

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ Mg-Zn-Ca

© 2015

А.Ю. Виноградов, доктор технических наук, кандидат физико-математических наук,
замдиректора Научно-исследовательского института прогрессивных технологий

Е.В. Васильев, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий

М.Л. Линдеров, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий

Д.Л. Мерсон, доктор физико-математических наук, профессор,

директор Научно-исследовательского института прогрессивных технологий

Е.О. Ржевская, младший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: магниевые сплавы; биосовместимость; механические свойства; микроструктура.

Аннотация: Система Mg-Zn-Ca является одной из наиболее перспективных среди магниевых сплавов, рассматриваемых для потенциального применения в качестве медицинских имплантатов, в связи с его близким к идеальному отношением прочности к плотности при очень хорошей биосовместимости. Однако, несмотря на значительный прогресс в разработке биосовместимых магниевых сплавов, их технологическая пластичность до сих пор остается недостаточной, а многие их свойства – неизученными. С целью повышения пластичности в последнее время активно развиваются многочисленные методы управления структурой путем измельчения зерна и создания специального распределения избыточных фаз, основанные на применении термомеханической обработки, включающей интенсивную пластическую деформацию. В данной работе было исследовано влияние интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования на структуру и свойства магниевых сплавов Mg-4Zn-0,16Ca и Mg-4Zn-0,56Ca.

Установлено, что увеличение содержания кальция в исходном состоянии ведет к увеличению объемной доли вторичных фаз. При этом в выделениях избыточных фаз содержатся повышенные концентрации основных легирующих элементов сплава – цинка и кальция.

После равноканального углового прессования даже при относительно высокой гомологической температуре деформации не удается получить однородную рекристаллизованную микроструктуру. Полученная микроструктура бимодальна, и в ней наряду с относительно мелкими зернами присутствуют крупные нерекристаллизованные. Отмечаем, что для сплава Mg-4Zn-0,56Ca удалось достичь значительного повышения механических характеристик на растяжение до уровня лучших высокопрочных сплавов данного класса, что объясняется особенностями бимодальной структуры и, вероятно, особенностями кристаллографической текстуры.

ВВЕДЕНИЕ

В хирургической практике лечения переломов для создания временных конструкций преимущественно используются имплантаты из титановых сплавов или нержавеющей стали. Обладая достаточной механической прочностью, конструкции из указанных материалов могут отрицательно влиять как на костную ткань, так и на организм человека из-за наличия в составе сплавов токсичных для организма элементов (например, никеля в нержавеющей стали 316L или алюминия в сплаве Ti-6Al-4V). Негативным является и то, что после консолидации перелома необходимо повторное оперативное вмешательство по удалению металлоконструкции. Таким образом, и тот, и другой материал не обладают удовлетворительными биосовместимостью и резорбируемостью. В связи с этим в медицине все больший интерес к себе привлекают магний и его сплавы, обладающие высочайшей структурной эффективностью: идеальным отношением прочности к плотности при очень хорошей биосовместимости. Магний является уникальным материалом для медицинского применения еще и потому, что он способен постепенно резорбировать, но при этом обеспечивать заданный уровень механических характеристик в течение всего периода остеосинтеза [1; 2]. Масштабные исследования по применению магниевых сплавов в медицине начались в 90-х годах XX столетия на фо-

не развития новых технологий и появления новых сплавов [3–5].

Биомедицинские магниевые сплавы используются в качестве винтов, штифтов и костных имплантатов и поэтому должны обладать достаточным уровнем механических свойств [5; 6]: относительная деформация до разрушения не хуже 15 % при прочности на растяжение ≥ 250 МПа (см., например, требования к материалам для васкулярных стентов [7]). Высокоочищенный магний хотя и обладает относительно высокой коррозионной стойкостью и прекрасной биосовместимостью, но не может похвастаться ни хорошей прочностью, ни достаточной пластичностью [8] (деформируемостью), что делает невозможным его практическое применение. Поэтому легирование магния является просто необходимым шагом для повышения его механических и биокоррозионных свойств. Выбор легирующих элементов имеет решающее значение, т. к. именно от них зависит весь комплекс физико-химических и биомедицинских свойств.

