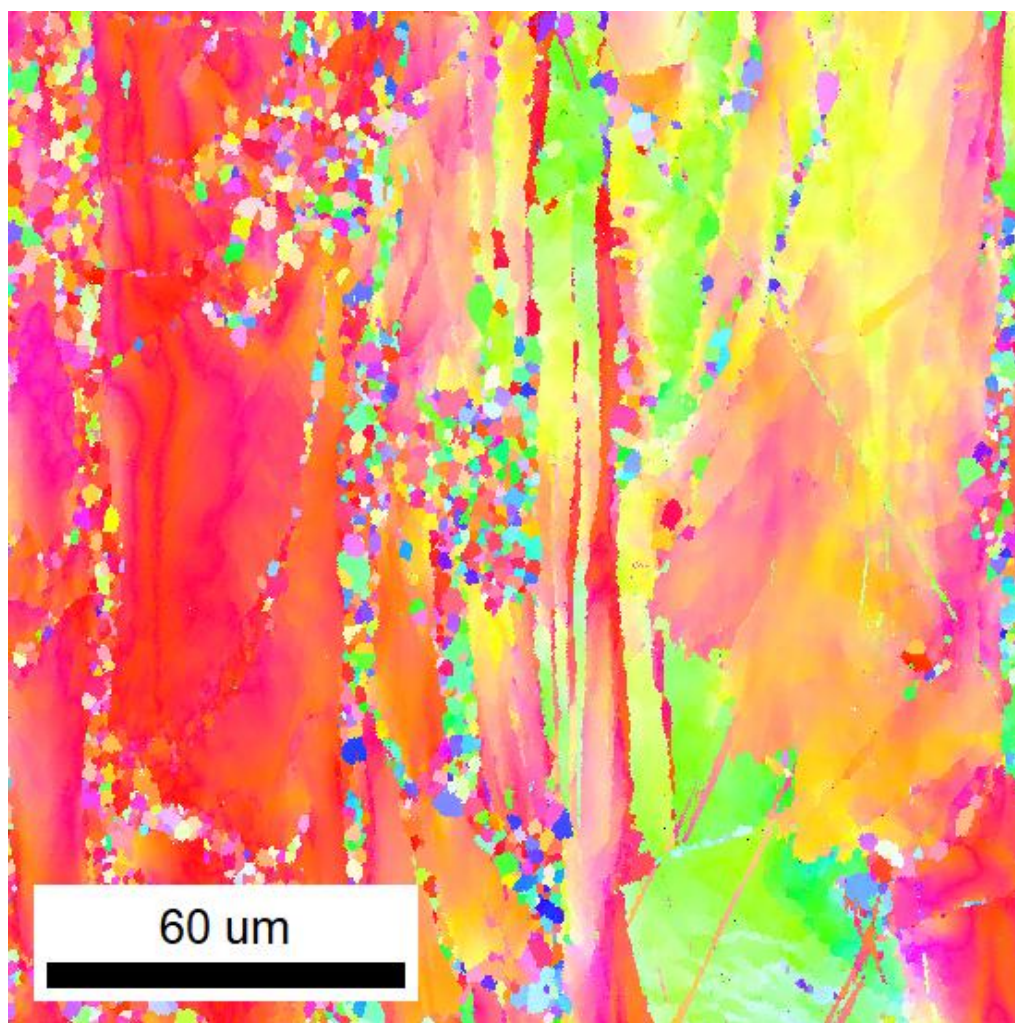


а)

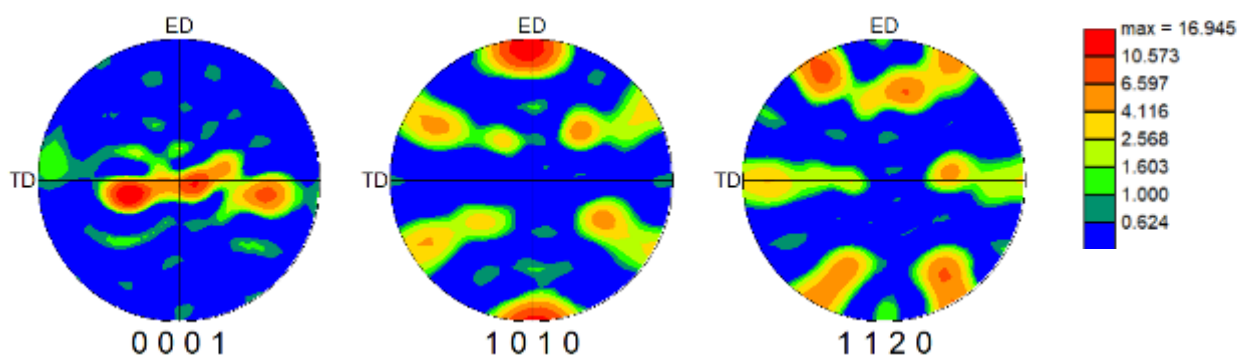


б)

Рисунок 6.3 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости ED-TD для сплава Mg-0.9Zn-0.1Ca-Экструзия 325°C (J1)

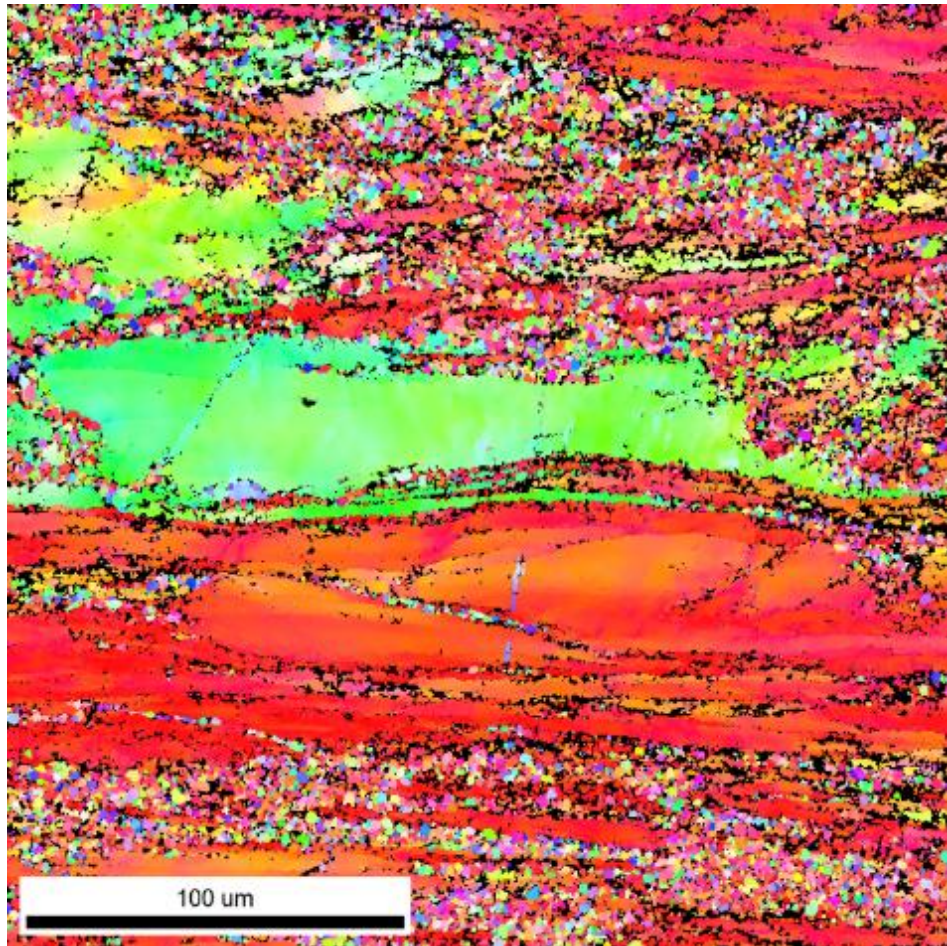


а)

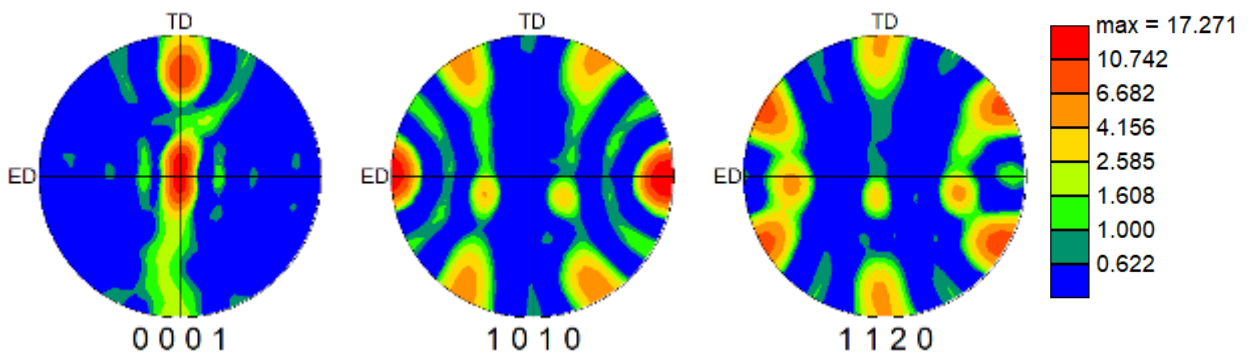


б)

Рисунок 6.4 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости ED-TD для сплава Mg-0.9Zn-0.1Ca-Экструзия 325°C (J1)

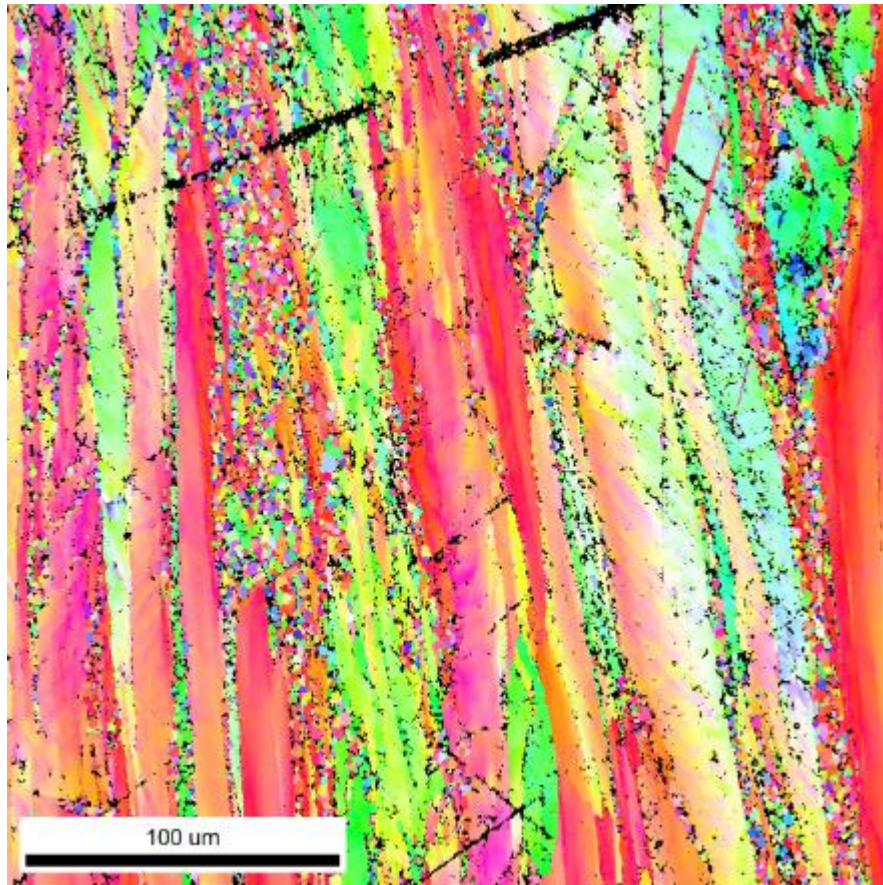


а)

