

УДК 669.721:539

УМЗ СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА Mg-1%Ca

О. Б. Кулясова^{1,2}, Я. В. Чернейкина¹, Р. К. Исламгалиев¹, Р. З. Валиев^{1,2}

^{1,2}elokbox@mail.ru, ¹yana10000@rambler.ru, ¹rinatis@mail.ru, ^{1,2}ruslan.valiev@ugatu.su

¹ ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

² Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 12.05.2016

Аннотация. В работе исследовано влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на структурные изменения в сплаве Mg-1%Ca. Микроструктуру сплава после ИПДК и дополнительных отжигов изучали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Для определения механических свойств использовали измерения микротвердости и испытания на растяжение малых образцов. Было установлено, что в процессе ИПДК формируется однородная структура со средним размером зерен 210 нм, которая обеспечила высокие значения микротвердости, равные 100 HV. Установлена температура дополнительной термической обработки, при которой образцы сплава системы Mg-Ca имеют пластичность (4%) и сохраняют высокие значения предела прочности (245 МПа).

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

В течение многих лет нержавеющей сталь, титановые сплавы были основными материалами, используемыми в медицине в качестве имплантатов, однако у них есть недостатки: они слишком жесткие (модуль Юнга 100–200 ГПа) по сравнению с губчатой костью (модуль Юнга 10–30 ГПа), замедляют рост костной ткани и могут вызывать воспаления. Кроме этого, использование этих материалов требует повторной операции по удалению отслужившего имплантата.

Вместе с тем большой интерес для применения в медицине представляют магний и магниевые сплавы, т.к. они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими материалами [1–5]. В частности, магний является биорастворимым материалом и имеет модуль упругости приближенный к модулю упругости кости [3]. Также магний как химический элемент, является жизненно необходимым для человеческого организма и его можно рассматривать как медицинский материал, который позволит не только избежать повторной операции пациента [6, 7] и свести к минимуму болевые ощущения, но также способствует восстановлению костной ткани. Вследствие этого в последние годы большое внимание было уделено изучению свойств магния и его

сплавов с целью изучения возможности их применения в медицине [1–4, 6–8].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследований был выбран бинарный сплав Mg-1%Ca в литом состоянии. Литые образцы были подвергнуты гомогенизационному отжигу при температуре 450 °С в течение 12 часов в муфельной печи Nabertherm с охлаждением в воду. Химический анализ сплава был проведен на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV, оснащенный EDS приставкой INCAX-Sight. Для получения наноструктурного состояния в магниевом сплаве Mg-1%Ca, диски (диаметром 20 мм и толщиной 1 мм) подвергали кручению под высоким давлением при комнатной температуре с приложенным давлением 6 ГПа. Для проработки структуры выполнялось 10 оборотов. Макроструктуру изучали на оптическом микроскопе Olympus GX51. Микроструктуру исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 с ускоряющими напряжениями 10 кВ и 200 кВ соответственно.

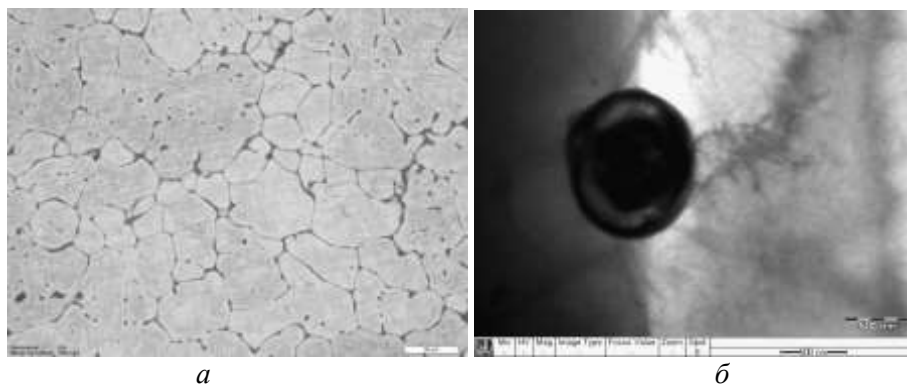


Рис. 1. Микроструктура сплава Mg–1%Ca в литом состоянии:
a – оптическая металлография; *б* – ПЭМ