В настоящем исследовании в качестве легирующих элементов выбраны кальций и цинк, т. к. система Mg-Zn-Ca является одной из наиболее перспективных для производства биорезорбируемых имплантатов. Действительно, легирование Zn и Ca не только улучшает твердость магниевых сплавов и тем самым обеспечивает необходимую поддержку поврежденной

ткани/кости [6; 9], но эти элементы являются еще и нетоксичными (могут быть даже полезными) для человеческого организма. Цинк служит одним из наиболее распространенных диетологических компонентов и кофактором для специфических ферментов в костной ткани [10]. Кальций также является важнейшим элементом в человеческом организме и основным компонентом в человеческой кости [6]. Именно поэтому Zn и Ca хорошо биосовместимы, а система Mg-Zn-Ca привлекает повышенное внимание исследователей. Zn является эффективной добавкой для улучшения механических свойств магниевых сплавов [11]. Причем на механическое поведение бинарных Mg-Zn сплавов сильное влияние оказывает размер зерна и дисперсность вторичных фаз. При небольших концентрациях (до 2 %) Zn равномерно распределяется в матрице, т. е. увеличивает пороговое напряжение скольжения дислокаций по базисной плоскости и тем самым существенно повышает механическую прочность. Увеличение доли границ зерен за счет измельчения зерна также препятствует движению дислокаций и повышает прочностные характеристики. Механические свойства Mg-Zn сплавов в литом состоянии не слишком велики, но благодаря горячей механической обработке, например экструзии, можно существенно повысить все механические характеристики. Добавление Ca в матрицу Mg улучшает температурную стабильность, сопротивление ползучести и высокотемпературную прочность за счет наличия мелкодисперсной Mg₂Ca фазы [12]. Кроме того, добавка Ca существенно улучшает коррозионную стойкость магниевых сплавов, что особенно важно для биомедицинских приложений. Влияние кальция на механические свойства неоднозначно. Хотя условный предел текучести и повышается с примерно 30–35 МПа для чистого магния до примерно 95 МПа у Mg-0,9Ca, относительное удлинение сокращается с 10–12 % до 2–3 % соответственно, что заставляет рассматривать тройные системы как более перспективные по сравнению с бинарными.

Деформируемые магниевые сплавы отличает повышенный, по сравнению с литейными сплавами, уровень механических свойств. Традиционными методами деформационной обработки промышленных полуфабрикатов являются: экструзия, прокатка, горячее прессование и т. д. Магний и его сплавы имеют гексагональную симметрию кристаллической решетки. Ограниченное число действующих систем скольжения приводит к низкой пластичности при комнатной температуре и необходимости включения альтернативных механизмов деформации (двойникования) [13]. При комнатной температуре легче всего активируется базисное скольжение в благоприятно ориентированных зернах. Другие системы скольжения (призматическое и пирамидальное) активируются в основном лишь при повышенных температурах. Возможно-

сти двойникования как механизма, альтернативного дислокационному скольжению для поддержания пластической деформации, ограничены. Поэтому в последнее время активно развиваются многочисленные методы управления структурой путем измельчения зерна и создания специального распределения избыточных фаз, основанные на применении термомеханической обработки, включающей интенсивную пластическую деформацию (severe plastic deformation), при которой возможно внесение очень больших эффективных деформаций в обрабатываемую заготовку, и реализации механизмов динамической рекристаллизации. С помощью этих методов достигают глубоких структурных изменений, формирования мелкозернистой равноосной рекристаллизованной структуры, сильного измельчения фазовых компонент и модификации текстуры. Равноканальное угловое прессование (РКУП) и всесторонняя изотермическая ковка относятся к числу наиболее популярных методов этой группы [14–19].

В настоящей работе исследовалось влияние горячей деформации методом РКУП на структуру и механическое поведение сплавов Mg-4Zn-xCa с различным содержанием кальция (0,16 и 0,56 масс. %).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Магниевые сплавы получались из перемешиваемого расплава в защитной атмосфере SF₆+CO₂ методом литья в песочные формы. Химический состав сплавов приведен в таблице 1.