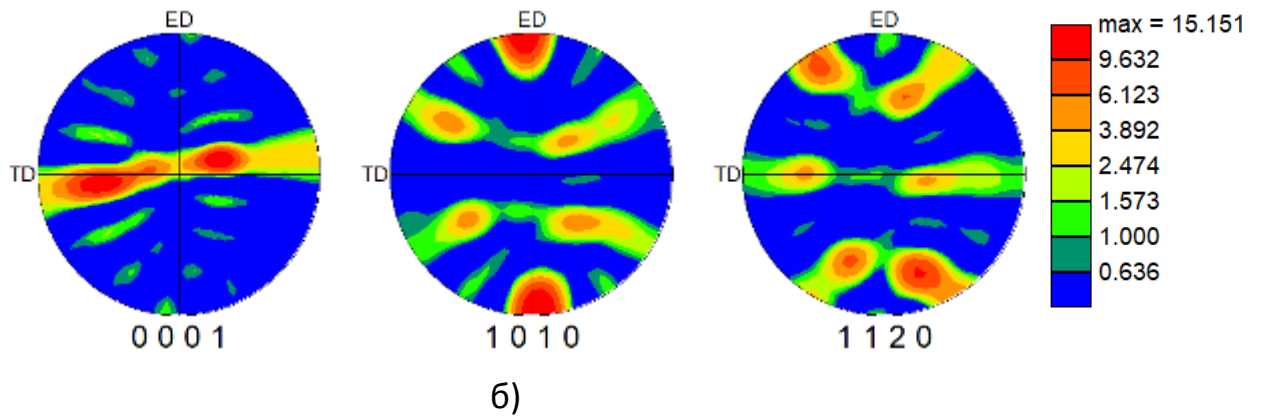


б)

Рисунок 6.5 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости ED-TD для сплава Mg-0.5Zn-0.15Ca - Экструзия 325°C (J2)



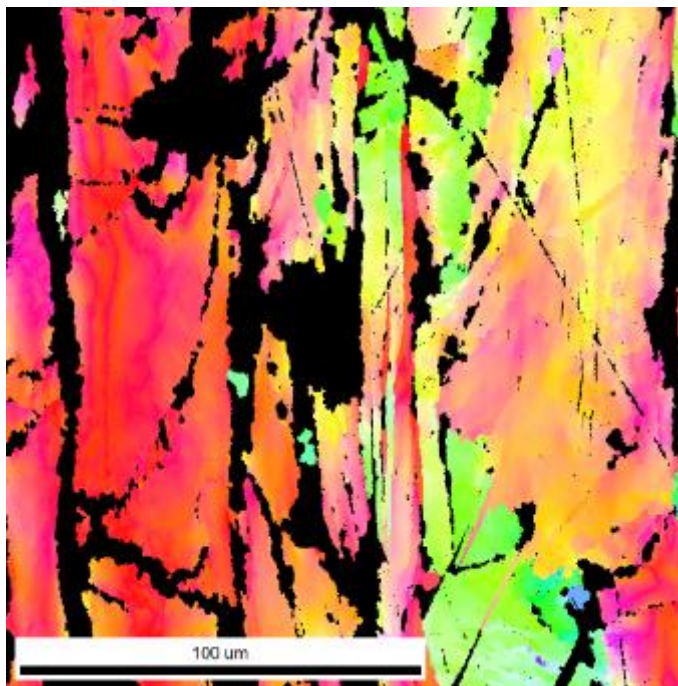
а)



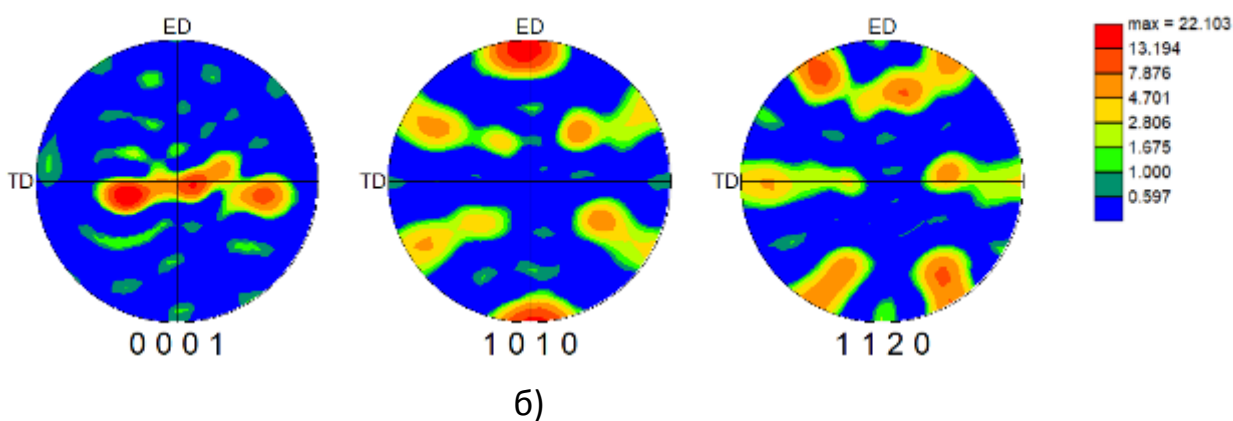
б)

Рисунок 6.6 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости ED-TD для сплава Mg-0.9Zn-0.15Ca - Экструзия 325°C (J3)

Далее был произведен анализ текстуры для сплава Mg-0.9Zn-0.1Ca-Экструзия 325°C с разделением на нерекристаллизованные зерна с размером >10µm (Рисунок 6.7) и рекристаллизованные с размером <10µm (Рисунок 6.8). Было установлено, что основной вклад в остроту текстуры несут именно нерекристаллизованные зерна (максимальная интенсивность текстуры = 22), в то время как рекристаллизованные хотя и имеют характерную текстуру экструзии, но со значительно меньшей интенсивностью на уровне 6.

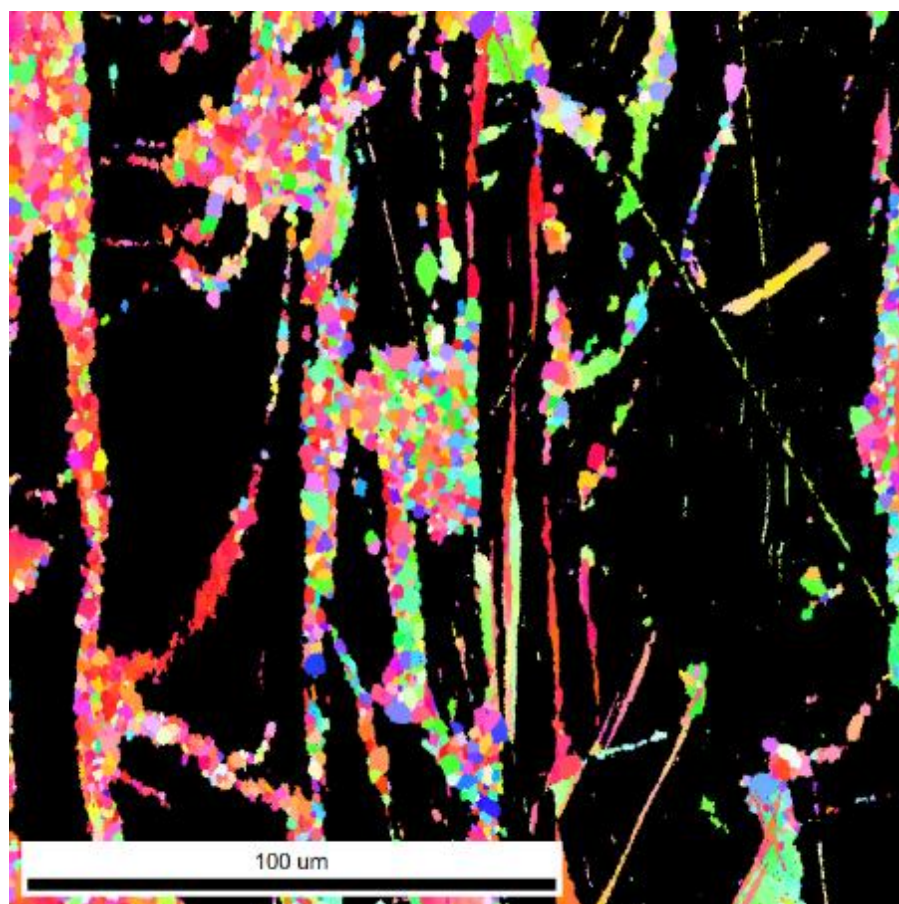


а)

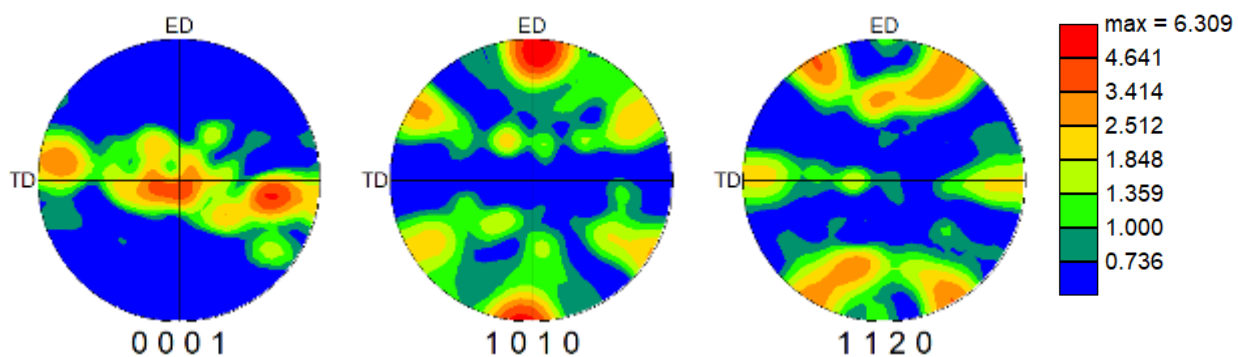


б)

Рисунок 6.7 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости ED-TD для сплава Mg-0.9Zn-0.1Ca - Экструзия 325°C, размер зерна >10 мкм (J1)



а)