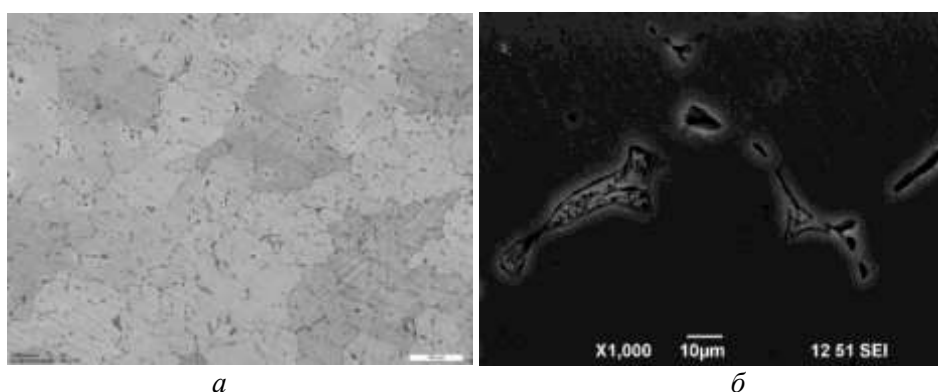


Рис. 2. Микроструктура сплава Mg–1%Ca в гомогенизированном состоянии:
a – оптическая металлография; *б* – РЭМ

Все исследования структуры проводили на середине радиуса образца. Измерение микротвердости осуществляли методом Виккерса (HV) на микротвердометре Micromet 5101 с нагрузкой 50 г и временем выдержки 10 с. Механические испытания на растяжение проводили на специально спроектированной и изготовленной горизонтальной установке для растяжения малых образцов «АУСМИМО» при комнатной температуре со скоростью нагружения 10^{-3} с^{-1} на плоских образцах с размерами рабочей части: длина базы 2,5 мм, ширина 1 мм, толщина 0,5.

Результаты исследования и их обсуждение Анализ микроструктуры бинарного сплава показал, что в исходном состоянии средний размер зерна составляет 36 мкм, однако наблюдаются некоторые крупные зерна с размером около 100 мкм. Микроструктура сплава представляет собой твердый раствор (α -Mg) с выделением эвтектики (α -Mg+Mg₂Ca) по границам зерен и в теле зерен округлой формы (рис. 1, *a*). Объемная доля эвтектики составила 5,4%. Исследования тонкой структуры выявили малую плотность дислокаций и наличие частиц преимущественно глобуляр-

ной формы со средним размером до 1 мкм (рис. 1, *б*).

После гомогенизационного отжига эвтектическая сетка по границам зерен разбивается (рис. 2, *a*), однако полностью не растворяется (рис. 2, *б*), ее объемная доля составила до 1%. Средний размер зерен составил 42 мкм, также наблюдали крупные зерна размером около 200 мкм. В структуре также наблюдали частицы β -фазы Mg₂Ca (рис. 2, *б*), объемная доля которых составила 1,33%. Методом ПЭМ выявлено, что применение ИПДК ведет к измельчению структуры, средний размер зерен составил 210 нм (рис. 3, *a*). В структуре выявлена высокая плотность дислокаций. Дифракционный контраст на светлопольном и темнопольном изображениях свидетельствовал о наличии в структуре больших внутренних напряжений, возникших вследствие применения больших деформаций сдвигом в условиях высоких давлений. В тонкой структуре наблюдали наличие 3 видов частиц: (1) вытянутые со средним размером порядка 135×50 нм (рис. 3, *б*); (2) прямоугольные размером 60×40 нм (рис. 3, *в*) и (3) мелкодисперсные частицы размером примерно 5 нм (рис. 3, *г*).