Гомогенизирующий отжиг слитков проводили при 330 °С в течение 10 часов. Температура и режим обработки были выбраны на основе диаграммы состояния Mg-Zn и литературных данных, относящихся к данной категории сплавов [11]. РКУП проводили за один проход в оснастке с углом пересечения каналов 120° при температуре 320 °С со скоростью 1÷10 мм/мин на образцах диаметром 40 мм после предварительного прогрева заготовки при температуре прессования в течение часа. Для металлографических исследований и электронной микроскопии образцы шлифовали вручную на шкурках #400–2500 под проточной водой, а затем полировали на шлифовально-полировальном станке StruersTegraPol-11 с использованием полировальных тканей и алмазных суспензий на спиртовой основе с размерами частиц 3 и 1 мкм до получения зеркального блеска поверхности. После полировки образцы промывали в изопропиловом спирте и обезжиривали в течение 3–5 минут в ультразвуковой ванне.

Анализ микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT (в литом состоянии) и сканирующем электронном микроскопе Zeiss Sigma (после деформации РКУП).

Для выявления структуры сплавов в оптической микроскопии использовался травитель следующего состава: 2 г пикриновой кислоты, 5 мл уксусной кислоты, 10 мл дистиллированной воды, 200 мл этанола.

Таблица 1. Химический состав исследованных сплавов

Сплав	Содержание химических элементов, масс. %								
	Mg	Zn	Ca	Al	Si	Fe	Ni	Cu	Ti
Mg-4Zn-0,16Ca	96,0	4,30	0,16	0,004	0,005	0,009	0,0007	0,0008	0,019
Mg-4Zn-0,56Ca	95,8	4,05	0,56	0,003	0,001	0,009	0,0012	0,0011	0,003

Испытания на одноосное растяжение проводили на электромеханической машине Kammerth&Weiss со скоростью деформации $0,001\text{s}^{-1}$ при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Микроструктура сплавов, по данным оптических наблюдений, приведена на рис. 1 а и б, а увеличенные типичные картины особенностей микроструктуры и распределения вторичных фаз показаны на электронно-микроскопических снимках на рис. 1 в и г.

Как можно видеть из рис. 1 а и б, микроструктура литых сплавов состоит из зерен α -Mg, сферических частиц и сетки вторичных фаз вдоль границ зерен. Глобулярные частицы размером $1\div 10$ мкм (со средним размером порядка 5 мкм), как правило, образованы смешанной композицией α -Mg+MgZn [20]. Увеличение содержания кальция ведет к увеличению объемной доли вторичных фаз, причем особенно заметно увеличивается доля сферической фазы, что связано, видимо, с тем, что границы зерен быстрее декорируются вторичными фазами.

Рентгеновский энергодисперсионный (EDX) анализ (EDAX/TSL) показывает, что как в полосках выделений избыточных фаз на границах зерен, так и в глобулярных частицах внутри зерна содержатся значительные концентрации основных компонентов сплава (рис. 2). Причем пропорции элементов как в сферических час-

тицах, так и в полосках приблизительно одинаковы, как показано в таблице 2.

Похожие результаты были описаны Lu на сплаве MZX30 (Mg-3Zn-0,3Ca) в работе [20], в которой методами просвечивающей электронной микроскопии было показано, что эта вторичная фаза идентифицируется как $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ компаунд с тригональной структурой группы $P\bar{3}1c$ ($a=0,97$ nm, $c=1,00$ nm). Сканирующая электронная микроскопия позволяет выявить смешанную структуру в пределах как сферических, так и вытянутых вдоль границ зерен фаз, в которой, как видно на рис. 1 г, оба морфологических варианта данной фазы содержат чередующиеся области светлого и темного контраста, особенно заметного в обратно отраженных электронах (BSE), что также согласуется с наблюдениями работы Lu [20]. Темный контраст характерен для α -Mg, светлый контраст – для $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, совместно образуют структуру эвтектического типа $(\alpha\text{-Mg}+\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3)_{\text{eutectic}}$. В Mg-Ca бинарных, а также в тройных сплавах Mg-Zn-Ca с содержанием Zn $\leq 2,5$ % выделяется фаза Mg_2Ca , которая исчезает при увеличении содержания Zn от 2,5 до 4 % [21], что и наблюдается в настоящей работе.