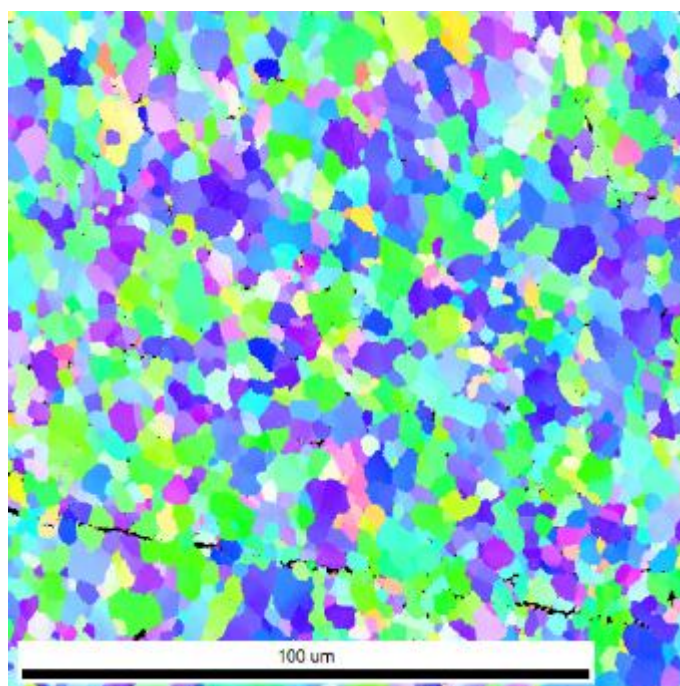


б)

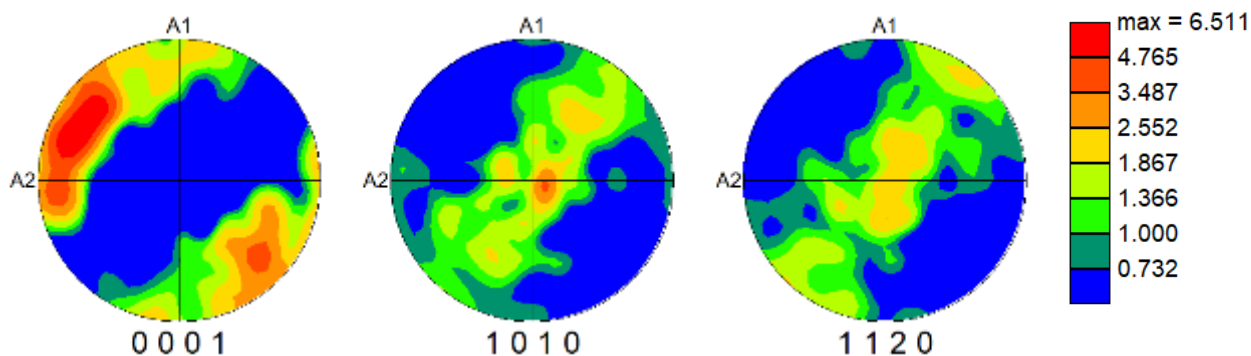
Рисунок 6.8 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости ED-TD для сплава Mg-0.9Zn-0.1Ca - Экструзия 325°C, размер зерна <10 мкм (J1)

6.1.1.2. Текстура после всесторонней изотермическойковки (S11-VIK1)

После всесторонней изотермическойковки реализуется очень однородная полностью рекристаллизованная структура с достаточно мелким зерном (рисунок 6.9). В плоскости, параллельной оси заготовки, наблюдается текстура, характерная для РКУП, при этом с более размытым распределением базисных плоскостей относительно полюсов, что является преимуществом. При этом максимальное значение текстуры относительно невелико и составляет 6,5. Деформационные двойники отсутствуют.



а)

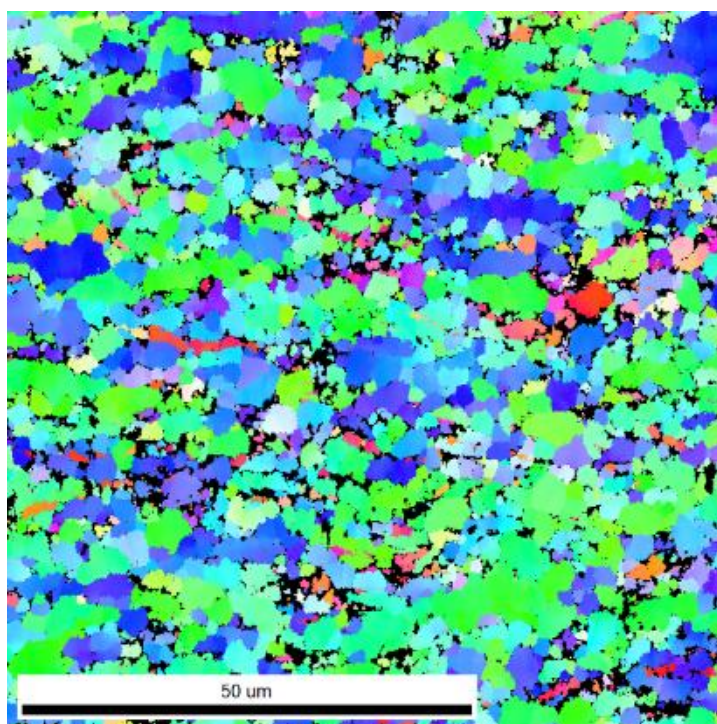


б)

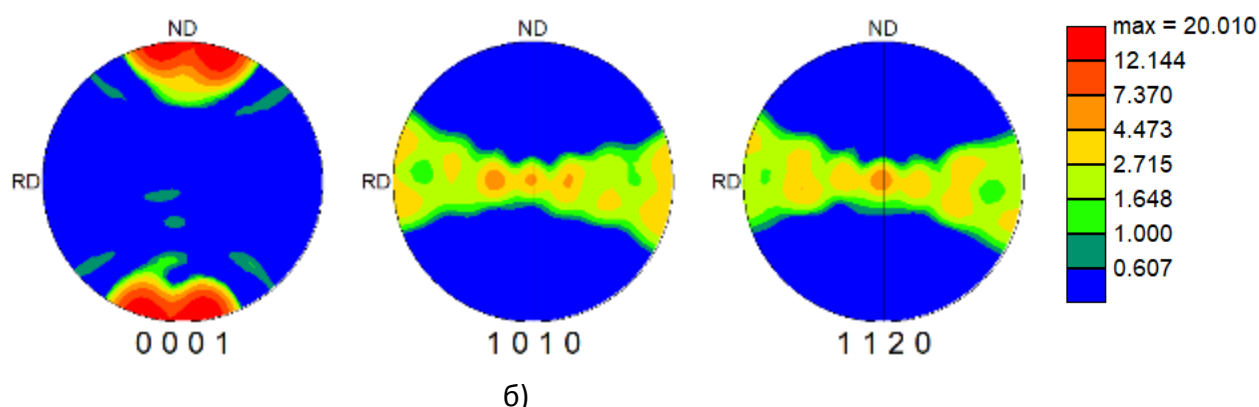
Рисунок 6.9 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости TD1-TD2 для сплава Mg-1Zn-0,16Ca-VIK (S11-VIK1)

6.1.1.3. Текстура после ВИК с изотермической прокаткой (S11-VIK1P)

После изотермической прокатки образцов сплава Mg-1Zn-0,16Ca, прошедших всестороннюю изотермическую ковку, в материале формируется характерная текстура прокатки с базисными плоскостями, сориентированными перпендикулярно направлению прокатки (рисунок 6.10 и 6.11). При этом текстура довольно острая с максимумами на уровне 20-26 для плоскостей RD-ND и RD-TD соответственно.

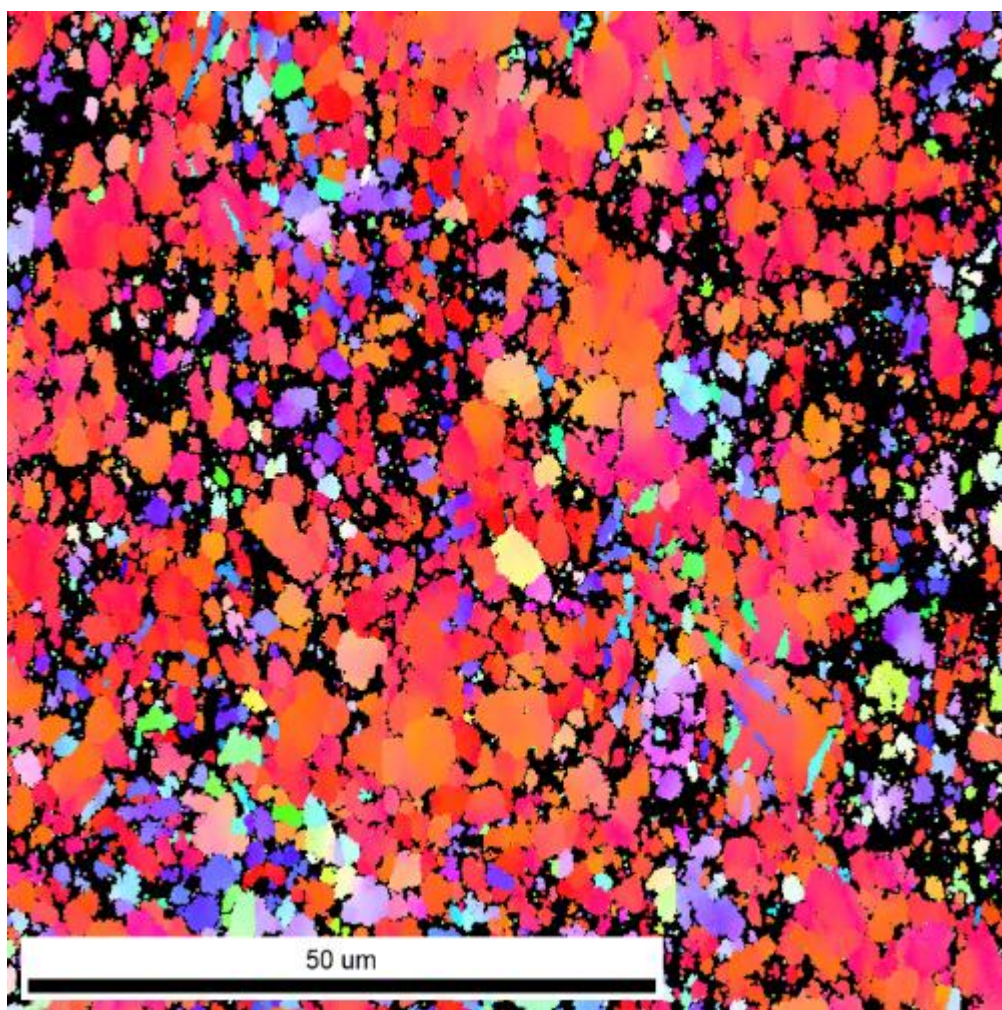


а)

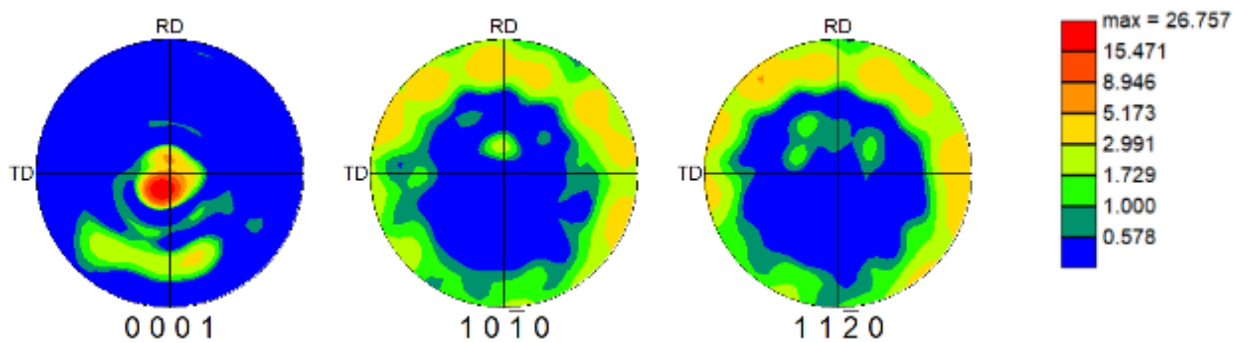


б)

