

## РАЗДЕЛ 2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Научная статья

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов (технические науки)

УДК 669.721.5:61

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.007

### ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ЭКСТРУЗИЕЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ Mg-Y-Nd и Mg-Ca

Никита Андреевич Лугинин<sup>1†</sup>, Анна Юрьевна Ерошенко<sup>2</sup>, Елена Викторовна Легостаева<sup>3</sup>,  
Юрген Шмидт<sup>4</sup>, Алексей Иванович Толмачев<sup>5</sup>, Павел Викторович Уваркин<sup>6</sup>,  
Юрий Петрович Шаркеев<sup>7</sup>

<sup>1, 2, 3, 5, 6, 7</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический проспект, 2/4, 634055, Томск, Россия

<sup>1, 7</sup> Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

<sup>4</sup> Промышленно-исследовательский комплекс «Innovent», Прюссингштрассе, 27В, 07745, Йена, Германия

<sup>1</sup> nikishek90@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>

<sup>2</sup> eroshenko@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8812-9287>

<sup>3</sup> lego@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3684-9930>

<sup>4</sup> JS@innovent-jena.de, <https://orcid.org/0000-0002-9377-2119>

<sup>5</sup> tolmach@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4669-8478>

<sup>6</sup> uvarkin@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1169-3765>

<sup>7</sup> sharkeev@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5037-245X>

**Аннотация.** Выполнено исследование влияния экструзии на механические свойства биомедицинских сплавов на основе систем Mg-Y-Nd и Mg-Ca. Сплавы деформировали методом горячей обратной экструзии, накопленная деформация составила  $\epsilon=1,46$ . Показано, что в результате экструзии в сплавах формируются дисперсно-упрочненные частицами  $Mg_{24}Y_5$  и  $Mg_2Ca$  бимодальные структуры, состоящие из зерен  $\alpha$ -фазы магния со средним размером 14 и 9 мкм соответственно для Mg-Y-Nd и Mg-Ca и зерен  $\alpha$ -фазы с размерами менее 1 мкм для обоих сплавов, объемная доля которой составила 22 и 50 %, соответственно. Бимодальная структура в сплавах Mg-Y-Nd и Mg-Ca обеспечивает повышение условного предела текучести, предела прочности в 1,5 и 2,5 раза, а пластичности – в 1,8 и 6,3 раза, соответственно, что связано с субструктурным упрочнением, перераспределением фазового состава и формирующейся текстурой. Показано, что обработка экструзией сплава Mg-Y-Nd не приводит к ухудшению коррозионной стойкости сплава в физиологическом растворе (раствор 0,9 % NaCl в дистиллированной воде, pH = 7) в отличие от сплава Mg-Ca, в котором присутствие большей объемной доли ультрамелких зерен и межзеренных границ способствует значительному увеличению скорости коррозии.

**Ключевые слова:** магниевые сплавы, интенсивная пластическая деформация, биорезорбируемые металлы, микроструктура, механические свойства, коррозионные свойства.

**Благодарности:** Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований РАН FWRW-2021-0004. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН. Авторы статьи поздравляют Виктора Евгеньевича Громова с его 75-летием и желают ему новых научных достижений.

**Для цитирования:** Лугинин Н.А., Ерошенко А.Ю., Легостаева Е.В., Шмидт Ю., Толмачев А.И., Уваркин П.В., Шаркеев Ю.П. Влияние интенсивной пластической деформации экструзией на микроструктуру и физико-механические свойства биорезорбируемых магниевых сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2022. Т. 19, № 4. С. 481–490. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.007.

Original article

## INFLUENCE OF INTENSIVE PLASTIC DEFORMS BY EXTRUSION ON MICROSTRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF Mg-Y-Nd AND Mg-Ca ALLOYS

Nikita A. Luginin<sup>1†</sup>, Anna Yu. Eroshenko<sup>2</sup>, Elena V. Legostaeva<sup>3</sup>, Jurgen Schmidt<sup>4</sup>, Alexey I. Tolmachev<sup>5</sup>, Pavel V. Uvarkin<sup>6</sup>, Yurii P. Sharkeev<sup>7</sup>

<sup>1, 2, 3, 5, 6, 7</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 2/4, 634055, Tomsk, Russia

<sup>1, 7</sup> Tomsk polytechnic university, Lenin Av., 30, 634050, Tomsk, Russia

<sup>4</sup> Technology development «Innovent», Prüssingstraße, 27B, 07745, Jena, Germany

<sup>1</sup> nikishek90@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>

<sup>2</sup> eroshenko@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8812-9287>

<sup>3</sup> lego@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3684-9930>

<sup>4</sup> JS@innovent-jena.de, <https://orcid.org/0000-0002-9377-2119>

<sup>5</sup> tolmach@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4669-8478>

<sup>6</sup> uvarkin@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1169-3765>

<sup>7</sup> sharkeev@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5037-245X>

**Abstract.** The effect of extrusion on the mechanical properties of biomedical alloys based on Mg-Y-Nd and Mg-Ca systems has been studied. The alloys were deformed by hot backward extrusion, accumulated deformation was  $\epsilon=1.46$ . It is shown that as a result of extrusion a dispersed particle-strengthened  $Mg_{24}Y_5$  and  $Mg_2Ca$  bimodal structure consisting of magnesium phase grains with average size of 14 and 9 microns correspondingly for Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys and  $\alpha$ -phase with size less than 1  $\mu m$  for both alloys is formed, the volume fraction of which is 22 and 50 %, respectively. The bimodal structure in the Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys provides 1.5 and 2.5 times higher yield strength and 1.8 and 6.3 times higher ductility, respectively, which is due to substructure strengthening, redistribution of phase composition and emerging texture. It is shown that extrusion treatment of Mg-Y-Nd alloy does not result in worse corrosion resistance of the alloy in physiological solution (0.9 % NaCl solution in distilled water, pH = 7) unlike the Mg-Ca alloy where the presence of a larger volume fraction of ultra-fine grains and intergranular boundaries contributes to a significant increase in corrosion rate.