После «горячего» РКУП микроструктура сплавов ожидаемо изменяется в сторону измельчения зерна (рис. 3). Также ожидаемо и то, что после всего одного прохода даже при относительно высокой гомологической

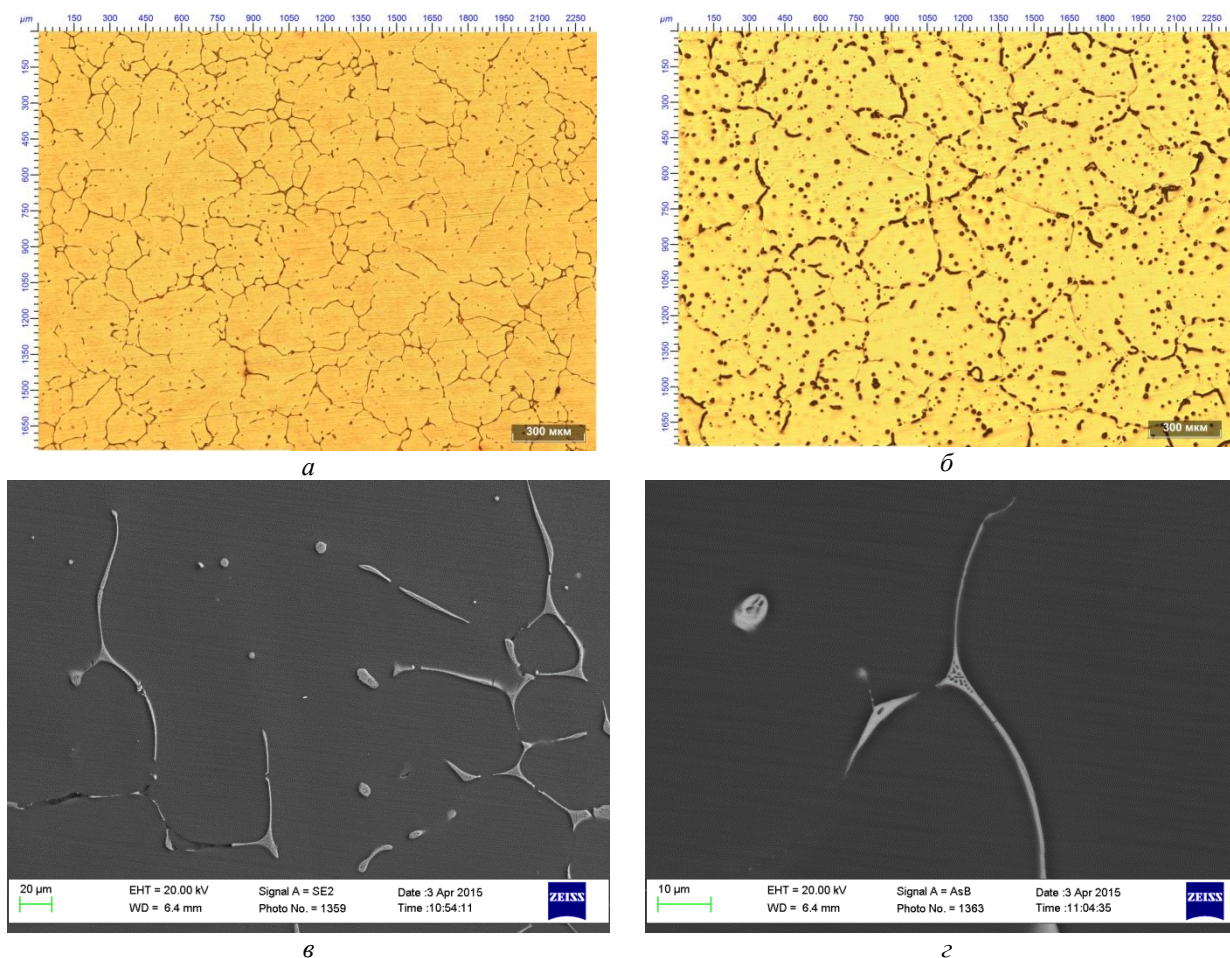


Рис.1. Микроструктура сплавов Mg-4Zn-xCa: $x=0,16$ – а и $x=0,56$ – б, в, г в литом состоянии; а, б – оптическая микроскопия, в, г – сканирующая электронная микроскопия