Рисунок 6.10 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости RD-ND для сплава Mg-1Zn-0,16Ca (S11-VIK1P)



а)



б)

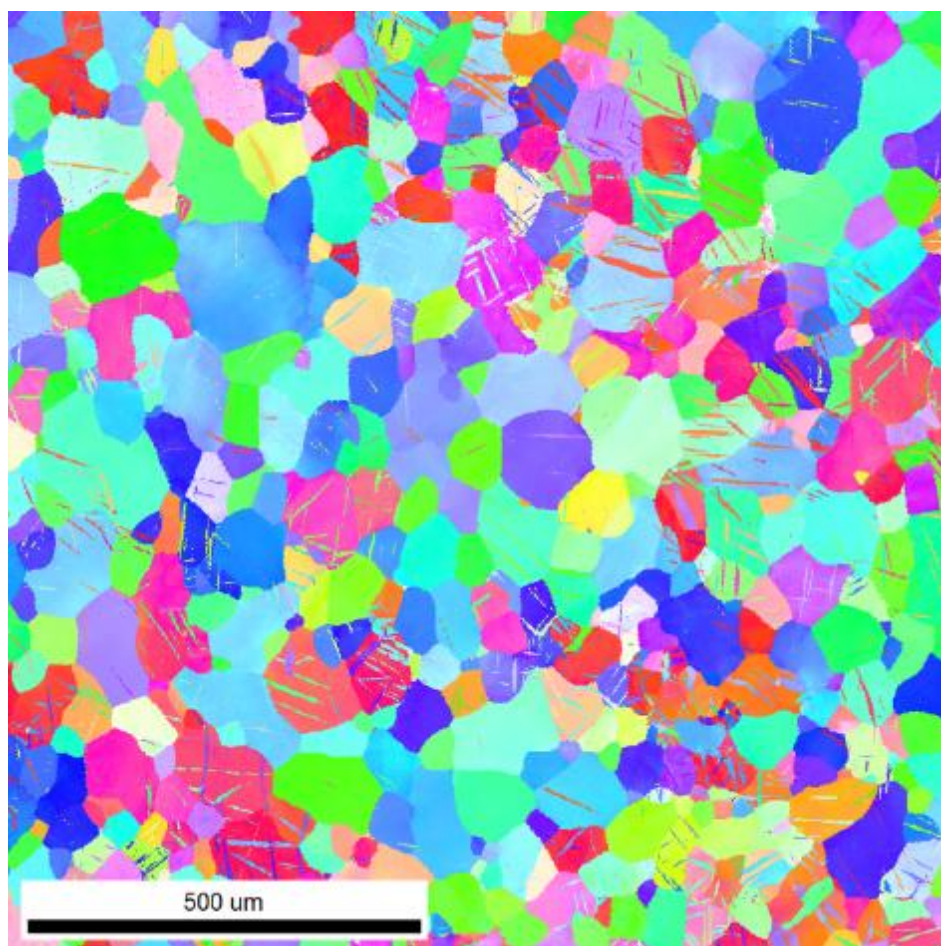
Рисунок 6.11 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости TD-RD для сплава Mg-1Zn-0,16Ca (S11-VIK1P)

6.1.2 Текстура в сплаве Mg-4Zn-0.15Ca

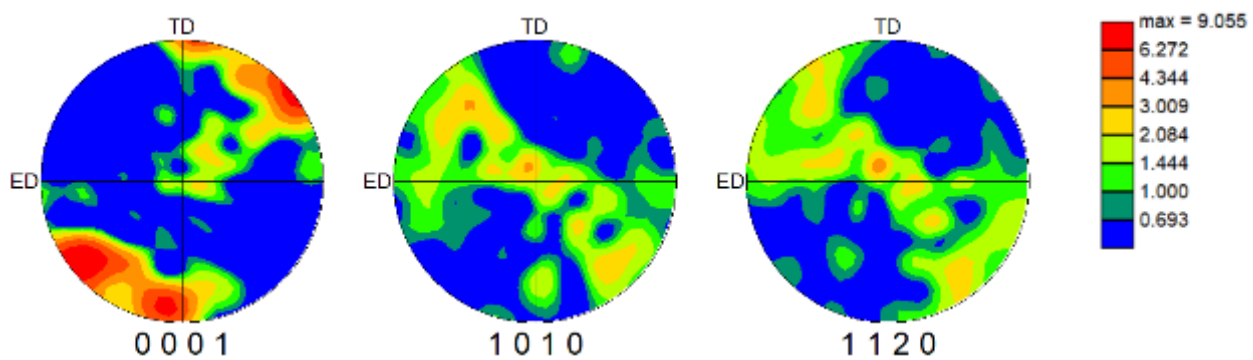
6.1.2.1 Текстура после равноканального углового прессования (S5-S7)

После 4 проходов РКУП при достаточно высокой температуре 425 °С отмечено формирование характерной текстуры РКУП с базисными плоскостями, сориентированными в плоскости сдвига под 45° к направлению прессования (Рисунок 6.12). Получаемая текстура менее острая, чем при экструзии, что часто определяет выбор РКУП в качестве удобного инструмента деформационной обработки в особенности, если предполагаются следующие шаги деформационной обработки, например, с понижением температуры деформации. Структура однородная, зерна полностью рекристаллизованные, однако имеют довольно большой размер порядка 50-100 мкм, что является далеко не лучшим результатом для обработки РКУП для данного сплава с точки зрения формирования мелкого зерна, но создает благоприятные условия для дальнейшего деформационного передела.

С понижением температуры прессования размер зерна закономерно уменьшается, а также наблюдается разворот базисных плоскостей в сторону направления TD (рисунок 6.13 и 6.14). Не до конца понятно, с чем это связано – с методической ошибкой получения EBSD карт или с особенностью процесса РКУП, это предстоит установить в дальнейшем. Также остается под вопросом, почему при довольно высокой температуре деформирования в структуре наблюдается большое количество деформационных двойников, с учетом того, что при данных температурах двойникование должно быть подавлено. Причем, данный факт наблюдается исполнителями проекта не в первый раз.

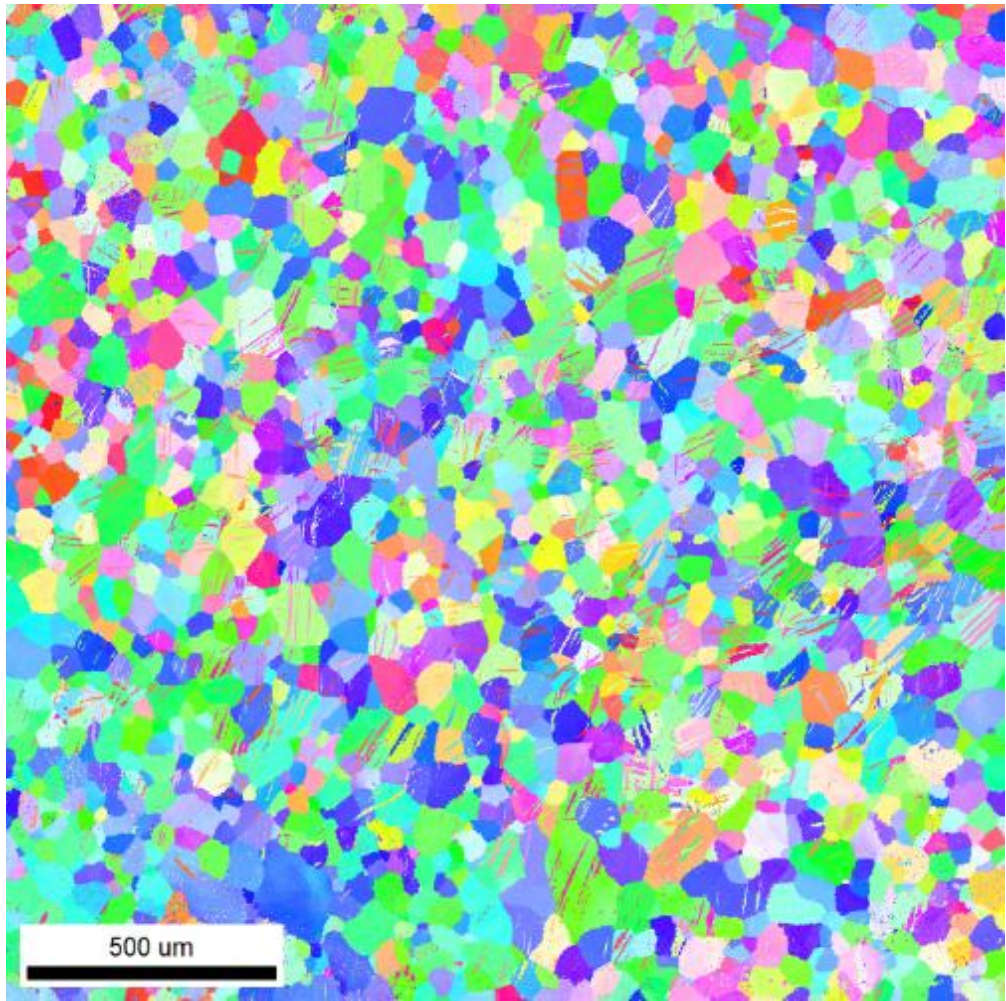


а)

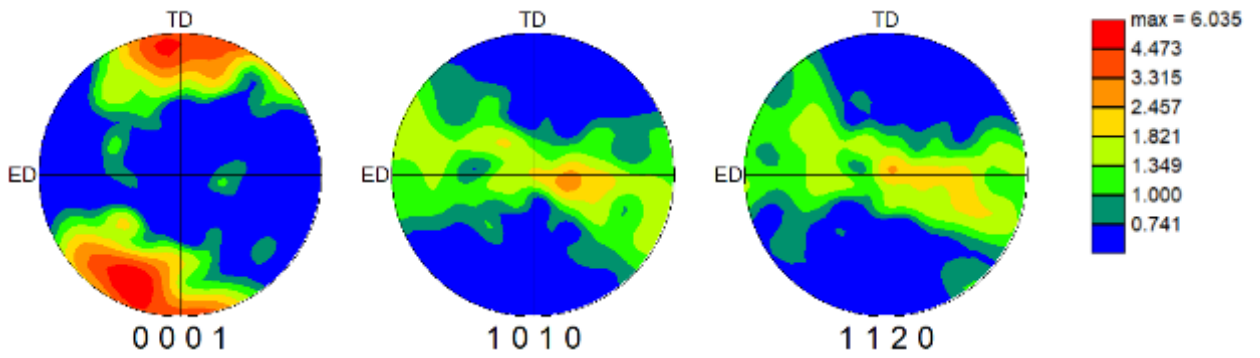


б)

Рисунок 6.12– IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости TD1-TD2 для сплава Mg-4Zn-0,15Ca-PKUP 425 °C (S7)

