

УДК 669.721:539

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Mg-1%Zn-XCa В ПРОЦЕССЕ ИПДК

О. Б. Кулясова<sup>1</sup>, Р. К. Исламгалиев<sup>2</sup>, Р. З. Валиев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>elokbox@mail.ru, <sup>2</sup>rinatis@mail.ru, <sup>3</sup>ruslan.valiev@ugatu.su

<sup>1–3</sup> ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

<sup>1,3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

*Поступила в редакцию 14.11.2016*

**Аннотация.** В работе исследована структура и механические свойства магниевых сплавов системы Mg-1%Zn-xCa после интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Установлено, что химический состав сплава существенно влияет на формирование нанокристаллической структуры. Показано, что после ИПДК сплава Mg-1%Zn-0,005%Ca средний размер зерен составил 250 нм. ИПДК сплава с повышенным до 0,2% содержанием Ca в сплаве приводит к формированию наноструктуры со средним размером зерна 90 нм. Методом измерения микротвердости было показано, что все образцы, подвергнутые ИПДК характеризуются высокими значениями микротвердости. Установлено, что формирование мелкодисперсных частиц Mg<sub>2</sub>Ca способствует повышению термостабильности структуры сплава.

**Ключевые слова:** магниевый сплав, УМЗ структура, механические свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Магниевые сплавы обладают большим потенциалом для применения в медицине в качестве имплантатов, т.к. они полностью биосовместимы, обладают механическими свойствами схожими с механическими свойствами естественной кости, не вызывают воспалительной реакции и стимулируют рост новой костной ткани [1]. Кроме того, магний играет важную роль в метаболизме и присутствует в костной ткани. Благодаря способности магния к растворению, исчезает необходимость в повторной операции по удалению имплантата. Недостатком сплавов на основе магния является их невысокая прочность. Повышение прочности с помощью большого количества упрочняющих добавок, как правило, резко снижает пластичность и вязкость разрушения, что делает сплав непригодным для использования в качестве имплантатов. Более того, ввиду растворимости сплава в организме человека, существенно сужается выбор легирующих элементов, которые должны быть биологически инертными, либо быть совместимыми со средой организма. В данной работе для легирования использованы цинк и

кальций, которые так же являются жизненно необходимыми для человека. Легирование цинком повышает прочность сплава, добавление кальция в количестве нескольких десятков долей процента повышает коррозионную стойкость сплава [2–4]. Также повышения прочности возможно достичь измельчением зеренной структуры различными методами [5], например методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Таким образом, целью данной работы стало изучение влияния химического состава сплава на изменения микроструктуры и механических свойств в процессе ИПДК.

### Материалы и методики исследования

В качестве материала для исследований были выбраны сплавы Mg-1%Zn-0,005%Ca, Mg-1%Zn-0,1%Ca и Mg-1%Zn-0,2%Ca в литом состоянии. Исходные литые образцы были подвергнуты гомогенизационному отжигу при температуре 450°C в течение 24 часов с охлаждением в воду. Термическая обработка образцов проводилась в муфельной печи Nabertherm. Формирование наноструктурного состояния осуществляли методом интенсивной пластической деформации кручением при комнатной темпера-

туре. Для этого диски, диаметром 20 мм и толщиной 1 мм, подвергали кручению под высоким давлением (6 ГПа) с количеством оборотов равным 10. Макроструктуру исследовали на оптическом микроскопе Olympus GX51. Анализ микроstructures проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 с ускоряющими напряжениями 10 кВ и 200 кВ соответственно. Исследования структуры проводили на середине радиуса образцов. Измерение микротвердости (Hv) осуществляли методом Виккерса на микротвердомере Micromet 5101 с нагрузкой 50 г и временем выдержки 10 с.

### Результаты исследования и их обсуждение

Структура образцов исследованных сплавов представлена на рис. 1. Структура сплава

Mg-1%Zn-0,005%Ca после гомогенизационного отжига состоит из равноосных зерен  $\alpha$ -Mg со средним размером 555 мкм (рис. 1, а). Внутри зерен, а также по границам наблюдаются частицы размерами до 30 мкм, в соответствии с литературой [3, 6, 7] это фаза  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  с тригональной структурой. Объемная доля  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  частиц составила 1%. В теле зерен, также как и на их границах, были обнаружены мелкие частицы размером до 1 мкм (рис. 1, б), которые соответствуют фазе  $\text{Mg}_2\text{Ca}$ , и, согласно [7], присутствуют в магниевых сплавах исследуемой системы с содержанием  $\text{Zn} \leq 2,5\%$ . В образцах сплава Mg-1%Zn-0,1%Ca после гомогенизационного отжига наблюдается крупнозернистая неоднородная структура со средним размером зерен 410 мкм (рис. 1, в).