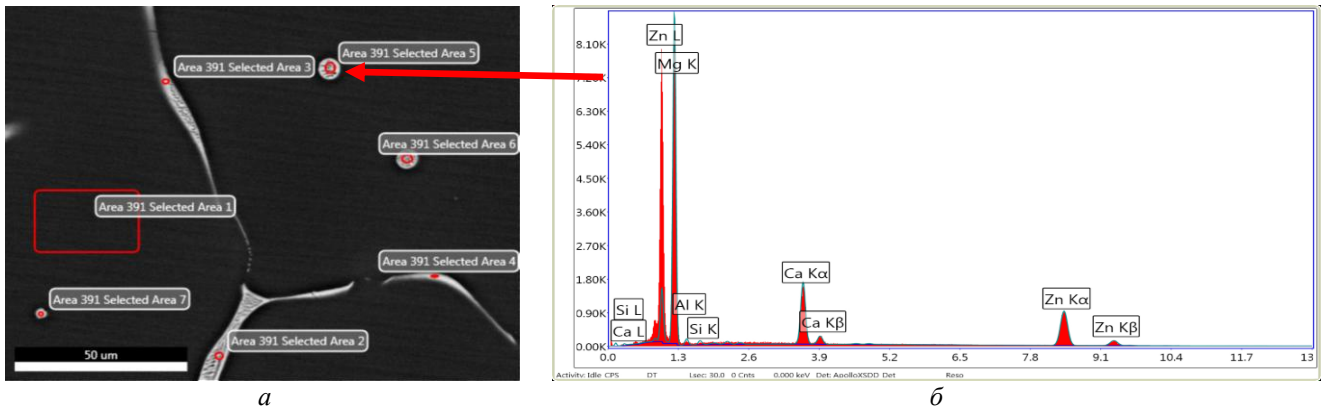


Рис. 2. Морфология избыточных фаз в виде глобулярных частиц и вытянутых полос в структуре сплава Mg-4Zn-0,16Ca в контрасте BSE сканирующего электронного микроскопа (а) и характеристический рентгеновский спектр излучения (б), полученный на XRD анализаторе EDAX/TSL из области, соответствующей вторичной фазе, указанной стрелкой

Таблица 2. Относительные доли содержания основных компонентов сплавов Mg-4Zn-xCa в избыточных фазах

Наименование вторичной фазы	Содержание основных компонентов, ат. %		
	Mg	Zn	Ca
Сферическая частица	76,8±5,0	14,5±2,9	7,2±1,6
Полоса вдоль границ зерен	78,2±6,3	13,4±3,9	6,0±2,1