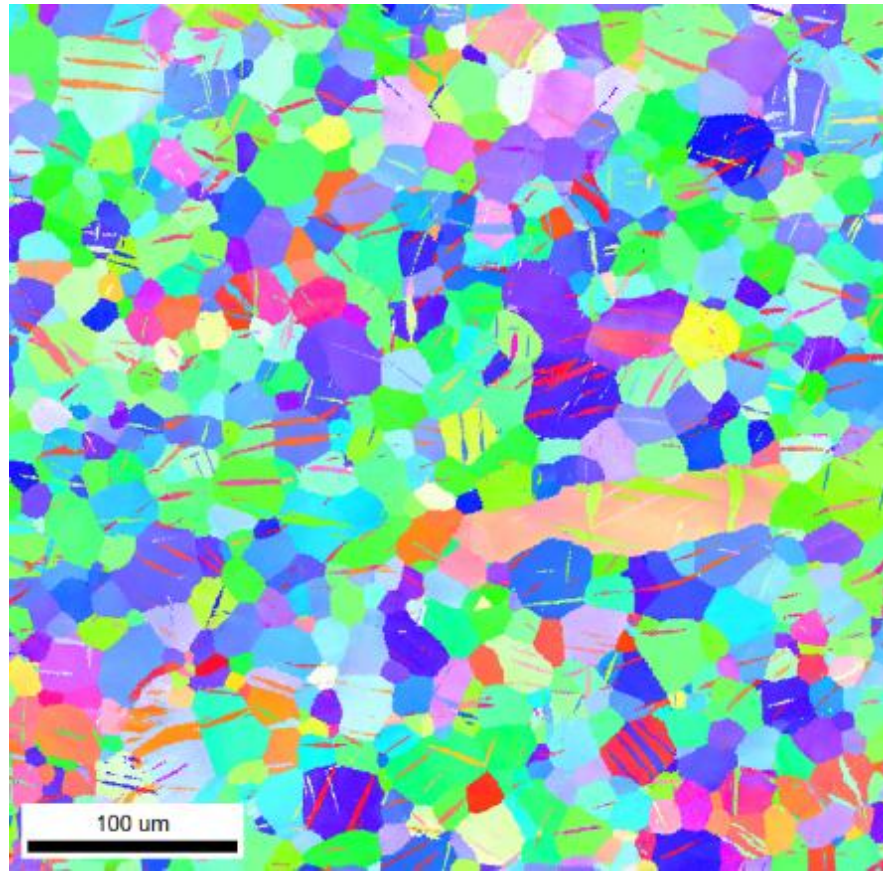


а)

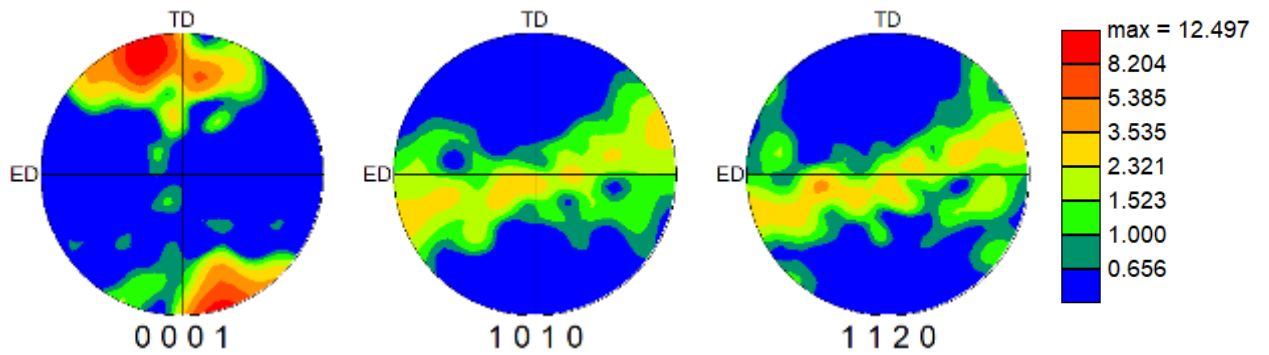


б)

Рисунок 6.13 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости TD1-TD2 для сплава Mg-4Zn-0,15Ca-ПКУП 415°C (S6)



а)

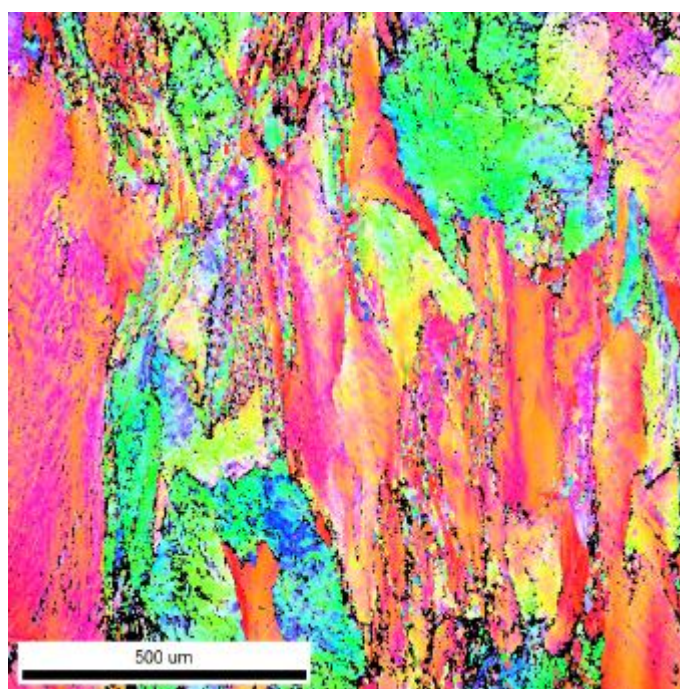


б)

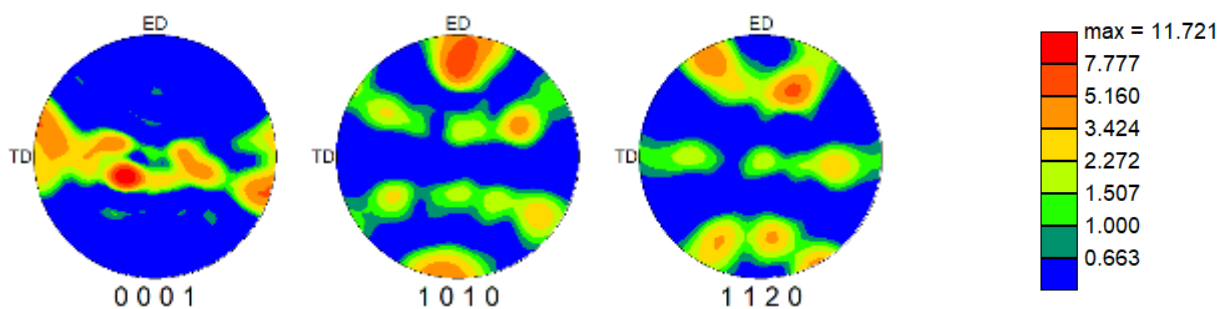
Рисунок 6.14 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости TD1-TD2 для сплава Mg-4Zn-0,15Ca-PKUP 350°C (S5)

6.1.2.2 Текстура после экструзии с ротационной ковкой (S8)

После горячей экструзии при 450°C и ротационной ковке при комнатной температуре наблюдается характерная текстура экструзии, что вполне ожидаемо с учетом схожего напряженно-деформированного состояния и характера течения материала в этих схемах обработки (рисунок 6.15). Следует также отметить, что структура после ротационнойковки значительно более фрагментирована по сравнению со стандартной экструзией, в то время как текстура несколько ослаблена (максимальное значение = 11).



a)



б)

Рисунок 6.15 – IPF map (а) и полюсные фигуры (б) в плоскости ED-TD для сплава Mg-4Zn-0,15Ca-ПК 450 °C (S8)

6.1.3 Распределение фактора Шмида

Далее проведен анализ распределений фактора Шмида для базисного скольжения $(0001) \langle 1120 \rangle$ в образцах после экструзии, РКУП иковки (рисунок 6.16). Хорошо известно, что в чистом Mg при комнатной температуре критическое напряжение сдвига (CRSS) системы базисного скольжения в 100 раз ниже, чем в системах призматического и пирамидального скольжения. То есть при комнатной температуре и умеренно повышенных температурах пластическая деформация в основном определяется базисной системой скольжения, поскольку другие системы вряд ли могут быть активированы ([68-70] Hutchinson and Barnett, 2010; Máthis et al., 2004; Obara et al., 1973). Таким образом, максимальный коэффициент Шмида для скольжения $(0\ 0\ 0\ 1) \langle 1\ 1\ 2\ 0 \rangle$ может быть достигнут, когда базисные плоскости ориентированы под углом 45° к оси нагружения. Стоит отметить, что для Mg и его сплавов ориентация между базисной плоскостью и осью приложенного напряжения имеет большое значение с точки зрения механики нагружения, особенно с точки зрения прочности и удлинения до разрушения при растяжении ([71-72] Agnew et al., 2004; Tang et al. 2009). Соответственно, увеличение значения коэффициента Шмида вызывает легкое скольжение дислокаций в доминирующей плоскости скольжения $(0\ 0\ 0\ 1)$ и тем самым снижает напряжение, необходимое для текучести. Таким образом, наиболее острая текстура в образцах после РКУП и ВИК, по всей видимости, будет вести к снижению предела текучести при растяжении. В то же время, поскольку после экструзии базисные плоскости будут параллельны направлению растяжения, вероятность активации системы двойникования $\{10\bar{1}2\} \langle 1011 \rangle$ будет уменьшаться в направлении растяжения, а затем при сжатии. Таким образом, в экструдированном

состоянии предел текучести при растяжении будет значительно выше, чем при сжатии.

В то же время, после РКУП и ВИК, когда базисные плоскости становятся ориентированы близко к плоскости сдвига в ЕСАР (в идеале - 45° при угле пересечения между каналами 90°) или после ВИК, образцы с такой ориентацией, характеризуются гораздо меньшей асимметрией в механическом поведении и могут демонстрировать превосходную пластичность при комнатной температуре ([71, 73, 74] Agnew et al., 2004; Al-Maharbi et al., 2011; Kim et al., 2003).