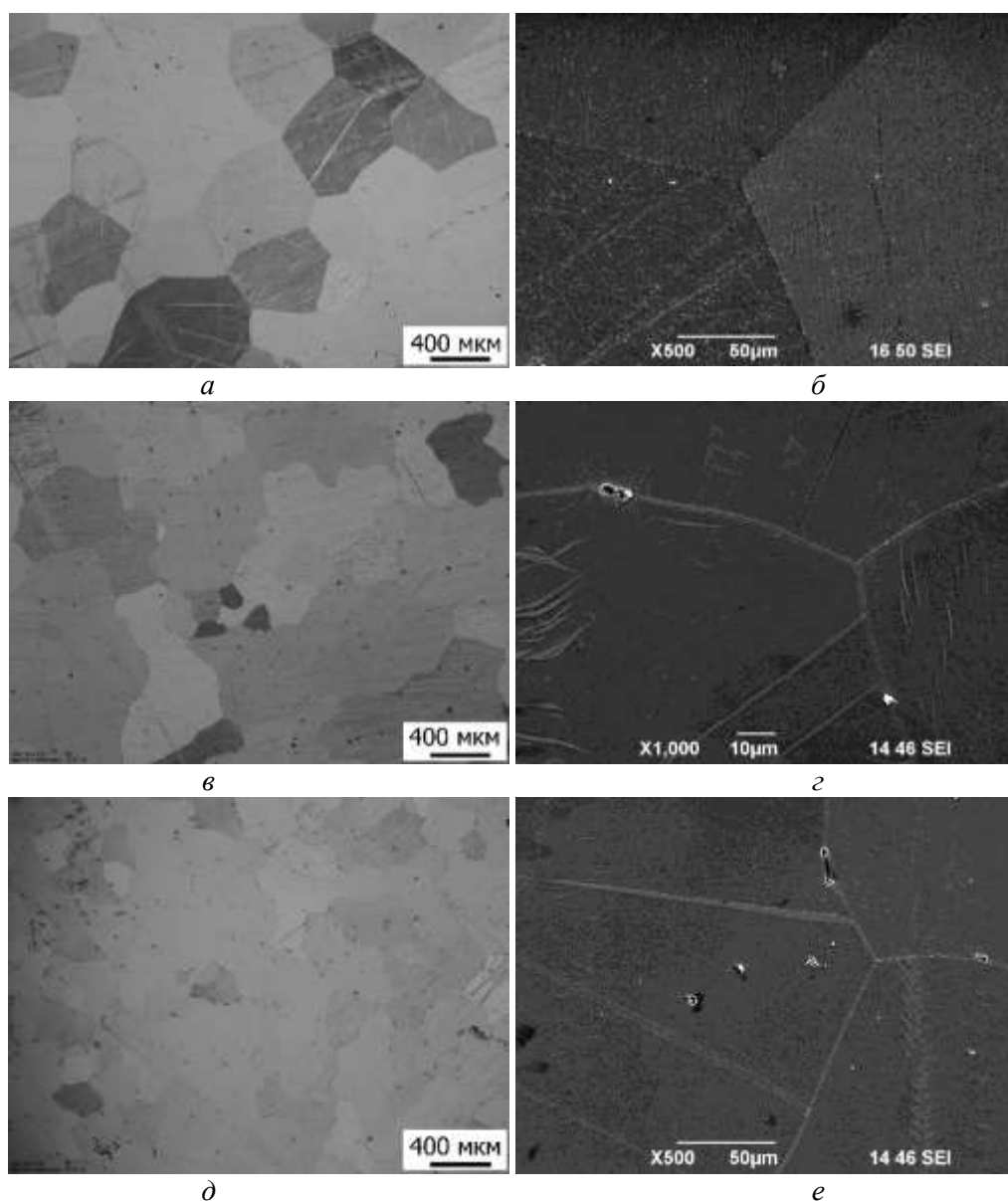