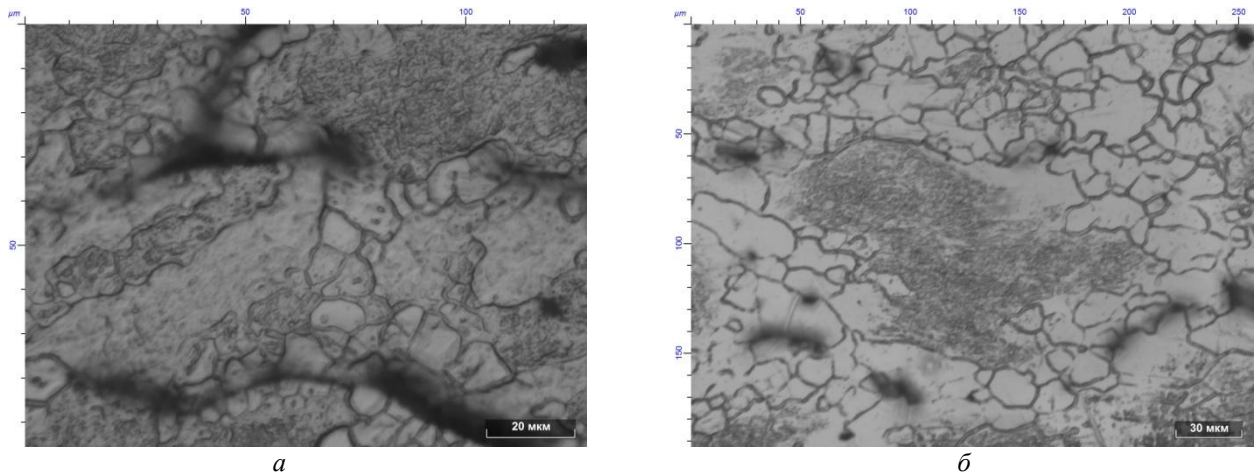


Рис. 3. Микроструктура сплавов Mg-4Zn-xCa (x=0,16 – а, и 0,56 – б) после РКУП

температуре деформации не удается получить однородную рекристаллизованную микроструктуру. Полученная микроструктура бимодальна и в ней, наряду с относительно мелкими зернами присутствуют крупные нерекристаллизованные зерна. Наличие такой бимодальной структуры часто является важным фактором повышения прочности и пластичности материалов, в особенности мелкозернистых [22]. Очевидный композитный эффект такой микроструктуры состоит в том, что высокая прочность обеспечивается большой объемной долей малых зерен, а пластичность поддерживается за счет крупных зерен.

На рис. 4 приведены диаграммы растяжения исследуемых сплавов. Сплав Mg-4Zn-0,16Ca, хотя и обладает

большой прочностью, чем чистый магний, тем не менее не показал привлекательных свойств. Его прочность и пластичность в литом состоянии типичны для аналогичных сплавов, известных в литературе [23]. В деформированном состоянии его свойства улучшились незначительно, что, по всей видимости, связано с особенностями влияния вторичных фаз, а возможно, дефектов литья на деформационную обработку. Тем не менее уже после одного прохода «горячего» РКУП при той же процедуре удалось существенно упрочнить и одновременно «пластифицировать» сплав Mg-4Zn-0,56Ca, достигнув 30 % относительного удлинения ϵ_f при значениях пределов текучести $\sigma_{0,2}$ и прочности σ_{UTS} 120 и 276 МПа соответственно. Эти значения не только значительно

превышают аналогичные характеристики многих композиций Mg-Zn-Ca [23] в литом состоянии, но и лучше, чем у высокопрочных экструдированных высокочистых сплавов Mg-1Zn-0,3Ca (ZX10) [24] ($\sigma_{UTS}=255$ МПа и $\epsilon_f=27\%$), относящихся к лучшим в своем классе на сегодняшний день. При этом стоит заметить, что сплав имеет хорошие характеристики плавного деформационного упрочнения при растяжении при комнатной температуре, показывающие значительный потенциал данного сплава для дальнейшей деформационной обработки при пониженных температурах с последующим увеличением прочности за счет более полной реализации механизмов деформационного упрочнения, связанного с накоплением дислокаций. Можно предположить, что, помимо бимодальности микроструктуры, на хорошие механические свойства полученного сплава оказывает влияние и текстура, сформированная в ходе горячей деформации РКУП. Изучение текстуры представляет самостоятельный интерес и будет проведено в последующих исследованиях.

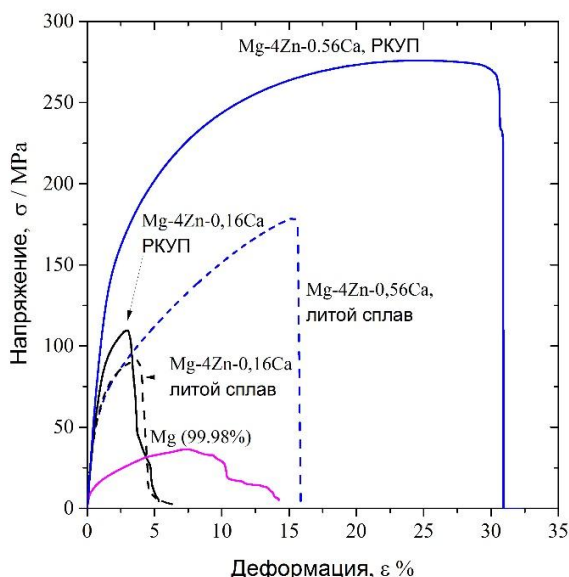


Рис. 4. Кривые растяжения сплавов Mg-4Zn-0,16Ca и Mg-4Zn-0,56Ca в исходном (литом) и горяче-деформированном состоянии после РКУП (для сравнения приведена кривая деформации высокочистого поликристалла магния (99,98 вес.%))

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Исследована микроструктура и механические характеристики сплавов Mg-Zn-Ca – перспективных для применения в качестве биodeградируемых имплантатов, в литом состоянии и после горячей деформации при 320 °С. Горячая деформация сплава Mg-4Zn-0,56Ca методом равноканального углового прессования уже после одного прохода привела к формированию бимодальной зеренной структуры, обеспечивающей высокий уровень достигнутых механических свойств в испытаниях на растяжение при комнатной температуре: условный предел текучести $\sigma_{0,2}=120$ МПа и прочности $\sigma_{UTS}=276$ МПа, относительное удлинение до разрушения $\epsilon_f=30\%$. Хороший запас упрочнения при комнатной

температуре делает этот сплав перспективным для дальнейшего увеличения свойств за счет дополнительной механической обработки:ковки, прокатки или экструзии при более низких температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 15-19-30025.