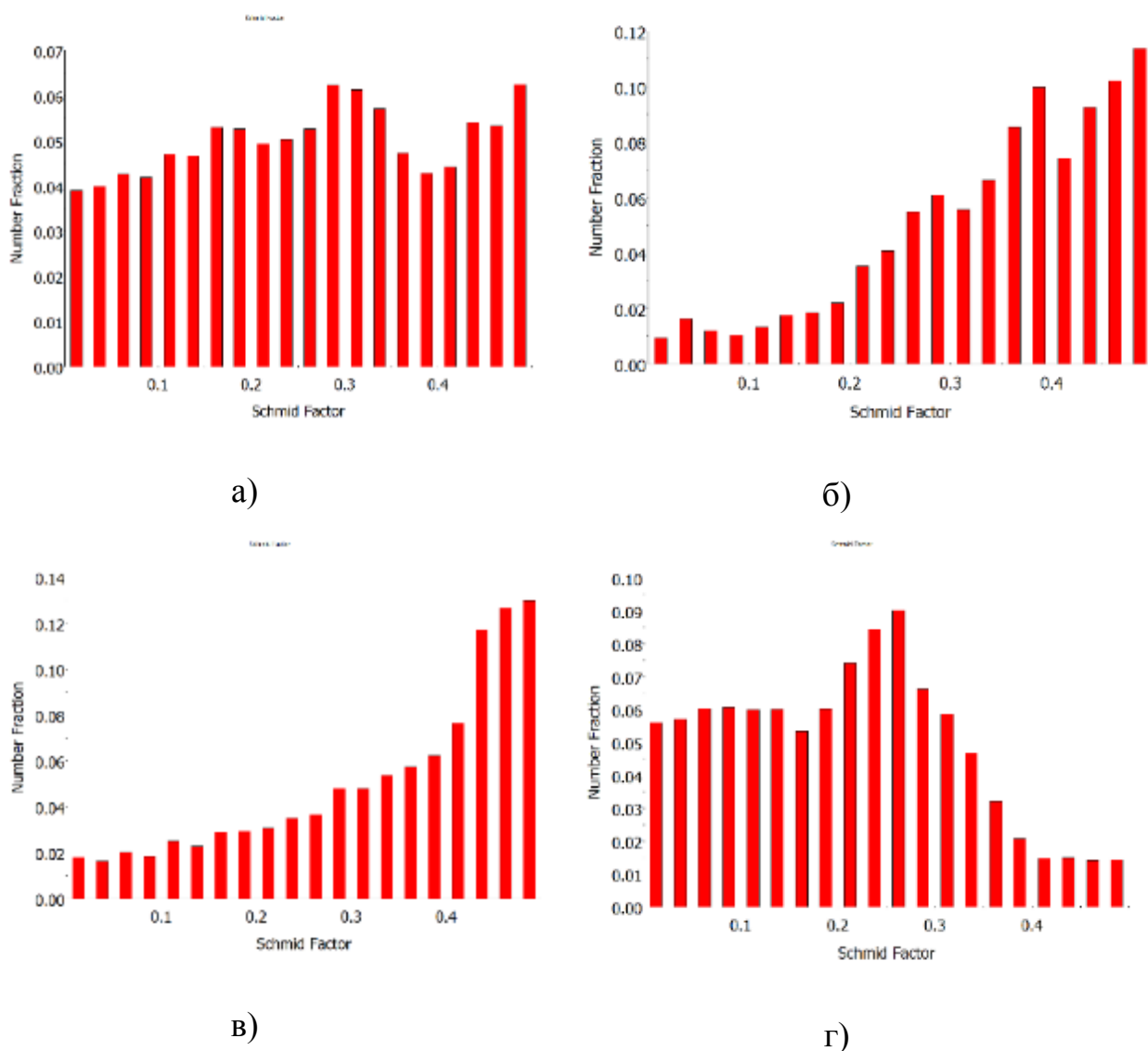


Рисунок 6.16 – Распределение факторов Шмидта для базисного скольжения для образцов: а) Mg-0.5Zn-0.15Ca-Экструзия 325°C (J2), б) Mg-4Zn-0,15Ca-

РКУП 350°C (S5), в) Mg-1Zn-0,16Ca-ВИК (S11-ВИК1Р), г) Mg-4Zn-0,15Ca-ПК
450°C (S8)

6.2. Выводы по разделу 6

Таким образом, в данном разделе была проанализирована текстура деформированных сплавов системы Mg-Zn-Ca. Было установлено, что:

1. В процессе экструзии и экструзии с последующей холодной ротационной ковкой сплавов Mg-Zn-Ca формируется характерная микроструктура с вытянутыми вдоль оси экструзии крупными нерекристаллизованными зёрнами и мелкими рекристаллизованными. Текстура в плоскости ED-TD экструдированных сплавов довольно острая (максимальное значение 73-75) с базисными плоскостями, сориентированными параллельно направлению экструзии и призматическими плоскостями $\{10\cdot10\}$ сориентированными перпендикулярно направлению экструзии. Значительных отличий между исследуемыми сплавами не отмечено.

2. Основной вклад в остроту текстуры после экструзии несут именно нерекристаллизованные зёрна, в то время как рекристаллизованные хотя и имеют характерную текстуру, но со значительно меньшей интенсивностью. Таким образом, для снижения интенсивности текстуры можно рекомендовать подбор таких режимов обработки, при которых будет проходить более полная рекристаллизация.

3. После 4 проходов РКУП формируется характерная текстура с базисными плоскостями, сориентированными в плоскости сдвига под 45° к направлению прессования. Получаемая текстура менее острая, чем при экструзии. Структура однородная, зёрна полностью рекристаллизованные, однако имеют довольно большой размер порядка 50-100 мкм, что является далеко не лучшим результатом для обработки РКУП для данного сплава.

4. Систематически наблюдается деформационное двойникование после обработки РКУП при довольно высокой температуре деформирования, что пока что не удается объяснить.

5. Наиболее острая текстура наблюдается после изотермической

прокатки после ВИК, наименее острая – после быстрой кристаллизации из расплава.

6. После всесторонней изотермическойковки наблюдается получение очень однородной практически полностью рекристаллизованной структуры с очень мелким, субмикроструктурным, зерном. В формируемой достаточно размытой текстуре для различных сплавов не выявлено определенных закономерностей, и она может находиться в диапазоне от характерной РКУП текстуры до базисной, в зависимости от предыстории термомеханической обработки, что делает данную схему обработки весьма перспективной с точки зрения получения рекордных свойств по прочности. Максимальное значение текстуры относительно невелико и составляет 6,5 что сохраняет шансы на наличие некоторой пластичности при высокой прочности.

7. С точки зрения распределения факторов Шмитда для базисного скольжения, в образцах с характерной текстурой, в которой базисные плоскости сориентированы под 45° к направлению деформации (РКУП и ВИК для Mg-Zn-Ca), можно ожидать легкое дислокационное скольжение и, как следствие, меньший предел текучести при растяжении. В то же время, они характеризуются гораздо меньшей асимметрией на растяжение-сжатие и могут демонстрировать превосходную пластичность при комнатной температуре.

8. Как с точки зрения микроструктуры, так и текстуры, весьма перспективным видится обработка методом всесторонней изотермическойковки, позволяющей проводить обработку больших заготовок до очень больших степеней деформации. Она обеспечивает получение очень однородной мелкозернистой структуры с меньшей остротой текстуры по сравнению с экструзией и РКУП. Таким образом, все это позволяет ожидать получения высокой прочности и пластичности, а также уменьшенную асимметрию механического поведения и, как следствие, повышение

усталостных характеристик.

9. С точки зрения получения случайной текстуры, наиболее перспективным видится метод быстрой закалки, который позволяет получить довольно размытую текстуру с низкой интенсивностью по сравнению с другими методами обработки. К достоинствам также следует отнести получение очень однородной мелкозернистой структуры.

7. Обсуждение результатов

Были проведены разнообразные исследования на двух группах сплавов Mg-Zn-Ca, ориентированных на биомедицинские приложения, в различных микроструктурных состояниях, полученных путём различных термомеханических обработок, включая инновационные схемы, ранее не применяемые к данным группам сплавов. В каждой группе сплавов в относительно узких пределах варьировался химический состав с целью получения низколегированных относительно простых составов с небольшим содержанием упрочняющих фаз.

В результате проведенных исследований выявлены общие черты и различия в поведении разных групп сплавов при различных деформационных обработках, включающих прямую экструзию, РКУП, всестороннюю изотермическую ковку и ротационную ковку, в различных сочетаниях. Так, например, стало понятно, что экструзия, которая традиционно и наиболее часто используется для производства полуфабрикатов деформируемых магниевых сплавов, является, безусловно, эффективным и простым методом обработки, которая позволяет получить весьма высокий уровень прочностных свойств. Однако, в силу особенности формирования острой осевой деформационной текстуры магния, при которой базисные плоскости ориентируются в направлении параллельном направлению экструзии, что, как правило, способствует проявлению существенной анизотропии сжатия-растяжения и, как следствие, приводит к снижению усталостных характеристик материалов. Это известный факт. Для целей данного проекта, в котором развиваются гибридные схемы деформационной обработки, оказалось, что использование экструзии на первом этапе проработке литой структуры, является малоэффективным. Так, дальнейший передел и упрочнения деформационной структуры, сформированной в результате прямой экструзии, путем холодной ротационной ковки оказался невозможным. Можно заключить, что использование экструзии с большими

степенями обжата является более эффективным на последних этапах деформации, чем на первых.

Картина противоположна для схемы РКУП, при которой формируется относительно однородная крупнозернистая кристаллизованная структура с отклоненной от оси деформации слабой текстурой, является удобной схемой предварительной проработки литой структуры и подготовки ее для дальнейшего деформационного упрочнения в схемах холодной деформации, таких как, например, ротационная ковка. При такой схеме деформации удается получить рекордные свойства по прочности, например, в группе слабо легированных сплавов системы Mg-Zn-Ca. Достижение уровня прочности порядка 400 МПа является отличным показателем для данного класса сплавов, относящихся традиционно к категории низкопрочных.

Высокую пластичность, порядка 20%, при приемлемой для биомедицинских приложений, прочности не хуже 230-250 МПа в сплавах Mg-Zn-Ca можно получить с помощью разных технологических схем: РКУП или ВИК. Достоинством ВИК, при этом, безусловно, является возможность обработки больших заготовок и получение полуфабрикатов различной формы.

Для того, чтобы понять местоположение настоящих результатов механических свойств среди лучших мировых аналогов, приведем соответствующие сравнивающие графики для двух групп сплавов Mg-Zn-Ca и Mg-Zn-Re.

В первой группе сплавов (рисунок 7.1) сравнение проведено с существующими аналогами ZX10, ZX20, ZX40, ZX50, ZX60 (сплавы с различным содержанием Zn 1÷6 масс.%, Ca<1 масс.%), полученными в различных схемах обработки, преимущественно методами экструзии и РКУП.