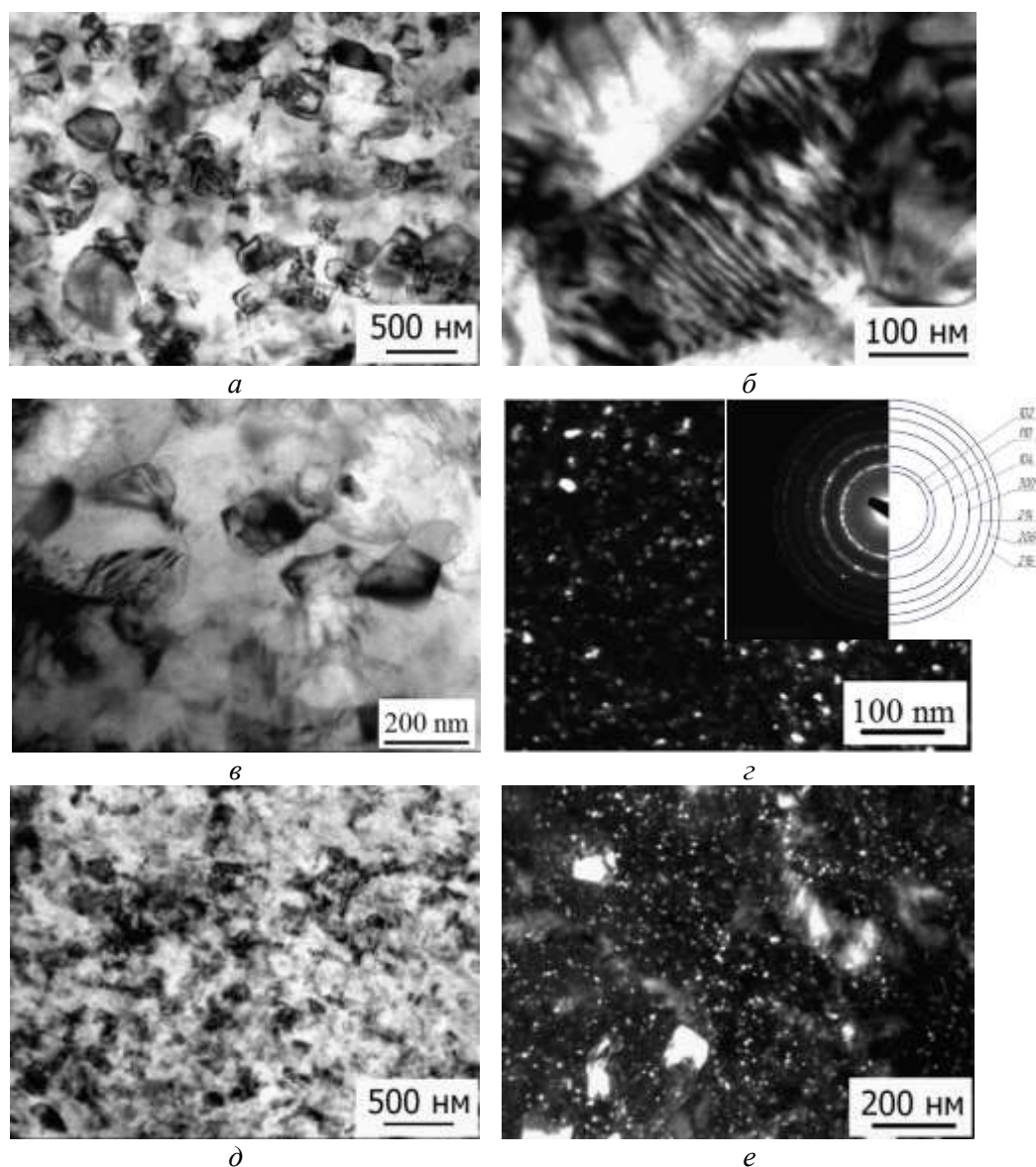