Авторы благодарят А.И. Иртегова и И.Г. Иртегова, а также М.В. Маркушева, Д.Р. Нугманова и О.Ш. Ситдикова за помощь в подготовке образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G.J. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. № 9. P. 1728–1734.
2. Mathieu S., Rapin C., Steinmetz J., Steinmetz P.A. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45. № 12. P. 2741–2755.
3. Li L., Gao J., Wang Y. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid // *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 185. № 1. P. 92–98.
4. Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in sodium sulfate solution // *Materials and Corrosion*. 2006. Vol. 57. № 10. P. 789–793.
5. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants // *Acta biomaterialia*. 2010. Vol. 6. № 5. P. 1680–1692.
6. Zheng Y. *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*. USA: CRC Press, 2015. 578 p.
7. Mani G., Feldman M.D., Patel D., Agrawal C.M. Coronary stents: a materials perspective // *Biomaterials*. 2007. Vol. 28. № 9. P. 1689–1710.
8. Chino Y., Kobata M., Iwasaki H., Mabuchi M. Tensile Properties from Room Temperature to 673 K of Mg-0.9 mass% Ca Alloy Containing Lamella Mg₂Ca // *Materials Transactions*. 2002. Vol. 43. № 10. P. 2643–2646.
9. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2007. Vol. 49. № 4. P. 1696–1701.
10. Tapiero H., Tew K. D. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2003. Vol. 57. № 9. P. 399–411.
11. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., Jiang Y., Bian Y. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial // *Acta Biomaterialia*. 2010. Vol. 6. № 2. P. 626–640.
12. Luo A., Pekguleryuz M.O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications // *Journal of Materials Science*. 1994. Vol. 29. № 20. P. 5259–5271.
13. Kocks U.F.D., Westlake G. The importance of twinning for the ductility of CPH polycrystals // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1967. Vol. 239. P. 1107–1109.
14. Dobatkin S.V., Estrin Y., Rokhlin L.L., Popov M.V., Lavopok R., Dobatkina T.V., Timofeev V.N., Nikitina N.I. Structure and properties of Mg-Al-Ca alloy after severe plastic deformation // *Materials Science Forum*. 2008. Vol. 584. P. 559–564.
15. Dobatkin S.V., Rokhlin L.L., Salishchev G.A., Kopylov V.I., Serebryany V.N., Stepanov N.D., Tarytina I.E., Kuroshv I.S., Martynenko N.S. Structure