**Keywords:** magnesium alloys, severe plastic deformation, biodegradable metals, microstructure, mechanical properties, corrosion properties.

**Acknowledgements:** This work was supported by RAS Basic Research Programme FWRW-2021-0004. The research was carried out using the equipment of the Nanotech Central Complex of the Institute of Physical Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. The authors congratulate Victor Gromov on his 75th birthday and wish him new scientific achievements.

**For citation:** Luginin, N. A., Eroshenko, A. Yu., Legostaeva, E. V., Schmidt, Ju., Tolmachev, A. I., Uvarkin, P., V. & Sharkeev, Yu. P. (2022). Influence of intensive plastic deforms by extrusion on microstructure and physico-mechanical properties of Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 4(19), 481–490. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2022.04.007.

### Введение

В настоящее время уделяется большое внимание разработке новых материалов для медицинских применений, особенно это касается группы биоразлагаемых материалов для сердечно-сосудистой, скелетно-мышечной и общей хирургии [1-2]. Существующие различные биоразлагаемые материалы не всегда удовлетворяют ряду требований, а именно, по скорости резорбции в организме, уровню механических свойств и биосовместимости [3-5].

Группа металлических материалов на основе магния лучше всего соответствует биосовместимости. При этом для магниевых сплавов модуль упругости составляет 40-45 ГПа, что достаточно близко к модулю упругости кортикальной кости. Одним из важных преимуществ таких сплавов является резорбируемость в организме, что не требует в дальнейшем повторных хирургических операций. Это особенно важно при использовании таких материалов в сосудистой хирургии. Однако указанные сплавы имеют низкий уровень прочностных

свойств, что ограничивает их применение в медицине [3]. Добавки редкоземельных металлов в магний приводят к некоторому улучшению прочностных характеристик, но необходимая прочность при этом не достигается. Эффективное повышение механических свойств магниевых сплавов можно осуществить за счет получения ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния в результате применения различных деформационных обработок, включая и методы интенсивной пластической деформации (ИПД), как равноканальное угловое прессование, кручение под давлением, мультиосевая ковка (абс-прессование), экструзия и т.д. [6-8]. При этом удается значительно повысить механические свойства сплавов, и прежде всего, конструктивную прочность без усложнения состава легированием элементами, которые проявляют токсичные свойства и неприменимы в биомедицинских разработках. Но высокая скорость резорбции ряда магниевых сплавов ограничивает их широкое применение в медицине [9]. Скорость биорезорбции можно существенно уменьшить легированием магниевых сплавов редкоземельными элементами, как иттрий, цезий, неодим, цирконий [10]. Биосовместимость и регенеративную функцию имплантата из магниевых сплавов улучшают элементы, входящие в состав биологической костной ткани, такие как кальций, цинк, калий. Поэтому разработка магниевых сплавов с необходимым комплексом физико-механических свойств является актуальной задачей медицинского материаловедения.

Целью данной работы – выявить влияние структурного состояния, создаваемого при ИПД на механические и коррозионные свойства магниевых сплавов систем Mg-Y-Nd и Mg-Ca

### Объект и методы исследования

Объектами исследования являлись коммерческие магниевые сплавы систем Mg-Ca и Mg-Y-Nd. Сплавы были получены методом прямого литья в кокиль. Заготовки сплава подвергались деформационной обработке экструзией методом обратного прессования со скоростью 0,5 мм/с при температуре заготовки и стенок экструдера 350 °С. Диаметр прутков последовательно уменьшали с 60 мм до 14 мм. Накопленная логарифмическая степень деформации в результате деформационной обработки об-

разцов составила  $\epsilon=1,46$ . Величину накопленной деформации определяли как логарифм отношения начальной и конечной толщины образца для каждого прессования.

Состав сплавов, представленный в Таблице 1, был определен методом ЭДС-анализа на растровом электронном микроскопе LEO EVO 50.

**Таблица 1.** Элементный состав образцов сплава

**Table 1.** Elemental composition of the alloy samples

Сплав	Элементный состав, мас. %
Mg-Y-Nd	Mg - 93,1, Y - 3,3, Nd - 2,5, O - 0,9
Mg-Ca	Mg - 96,2, Ca - 1,0, O - 2,8

Рекристаллизованное состояние в сплавах получали отжигами в аргоне при температуре 510 °С в течение 6 часов для сплава Mg-Y-Nd и при 525 °С в течение 8 часов для сплава Mg-Ca с последующем охлаждением в печи.