Рис. 1. Структура образцов магниевых сплавов после гомогенизационного отжига: а, б – Mg-1%Zn-0,005%Ca; в, г – Mg-1%Zn-0,1%Ca; д, е – Mg-1%Zn-0,2%Ca

В структуре присутствовали частицы  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  с размером до 30 мкм и объемной долей 2,5%. По границам зерен были выявлены  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  частицы, имеющие размер 4 мкм, однако внутри зерен наблюдались мелкие  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  частицы с размерами до 1 мкм (см. рис. 1, *з*). Средний размер зерна (СРЗ) в образцах сплава  $\text{Mg-1\%Zn-0,2\%Ca}$  составил 270 мкм (см. рис. 1, *д*). В теле зерен также присутствуют  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  частицы размером до 1 мкм, а на границе размер этих частиц составил 4 мкм, объемная доля частиц  $\text{Mg}_2\text{Ca}$  в образцах сплава  $\text{Mg-1\%Zn-0,2\%Ca}$  составил 4%. В структуре всех исследуемых образцов хорошо просматривались двойники отжига различных размеров (см. рис. 1, *а, з, е*). На основе полученных результатов было

установлено, что при увеличении процентного содержания кальция с 0,005 до 0,2% объемная доля частиц  $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$  увеличивается с 1 до 4%, средний размер частиц возрастает, а средний размер самих зерен уменьшается с 555 до 270 мкм. Эффект уменьшения среднего размера зерен с увеличением содержания кальция уже наблюдали в работах [8, 9].

Было проведено исследование эволюции структуры сплава в ходе интенсивной пластической деформации методом ИПДК. В процессе ИПДК в образцах сплава  $\text{Mg-1\%Zn-0,005\%Ca}$  была сформирована ультрамелкозернистая структура со средним размером зерен 250 нм, однако в структуре



**Рис. 2.** Структура образцов сплавов после ИПДК:  
*а, б* –  $\text{Mg-1\%Zn-0,005\%Ca}$ ; *в, з* –  $\text{Mg-1\%Zn-0,1\%Ca}$ ; *д, е* –  $\text{Mg-1\%Zn-0,2\%Ca}$ .  
*а, в, з* – типичная картина структуры, *б* – единичное зерно с высокой плотностью дислокаций;  
*з, е* – мелкодисперсные частицы в структуре образцов (темное поле);  
*з* – дифракционная картина от частиц  $\text{Mg}_2\text{Ca}$

также наблюдали небольшое количество (до 3%) крупных зерен с размером до 620 нм (см. рис. 2, а, б). Структура некоторых зерен характеризовалась большой плотностью дислокаций (см. рис. 2, б). Также наблюдались рекристаллизованные в процессе деформации зерна, свободные от дислокаций (см. рис. 2, а).

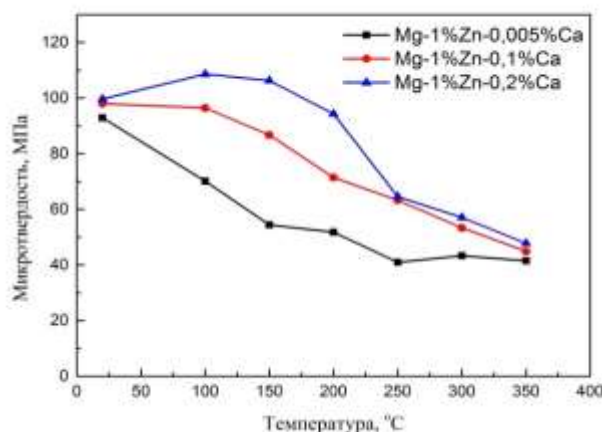
Типичная микроструктура образцов сплава Mg-1%Zn-0,1%Ca после ИПДК представлена на рис. 2, в, г. Средний размер зерен в образцах, подвергнутых ИПДК, уменьшился до 150 нм (см. рис. 2, в). Неоднородность дифракционного контраста объясняется высокой плотностью дислокаций внутри зерен. В структуре было обнаружено наличие дисперсных частиц со средним размером порядка 10 нм (см. рис. 2, з). В результате анализа электроннограмм было установлено, что наблюдаемые на темнопольном изображении частицы (см. рис. 2, з), соответствуют составу Mg<sub>2</sub>Ca.

Однородная нанокристаллическая структура со средним размером 90 нм была сформирована в образцах сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca методом ИПДК (см. рис. 2, д, е). Как видно из результатов ПЭМ (см. рис. 2, д) в результате ИПДК сформировалась измельченная зеренно-субзеренная структура, большинство зерен и фрагментов имеют несовершенные трудноразличимые границы, что вероятно обусловлено высокой плотностью дефектов и большими внутренними напряжениями. Частицы Mg<sub>2</sub>Ca порядка 10 нм были обнаружены также в структуре образцов сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca (см. рис. 2, е).