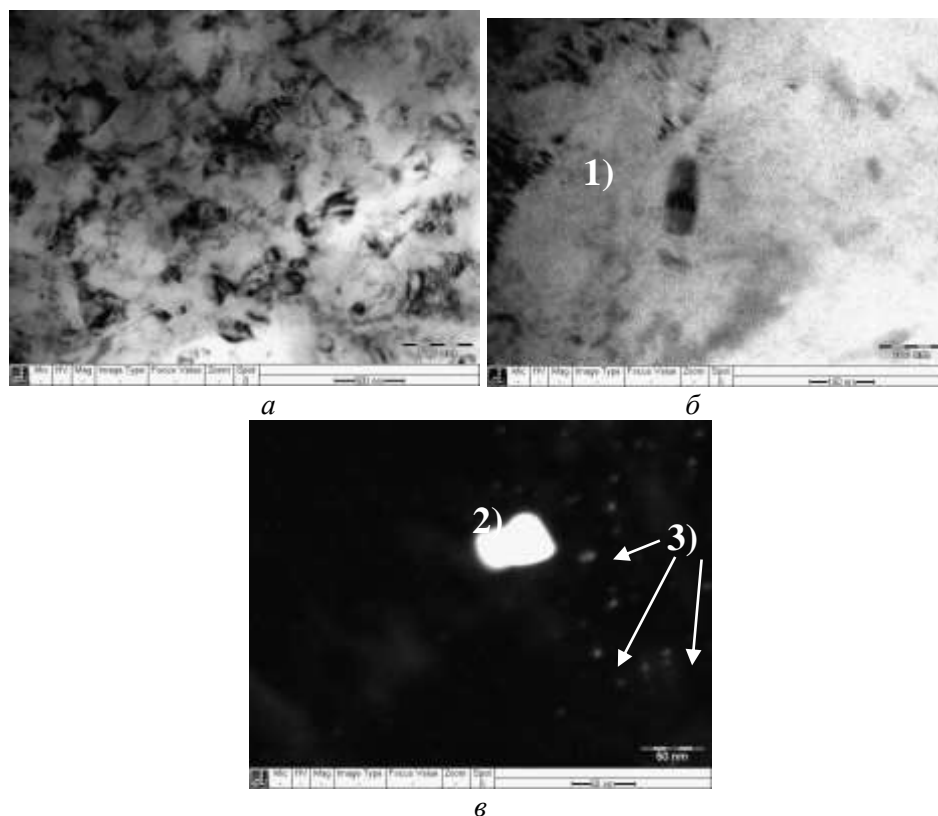


Рис. 3. Изображение структуры после ИПДК:

а – ПЭМ; *б* – ПЭМ–изображение вытянутых частиц (1) со средним размером 135×50 нм;
в – прямоугольные частицы (2) размером 60×40 нм и мелкодисперсные частицы (3) с размером 5 нм

Анализ микроструктур сплава Mg-1%Ca после ИПДК и термических обработок (ТО) при 150, 200, 250 °С показал увеличение среднего размера зерна и частиц. Объемная доля частиц и эвтектики после ИПДК+ТО при 150 °С составила 2,72%, после ИПДК+ТО при 200 °С объемная доля уменьшилась до 1,94%, а после ИПДК+ТО при 250 °С составила 2,42%. Исследование структуры ИПДК образцов после дополнительно отжига при 250 °С методом РЭМ также выявило наличие в структуре частиц

и эвтектики с общей объемной долей равной 2,42% (рис. 4, *а*). Средний размер зерна по РЭМ фотографиям составил 1,4 мкм. Исследования микроструктуры методом ПЭМ выявили малую плотность дислокаций и наличие толщинных контуров экстинкции. Средний размер зерна по ПЭМ изображениям составил 1,1 мкм (рис. 4, *б*), что меньше, чем по РЭМ изображениям. В структуре были обнаружены частицы со средним размером порядка 70 нм преимущественно глобулярной формы (рис. 4, *б*).

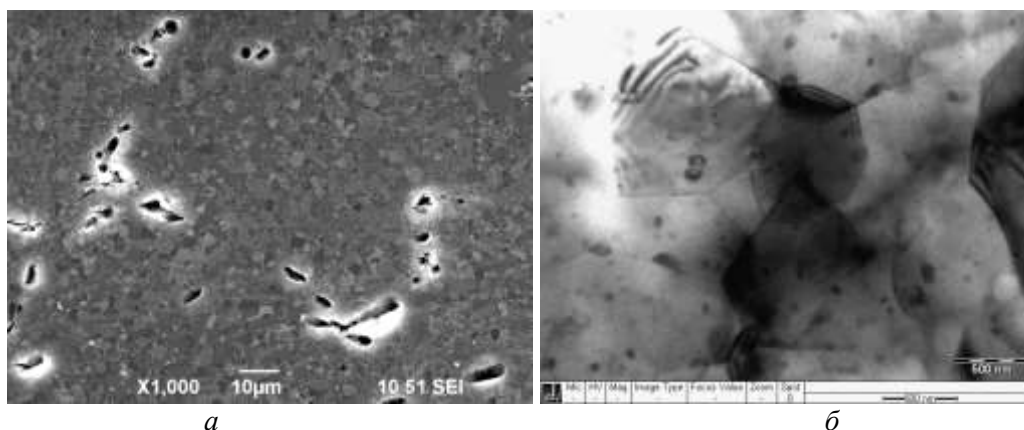


Рис. 4. Изображение структуры после ИПДК+ТО 250°С:

а – РЭМ; *б* – ПЭМ

Величина микротвердости бинарного сплава Mg-1%Ca после гомогенизации составляет 47 HV, после ИПДК ее значение увеличилось до 98 HV за счет измельчения зеренной структуры (рис. 5). Установлено, что микротвердость ИПДК образцов стабильна до 200 °C и резко падает с увеличением температуры отжига. После отжига ИПДК образцов при 450 °C микротвердость достигает значению 48 HV, что приблизительно соответствует микротвердости образцов в гомогенизированном состоянии.