В качестве механических характеристик были выбраны: микротвёрдость по Виккерсу (микротвердомер Duramin-5, Дания), условный предел текучести  $\sigma_{0,2}$ , предел прочности  $\sigma_B$  и относительное удлинение  $\delta$ , которые определяли из испытаний на растяжение (испытательная машина Instron 8801, Великобритания, скорость деформации –  $0,002 \text{ c}^{-1}$ ) в соответствии с ГОСТ 1497-84 (ИСО 6892-84, СТ СЭВ 471-88). Микроструктуру и фазовый состав исследовали с помощью оптической микроскопии (микроскоп Carl Zeiss Axio Observer, Германия) и просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEOL JEM 2100, Tokyo Voeki Ltd., Япония) для продольного сечения образцов. Средний размер элементов структуры (зерна, субзерна, фрагменты) рассчитывали методом секущей [11]. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили из дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.0 (Буревестник, Россия) в K $\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ) по схеме Брэгга-Брентано. Расчет индексов Миллера производился в программе Odrin, используя параметры решеток соединения из базы данных ICDD PDF-4+(2019 г). Рентгеноструктурные исследования и измерение микротвердости проводились для продольных сечений прутков.

Для оценки коррозионной стойкости сплавов Mg-Ca и Mg-Y-Nd в различных состояниях был использован метод гравиметрии. Образцы в виде дисков диаметром 14 мм толщиной 5 мм погружали в раствор 0,9 % NaCl (pH = 7) при температуре 37 °С. Взвешивание образцов про-

извешивалось на весах Vibra XFR-125E (Shinko Denshi, Япония) после промывания в дистиллированной воде каждые 48 часов. Замена раствора производилась каждые 96 часов. Для каждого сплава и состояния было проанализировано по 3 образца. Каждый образец был предварительно отшлифован со всех сторон на бумаге SiC зернистостью 1 мкм.

Для сравнения коррозионной устойчивости сплавов была рассчитана скорость потери массы с единицы площади (скорость коррозии) по формуле:

$$CR = \frac{\Delta m \cdot K}{\rho \cdot A \cdot t},$$

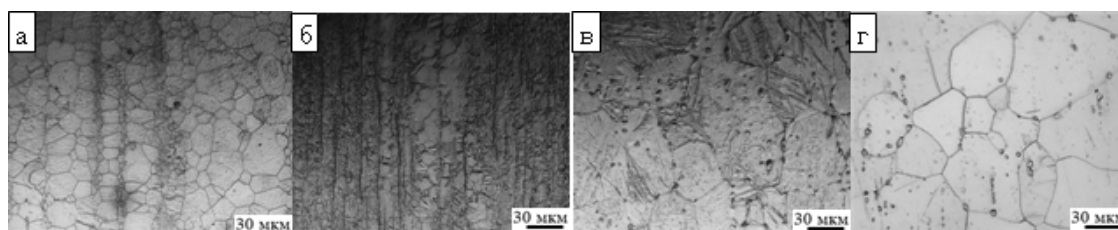
где  $CR$  – скорость коррозии,  $\Delta m$  – потеря массы,  $K$  – константа времени (87600),  $\rho$  – плотность магния,  $A$  – площадь коррозии,  $t$  – общее время эксперимента [12].

### Результаты и обсуждение

Оптические изображения микроструктуры сплавов Mg-Ca и Mg-Y-Nd в экструдированном и рекристаллизованном состояниях представлены на рис.1. Наблюдаются зерна основной  $\alpha$ -фазы магния (рис.1а,б). Большая часть зерен имеет форму, близкую к равноосной. В структуре присутствуют два типа зерен: более крупные зерна и более мелкие зерна с размером менее 1 мкм, которые образуют «полосы». Сред-

ний размер зерен основной  $\alpha$ -фазы составляет  $14 \pm 7$  мкм и  $9 \pm 6$  мкм для сплава Mg-Y-Nd и Mg-Ca, соответственно. Доля ультрамелких зерен, с размерами менее 1 мкм, составила 22 % от объема в сплаве Mg-Y-Nd и 50 % в сплаве Mg-Ca. В рекристаллизованном состоянии микроструктура представлена равноосными зернами (рис.1в,г) со средним размером  $50 \pm 30$  мкм для сплава Mg-Y-Nd и  $40 \pm 20$  мкм для сплава Mg-Ca.

На рис.2 приведены дифрактограммы для сплавов Mg-Nd-Y и Mg-Ca для исследованных структурных состояний. Для обоих состояний обнаружены рефлексы высокой интенсивности, от  $\alpha$ -фазы магния (ГПУ-решетка) и низкой интенсивности от интерметаллидов  $Mg_2Ca$  и  $Mg_{24}Y_5$ , соответственно для сплавов Mg-Ca и Mg-Y-Nd. Интенсивность рефлексов от интерметаллидных фаз для рекристаллизованного состояния несколько выше, чем для сплавов после экструзии, что может свидетельствовать о некотором увеличении объемной доли фаз  $Mg_2Ca$  и  $Mg_{24}Y_5$  в результате рекристаллизационного отжига. Для экструдированного состояния сплавов наблюдается перераспределение интенсивности рефлексов (100) и (101), что говорит о переориентации зерен и формировании текстуры. Объемную долю частиц вторичных фаз методом РСА определить не удалось вследствие их малого количества.