Механическое поведение сплавов после гомогенизационного отжига и ИПДК было проанализировано методом измерения микротвердости. Значения микротвердости гомогенизированных образцов сплавов Mg-1%Zn-0,005%Ca, Mg-1%Zn-0,1%Ca и Mg-1%Zn-0,2%Ca составили

42, 44 и 50 Hv соответственно. В процессе интенсивной пластической деформации кручением микротвердость в исследуемых сплавах повысилась до значений 93, 98 и 99 Hv соответственно. Можно отметить, что чем больше содержание Ca в сплаве, тем выше микротвердость сплава, как в гомогенизированном состоянии, так и после ИПДК. Несколько возможных механизмов могут быть ответственными за повышение микротвердости в исследуемых образцах. Первый – это твердорастворное упрочнение. Второй – эффект, связанный с уменьшением среднего размера зерна, и третий – дисперсное упрочнение. Для изучения термической стабильности были проведены изохронные отжики и получена зависимость микротвердости от температуры отжига (рис. 3). Видно, что в образцах сплава Mg-1%Zn-0,005%Ca уже при отжиге 100 °C микротвердость заметно уменьшается (на 45%) до 70 Hv, а при отжиге 150 °C снижается до 55 Hv. Предположительно это связано с отсутствием мелкодисперсных частиц фазы Mg<sub>2</sub>Ca, которые сдерживают рост зерен, в результате структура стремительно трансформируется в крупнозернистую. В образцах сплава Mg-1%Zn-0,1%Ca микротвердость образцов монотонно снижается с увеличением температуры дополнительной термической обработки (ТО).

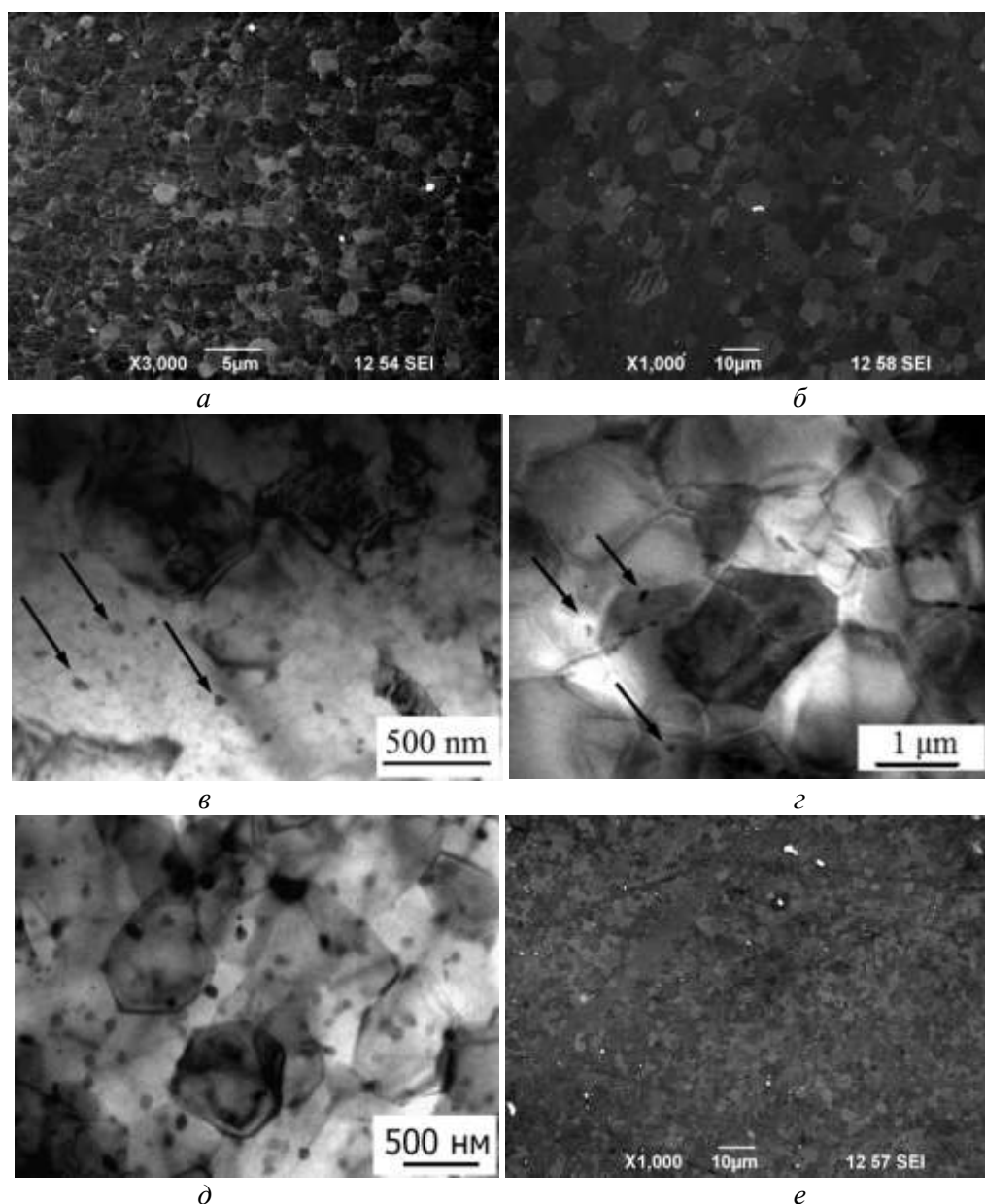
В образцах сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca после дополнительной ТО при 150 °C наблюдали увеличение значений микротвердости до 108 Hv (на 18%), что скорее всего указывает на протекание процессов старения. И только после отжига при температуре 250 °C заметно резкое снижение значений микротвердости, что говорит о стабильности структуры до этой температуры.



