

**На правах рукописи**



**Худододова Ганджина Дастамбуевна**

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ  
БИОРАСТВОРИМЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАГНИЕВЫХ  
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg – Zn – Ca**

**Специальность:**

**2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Уфа – 2024**

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте физики перспективных материалов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Научный руководитель:

**Исламгалиев Ринат Кадыханович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ФГБОУ ВО «Уфимский  
университет науки и технологий»

Официальные оппоненты:

**Мерсон Дмитрий Львович**  
доктор физико-математических наук,  
директор Научно-исследовательского  
института прогрессивных технологий  
ФГБОУ ВО «Тольяттинский  
государственный университет»,  
г. Тольятти

**Мартыненко Наталья Сергеевна**  
кандидат технических наук, старший  
научный сотрудник ФГБУН Институт  
металлургии и материаловедения им.  
А.А. Байкова Российской академии  
наук, г. Москва

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО Национальный  
исследовательский технологический  
университет «МИСИС», г. Москва

Защита диссертации состоится «05» сентября 2024 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.479.14 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.т.н., доцент



Е.В. Бобрук

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Одним из перспективных направлений научных исследований в последнее время является разработка биорастворимых металлических материалов применительно к изготовлению медицинских имплантатов, поскольку в этом случае не требуется повторной операции по удалению отслужившего имплантата.

Среди биорастворимых металлов особый интерес представляет магний, модуль упругости которого близок к модулю упругости костных тканей человека. Однако чистый магний имеет низкую прочность, для повышения которого обычно используют легирование. В настоящей работе в качестве легирующих элементов использованы Zn и Ca, поскольку они обладают хорошей биосовместимостью. Добавление этих легирующих элементов ведет к повышению прочности литых магниевых сплавов за счет твердорастворного упрочнения. Однако, большое количество легирующих элементов приводит к появлению вторых фаз, которые ведут к повышению скорости коррозии за счет образования микрогальванических пар между вторыми фазами и магниевой матрицей.

Анализ литературы показал, что перспективным для биомедицинских применений является слабелегированный сплав Mg-1%Zn-0,2%Ca (вес. %). Для сравнения в работе так же были выбраны сплавы Mg-1%Ca и Mg-1%Zn (вес. %), что позволило исследовать коррозионные свойства в сплавах с различным электродным потенциалом нанодисперсных частиц относительно матрицы.

Как известно, для повышения прочностных свойств металлических материалов, могут быть использованы также методы интенсивной пластической деформации (ИПД), которые ведут к формированию наноструктурных состояний с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, повышению плотности дислокаций, а также выделению нанодисперсных частиц вторых фаз.

В данной работе для наноструктурирования магниевых сплавов были использованы два метода ИПД. Для исследования влияния максимального измельчения микроструктуры на механические характеристики и коррозию был выбран метод интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Однако использование этого метода ограничено малыми размерами получаемых образцов, также в работе был использован также метод равноканального углового прессования (РКУП) для получения объемных заготовок с УМЗ структурой.

Особое внимание уделено исследованию коррозионных свойств выбранных сплавов, поскольку из недавних исследований известно, что формирование УМЗ структуры часто сопровождается повышением скорости коррозии за счет высокой плотности дефектов кристаллической решетки.

Среди ведущих российских научных центров исследованиями структуры и коррозионных свойств биорастворимых магниевых сплавов занимаются научные коллективы из Университета науки и технологий МИСИС и Тольяттинского государственного университета. Но в их исследованиях используются в основном магниевые сплавы, содержащие редкоземельные элементы, сплавы в крупнозернистом состоянии, или сплавы, обработанные всесторонней ковкой.

В связи с этим **целью** настоящей работы явилась разработка научных подходов к повышению прочностных характеристик с обеспечением коррозионной стойкости магниевых сплавов Mg-Zn-Ca, Mg-Ca и Mg-Zn за счет формирования УМЗ структур и нанодисперсных частиц вторых фаз, используя

методы интенсивной пластической деформации.

В соответствии с поставленной целью решались следующие основные задачи:

1. Методом ИПДК сформировать наноструктурные состояния в магниевых сплавах Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn, установить их термическую стабильность и провести анализ структурно-фазовых превращений в процессе дополнительных термических обработок.

2. Установить закономерности влияния полученных наноструктур на прочность и усталостное поведение магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn.

3. Установить роль нанодисперсных частиц вторых фаз в повышении механических свойств в объемных РКУП образцах магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Zn.

4. Исследовать влияние нанодисперсных частиц на коррозионные свойства магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn в различных структурных состояниях.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлены режимы ИПДК, позволяющие сформировать наноструктурное состояние в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca со средним размером зерна 90 нм, содержащее нанодисперсные частицы  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ , образующееся в процессе интенсивной пластической деформации кручением, отличающееся термической стабильностью до 250°C с одновременным повышением предела прочности и предела усталостной выносливости в 1,8 и 1,2 раза соответственно.

2. Выявлены закономерности коррозии в наноструктурных ИПДК образцах Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn и показана возможность управления их коррозионными свойствами за счет формирования нанодисперсных частиц анодного или катодного типа, образующих гальваническую пару с матрицей.

3. Предложены режимы равноканального углового прессования магниевого сплава Mg-1Zn-0,2Ca, ведущие к формированию структуры со средним размером зерна 2 мкм, содержащей нанодисперсные частицы размером 20 нм и двойниковые границы, что обеспечило повышение прочности и более низкую скорость коррозии по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием сплава.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

Определены требования к структуре магниевое сплава Mg-Zn-Ca, которые ведут к высоким прочностным свойствам с сохранением коррозионной стойкости.

Полученные результаты представляют непосредственный интерес для разработки опытно-промышленных технологий изготовления медицинских имплантатов из УМЗ магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca.

Результаты работы показали, что в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca формирование УМЗ структуры, содержащей нанодисперсные частицы размером менее 20 нм, обеспечивает предел прочности более 280 МПа, а скорость коррозии 0,65 мм/год, что является перспективным для изготовления медицинских имплантатов для челюстно-лицевой хирургии и травматологии.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Режимы обработки магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca методом интенсивной пластической деформации кручением, которые обеспечивают формирование наноструктур с образованием нанодисперсных частиц вторых фаз.