**Рис.1.** Оптические изображения микроструктуры сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca в различных структурных состояниях: а, б – экструдированное; в, г – рекристаллизованное; а, в – Mg-Y-Nd; б, г – Mg-Ca

**Fig.1.** Optical images of the microstructure of Mg-Y-Nd (a – extruded, c – recrystallized) and Mg-Ca (b – extruded, d – recrystallized) alloy samples in two states

Параметры решетки для основной фазы магния для сплавов представлены в Таблице 2. В случае рекристаллизованного состояния сплава Mg-Y-Nd параметры кристаллической решетки фазы магния составили  $a = 0,32164$  нм и  $c = 0,52114$  нм, а для сплава MgCa –  $a = 0,32087$  нм и  $c = 0,52054$  нм. Значения указанных параметров больше по сравнению с эталонными данными для чистого магния ( $a = 0,32029$  нм и  $c = 0,52000$  нм). В экструдированном состоянии значения параметров ре-

шетки уменьшаются для сплавов Mg-Y-Nd ( $a = 0,32122$  нм,  $c = 0,52103$  нм) и MgCa ( $a = 0,32072$  нм,  $c = 0,52046$  нм). Более высокие значения параметра решетки можно связать с присутствием интерметаллидных фаз, причём эффект увеличения параметров решетки проявляется более заметно в случае сплава Mg-Y-Nd, поскольку иттрий, который образует интерметаллид, обладает большим атомным радиусом, чем кальций.

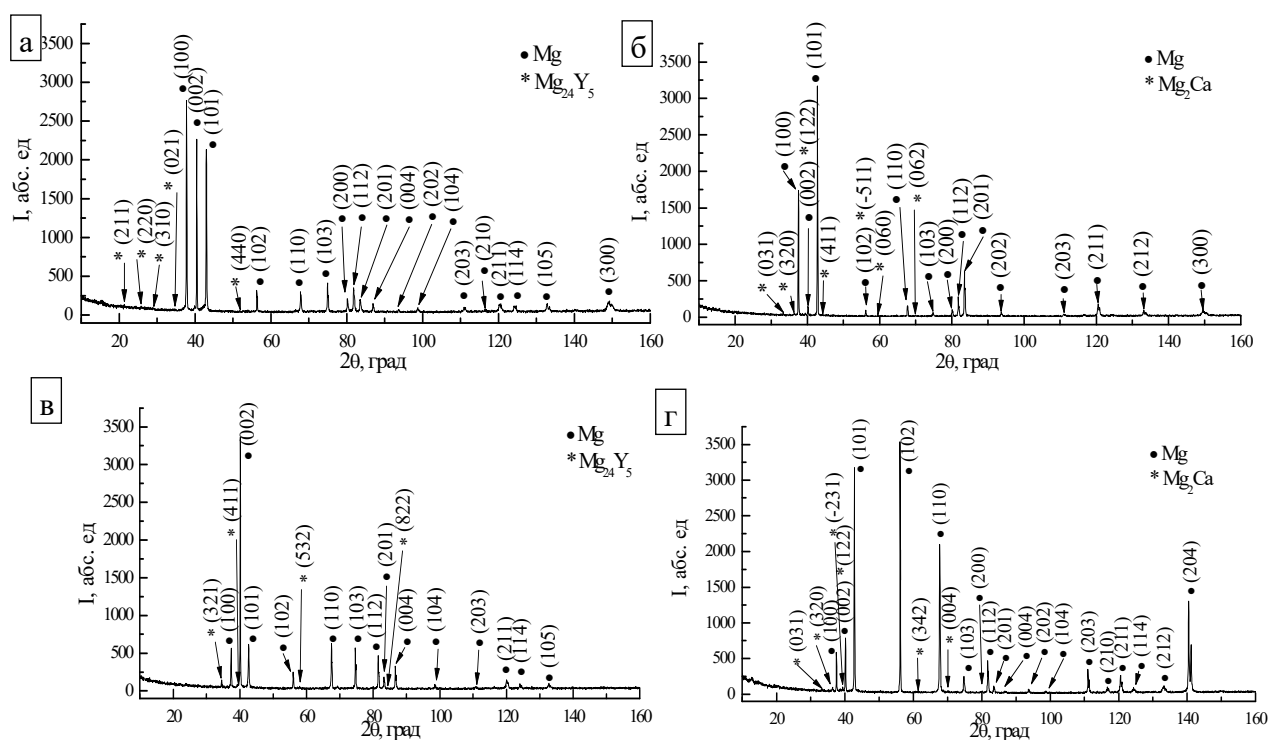


Рис.2. Рентгенограммы образцов сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca для двух структурных состояний: а, б – экструдированное; в, г – рекристаллизованное; а, в – Mg-Y-Nd; б, г – Mg-Ca

Fig.2. X-ray diffraction patterns of Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys for two structural states: а, б – extruded; в, г – recrystallized; а, в – Mg-Y-Nd; б, г – Mg-Ca

Таблица 2. Параметры кристаллических решеток основной фазы магния для сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca

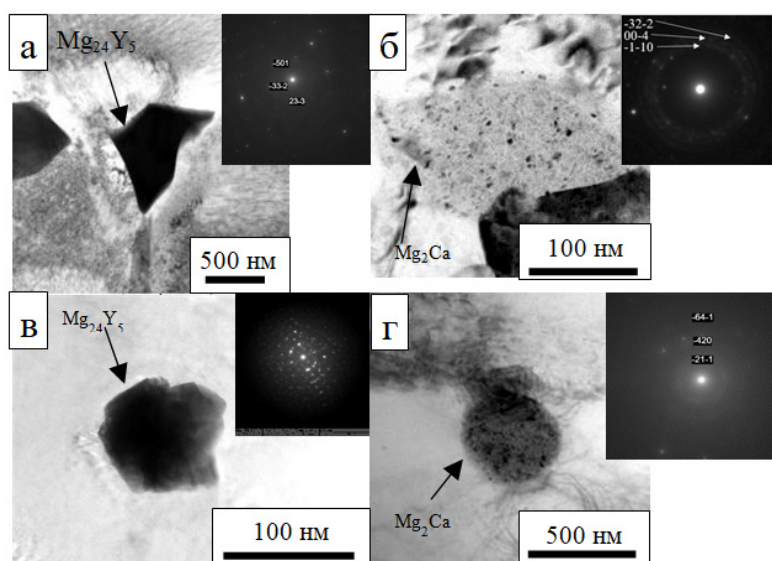
Table 2. Crystal lattice parameters of the main magnesium phase for Mg-Y-Nd and Mg-Ca alloys