**Рис. 3.** Термостабильность образцов сплавов Mg-1%Zn-0,005%Ca, Mg-1%Zn-0,1%Ca и Mg-1%Zn-0,2%Ca, подвергнутых ИПДК и дополнительным отжигам.

Микроструктура образцов сплава Mg-1%Zn-0,005%Ca после ИПДК и дополнительного отжига при 150 °С характеризовалась неоднородным размером зерен (рис. 4, а). Крупные зерна размером 3 мкм занимали  $\approx 40\%$  просмотренной площади, что свидетельствовало о нестабильности зеренной структуры. При температуре отжига 250 °С средний размер зерен в ИПДК образцах составил уже 8 мкм (рис. 4, б). В ИПДК образцах сплава Mg-1%Zn-0,1%Ca и ТО при 150 °С происходила релаксация структуры, плотность дислокаций заметно снизилась (рис. 4, в). Средний размер частиц Mg<sub>2</sub>Ca увеличился до 50 нм, объемная доля которых составила 3 %, однако средний

размер зерен не превышал 500 нм. При температуре дополнительного отжига 200 °С в образцах был установлен рост среднего размера зерен, который увеличился до 1,5 мкм (рис. 4, г). В структуре ИПДК образцов сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca заметный рост зерен начался с температуры дополнительного отжига при температуре 250 °С, средний размер зерен составил 550 нм (см. рис.4, д). При этой температуре также наблюдали рост Mg<sub>2</sub>Ca частиц до размера 80 нм, объемная доля их составила 7,5 %. При температуре 300 °С средний размер зерен составил 4 мкм (см. рис. 4, е). То есть, наличие мелкодисперсных частиц Mg<sub>2</sub>Ca привело к повышению термостабильности структуры.



**Рис. 4.** Структура образцов сплавов после ИПДК и дополнительных отжигов: а, б – Mg-1%Zn-0,005%Ca; в, г – Mg-1%Zn-0,1%Ca; д, е – Mg-1%Zn-0,2%Ca; а – 150 °С, б – 250 °С; в – 150 °С; г – 200 °С; д – 250 °С; е – 300 °С.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что содержание Са в сплавах системы Mg-Zn-Ca оказывает влияние на величину рекристаллизаций зерен, формирующихся в процессе гомогенизационного отжига. Увеличение содержания кальция до 0,2% ведет к уменьшению среднего размера зерен, и, соответственно к увеличению микротвердости образцов

2. Химический состав сплава существенно влияет на формирование нанокристаллической структуры. Так, увеличение содержания Са в сплаве способствует формированию нанокристаллической структуры методом ИПДК в сплаве Mg-1%Zn-0,2%Ca.

3. Во всех образцах после ИПДК было обнаружено повышение значений микротвердости. Максимальное значение 99 Hv было достигнуто в образцах сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca, в которых был сформирован наименьший средний размер зерен и однородное распределение мелкодисперсных частиц Mg<sub>2</sub>Ca.