Механические испытания на растяжение показали, что в исходном состоянии образцы бинарного сплава продемонстрировали предел прочности 90 МПа и относительное удлинение 6% (табл.1). После гомогенизации предел прочности увеличилась до 100 МПа, что свя-

зано с твердорастворным упрочнением сплава и разбиением сетки эвтектики по границам зерен, которая, возможно, разупрочняет материал. Хотя после ИПДК размер зерен был очень мал, и по идее предел прочности должен быть очень высок, на что указывает большое значение микротвердости ИПДК образцов, но вследствие высоких внутренних напряжений образцы разрушились хрупко, не достигнув даже предела текучести. В образце после ИПДК+ТО при 250 °C обнаружено сочетание высокого предела прочности 245 МПа и относительного удлинения 4%. Полученное структурное состояние в результате ИПДК+ТО при 250 °C ведет к повышению предела прочности в 2,5 раза при некотором снижении пластичности по сравнению с гомогенизированным состоянием (рис. 6).

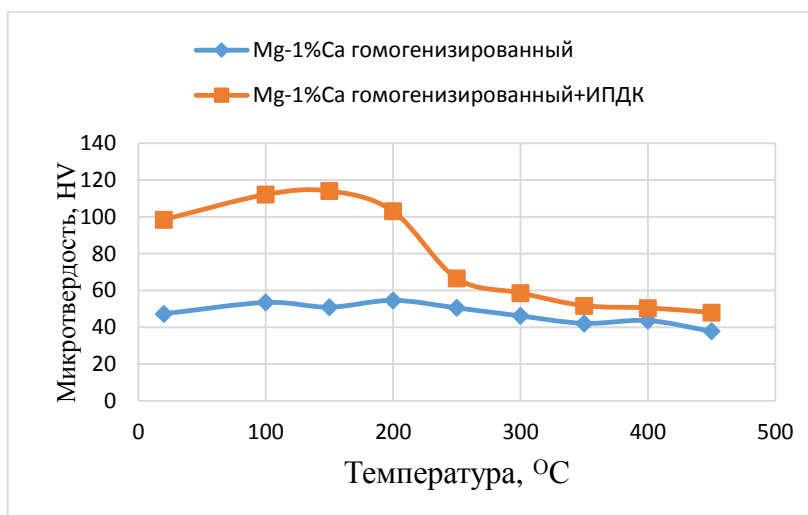


Рис. 5. Зависимость HV от температуры дополнительных отжигов

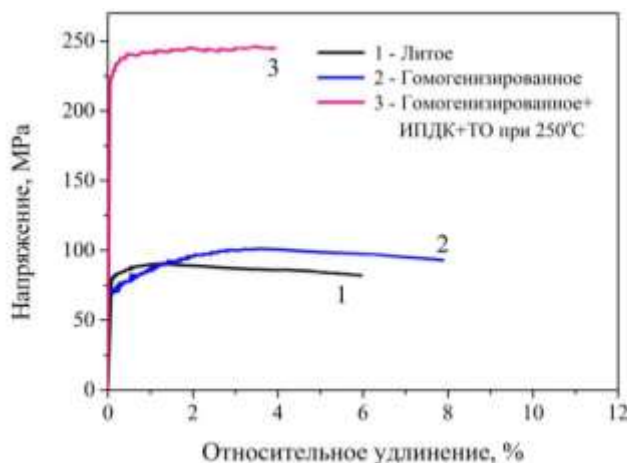


Рис. 6. Результаты механических испытаний на растяжение Mg-1%Ca

Таблица 1

Механические свойства

Состояние сплава Mg-1%Ca	Размер зерна	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Литое	36 мкм	84	90	6
Гомогенизированное	42 мкм	83	100	8
Гомогенизированное +ИПДК	210 нм	–	–	–
Гомогенизированное +ИПДК +ТО при 150 °С	240 нм	–	–	–
Гомогенизированное +ИПДК +ТО при 200 °С	414 нм	–	–	–
Гомогенизированное +ИПДК +ТО при 250 °С	1,1 мкм	215	245	4

ВЫВОДЫ

1. Исследования показали, что применение ИПДК ведет к значительному измельчению среднего размера зерна до 210 нм (по сравнению с гомогенизированным состоянием – 42 мкм). Применение дополнительных отжигов ведет к релаксации внутренних напряжений и рекристаллизации структуры.