2. Закономерности влияния нанодисперсных частиц в ИПДК образцах

сплавов системы Mg-Zn-Ca на термическую стабильность, повышение предела прочности и предела усталостной выносливости.

3. Закономерности управления коррозией наноструктурных ИПДК образцов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn, связанные с формированием нанодисперсных частиц вторых фаз анодного или катодного типа, и возможностью повышения коррозионной стойкости сплавов за счет уменьшения количества гальванических пар частица–матрица путем укрупнения частиц.

4. Параметры равноканального углового прессования магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, обеспечивающие формирование структуры со средним размером зерна 2 мкм, с нанодисперсными частицами вторых фаз размером 20 нм и двойниковыми границами, что обеспечивает повышенную прочность и более низкую скорость коррозии сплава по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием и делает перспективным использование этого сплава для медицинских применений.

#### **Достоверность и надежность полученных результатов**

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечивается непротиворечивостью результатов с основными закономерностями, выявленными при анализе литературных данных, применением современных методов и средств исследования, публикацией основных результатов в рецензируемых научных журналах, их обсуждением на ведущих российских и международных конференциях.

#### **Личный вклад соискателя**

Автор принимал непосредственное участие в проведении эксперимента, обработке и анализе результатов, обсуждал и интерпретировал вместе с научным руководителем экспериментальные результаты, участвовал в подготовке и написании статей. Все экспериментальные результаты, представленные в диссертации, получены при его активном участии. Соавторы публикаций по теме диссертации принимали участие в анализе полученных результатов и подготовке публикаций. Автор признателен к.т.н. Кулясовой О.Б. и д.ф.-м.н., профессору Р.З. Валиеву за обсуждения и консультации по диссертационной работе.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях: The Sixth International Symposium «BULK NANOMATERIALS: from fundamentals to innovations. BNM-2019». Уфа, Россия (25-27 сентября, 2019г); XV Всероссийская молодёжная научная конференция «Мавлютовские чтения». Уфа, Россия (26-28 октября 2021г); LXIII Международная конференция, посвященная 70-летию Тольяттинского государственного университета «Актуальные проблемы прочности». Тольятти, Россия (13-17 сентября 2021г); Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Москва, Россия (22-26 ноября, 2021г); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2022». Уфа, Россия (3-7 октября 2022 г); 6-я Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении – ИТММ-2022». Пермь, Россия (10–14 октября 2022 г); XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования». Санкт-Петербург, Россия (22–27 мая 2023г); VII международной молодежной научно-практической конференции «Magnitogorsk Rolling Practice 2023». Магнитогорск, Россия (30 мая – 3 июня 2023 г); Третья Международная школа-конференция молодых ученых «Кайбышевские чтения». Уфа, Россия (16 -21 октября 2023 г).

## **Связь работы с научными проектами**

Исследования проводились в рамках выполнения следующих проектов: РФФИ № 20-58-S52001 МНТ\_а «Исследование функциональных свойств биоразлагаемого магниевое сплава системы Mg-Ca с УМЗ/НК микроструктурой, имеющего на своей поверхности наноксидные АСО пленки, для ортопедических имплантатов нового поколения», РФФИ- ГФЕН\_а № 16-53-53039 «Повышение свойств биоразборимых магниевых сплавов путем их наноструктурирования методами интенсивной пластической деформации», РФФИ № 16-08-01013А «Разработка и исследование ультрамелкозернистых магниевых сплавов для медицинских применений»; проекта РФ-междисциплинарный № 20-63-47027 «Разработка и исследование наноструктурных металлов и миниатюризация медицинских изделий».

**Область исследования** соответствует требованиям паспорта научной специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы» (отрасль науки – технические, химические) по п. 1.2. «Исследование влияния параметров элементов структуры на свойства наноматериалов»; по п. 1.5. «Исследование взаимосвязи химического и фазового составов, структурного состояния с физическими, механическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноматериалов».

## **Публикации**

Основное содержание работы представлено в 10 научных публикациях, включая 2 публикации в журналах, входящих в перечень ВАК, 4 - входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 149 наименований, изложена на 100 страницах, содержит 41 рисунок и 6 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, соответствии с которой сформирована цель и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту, достоверность и апробация результатов работы, приведены сведения о публикациях и личном вкладе автора.

**Первая глава** посвящена анализу текущего состояния исследований в области современных биорезорбируемых материалов. Рассмотрены принципы легирования магниевых сплавов для изготовления имплантатов. Представлены методы ИПД, позволяющие получать наноструктурные и ультрамелкозернистые состояния в различных сплавах, проанализировано формирование УМЗ структур в биомедицинских магниевых сплавах. Исходя из проведенного анализа, была сформулирована цель настоящего исследования и основные задачи. В качестве ориентира для исследований и разработки было достижение в магниевых сплавах системы Mg-Zn-Ca предела прочности более 250 МПа и скорости растворения менее 1 мм/год.

**Вторая глава** посвящена описанию использованных материалов, методов обработки и методик экспериментальных исследований.

В качестве материалов для исследований были выбраны сплавы Mg- 1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn (вес. %). Сплавы Mg-1Zn-0,2Ca и Mg-1Zn были отлиты на Соликамском опытно-металлургическом заводе (Россия), сплав Mg-1Ca был получен в литом состоянии от кафедры материаловедения и технологии

материалов Пекинского университета (Китай). Исходные литые образцы были подвергнуты гомогенизационному отжигу в печи Nabertherm при температуре 450°C в течение 24 часов с охлаждением в воду.

Формирование наноструктурного состояния осуществляли методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Образцы в виде дисков, диаметром 20 мм и толщиной 2 мм, подвергали деформации кручением под давлением 6 ГПа со скоростью 1 об/мин. Количество оборотов при деформационной обработке было равно 10, деформацию проводили при комнатной температуре.

Для получения объемных образцов с УМЗ структурой использовали метод равноканального углового прессования (РКУП). В этом методе проводили обработку цилиндрических образцов с диаметром  $\varnothing 20$  и длиной 100 мм по маршруту Вс, в остастке с углом пересечения равных каналов 120°. Скорость деформации составляла 6 мм/мин. Цилиндрические заготовки перед деформацией выдерживали при температуре деформации в течение 20 мин. Для получения цельных образцов использовали РКУП с постепенным понижением температуры от 400°C до 250°C.

Макроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе Olympus GX51, растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100. Исследования структуры ИПДК образцов проводили на середине радиуса. Средний размер зерен был подсчитан методом секущих по ГОСТ 21 073.3 – 75, минимальное количество зерен каждого состояния было равно 300. Средний размер зерен и частиц, полученных методом ПЭМ, считали по темнопольным изображениям.

Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса с нагрузкой 50 г и временем выдержки 10 с. Испытания на растяжение выполняли на универсальной испытательной машине Instron 5982, используя малые плоские образцы с размерами рабочей части  $1 \times 0,6 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Для определения предела выносливости была использована испытательная машина на усталость Instron ElectroPulse 3000 при частоте испытаний 30 Гц. Испытания были проведены при асимметричном цикле нагружения ( $R = 0$ ). Для усталостных испытаний были вырезаны плоские малые образцы с размерами  $1 \times 0,6 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Испытывали минимум по 15 образцов на состояние.

Исследование коррозионных свойств проводили известным гравиметрическим методом в соответствии с ASTM G1-03-E. Для исследования весовой коррозии были использованы аналитические весы, A&D GR-200 обеспечивающие точность измерения до 0,001 г. Перед исследованием каждый образец взвешивался, после чего образцы полностью погружали в раствор Рингера и выдерживали при температуре 36°C в течение одного месяца. Контроль коррозии (веса) осуществлялся каждые сутки. На каждое состояние было исследовано по 3 образца. Вид и изменение массы образцов фиксировали каждые сутки с периодичной заменой раствора Рингера (каждые три дня).

Все указанные экспериментальные работы проводились в Центре коллективного пользования ЕИК и НИИ физики перспективных материалов УУНТ.

**В третьей главе** приведены результаты исследования влияния ИПДК и последующих отжигов на структуру и свойства магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn.

В исходном состоянии структура сплава Mg-1Zn-0,2Ca характеризовалась крупными зёрнами с размером 270 мкм. После ИПДК при комнатной температуре сплава Mg-1Zn-0,2Ca была сформирована наноструктура со

средним размером зерна 90 нм (Рисунок 1, а). Также в структуре обнаружены нанодисперсные частицы размером 10 нм, сформированные динамическим старением в процессе ИПДК (Рисунок 1, б). Согласно РСА наблюдаемые частицы – это фаза  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ .

В сплаве Mg-1Ca в процессе ИПДК происходит дробление эвтектики  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  каркасного типа. Часть эвтектики преобразуется в отдельные частицы  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ , распределенные в матрице Mg (Рисунок 2, а). Объемная доля эвтектики уменьшается с 6 до 4% в результате ее частичного растворения в твердом растворе в условиях ИПД. Согласно ПЭМ, средний размер зерна в ИПДК образцах сплава Mg-1Ca составил 210 нм (Рисунок 2, б). Большинство зерен имеют высокую плотность дислокаций. В полученной структуре обнаружены нанодисперсные частицы  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  размером около 5 нм (Рисунок 2, в).

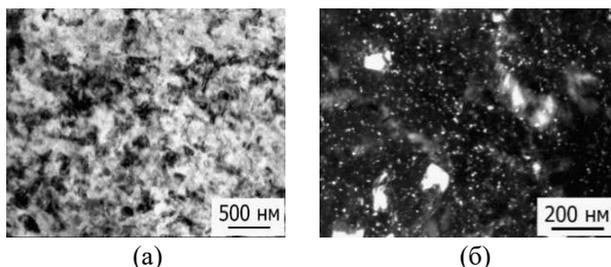


Рисунок 1. ПЭМ изображения структуры сплава Mg-1Zn-0,2Ca после ИПДК: (а) светлопольное изображение; (б) темнопольное изображение с нанодисперсными частицами

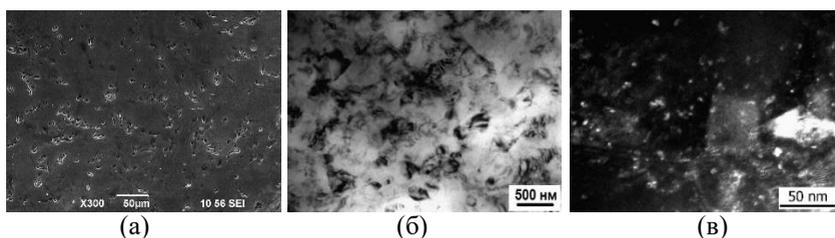


Рисунок 2. Микроструктура сплава Mg-1Ca, после ИПДК: (а) типичная структура (РЭМ); (б) светлопольное изображение (ПЭМ); (в) темнопольное изображение с нанодисперсными частицам  $\text{Mg}_2\text{Ca}$

В процессе ИПДК в образцах сплава Mg-1Zn была сформирована УМЗ структура со средним размером зерен 250 нм (Рисунок 3, а). В структуре наблюдались как зерна с высокой плотностью дислокаций (Рисунок 3, б), так и рекристаллизованные в процессе ИПД зерна, свободные от дислокаций.

Таким образом, структура с наименьшим размером зерна 90 нм была сформирована после ИПДК в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca, имеющем в исходной структуре дисперсные частицы второй фазы.

В результате отжига ИПДК образцов сплава Mg-1Zn-0,2Ca при температуре 150°C мин в течение 1 часа (Рисунок 4, а) средний размер зерен увеличился с 90 нм до 160 нм. Размер нанодисперсных частиц  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  заметно не изменился. При отжиге 200°C произошел рост зерна до 240 нм, наблюдалось большое количество зёрен, свободных от дислокаций (Рисунок 4, б). Более интенсивный

рост зерна - до 550 нм в ИПДК образцах сплава Mg-1Zn-0,2Ca произошел при температуре 250°C (Рисунок 4, в). При этой температуре также было выявлен рост частиц  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  с 10 нм до 90 нм. После отжига температуре 300°C средний размер зерен составил 4 мкм (Рисунок 4, г).