Параметр решетки	Справочные данные	Сплав Mg-Y-Nd		Сплав Mg-Ca	
		Рекристаллизованный	Экструдированный	Рекристаллизованный	Экструдированный
<i>a</i> , нм	0,32029	0,32164	0,32122	0,32087	0,32072
<i>c</i> , нм	0,52000	0,52114	0,52103	0,52054	0,52046

Наличие интерметаллидных фаз в сплавах подтверждалось данными просвечивающей электронной микроскопии. На рис.3 представлены ПЭМ изображения микроструктуры исследуемых сплавов в различных состояниях. После экструзии сплава Mg-Y-Nd интерметаллидные частицы  $Mg_{24}Y_5$  четырехгранной формы с размерами (100-500) нм располагаются по границам и внутри зерен основной фазы. В микроструктуре наблюдается разориентированная фрагментированная субструктура с высокой плотностью решеточных дислокаций внутри зерен ( $\rho \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ). Рекристаллизация сплава ведет к уменьшению плотности дислокаций ( $\rho \approx 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ) и образованию одно-

рых дислокационных неразориентированных скоплений.

Для экструдированного сплава Mg-Ca вторая фаза в виде сферических частиц  $Mg_2Ca$  локализуется в основном на границах и имеет размеры 200-400 нм. Скалярная плотность дислокаций в экструдированном состоянии составила  $\rho \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и дислокации образуют разориентированную субструктуру с многомерными непрерывными и дискретными разориентировками. В результате рекристаллизации сплава формируется однородная неразориентированная сетчатая субструктура с невысокой плотностью дислокаций ( $\rho \approx 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ).

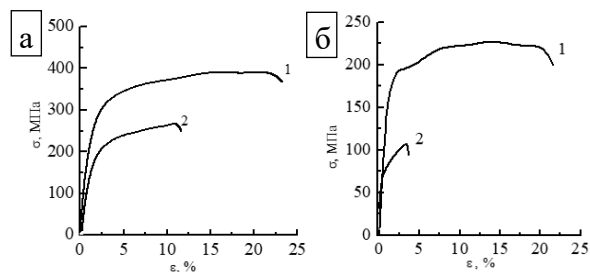


**Рис.3.** ПЭМ изображения частиц интерметаллидов в двух состояниях сплавов:

а, в –  $Mg_{24}Y_5$ ; б, г –  $Mg_2Ca$ ; а, б – экструдированное состояние; в, г – рекристаллизованное состояние

**Fig.3.** TEM images of intermetallic particles in two alloy states: а, с –  $Mg_{24}Y_5$ ; б, д –  $Mg_2Ca$ ; а, б – extruded state; с, д – recrystallized state

Инженерные диаграммы растяжения образцов сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca в экструдированном и рекристаллизованном состоянии приведены на рис.4. По диаграммам были определены прочностные характеристики сплавов, значение которых представлены в Таблице 3.



**Рис.4.** Инженерные кривые при растяжении для сплавов Mg-Y-Nd (а) и Mg-Ca (б) в экструдированном (1) и рекристаллизованном состоянии (2)

**Fig.4.** Tensile engineering curves for Mg-Y-Nd (а) and Mg-Ca (б) alloys in extruded (1) and recrystallized states (2)

Также в Таблице 3 приведены значения микротвердости HV и модуля Юнга E для исследуемых сплавов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что измельчение зерна в процессе экструзии сопровождается повышением механических свойств: условного предела текучести и предела прочности в 1,5 и 2,5 раза, а пластичности – в 1,8 и 6,3 раза, соответствен-

но для сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca. Рекристаллизация сплава приводит к существенной потере пластичности сплава до 3 %, по сравнению с состоянием после экструзии (21 %).

Увеличение прочности определяется реализацией механизмов деформационного упрочнения, связанных с накоплением плотности дислокаций и с вкладом в упрочнение дисперсных частиц вторых фаз  $Mg_2Ca$  и  $Mg_{24}Y_5$ . Уменьшение прочности сплавов после отжига обусловлено ростом размера зерна и уменьшением плотности дислокаций. Кроме того, при повышенных температурах дополнительно становится возможным скольжение призматических и пирамидальных систем, что является предпочтительным для получения оптимального сочетания прочностных и пластических свойств магниевых сплавов [13].

Увеличение прочности и пластичности магниевых сплавов в результате экструзии связано с эволюцией дислокационной субструктуры и формированием текстуры в результате деформационной обработки [14], что хорошо согласуется с результатами других авторов для магниевых сплавов MA2-1 и WE43 после ИПД [15, 16]. Обработка экструзией способствует повышению микротвердости в 1,2 и 1,4 раза для сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca, соответственно. Отметим, что магниевые сплавы Mg-Y-Nd и Mg-Ca имеют модуль упругости ( $\approx 30$  МПа), сопоставимый с модулем упругости кости [3].