4. Установлено, что структура ИПДК образцов сплава, в которой отсутствуют мелкодисперсные частицы Mg<sub>2</sub>Ca, не обладает термической стабильностью. Значительный рост зерна (3 мкм) наблюдается уже при температуре 150 °С. Таких же значений среднего размера зерен образцы сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca достигают при более высокой температуре 300 °С, вследствие наличия наибольшей объемной доли мелкодисперсных частиц Mg<sub>2</sub>Ca второй фазы. Тем самым формированием мелкодисперсных частиц Mg<sub>2</sub>Ca была повышена стабильность структуры.

Работа выполнена при поддержке РФФИ №16-08-01013 А и гранта СПбГУ 6.37.204.2016.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Staiger M. P., Pietak A. M., Huadmai J., Dias G.** Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // *Biomaterials*. Vol.27 pp. 1728–1734, 2006 [M.P.Staiger, A.M.Pietak, J.Huadmai, G.Dias. "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review", *Biomaterials*, 2006, Vol.27 pp. 1728–1734.]
2. **Cha P. R., Han H. S., Yang G. F., Kim Y. C., Hong K. H., Lee S. C., Byun J. Y.** Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases // *Sci. Rep.* 2013. Vol. 3, 28 pp. 2367–2375. [P.R.Cha, H.S.Han, G.F.Yang, Y.C.Kim, K.H.Hong, S.C.Lee, J.Y.Byun "Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases", *Sci. Rep.*, 2013, Vol.3, 28, pp.2367–2375.]
3. **Bakhsheshi-Rad H. R., Reza H., Idris M. H., Kadir M. R., Farahany S., Fereidouni A., Yahya M. Y.** Characterization and corrosion behaviour of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn implant alloys // *Applied Mechanics and Materials*. 2012. Vol. 121–126, pp. 568–572. [H.Bakhsheshi-Rad, H.Reza, M.H.Idris, M.R.Kadir, S.Farahany, A.Fereidouni, M.Y.Yahya

"Characterization and corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn implant alloys", *Appl. Mech. Mat.*, 2012, Vol.121, pp. 568–572]

4. **Zhang Y. N., Liu X. D., Altounian Z., Medraj M.** Coherent nanoscale ternary precipitates in crystallized Ca<sub>4</sub>Mg<sub>72</sub>Zn<sub>24</sub> metallic glass // *Scr. Mater.* 2013. V. 68. pp. 647–650. [Y.N.Zhang, X.D.Liu, Z.Altounian, M.Medraj "Coherent nanoscale ternary precipitates in crystallized Ca<sub>4</sub>Mg<sub>72</sub>Zn<sub>24</sub> metallic glass" *Scr. Mater.*, 2013, Vol.68, 8, pp. 647–650]

5. **Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V.** Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progr. Mat. Sci.* 2000. V. 45, 2. pp. 103–189. [R.Z.Valiev, R.K.Islamgaliev, I.V.Alexandrov "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation", *Progr. Mat. Sci.*, 2000, Vol. 45, 2, pp. 103–189]

6. **Виноградов А. Ю., Васильев Е. В., Линдеров М. Л., Мерсон Д. Л., Ржевская Е. О.** Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-Zn-Ca // *Вектор Науки ТГУ*. 2015. Т. 34, № 4. С. 18–24. [A.Yu.Vinogradov, E.V.Vasil'ev, M.L.Linderov, D.L.Merson, O.E.Rjevskaja "The influence equal channel angular pressing on the structure and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy", (in Russian), *Vector Sci. TSU*, 2015, Vol. 34, 4, pp. 18–24]

7. **Bakhsheshi-Rad H. R.** Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg–Ca–Mn–Zn alloys compared with binary Mg–Ca alloys // *Mater. Design*. 2014. Vol. 53. pp. 283–292. [H.R.Bakhsheshi-Rad, M.H.Idris, M.R.Abdul-Kadir, A.Ourdjini, M.Medraj, M.Daroonparvar, E.Hamzah "Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg–Ca–Mn–Zn alloys compared with binary Mg–Ca alloys", *Mater. Design*, 2014, Vol. 53, pp. 283–292]