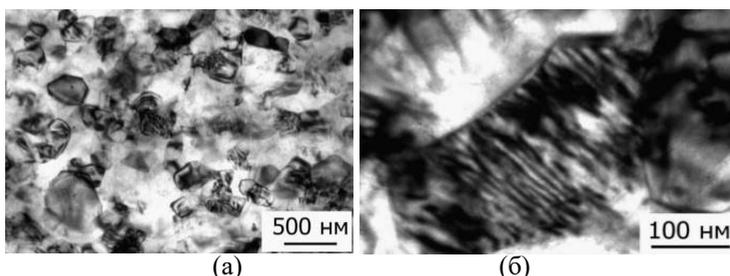


Рисунок 3. Микроструктура сплава Mg-1Zn, после ИПДК: (а) типичное светлопольное изображение структуры (ПЭМ); (б) отдельное зерно с высокой плотностью дислокаций (ПЭМ)

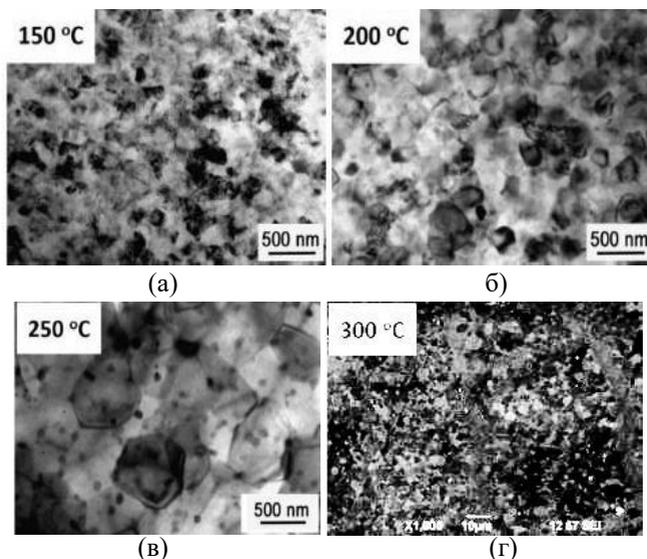


Рисунок 4. Микроструктура ИПДК образцов Mg-1Zn-0,2Ca после отжига: (а) 150°C, (б) 200°C, (в) 250°C, (г) 300°C; (а,б,в) ПЭМ; (г) РЭМ

В ИПДК сплаве Mg-1Ca после отжига при 250°C средний размер зерен увеличился до 1,1 мкм. Объемная доля эвтектики увеличилась с 4% (ИПДК состояние) до 5% (Рисунок 5, а, б).

В ИПДК сплаве Mg-1Zn средний размер зерен увеличился до 3 мкм уже после отжига при 150°C, при этом в структуре видны отдельные рекристаллизованные зерна (Рисунок 6, а). В результате ТО 300°C средний размер зерен увеличился до 25 мкм.

Таким образом, наиболее стабильной после отжига при температуре 250°C была структура ИПДК образцов сплава Mg-1Zn-0,2Ca, имеющая размер зерна

550 нм и содержащая частицы второй фазы.

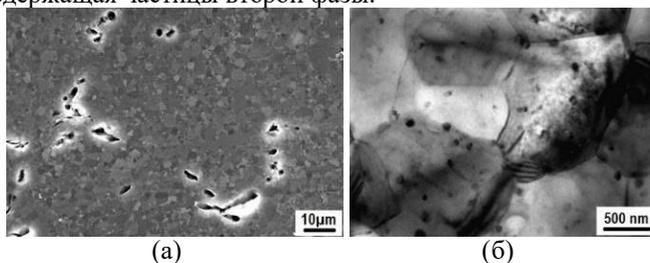


Рисунок 5. Микроструктура ИПДК образцов Mg-1Ca, после отжига при 250°C: (а) РЭМ; (б) (ПЭМ)

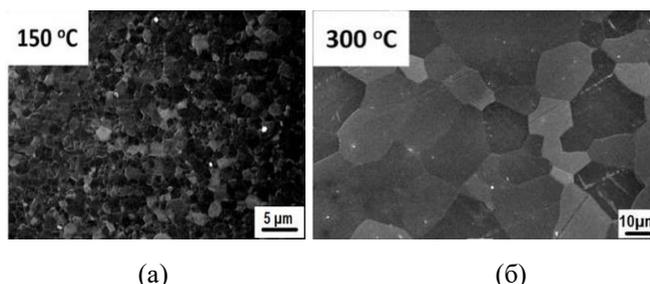


Рисунок 6. Микроструктура ИПДК образцов Mg-1Zn, после отжига: (а) 150°C; (б) 300°C

ИПДК образцы сплава Mg-1Ca с частицами раздробленной эвтектики показали промежуточную термостабильность (размер зерна 1,1 мкм после отжига при 250°C). ИПДК образцы сплава Mg-1Zn, в которых частицы отсутствовали (структура твердого раствора), имели наименьшую термостабильность (размер зерна 3 мкм после отжига при 150°C).

Микротвердость гомогенизированного крупнозернистого состояния сплава Mg-1Zn-0,2Ca составила  $40,5 \pm 4,2$  HV, и в результате ИПДК увеличилась в 2,5 раза (Рисунок 7, а). Для изучения термической стабильности микротвердости ИПДК образцов Mg-1Zn-0,2Ca проводили отжики в течение 1 часа в диапазоне температур 100-350°C, с шагом 50°C. При отжигах при температурах 100°C и 150°C наблюдали повышение микротвердости, которое можно связать с распадом твердого раствора, сформировавшегося при ИПДК и дополнительным выделением дисперсных частиц упрочняющих фаз. При температурах отжига выше 200°C происходило снижение микротвердости, что очевидно связано с началом рекристаллизации.

Однако оказалось, что ИПДК образцы Mg-1Zn-0,2Ca, показывающие высокие значения твердости (HV), в виду высоконапряженного состояния, разрушались хрупко. Пластичность появилась после отжига при температуре 300°C, когда сформировалась структура с размером зерна 4 мкм. Появление пластичности после отжига 300°C позволило зафиксировать прирост прочности до 225 МПа (в 1,8 раза больше относительно исходного состояния) (Рисунок 7, б). Стоит отметить, что относительное удлинение после отжига 300°C составило 11%, что также выше исходного значения.