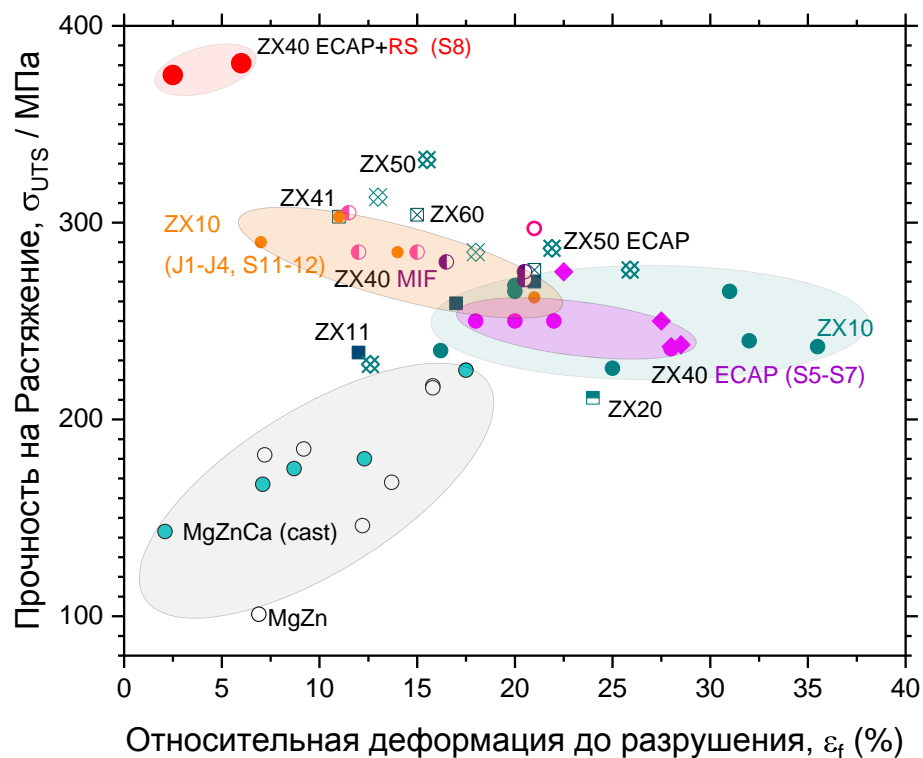


Рисунок 7.1. Сравнительная диаграмма в координатах относительная деформация до разрушения - Прочность на растяжение для сплавов системы Mg-Zn-Ca по данным настоящего проекта и литературным источникам [75-87]

Как следует из рисунка 7.1, полученные в проекте сплавы системы Mg-Zn-Ca не только соответствуют лучшим образцам существующих аналогов, но и во многом превосходят их. Это относится не только к сплаву ZX40 Mg-4Zn-0.15Ca после РКУП+РК, но и к слабо легированным сплавам ZX10 Mg-1Zn-0.16Ca, который по прочности конкурирует со сплавами с более высоким содержанием цинка, то есть α - Mg более высокопрочными сплавами ZX40, ZX50, ZX60.

Представленные данные настоящей работы позволяют утверждать, что выбор оптимального сплава по микроструктуре и соответствующим свойствам – это всегда вопрос компромисса между прочностью,

пластичностью, и технологичностью (ценой получения, габаритами, временем и т.д.), определяемыми конкретными условиями применения. Полученные материалы перекрывают весьма широкий диапазон свойств от очень высокой прочности при относительно низкой пластичности до высокой пластичности при компромиссной, но приемлемой прочности и значительном деформационном упрочнении. Таким образом, могут быть удовлетворены весьма сильно различающиеся требования к соответствующим сплавам в различных применениях.

Mg-Zn-Ca сплавы желательны в качестве временных имплантатов для остеосинтеза, где требуется длительная долговременная прочность с пределом не хуже 300 МПа и хорошая усталостная выносливость при относительно невысоких требованиях к пластичности готового продукта - имплантата. Для такой цели идеально подходит сплав ZX40 (Mg-4Zn-0.15Ca, образец S8), упрочненный гибридной обработкой, включающей горячее РКУП с последующей холодной ротационной ковкой.

Слабо легированные сплавы Mg-Zn-Ca являются очень многообещающими для получения высоких коррозионных свойств из-за низкой объемной доли упрочняющих фаз, создающих неблагоприятные гальванические пары. Они отлично деформируются прямой экструзией, однако с точки зрения получения однородной мелкозернистой структуры, обеспечивающей высокую изотропию механических свойств, сопротивление усталости и коррозии, предпочтительной является схема обработки всесторонней изотермической ковкой (ВИК) (сплав Mg-1Zn-0.16Ca, образец S11-VIK1), которая, кроме того, позволяет получать заготовки разнообразных форм, например, листов при последующей теплой прокатке (сплав Mg-1Zn-0.16Ca, образец S11-VIKP1).

Заключение

1. Были проведены разнообразные исследования на двух группах перспективных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca, в различных микроструктурных состояниях, полученных путём различных термомеханических обработок, включая инновационные схемы, ранее не применяемые к данным группам сплавов.

2. В результате проведенных исследований выявлены общие черты и различия в поведении разных групп сплавов при различных деформационных обработках, включающих прямую экструзию, РКУП, всестороннюю изотермическую ковку и ротационную ковку, в различных сочетаниях.

3. Использование экструзии на первом этапе проработке литой структуры, является малоэффективным, ведет к образованию трещин.

4. Высокую пластичность, порядка 20%, при приемлемой для биомедицинских приложений, прочности не хуже 230-250 МПа в сплавах Mg-Zn-Ca можно получить с помощью разных технологических схем: РКУП или ВИК. Достоинством ВИК, при этом, безусловно, является возможность обработки больших заготовок и получение полуфабрикатов различной формы.

Список используемых источников

1. Massachusetts Institute of Technology (MIT) Open Course Ware (OCW). URL: <http://ocw.mit.edu/index.htm>. (дата обращения: 03.03.2019).
2. O Luder, J.E. Lein, T.K. Aune, K. Nisancioglu. // The role of Mg₁₂Al₁₂ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91 // *Corrosion* 45(9). 1989. pp. 741-748
3. Метаболизм магния и терапевтическое значение его препаратов. / пособие для врачей / М.: Медпрактика 2002. 28 с.
4. Т. Okuma. Magnesium and bone strength // *Nutrition* 17 (7-8). 2001. pp.679-680.
5. A. Hartwig. Role of magnesium in genomic stability. // *Mutation Research-Fundamental and Molecular of Mutagenesis*. 475 (1-2). 2001. pp.113-121.
6. Н. Rubin. Magnesium: the missing element in molecular views of cell proliferation control. // *Bioessays* 27 (3). 2005. pp. 311-320.
7. L.E. Claes. Mechanical characterization of biodegradable implants. // *Clinical Materials*. 10 (1-2). 1992. pp. 41-46.
8. L.P. Xu, G.N. Yu, E. Zhang, F. Pan, K. Yang. In vivo corrosion behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application. // *Journal of Biomedical Materials Research*. 83A(3). 2007. pp. 703-711.
9. X.N. Gu, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.P. Zhong, T.F. Xi. In vivo corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. // *Biomaterials*. 30(4). 2009. pp. 484-498.
10. N.E.L. Saris, E. Mervaala, H. Karppanen, J.A. Khawaja, A. Lewenstam. Magnesium - An update on physiological, clinical and analytical aspects. // *Clinics Chimica Acta*. 294 (1-2). 2000. pp. 1-26.
11. F.Witte, V. Kaese, H. Haferkamp, E. Switzer, A. Meyer-Lindenberg, C.J. Wirth, H. Windhagen. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. // *Biomaterials*. 26. 2005. pp. 3557-3563.
12. M.P. Stiger, A.M. Pietac, J. Huandai, G. Dias. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. // *Biomaterials*. 27(9). 2006. pp. 1728-1734.

13. F. Witte, H. Ulrich, M. Rudert, E. Willbold. Biodegradable magnesium scaffolds: Part I: Appropriate inflammatory respons. // *Journal of Biomedical Materials Research*. 83A(3). 2007. pp. 748-756.
14. B. Heublein, R. Rohde, V. Kaese, M. Niemeyer, W. Hartung, A. Haverich, Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology? // *Heart* 89(6). 2003. pp. 651-656.
15. P. Zartner, M. Buettner, H. Singer, M. Sigler. First biodegradable metal stent in a child with congenital heart disease: Evolution of macro and histopathology. // *Catheterization and Cardiovascular Interventions*. 69 (3). 2007. pp. 443-446.
16. C.E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, and T. Asahina. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. // *Scripta Materialia*. 45 (10). 2001. pp. 1147-1153.
17. G.L. Song. Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys. // *Advanced Engineering Materials*. 7 (7). 2005. pp. 563-586.
18. H. Hermawan, D. Dube, D. Mantovani. Developments in metallic biodegradable stents. // *Acta Biomaterialia*. 6(5). 2010. pp. 1693-1697.
19. F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 12 (5-6). 2008. pp. 63-72.
20. Q.M. Peng, Y.D. Huang, L. Zhou, N. Hort, K.U. Kainer. Preparation and properties of high purity Mg-Y biomaterials. // *Biomaterials*. 31(3). 2010. pp. 398-403.
21. N.T. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis, M.P. Staiger. A survey of biocorrosion rates of magnesium alloys. // *Corrosion Science*. 52(2). 2010. 287-291.
22. W.D. Mueller, M.L. Nascimento, M.F.L. de Mele. Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterials applications. // *Acta Biomaterialia*. 6(5). 2010. pp. 1749-1755.
23. W.C. Kim, J.G. Kim, J.Y. Lee, H.K. Seok. Influence of Ca on the corrosion

- properties of magnesium for biomaterials. // *Materials Letters*. 62(25). 2008. pp. 4146-4148.
24. Y.Z. Wan, G.Y. Xiong, H.L. Luo, F. He, Y. Huang, X.S. Zhou. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy. // *Materials & Design*. 29 (10). 2008. pp. 2034-2037.
25. C.H. Ku, D.P. Pioletti, M. Browne, P.J. Gregson. Effect of different Ti-6Al-4V surface treatments on osteoblasts behavior. // *Biomaterials*. 23 (6). 2002. pp. 1447-1454.
26. J.J. Jacobs, A.K. Skipor, J. Black, R.M. Urban, J.O. Galante. Release and excretion of metal in patients who have a total hip-replacement component made of titanium-base alloy. // *Journal of Bone and Joint Surgery - American Volume* 73A (10). 1991. pp. 1475-1486.
27. M. Shingde, J. Hughes, R. Boadle, E.J. Wills, R. Pamphlett. Macrophagic myofasciitis associated with vaccine-derived aluminium. // *Medical Journal of Australia*. 183 (3). 2005. pp. 145-146.
28. S.S. Abd El-Rahman. Neuropathology of aluminum toxicity in rats (glutamate and GABA impairment). // *Pharmacological Research*. 47 (3). 2003. pp. 189-194.
29. G.L. Song, A. Atrens. Understanding magnesium corrosion - A framework for improved alloy performance. // *Advanced Engineering Materials*. 5 (12). 2003. pp. 837-858.
30. G.L. Song, A. Atrens. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. // *Advanced Engineering Materials*. 1 (1). 1999. pp. 11-33.
31. W.S. Loose. *Corrosion and Protection of Magnesium*, ed. L.M. Pidgeon, J.C. Mathes, N.E. Woldmen 1946: ASM International, Materials Park. pp. 173-260.
32. Y.C. Xin, C.L. Liu, X.M. Zhang, G.Y. Tang, X.B. Tian, P.K. Chu. Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids // *Journal of Materials Research* 22(7), 2007, pp. 2004-2011.
33. I.J. Polmear *Light Alloys: From traditional alloys to nanocrystals* // Oxford:

Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2006, 237.