Таблица 3. Механические свойства сплавов

Table 3. Mechanical characteristics of the alloys

Образец	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	E, ГПа	HV, МПа	$E_{прив}$ , ГПа
Mg-Y-Nd (экструзия)	220	340	21	35	1210	35
Mg-Y-Nd (рекристаллизованное)	150	230	12	34	860	34
Mg-Ca (экструзия)	70	225	21	30	650	30
Mg-Ca (рекристаллизованное)	180	107	3	28	560	28

Примечание:  $\sigma_{0,2}$  – условный предел текучести,  $\sigma_b$  – предел прочности,  $\delta$  – относительное удлинение, E – модуль Юнга, HV – микротвердость по Виккерсу,  $E_{прив}$  – модуль Юнга при вдавлении индентора.

Зависимости потери массы образцов от времени коррозии представлены на рис.5. На всех кривых можно выделить две стадии. На первой стадии происходит прирост массы на всех образцах, кроме сплава Mg-Ca в экструдированном состоянии. В случае данного сплава происходит более интенсивная потеря массы. Длительность первой стадии одинакова для всех образцов и составляет 4 дня. На второй стадии происходит убыль массы на всех образцах с квазипостоянной скоростью до завершения эксперимента.

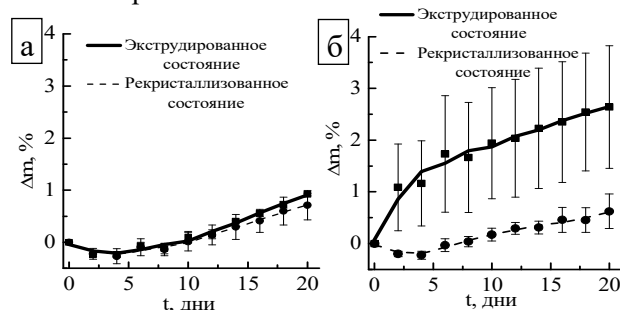


Рис.5. Зависимость потери массы образцов сплавов Mg-Y-Nd (а) и Mg-Ca (б) в экструдированном и рекристаллизованном состояниях от времени коррозии

Fig.5. The dependence of mass loss of Mg-Y-Nd (a) and Mg-Ca (b) alloy samples in extruded and recrystallized states on corrosion time

На рис.6 представлены оптические изображения поверхности образцов сплава во время коррозионных испытаний. С увеличением времени эксперимента поверхность всех образцов покрывается гидроксидом магния. На изображениях оптической микроскопии в сплаве Mg-Y-Nd наблюдаются тёмные участки с малой долей продуктов коррозии. В данных областях

осаждение продуктов не происходит из-за последующего вымывания в раствор среды, поскольку частицы не могут закрепиться из-за дефектной микроструктуры сплава. Поверхность сплава Mg-Ca покрывается продуктами коррозии более равномерно после 18-го дня эксперимента.

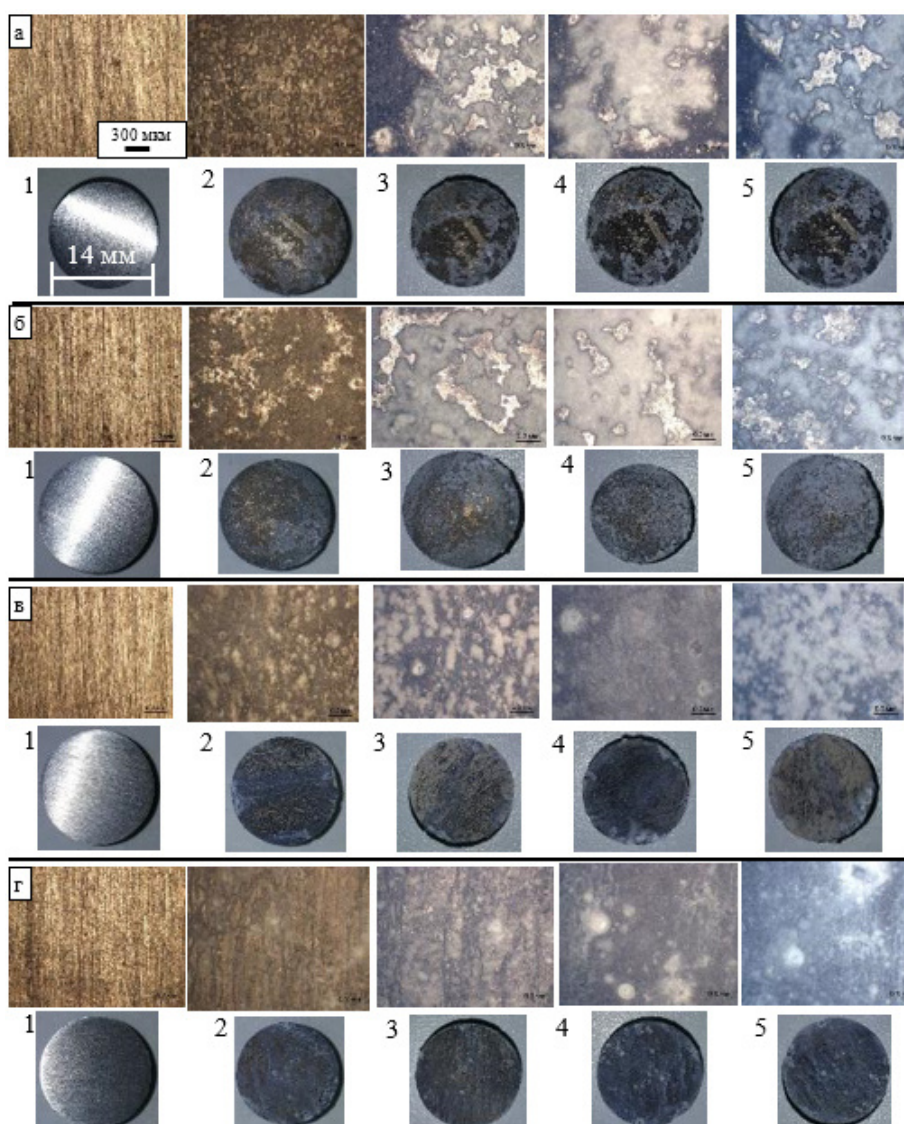
Рассчитанные скорости коррозии для сплавов, измеренные гравиметрическим методом, представлены в Таблице 4. Во время коррозионных испытаний на поверхности образцов наблюдается интенсивное отложение продуктов коррозии (гидроксид магния).