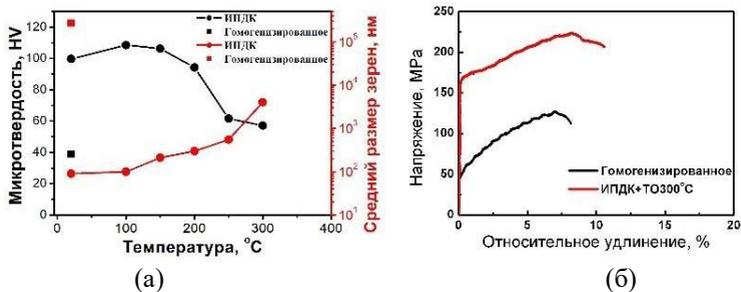


Рисунок 7. (а) Зависимость микротвердости и среднего размера зерна ИПДК образцов Mg-1Zn-0,2Ca в зависимости от температуры отжига; (б) диаграмма механических испытаний на растяжение

Можно отметить, что для образцов сплава Mg-1Ca и Mg-1Zn непосредственно после ИПДК также было характерно хрупкое разрушение при растяжении. Образцы Mg-1Ca после ИПДК и отжига при 250°C (размер зерна 1,1 мкм) имели предел прочности 245 МПа, что примерно 2,5 раза выше исходного гомогенизированного состояния (100 МПа) при относительном удлинении 4% (Рисунок 8, а).

В ИПДК образцах сплава Mg-1Zn рекристаллизация и рост зерна до размера 3 мкм прошли уже при температуре отжига 150°C. В результате формирования такой структуры предел прочности составил 210 МПа и относительное удлинение 8% (в исходном состоянии  $\sigma_b = 130$  МПа,  $\delta=13\%$ ) (Рисунок 8, б).

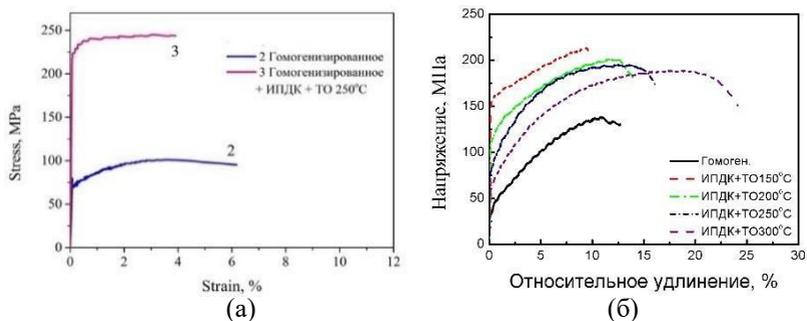


Рисунок 8. Диаграмма механических испытаний на растяжение сплавов: (а) Mg-1Ca; (б) Mg-1Zn

Таким образом, для всех выбранных сплавов непосредственно после ИПДК характерно хрупкое разрушение при растяжении, но последующий отжиг (при определенных температурах для каждого сплава) и формирование структуры с размером зерна в несколько микрон позволило сформировать в них повышенную прочность и пластичность.

Поскольку имплантаты испытывают циклические нагрузки, то были проведены усталостные испытания магниевого сплава Mg-1Zn-0,2Ca.

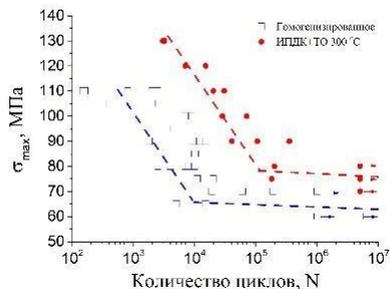


Рисунок 9. Диаграмма Веллера Mg-1Zn-0,2Ca в исходном состоянии и после ИПДК+ТО300°С

В исходном КЗ состоянии образцы проявили невысокие значения предела выносливости 60 МПа (Рисунок 9). После ИПДК и отжига при 300°С наблюдали повышение предела выносливости до 80 МПа, что на 30% выше, чем в исходном КЗ состоянии. При этом усталостная долговечность ИПДК образцов выше по сравнению с КЗ состоянием во всем диапазоне напряжений. Это свидетельствует о том, что формирование УМЗ состояния позволяет также значительно улучшить усталостные свойства, что перспективно для применения в медицинских изделиях, испытывающих значительные циклические нагрузки.

**В четвертой главе** изучена трансформация структуры в процессе РКУП и ее влияние на прочностные свойства магниевого сплава Mg-1Zn-0,2Ca.

Отмечено, что наиболее однородная структура с наименьшим размером зерна 2 мкм была сформирована после 8 проходов РКУП (Режим № 4) (Рисунок 10а). В тонкой структуре этого состояния были обнаружены нанодвойники деформации шириной 400 нм (Рисунок 10б) и нанодисперсные частицы размером 20 нм (Рисунок 10в). Структура характеризуется высокой плотностью дислокаций внутри зерен, однако границы четкие, что свидетельствует о структурном равновесии.

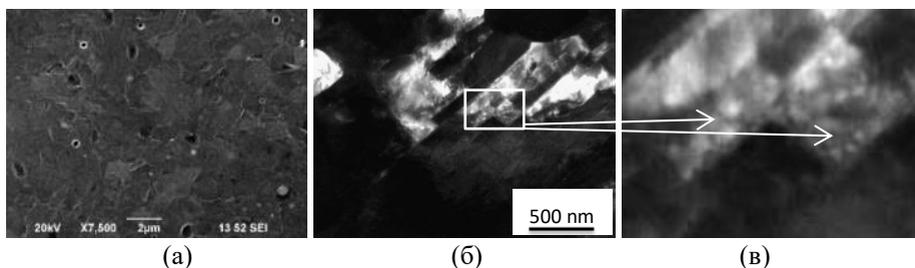


Рисунок 10. Микроструктура Mg-1Zn-0,2Ca, после РКУП 8 проходов: (а) (РЭМ); (б) нанодвойники; (в) нанодисперсные частицы размером 20 нм

Hv крупнозернистого состояния сплава Mg- 1Zn-0,2Ca составила 40,5±4,2 HV (Рисунок 11, а). С увеличением количества проходов РКУП происходило повышение значений микротвердости. Наибольшее значение микротвердости (69,5±6,7 HV) было достигнуто при наибольшей степени деформации и наименьшем среднем размере зерна (2 мкм) (РКУП n=8, Режим № 4).