34. J.E.Hillis The effects of heavy-metal contamination on magnesium corrosion performance // *Light Metal Age* 41(5-6), 1983, pp. 25-29.
35. M.M.Avedesian, H.Baker *ASM Specialty Handbook: Magnesium and magnesium alloys*, 1999: ASM international. p.17.
36. J.Z.Ilich, J.E.Kerstetter Nutrition in bone health revisited: A story beyond calcium // *Journal of the American College of Nutrition* 19(6), 2000, pp. 715-737.
37. E.L.Zhang, L.Yang, J.W.Xu, H.Y.Chen Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg-Si (-Ca, Zn) alloy for biomedical application // *Acta Biomaterialia* 6(5), 2010, pp. 1756-1762.
38. E.L.Zhang, L.Yang. Microstructure, mechanical properties and biocorrosion properties of Mg-Zn-Mn-Ca alloy for biomedical application // *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 497(1-2), 2008, pp. 111-118.
39. B.Zhang, Y.Hou, X.Wang, Y.Wang, L.Gend Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions // *Materials Science and Engineering: C* 31, 2011, pp. 1667-1673.
40. 49.I.P.Gunde, A.C.Hanzi, A.S.Sologubenko, P.J.Uggowitzer High-strength magnesium alloys for degradable implant applications // *Materials Science and Engineering A* 528, 2011, pp. 1047-1054.
41. W.D.Yang, P.Zhang, J.S.Liu, Y.F.Xue Effect of long-term intake of Y³⁺ in drinking water on gene expression in brains of rats // *Journal of Rare Earths* 24(3), 2006, pp. 369-373.
42. B.P.Zhang, Y.L.Huo, X.D.Wang, Y.Wang, L.Gend Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions // *Materials Science & Engineering C - Materials for Biological Applications* 31(8), 2011, pp. 1667-1673.
43. Z.G.Xu, C.Smith, S.O.Chen. J.Sankar Development and microstructural

characterizations of Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications // *Materials Science and Engineering B - Advanced Functional Solid-State Materials* 176(20), 2011, pp. 1660-1665.

44. Y.Sun, B.P.Zhang, Y.Wang, L.Gend, X.H.Jiao Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy // *Materials & Design* 34, 2012, pp. 58-64.

45. T.Beldjoudi, C.Fiaud, L.Robbiola, Influence of homogenization and artificial aging heat-treatments on corrosion behavior of Mg-Al alloys // *Corrosion* 49(9), 1993, pp. 738-745.

46. J.A. Helsen, H.J. Breme. *Metals as biomaterials*. 1998: Wiley. p.23.

47. F.Baruthio, O.Guillard, J.Arnaud, F. Pierre, R.Zawislak, Determination of Manganese in Biological-Materials by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry - A Review // *Clinical Chemistry* 34(2), 1988, pp. 227-234.

48. M.Aschner, T.R.Guilarte, J.S.Schneider, W.Zheng, Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity // *Toxicology and Applied Pharmacology* 221(2), 2007, pp. 131-147.

49. N.A.Bock, F.F.Paiva, G.C.Nascimento, J.D.Newman, A.C.Silva. Cerebrospinal fluid to brain transport of manganese in a non-human primate revealed by MRI. // *Brain Research* 1198, 2008, pp. 160-170.

50. A.Khan, Y.Miyashita, Y.Mutoh, Z.Bin Sajuri. Influence of Mn content on mechanical properties and fatigue behavior of extruded Mg alloys // *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 420(1-2), 2006, pp. 315-321.

51. Y.Chino, M.Kobata, H.Iwasaki, M.Mabuchi, Tensile properties from room temperature to 673 K of Mg-0,9 mass% Ca alloy containing lamella Mg₂Ca // *Materials Transactions* 43(10), 2002, pp. 2643-2646.

52. F.O.Riemelmoser, M.Kuhlein, H.Kilian, M.Kettner, A.C.Hanzi, P.J.Uggowitzer, Micro-alloyed wrought magnesium for room-temperature forming. // *Advanced Engineering Materials* 9(9), 2007, pp. 799-802.

53. Z.J.Li, X.N.Gu, S.Q.Lou, Y.F.Zheng, The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // *Biomaterials* 29(10), 2008, pp. 1329-1344.
54. X.Zhang, X.N.Zhang, C.L.Zhao, J.A.Li, Y.Song, C.Y.Xie, H.R.Tao, Y.Zhang, Y.H.He, Y.Jiang, Y.J.Bian, Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial // *Acta Biomaterialia* 6(2), 2010, pp. 626-640.
55. D.S.Yin, E.L.Zhang, S.Y.Zeng, Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18(4), 2008, pp. 763-768.
56. L.P.Xu, E.L.Zhang, D.S.Yin, S.Y.Zeng, K.Yang, In vitro corrosion behaviour of Mg alloys in a phosphate buffered solution for bone implant application // *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 19(3), 2008, pp. 1017-1025.
57. A.C.Hanzi, I.Gerber, M.Schinhammer, J.F.Loffler, P.J.Uggowitzer, On the in vitro and in vivo degradation performance and biological response of new biodegradable Mg-Y-Zn alloys // *Acta Biomaterialia* 6(5), 2010, pp. 1824-1833.
58. M.B.Kannan, Y.H.He, A.Sandham, Calcium phosphate deposition on magnesium alloy for bioimplant applications. // *PRICM* 7, Pts 1-3 654-656, 2010, pp. 2196-2199.
59. Wang, Y.N., Huang, J.C., 2007. The role of twinning and untwinning in yielding behavior in hot-extruded Mg-Al-Zn alloy. *Acta Mater.* 55, 897-905.
60. Liang, S.J., Liu, Z.Y., Wang, E.D., 2008. Microstructure and mechanical properties of Mg-Al-Zn alloy deformed by cold extrusion. *Mater. Lett.* 62, 3051-3054
61. Al-Samman, T., Gottstein, G., 2008a. Room temperature formability of a magnesium AZ31 alloy: examining the role of texture on the deformation mechanisms. *Mater. Sci. Eng. A* 488, 406-414.
62. Al-Samman, T., Gottstein, G., 2008b. Dynamic recrystallization during high temperature deformation of magnesium. *Mater. Sci. Eng. A* 490, 411-420.

63. Lee, M.G., Kim, S.J., Wagoner, R.H., Chung, K., Kim, H.Y., 2009. Constitutive modeling for anisotropic/asymmetric hardening behavior of magnesium alloy sheets: application to sheet springback. *Int. J. Plast.* 25, 70–104.
64. Chino, Y., Kimura, K., Hakamada, M., Mabuchi, M., 2008a. Mechanical anisotropy due to twinning in an extruded AZ31 Mg alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 485, 311–317.
65. Chino, Y., Kimura, K., Mabuchi, M., 2008b. Twinning behavior and deformation mechanisms of extruded AZ31 Mg alloy. *Mater. Sci. Eng. A* 486, 481–488.
66. Yoshinaga, H., Horiuchi, R., 1963b. On the nonbasal slip in magnesium crystals. *Trans. JIM* 5, 14–21
67. Mayama, T., Aizawa, K., Tadano, Y., Kuroda, M., 2009. Influence of twinning deformation and lattice rotation on strength differential effect in polycrystalline pure magnesium with rolling texture. *Comput. Mater. Sci.* 47, 448–455.
68. Hutchinson W. B., Barnett M. R. Effective values of critical resolved shear stress for slip in polycrystalline magnesium and other hcp metals // *Scripta Materialia*. – 2010. – T. 63. – №. 7. – C. 737-740.
69. Máthis K. et al. The evolution of non-basal dislocations as a function of deformation temperature in pure magnesium determined by X-ray diffraction // *Acta Materialia*. – 2004. – T. 52. – №. 10. – C. 2889-2894.
70. Obara T., Yoshinga H., Morozumi S. $\{112\sqrt{2}\}\langle 1123\rangle$ Slip system in magnesium // *Acta Metallurgica*. – 1973. – T. 21. – №. 7. – C. 845-853.
71. Agnew S. R. et al. Enhanced ductility in strongly textured magnesium produced by equal channel angular processing // *Scripta Materialia*. – 2004. – T. 50. – №. 3. – C.377-381.
72. Tang W. N. et al. Effects of ECAE temperature and billet orientation on the microstructure, texture evolution and mechanical properties of a Mg–Zn–Y–Zr alloy // *Materials Science and Engineering: A*. – 2009. – T. 499. – №. 1-2. – C. 404-

410.

73. Al-Maharbi M. et al. Microstructure, crystallographic texture, and plastic anisotropy evolution in an Mg alloy during equal channel angular extrusion processing //Materials Science and Engineering: A. – 2011. – T. 528. – №. 25-26. – C. 7616-7627.

74. Kim, W. J., et al. "Texture development and its effect on mechanical properties of an AZ61 Mg alloy fabricated by equal channel angular pressing." *Acta Materialia* 51.11 (2003): 3293-3307.

75. 1. T. Homma, J. Hinata, S. Kamado, Development of an extruded Mg–Zn–Ca-based alloy: new insight on the role of Mn addition in precipitation, *Philosophical Magazine* 92(12) (2012) 1569-1582.

76. J. Hofstetter, S. Rüedi, I. Baumgartner, H. Kilian, B. Mingler, E. Povoden-Karadeniz, S. Pogatscher, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, Processing and microstructure–property relations of high-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys, *Acta Materialia* 98 (2015) 423-432.

77. J. Hofstetter, M. Becker, E. Martinelli, A.M. Weinberg, B. Mingler, H. Kilian, S. Pogatscher, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, High-Strength Low-Alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca Alloys with Excellent Biodegradation Performance, *JOM* 66(4) (2014) 566-572.

78. P. Gunde, A.C. Hänzi, A.S. Sologubenko, P.J. Uggowitzer, High-strength magnesium alloys for degradable implant applications, *Materials Science and Engineering: A* 528(3) (2011) 1047-1054.

79. D.-W. Kim, B.-C. Suh, M.-S. Shim, J.H. Bae, D.H. Kim, N.J. Kim, Texture Evolution in Mg-Zn-Ca Alloy Sheets, *Metall and Mat Trans A* 44(7) (2013) 2950-2961.

80. H. Somekawa, T. Mukai, High strength and fracture toughness balance on the extruded Mg–Ca–Zn alloy, *Materials Science and Engineering: A* 459(1) (2007) 366-370.

81. M.G. Jiang, C. Xu, T. Nakata, H. Yan, R.S. Chen, S. Kamado, High-speed

extrusion of dilute Mg-Zn-Ca-Mn alloys and its effect on microstructure, texture and mechanical properties, *Materials Science and Engineering: A* 678 (2016) 329-338.

82. Y. Sun, B. Zhang, Y. Wang, L. Geng, X. Jiao, Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy, *Materials & Design* 34 (2012) 58-64.

83. Y.Z. Du, X.G. Qiao, M.Y. Zheng, D.B. Wang, K. Wu, I.S. Golovin, Effect of microalloying with Ca on the microstructure and mechanical properties of Mg-6 mass%Zn alloys, *Materials & Design* 98 (2016) 285-293.

84. D. Bian, W. Zhou, Y. Liu, N. Li, Y. Zheng, Z. Sun, Fatigue behaviors of HP-Mg, Mg-Ca and Mg-Zn-Ca biodegradable metals in air and simulated body fluid, *Acta Biomaterialia* 41 (2016) 351-360.

85. L.B. Tong, M.Y. Zheng, S.W. Xu, X.S. Hu, K. Wu, S. Kamado, G.J. Wang, X.Y. Lv, Room-temperature compressive deformation behavior of Mg-Zn-Ca alloy processed by equal channel angular pressing, *Materials Science and Engineering: A* 528(2) (2010) 672-679.

86. L.B. Tong, M.Y. Zheng, S.W. Xu, S. Kamado, Y.Z. Du, X.S. Hu, K. Wu, W.M. Gan, H.G. Brokmeier, G.J. Wang, X.Y. Lv, Effect of Mn addition on microstructure, texture and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy, *Materials Science and Engineering: A* 528(10) (2011) 3741-3747.

87. L.B. Tong, M.Y. Zheng, H. Chang, X.S. Hu, K. Wu, S.W. Xu, S. Kamado, Y. Kojima, Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy processed by equal channel angular pressing, *Materials Science and Engineering: A* 523(1) (2009) 289-294.