2. Измельчение структуры в процессе ИПДК способствует увеличению микротвердости в 2 раза по сравнению с гомогенизированным состоянием. Исследование термостабильности показало, что микротвердость ИПДК образцов стабильна до 200 °С.

3. Образцы после ИПДК и последующей термической обработки при 250 °С продемонстрировали высокий предел прочности 245 МПа (по сравнению с гомогенизированным состоянием 100 МПа), однако при снижении пластичности до 4% (в гомогенизированном состоянии – 8%).

Работа выполнена при поддержке РФФИ №16-53-53039 ГФЕН_a и гранта СПбГУ 6.37.204.2016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo Y. B., Salahshoor M. Biodegradable Orthopedic Magnesium Calcium Alloys, Processing, and Corrosion Performance // Materials. 2012. V. 5, P. 135–155.
2. Peng T., Xuanyong L. Surface modification of biodegradable magnesium and its alloys for biomedical applications // Regenerative Biomaterials. 2015. V. 2, P. 135–151.
3. Staiger M. P. et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // Biomaterials 2006 V. 27, P. 1728–1734.
4. Волкова Е. Ф., Антипов В. В. Магниево деформируемые сплавы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 5. С. 20–26.

5. Портной К. И., Лебедев А. А. Магниево сплавы (Свойства и технология) Справочник. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1952.

6. Nowosielski R. et al. Fabrication and properties of magnesium based alloys Mg-Ca // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2013. V. 61, № 2. P. 367–374.

7. Bakhsheshi Rad H. R. et al. Characterization and corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn implant alloys // Applied Mechanics and Materials. 2012. V. 121–126. P. 568–572.

8. Bakhsheshi-Rad H. R. et al, Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg-Ca-Mn-Zn alloys compared with binary Mg-Ca alloys // Materials and Design 2014. V. 53. P. 283–292.

ОБ АВТОРАХ

КУЛЯСОВА Ольга Борисова, 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 магниево сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации.

ЧЕРНЕЙКИНА Яна Владимировна, студ. 4-го курса каф. НТ, фак. АТС. Иссл. в обл. структуры и свойств магниево сплава Mg-1%Ca, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением.

ИСЛАМГАЛИЕВ Ринат Кадыханович, проф. каф. НТ факультета АТС УГАТУ. Физик, препод. (БГУ, 1980). Д-р. физ.-мат. наук по специальности «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.-физ. (УПИ, 1971). Д-р. физ.-мат. наук по спец. «Физика конденсированного состояния» (ИФМК, 1984). Иссл. по физике прочности наноструктурных материалов.

METADATA

Title: The UFG structure and mechanical properties of the Mg-1%Ca magnesium alloy.

Authors: O.B. Kulyasova¹, Ya.V. Cherneikina², R.K. Islamgaliev³, R.Z. Valiev⁴

Affiliation:

¹ Ufa State Aviation Technical University (UGATU), Russia.

² Saint Petersburg State University, Saint Petersburg.

Email: ¹ elokbox@mail.ru, ² yana10000@rambler.ru,

³ saturn@mail.rb.ru, ⁴ rzvaliev@mail.rb.ru

Language: Russian.

Source: Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 20, no. 3 (73), pp. 25–30, 2016.
ISSN 2225–2789 (Online), ISSN 1992–6502 (Print).

Abstract: The structure and properties of an Mg-1%Ca alloy processed by HPT are investigated. Microstructure is studied by TEM, SEM. An enhanced microhardness of 100 HV is observed in the HPT samples due to a uniform microstructure with a grain size of 210 nm. After additional annealing at 250 °C, the HPT samples demonstrate an UTS of 245 MPa with a ductility of 4%.

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

About authors:

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

CHERNEIKINA, Yana Vladimirovna, Student department of the Nanotechnology. Investigations the UFG structure and mechanical properties of Mg-1%Ca magnesium alloy processed by high pressure torsion.

ISLAMGALIEV, Rinat Kadykhanovich, 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 Zufarovich, professor, head of department of the Nanotechnology. Doctor's Degree in Physics and Mathematics in the specialty "Physics of Condensed Matter" (Institute of Physics of Molecules and Crystals, 1999). Investigations on the physics of strength of nanostructured materials.