В результате проведения механических испытаний на растяжение установлено, что наиболее заметный прирост прочности наблюдается в РКУП

образцах, подвергнутых 8 проходам (Рисунок 11 б). Величина предела прочности составила 280 МПа (что в 2,3 раза выше по сравнению с КЗ состоянием) при хорошей пластичности 15%. Такое повышение прочности можно объяснить формированием более однородной УМЗ структуры, содержащей нанодисперсные частицы и двойниковые границы. В частности, расчеты по формулам Холла-Петча и Ашбе-Орвана, показали, что измельчение среднего размера до 2 мкм и формирование нанодисперсных частиц размером 20 нм, при объемной доле частиц 0,005, способствует повышению предела текучести на 91,9 МПа и 34,8 МПа, соответственно. Экспериментальные значения предела текучести в РКУП образцах увеличились с 60 МПа до 189 МПа, т.е. на 129 МПа, что близко к сумме вкладов в предел текучести материала от измельчения зерна и дисперсионного упрочнения равного 126,7 МПа.

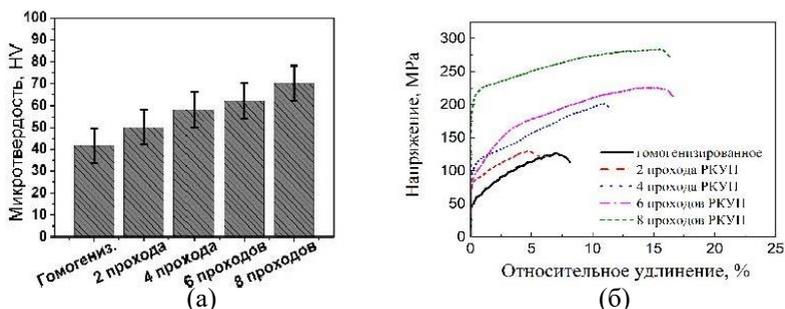


Рисунок 11. (а) Гистограмма микротвердости сплава Mg-1Zn-0,2Ca после различного количества проходов РКУП; (б) диаграмма механических испытаний на растяжение

**В пятой главе** представлены коррозионные свойства УМЗ магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn.

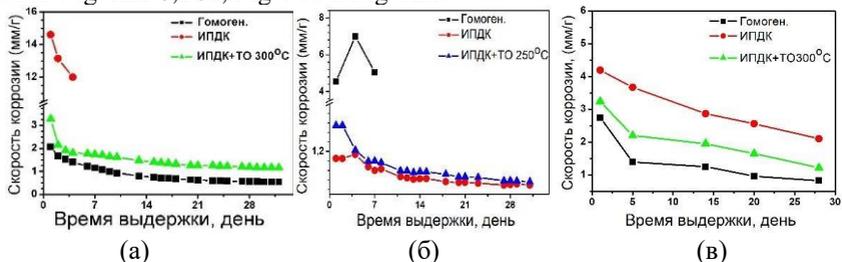


Рисунок 12. Скорость коррозии: (а) Mg-1Zn-0,2Ca; (б) Mg-1Ca; (в) Mg-1Zn

Наиболее коррозионностойким состоянием сплава Mg-1Zn-0,2Ca оказалось гомогенизированное состояние, где скорость коррозии на 32-е сутки составила 0,54 мм/год (Рисунок 12). Наиболее сильная коррозия наблюдалась у ИПДК образцов. В первые сутки эксперимента ИПДК образец потерял 10 % массы (скорость коррозии составила 14,6 мм/год). На 7-е сутки потеря исходной массы составила 40%, образец разрушился практически полностью (Рисунок 12). Коррозионная стойкость ИПДК образцов после отжига 300°C значительно выросла, и стала близка к коррозионной стойкости КЗ состояния.

Детальное исследование в РЭМ позволило установить, что в

гомогенизированном состоянии поверхность образца слабо покрыта коррозионными бороздками (Рисунок 13, а). Поверхность ИПДК образцов была покрыта множественными коррозионными ручейками, бороздками, а также глубокими язвами, что подтверждает высокую скорость коррозии этого состояния (Рисунок 13, б). На поверхности образцов после ИПДК+ТО 300°С наблюдали больше очагов коррозии по сравнению с гомогенизированным состоянием, однако намного меньше, чем по сравнению с ИПДК состоянием.

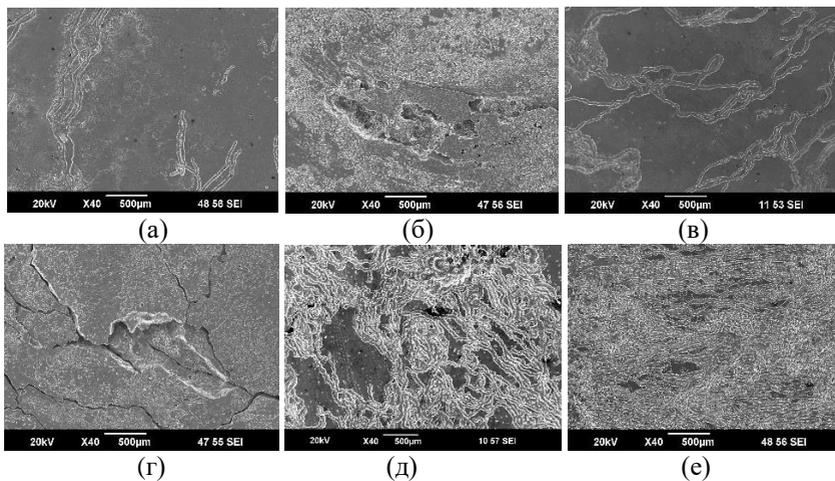


Рисунок 13. Структура поверхности образцов после 1 дня выдержки:  
 (а,б,в) сплав Mg-1Zn-0.2Ca: (а) гомогенизированное состояние; (б) после ИПДК;  
 (в) ИПДК + ТО 300°С; (г,д,е) сплав Mg-1Ca: (г) гомогенизированное состояние;  
 (д) после ИПДК; (е) после ИПДК + ТО 250°С

В сплаве Mg-1Ca наиболее интенсивная коррозия проходит в исходных КЗ образцах, в структуре которых наблюдали корсетную эвтектику по границам зерен (рисунок 12 б). Уже на 4-е сутки образец раскололся и потерял почти половину своей массы. ИПДК образцы продемонстрировали лучшую коррозионную стойкость. После 32 дней выдержки в растворе Рингера они потеряли только треть веса, скорость составила 0,57 мм/год. Образцы после ИПДК+ТО250°С продемонстрировали хорошую коррозионную стойкость, скорость коррозии на 32 день выдержки составила 0,67 мм/год.