8. **Kubok K., Litynska-Dobrzynska L., Wojewoda-Budka J., Góral A., Debski A.** Investigation of structures in as-cast alloys from the Mg-Zn-Ca system // *Arch. Metal. Mater.* 2013. Vol. 58, 2. pp. 329–323. [K.Kubok, L.Litynska-Dobrzynska, J.Wojewoda-Budka, A.Góral, A.Debski "Investigation of structures in as-cast alloys from the Mg-Zn-Ca system", *Arch. Metal. Mater.*, 2013, Vol. 58, 2, pp. 329–333]

9. **Guo Y.B., Salahshoor M.** Biodegradable orthopedic magnesium calcium alloys, processing, and corrosion performance // *Mater.* 2012. Vol. 5. pp. 135–155. [Y.B.Guo, M.Salahshoor "Biodegradable orthopedic magnesium-calcium alloys, processing, and corrosion performance", *Mater.*, 2012, Vol. 5, 1, pp. 135–155]

## ОБ АВТОРАХ

**КУЛЯСОВА Ольга Борисовна**, ст. науч. сотр. НИИ ФПМ УГАТУ, маг. техн. и технол. (УГАТУ, 2001). Канд. техн. наук по спец. «Металловедение и термическая обр. металлов и сплавов» (2008). Иссл. в обл. структуры и свойств магниевых сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации.

**ИСЛАМГАЛИЕВ Ринат Кадыханович**, проф. каф. НТ факультета АТС УГАТУ. Физик, препод. (БГУ, 1980). Д-р. физ.-мат. наук по спец. «Физика конденсированного состояния» (ИФМК, 1999). Иссл. ультрамелкозернистых материалов и их свойств, полученных методами интенсивной пластической деформацией.

**ВАЛИЕВ Руслан Зуфарович**, проф., зав. каф. НТ фак. АТС УГАТУ. дипл. инж. – металлург (УПИ, 1971). Д-р. физ.-мат. наук по спец. «Физика конденсированного состояния» (ИМ АН СССР, 1985). Иссл. по физике прочности наноструктурных материалов.

## METADATA

**Title:** Structural changes in the alloys of the Mg-1%Zn-xCa system during HPT.

**Authors:** O.B. Kulyasova<sup>1</sup>, R.K. Islamgaliev<sup>2</sup>, R.Z. Valiev<sup>3</sup>

**Affiliation:**

<sup>1</sup>Ufa State Aviation Technical University (UGATU), Russia.

<sup>2</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg.

**Email:** <sup>1</sup>elokbox@mail.ru, <sup>2</sup>saturn@mail.rb.ru,

<sup>3</sup>rzvaliev@mail.rb.ru

**Language:** Russian.

**Source:** Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 20, no. 4 (74), pp. 9–15, 2016. ISSN 2225–2789 (Online), ISSN 1992–6502 (Print).

**Abstract:** Structure and mechanical properties of magnesium alloys of the Mg-1%Zn-xCa system subjected to severe plastic deformation via high pressure torsion were studied. It was revealed that the chemical composition of the alloy influenced significantly the formation of the nanocrystalline structure. It was shown that the average grain size of the Mg-1%Zn-0.005%Ca alloy after HPT was 250 nm. HPT of the alloy with the increased content of Ca up to 0.2% led to a formation of the nanostructure with an average grain size of 90 nm. Microhardness measurements showed that all samples subjected to HPT possessed high values of microhardness. It was revealed that the formation of fine particles of Mg<sub>2</sub>Ca contributed to an increase in thermal stability of the alloy's structure.

**Key words:** Magnesium alloy, UFG structure, mechanical properties.

**About authors:**

**KULYASOVA, Olga B.**, Senior researcher. Area of expertise is ultrafine-grained microstructure and mechanical properties of magnesium alloys processed by severe plastic deformation.

**ISLAMGALIEV, Rinat K.**, Professor of the Department of Nanotechnology in the Faculty of Aircraft Technology Systems of Ufa State Aviation Technical University. Physicist, lecturer (Bashkir State University, 1980). Doctor's Degree in Physics and Mathematics in the specialty "Physics of Condensed Matter" (Institute of Physics of Molecules and Crystals, 1999). Research on ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation, and their properties.

**VALIEV Ruslan Z.**, Professor, Head of Chair of Nanotechnologies in the Faculty of Aircraft Technology Systems of Ufa State Aviation Technical University, dipl. Engineer of Metallurgy (Ural Polytech. Univ., 1971). Dr. Sci. In Physics and Mathematics specialized in "Solid State Physics" (Inst. For Materials Science, of the USSR, 1985). Researcher on physics of strength of nanostructured materials.