Таблица 4. Скорости поверхностной коррозии сплавов в двух состояниях

Table 4. Surface corrosion rates of alloys in two states

Сплав	CR, мм/год
Mg-Y-Nd экструдированный	54,2
Mg-Y-Nd рекристаллизованный	42,2
Mg-Ca экструдированный	158,4
Mg-Ca рекристаллизованный	41,2

Структурное состояние и элементный состав влияют на коррозионную стойкость сплава. В рекристаллизованном состоянии коррозионная стойкость сплавов сопоставима из-за эффекта пассивации на поверхности. В экструдированном состоянии доля границ зерен увеличивается, что приводит к большему влиянию эффекта межкристаллитной коррозии. Данный процесс можно объяснить образованием гальванической пары Mg-Mg<sub>2</sub>Ca на поверхности и на границах зерен в сплаве, что влечет за собой более интенсивное растворение образцов.



**Рис.6.** Оптические изображения поверхности сплавов Mg-Y-Nd (а – экструдированный, б – рекристаллизованный) и Mg-Ca (в – экструдированный, г – рекристаллизованный) во время коррозионных испытаний (1 – 0 дней, 2 – 6 дней, 3 – 12 дней, 4 – 18 дней, 5 – 20 – дней)

**Fig.6.** Optical surface images of Mg-Y-Nd (a – extruded, b – recrystallized) and Mg-Ca (c – extruded, d – recrystallized) alloys during corrosion tests (1 – 0 days, 2 – 6 days, 3 – 12 days, 4 – 18 days, 5 – 20 – days)

### Заклучение и выводы

Деформационная обработка экструзией приводит к повышению механических характеристик и оказывает влияние на коррозионное поведение образцов сплава Mg-Y-Nd и Mg-Ca.

1. Установлено, что интенсивная пластическая деформация экструзией сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca способствует формированию мелкозернистого состояния, в котором доля ультрамелкозернистых зерен (с размерами менее 1 мкм) составляет 22 и 50 % от объема, соответственно.

2. Показано, что измельчение структуры ИПД экструзией сплавов Mg-Y-Nd и Mg-Ca приводит к росту предела текучести, предела прочности в 1,5 и 2,5 раза, и пластичности в 1,8 и 6,3 раз, соответственно, что связано с субструктурным упрочнением, перераспределением фазового состава и формирующейся текстурой.

Установлено, что обработка экструзией сплава Mg-Ca приводит к существенному увеличению скорости коррозии сплава (158 мм/год) в физиологическом растворе 0,9 % NaCl по сравнению с рекристаллизованным состоянием (41 мм/год) в отличие от сплава



Mg-Y-Nd. Для сплава Mg-Y-Nd скорость коррозии в экструдированном увеличивается незначительно (54 мм/год) по сравнению с рекристаллизованным состоянием (42 мм/год), что связано с меньшей объемной долей межзеренных границ и легированием редкоземельными элементами.

### Список литературы

1. Hermawan H. Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents // *J. Biomed Mater. Res. A*. 2010. V. 93. P. 1–11.
2. Vitalii A. Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. V. 39. P. 381–394.
3. Witte F., Hort N., Vogt C. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. V. 12. P. 63–72.
4. Lin X., Tan L., Zhang Q. The in vitro degradation process and biocompatibility of a ZK60 magnesium alloy with a forsterite-containing micro-arc oxidation coating // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. P. 8631–8642.
5. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014. V. 77. P. 1–34.
6. Atwell L.D., Barnett R.M. Extrusion limits of magnesium alloys // *Metall. Mater. Trans. A*. 2007. V. 38. P. 3032–3041.
7. Zeng Z.R., Nie J.F., Xu S.W. Superformable pure magnesium at room temperature // *Nat. Commun*. 2017. V. 8. P. 986.
8. Кулясова О.Б, Чернейкина Я.В., Исламгалиев Р.К. УМЗ структура и механические свойства магниевое сплава Mg-1%Ca // *Вестник УГАТУ*. 2016. Т. 20, № 3. С. 25–30.
9. Walker, J., Shadanbaz, S., Woodfield, T.B. Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective // *Mater. Res. B Appl. Biomater*. 2014. V. 102. P. 1316–1331.
10. Bohlen J., Yi S., Letzig D. Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium-manganese alloys during extrusion // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 7092–7098.
11. ASTM E1382-97. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semi-automatic and Automatic Image Analysis. ASTM International West Conshohocken, Pennsylvania, USA. 2010.
12. Pereira G.S., Koga G.Y., Avila J.A. Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chlo-

ride solution // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. V. 272. P. 129930.