В результате исследования поверхности гомогенизированных образцов после выдержки в растворе Рингера в течение 1 дня установлено, что формирование глубоких ям и бороздок характерно в местах, где находилась эвтектика (Рисунок 13, з). Эвтектика в сплаве Mg-1Ca представляет собой частицы Mg<sub>2</sub>Ca, окруженные твердым раствором магния, обедненным Са.

По литературным данным в сплаве Mg-1Ca образуется гальваническая пара «частица Mg<sub>2</sub>Ca – твердый раствор α-Mg», в которой частица является анодом, а α-Mg катодом. В процессе анодной реакции в первую очередь растворяются частицы Mg<sub>2</sub>Ca, в результате чего на поверхности возникает точечная коррозия. Прилегающая к очагам поверхность также покрыта мелкими

ямками, что говорит об одновременном протекании катодной реакции (коррозии матрицы) (Рисунок 13, з).

В ИПДК образцах Mg-1Ca эвтектика разбита на отдельные частицы  $Mg_2Ca$ , окруженные пересыщенным твердым раствором Ca в  $\alpha$ -Mg, соответственно, разность потенциалов пары  $\alpha$ -Mg -  $Mg_2Ca$  уменьшается, в результате чего электрохимическая активность этой пары снижается.

Соответственно, они продемонстрировали лучшую коррозионную стойкость по сравнению с гомогенизированным состоянием, на их поверхности характерно образование специфических ручейков, а также мелких ямок (Рисунок 13, д) в местах, где вероятно, находились частицы  $Mg_2Ca$ . Поверхность образцов после ИПДК+ТО250°C имела более высокую плотность ручейков и более крупные ямки, по сравнению с ИПДК образцом (Рисунок 13, е). В образцах ИПДК+ТО250°C пересыщенный твердый раствор распадается, в результате чего электрохимическая активность пары  $\alpha$ -Mg -  $Mg_2Ca$  несколько увеличивается, но все же остаётся намного меньше по сравнению с гомогенизированным состоянием.

Наиболее коррозионностойким состоянием сплава Mg-1Zn оказалось гомогенизированное, в котором скорость коррозии составила 0,8 мм/год (Рисунок 12 в). Причиной такого поведения является отсутствие частиц вторичных фаз, которые формируют коррозионные гальванические пары. В результате ИПДК в сплаве Mg-1Zn произошло измельчение зеренной структуры, появились множественные дефекты в виде дислокаций и новых границ зерен, в результате чего скорость коррозии возросла и стала равной 2,1 мм/год. После термической обработки ИПДК образцов, произошел частичный возврат структуры, в результате скорость коррозии уменьшилась по сравнению с ИПДК состоянием до 1,2 мм/год.

Результаты исследования в РЭМ поверхности образцов Mg-1Zn, подвергнутых коррозионным испытаниям, хорошо согласуются с результатами гравиметрических исследований (Рисунок 14).

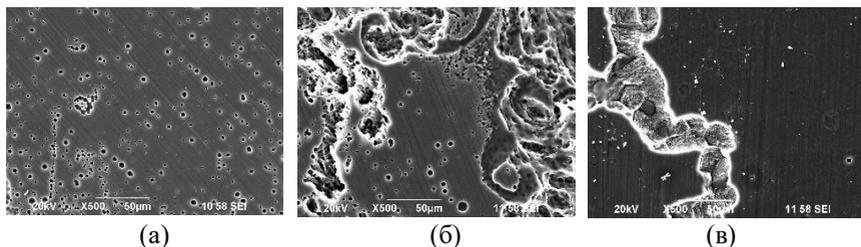


Рисунок 14. Структура поверхности образцов Mg-1Zn (РЭМ):  
(а) в гомогенизированном состоянии; (б) после ИПДК; (в) после ИПДК+ТО 300°C, после 1 дня выдержки в растворе Рингера.

Видно, что в гомогенизированных образцах Mg-1Zn поверхность менее подвержена коррозии, тогда как в образцах после ИПДК на поверхности наблюдали глубокие коррозионные язвы и ручейки. Поверхность образцов после ИПДК+ТО300°C более подвержена коррозионным изменениям по сравнению с

исходным состоянием, но менее, чем по сравнению с ИПДК образцами.

Была проанализирована также коррозионная стойкость сплава Mg-1Zn-0,2Ca деформированного методом РКУП (режим 4,  $n=8$ ) (Таблица 2). Установлено, что скорость коррозии РКУП образцов несколько выше, чем в исходном состоянии и составляет 0,65 мм/год (Таблица 2). Однако полученное значение не критично для применения этого сплава в медицинских целях в качестве имплантатов. На поверхности образцов в РКУП состоянии никаких глубоких ямок не наблюдалось, что говорит о хорошей коррозионной стойкости. Ранее в структуре РКУП образцов были выявлены нанодвойники деформации (Рисунок 10 б). Меньшее расстояние между атомами в двойниковых границах, по сравнению с произвольными границами, может быть объяснением сохранения хорошей коррозионной стойкости РКУП образцов, несмотря на сильное измельчение зеренной структуры.

Таким образом, результаты исследований, представленных в настоящей работе, показывают, что сплав после РКУП демонстрирует хорошее сочетание коррозионной стойкости, повышенной прочности и пластичности (табл.2).

Таблица 2. Механические свойства и скорость коррозии сплава Mg- 1Zn-0,2Ca во время испытаний

Обработка	$\sigma_B$ МПа	$\delta$ , %	Скорость коррозии (мм/год)
Гомогенизированное	125±11	8,7±1,2	0,54±,012
РКУП (режим 4, $\varepsilon = 6,4$ )	280±15	16,5±2,3	0,65±0,15
WE43, крупнозернистый*	234	9	1,09

\*Мартыненко Н.С. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.т.н. Москва.2019. – 24с.

В целом, исследования показывают, что, варьируя средний размер зерна, размер нанодисперсных частиц, и количество нанодвойников, можно контролируемым образом менять коррозионную стойкость магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca.

Для сравнения в таблице 2 приведены, также данные по прочности, пластичности и коррозионной стойкости магниевого сплава WE43, который используется в настоящее время фирмой MAGNEZIX (Германия) для изготовления биорезорбируемых магниевых имплантатов. Из таблицы 2 следует, что РКУП образцы сплава Mg-1Zn-0,2Ca имеют большой потенциал для применения в качестве материала для изготовления биорезорбируемых имплантатов (винты, штифты, пластины) для челюстно-лицевой хирургии и травматологии.

## Заключение

В работе выполнен комплексный анализ влияния интенсивной пластической деформации методами ИПДК и РКУП на структурно - фазовые превращения, прочностные и коррозионные свойства магниевых сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca и Mg-1Zn, в частности:

1. Установлены особенности наноструктурных превращений в магниевых сплавах Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn в процессе ИПДК. Определены средний размер зерна 90-250 нм, фазовый состав и размер нанодисперсных частиц вторых фаз, менее 10 нм, а также особенности их изменения в процессе дополнительной термической обработки, ведущие к повышению прочностных и усталостных свойств.

2. Проведён анализ эволюции структуры сплава Mg-1Zn-0,2Ca в процессе РКУП. Определены режимы РКУП, а также дополнительной термической обработки, обеспечивающие получение целостных объемных заготовок, которые характеризуются средним размером зерна 2 мкм, нанодисперсными частицами размером 20 нм и формированием двойниковых границ.

3. В результате исследований наноструктурных ИПДК образцов исследуемых сплавов показана возможность управления их коррозионными свойствами за счет формирования нанодисперсных частиц анодного или катодного типа. Установлено, что:

- корродирование поверхности сплава Mg-1Zn-0,2Ca происходит по катодной реакции, причём наиболее стойким состоянием сплава Mg-1Zn-0,2Ca является гомогенизированное состояние, в котором скорость коррозии на 32-е сутки составила 0,54 мм/год;

- корродирование поверхности сплава Mg-1Ca происходит по анодной реакции, причём наиболее интенсивно коррозия идёт в исходных КЗ образцах, в структуре которых наблюдали корсетную эвтектику по границам зерен, а ИПДК-образцы продемонстрировали более высокую коррозионную стойкость в связи с образованием в структуре пересыщенного твердого раствора и снижением разницы электрохимических потенциалов гальванической пары  $\alpha$ -Mg - Mg<sub>2</sub>Ca;

- гомогенизированное состояние сплава Mg-1Zn является наиболее коррозионностойким (скорость коррозии составила 0,8 мм/год), причём вносимые структурные изменения в процессе ИПДК ухудшают коррозионную стойкость сплава.

4. Показано, что обработка методом РКУП сплава Mg-1Zn-0,2Ca позволяет обеспечить повышенную прочность (280 МПа), пластичность (16%) и высокую коррозионную стойкость (0,65 мм/год), в связи, с чем сплав после РКУП обработки может быть рекомендован для использования в качестве материала при изготовлении медицинских имплантатов.

## Публикации по теме диссертации, входящие в список ВАК

1. **Khudododova G.D.**, Kulyasova O.B., Nafikov R.K., Islamgaliev R.K. The structure and mechanical properties of biomedical magnesium alloy Mg–1%Zn–0.2%Ca. *Frontier Materials & Technologies*. 2 (2022) 105-112. (K2, специальность 2.6.6).
2. **Худододова Г.Д.**, Кулясова О.Б. Исламгалиев Р.К. Прочностные и коррозионные свойства УМЗ сплава Mg-Zn-Ca. *Наноиндустрия*. 15, 7-8 (2022) 426-433. (K2, специальность 2.6.6).
3. **Худододова Г.Д.**, Кулясова О.Б. Влияние структурных изменений на механические свойства сплава Mg-1%Zn, обработанного методом РКУП. *Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования*. 3 (2022) 107-111. (K3, специальность 2.6.1).

## Публикации по теме диссертации, входящие в список Scopus

4. Kulyasova O.B., **Khudododova G.D.**, Dyakonov G.S., Zheng Y., Valiev R.Z. Effect of microstructure refinement on the corrosion behavior of the bioresorbable Mg-1Zn-0.2Ca and Mg-1Ca alloys. *Materials*. 15 (2022) 6749. (Q2=K1)
5. **Khudododova G.D.**, Kulyasova O.B., Islamgaliev R.K., Valiev R.Z. Microstructure and mechanical properties of the Mg–Zn–Ca biodegradable alloy after severe plastic deformation. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 672 (2019) 012030.
6. Nafikov R.K., Kulyasova O.B., **Khudododova G.D.**, Enikeev N.A. Microstructural assessment, mechanical and corrosion properties of a Mg-Sr alloy processed by combined severe plastic deformation. *Materials*. 16 (2023) 2279. (Q2=K1).

## Иные публикации по теме диссертации

7. Kulyasova O.B., **Khudododova G.D.**, Dyakonov G.S., Bazhenova J.V., Valiev R.Z. Characterization and the corrosion behavior of the bioresorbable Mg-1Ca alloy. *Materials. Technologies. Design*. 4, 3 (2022) 13-23.
8. Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., **Khudododova G.D.**, Islamgaliev R.K., Parfenov E.V. Nanostructured bioresorbable Mg alloys for medical application. *Materials. Technologies. Design*. 3, 3 (2021) 49-55.
9. Kulyasova O.B., **Khudododova G.D.**, Islamgaliev R.K. Structure and strength of Zn-Li-Mg alloy processed by high pressure torsion. *Material Science. Non-Equilibrium phase transformation*. Varna, Bulgaria. 2021. (тезисы)
10. **Худододова Г.Д.**, Икрамова М., Кулясова О.Б., Исламгалиев Р.К. Исследование механических свойств и коррозионной стойкости биомедицинского магниевого сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca, после интенсивной пластической деформации. Третья международная школа-конференция молодых ученых «Кайбышевские чтения» Уфа, 2023 г., с. 148. (тезисы)

Соискатель

Г.Д. Худододова

**ХУДОДОДОВА Ганджина Дастамбуевна**

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ  
БИОРАСТВОРИМЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАГНИЕВЫХ  
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg –Zn –Ca**

**Специальность**

**2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**