13. Рейнор Г.В. *Металловедение магния и его сплавов*. Пер. с англ. Е.А Гальперина, Н.М. Тихоновой. Москва: *Металлургия*, 1964. 486 с.

14. Zecevic M., Beyerlein I.J., Knezevic M. Activity of pyramidal I and II  $\langle c+a \rangle$  slip in Mg alloys as revealed by texture development // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2018. V. 111. P. 290–307.

15. Li J., Pan H., Ren Yu., Zeng Z. Effect of extrusion speed on microstructure and mechanical properties of the Mg-Ca binary alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. V. 9. P. 1297–1303.

16. Козулин А.А., Скрипняк В.А., Красновейкин В.А. Исследование физико-механических свойств ультрамелкозернистых магниевых сплавов // *Известия Вузов. Физика*. 2014. № 9. С. 98–104.

### Информация об авторах

Н. А. Лугинин – аспирант Томского политехнического университета, инженер лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

А. Ю. Ерошенко – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

Е. В. Легостаева – доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

Ю. Шмидт – научный сотрудник отделения электрохимии Промышленно-исследовательского комплекса «Innovent».

А. И. Толмачев – главный специалист лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

П. В. Уваркин – ведущий технолог лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН.

Ю. П. Шаркеев – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокомпозитов ИФПМ СО РАН, профессор школы физики высокоэнергетических процессов ТПУ.

### References

1. Hermawan, H. (2010). Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe-Mn alloys for stents. *J. Biomed Mater. Res. A*, (93), 1–11.

2. Vitalii, A. (2000). Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, (39), 381–394.
3. Witte, F., Hort, N. & Vogt, C. (2008). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (12), 63–72.
4. Lin, X., Tan, L. & Zhang, Q. (2013). The in vitro degradation process and biocompatibility of a ZK60 magnesium alloy with a forsterite-containing micro-arc oxidation coating. *Acta Biomaterialia*, (9), 8631–8642.
5. Zheng, Y. F., Gu, X. N. & Witte, F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, (77), 1–34.
6. Atwell, L. D. & Barnett, R. M. (2007). Extrusion limits of magnesium alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, (38), 3032–3041.
7. Zeng, Z. R., Nie, J. F. & Xu, S. W. (2017). Super-formable pure magnesium at room temperature. *Nat. Commun.*, (8), 986.
8. Kulyasova, O. B., Cherneikina, Ya. V. & Islamgaliev, R. K. (2016). UFG structure and mechanical properties of magnesium alloy Mg-1%Ca. *Bulletin of UGATU*, 3(20), 25–30 (In Russ.).
9. Walker, J., Shadanbaz, S. & Woodfield, T. B. (2014). Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective. *Mater. Res. B Appl. Biomater.*, (102), 1316–1331.
10. Bohlen, J., Yi, S. & Letzig, D. (2010). Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium–manganese alloys during extrusion. *Mater. Sci. Eng. A*, (527), 7092–7098.
11. ASTM E1382-97 (2010). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. ASTM International West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
12. Pereira, G. S., Koga, G. Y. & Avila, J. A. (2021). Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution. *Materials Chemistry and Physics*, (272), 129930.
13. Raynor, G. W. (1964). Metallurgy of magnesium and its alloys. Translated from English by E.A. Galperin, N.M. Tikhonova. Moscow: Metallurgy. P. 486. (In Russ.).
14. Zecevic, M., Beyerlein, I. J. & Knezevic, M. (2018). Activity of pyramidal I and II  $\langle c+a \rangle$  slip in Mg alloys as revealed by texture development. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, (111), 290–307.
15. Li, J., Pan, H., Ren, Yu. & Zeng, Z. (2020). Effect of extrusion speed on microstructure and mechanical properties of the Mg-Ca binary alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, (9), 1297–1303.
16. Kozulin, A. A., Skripnyak, V. A. & Krasnovеikin, V. A. (2014). Study of physical and mechanical properties of ultrafine-grained magnesium alloys. *Izvestiya Vuzov. Physics*, 9, 98–104. (In Russ.).

### Information about the authors

*N. A. Luginin – postgraduate student at Tomsk Polytechnic University, engineer at the laboratory of physics of nanostructured biocomposites ISPMS SB RAS.*

*A. Yu. Eroshenko – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Physics of Nanostructured Biocomposites, ISPMS SB RAS.*

*E. V. Legostaeva – Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Physics of Nanostructural Biocomposites, ISPMS SB RAS.*

*Ju. Schmidt – Research Associate in the Department of Electrochemistry, Technology development «Innovent».*

*A. I. Tolmachev – chief specialist of the laboratory of physics of nanostructured biocomposites, ISPMS SB RAS.*

*P. V. Uvarkin – Leading technologist of Laboratory of Physics of Nanostructured Biocomposites, ISPMS SB RAS.*

*Yu. P. Sharkeyev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head Scientist of Laboratory of Physics of Nanostructured Biocomposites, ISPMS SB RAS, Professor of TPU School of Physics of High Energy Processes.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 06.09.2022; одобрена после рецензирования 22.09.2022; принята к публикации 29.09.2022.

The article was received by the editorial board on 06 Sept. 22; approved after reviewing 22 Sept. 22; accepted for publication 29 Sept. 22.