- and properties of an Mg-0.3% ca magnesium alloy after multiaxial deformation and equal-channel angular pressing // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. Vol. 2014. № 11. P. 911–919.
16. Serebryany V.N. Texture, Microstructure, and Ductility of Mg-Al-Zn Alloy after Equal Channel Angular Pressing // *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 633. P. 365–372.
 17. Nugmanov D.R., Sitdikov O.S., Markushev M.V. Texture and anisotropy of yield strength in multistep isothermally forged Mg-5.8 Zn-0.65 Zr alloy // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015. Vol. 82. № 1. P. 012099.
 18. Nugmanov D.R., Sitdikov O.S., Markushev M.V. About fine-grain structure forming in bulk magnesium alloy MA14 under multidirectional isothermal forging // *Bas. Problemln in Materials Science*. 2012. № 9. P. 230.
 19. Nugmanov D.R., Sitdikov O.S., Markushev M.V. Structure of magnesium alloy MA14 after multistep isothermal forging and subsequent isothermal rolling // *The Physics of Metals and Metallography*. 2015. Vol. 116. № 10. P. 993–1001.
 20. Lu Y. *Microstructure and degradation behaviour of Mg-Zn (-Ca) alloys*. Birmingham: University of Birmingham, 2014. 215 p.
 21. Bakhsheshi Rad H.R., Hamzah E., Lotfabadi A.F., Daroonparvar V., Yajid M.A.M., Islam M.M. Microstructure and bio-corrosion behavior of Mg-Zn and Mg-Zn-Ca alloys for biomedical applications // *Materials and Corrosion*. 2014. Vol. 65. № 12. P. 1178–1187.
 22. Ma E. Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys // *JOM*. 2006. Vol. 58. № 4. P. 49–53.
 23. Zhang B., Hou Y., Wang X., Wang Y., Geng L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg-Zn-Ca biomedical alloys with different compositions // *Materials Science and Engineering: C*. 2011. Vol. 31. № 8. P. 1667–1673.
 24. Hofstetter J., Becker M., Martinelli E., Weinberg A.M., Mingler B., Kilian H., Pogatscher S., Uggowitz P.J., Löffler J.F. High-strength low-alloy (HSLA) Mg-Zn-Ca alloys with excellent biodegradation performance // *JOM*. 2014. Vol. 66. № 4. P. 566–572.
 6. Zheng Y. *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*. CRC Press, 2015. 578 p.
 7. Mani G., Feldman M.D., Patel D., Agrawal C.M. Coronary stents: a materials perspective. *Biomaterials*, 2007, vol. 28, no. 9, pp. 1689–1710.
 8. Chino Y., Kobata M., Iwasaki H., Mabuchi M. Tensile Properties from Room Temperature to 673 K of Mg-0.9 mass% Ca Alloy Containing Lamella Mg2Ca. *Materials Transactions*, 2002, vol. 43, no. 10, pp. 2643–2646.
 9. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no. 4, pp. 1696–1701.
 10. Tapiero H., Tew K. D. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2003, vol. 57, no. 9, pp. 399–411.
 11. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., Jiang Y., Bian Y. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 2, pp. 626–640.
 12. Luo A., Pekguleryuz M.O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications. *Journal of Materials Science*, 1994, vol. 29, no. 20, pp. 5259–5271.
 13. Kocks U.F.D., Westlake G. The importance of twinning for the ductility of CPH polycrystals. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1967, vol. 239, pp. 1107–1109.
 14. Dobatkin S.V., Estrin Y., Rokhlin L.L., Popov M.V., Lavopok R., Dobatkina T.V., Timofeev V.N., Nikitina N.I. Structure and properties of Mg-Al-Ca alloy after severe plastic deformation. *Materials Science Forum*, 2008, vol. 584, pp. 559–564.
 15. Dobatkin S. V., Rokhlin L.L., Salishchev G.A., Kopylov V.I., Serebryany V.N., Stepanov N.D., Tarytina I.E., Kuroshv I.S., Martynenko N.S. Structure and properties of an Mg-0.3% ca magnesium alloy after multiaxial deformation and equal-channel angular pressing. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, vol. 2014, no. 11, pp. 911–919.
 16. Serebryany V.N. Texture, Microstructure, and Ductility of Mg-Al-Zn Alloy after Equal Channel Angular Pressing. *Materials Science Forum*, 2010, vol. 633, pp. 365–372.
 17. Nugmanov D.R., Sitdikov O.S., Markushev M.V. Texture and anisotropy of yield strength in multistep isothermally forged Mg-5.8 Zn-0.65 Zr alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 82, no. 1, pp. 012099.
 18. Nugmanov D.R., Sitdikov O.S., Markushev M.V. About fine-grain structure forming in bulk magnesium alloy MA14 under multidirectional isothermal forging. *Bas. Problemln in Materials Science*, 2012, no. 9, p. 230.
 19. Nugmanov D.R., Sitdikov O.S., Markushev M.V. Structure of magnesium alloy MA14 after multistep isothermal forging and subsequent isothermal rolling. *The Physics of Metals and Metallography*, 2015, vol. 116, no. 10, pp. 993–1001.
 20. Lu Y. *Microstructure and degradation behaviour of Mg-Zn (-Ca) alloys*. Birmingham, University of Birmingham, 2014. 215 p.
 21. Bakhsheshi Rad H.R., Hamzah E., Lotfabadi A.F., Daroonparvar V., Yajid M.A.M., Islam M.M. Microstructure and bio-corrosion behavior of Mg-Zn and

REFERENCES

1. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G.J. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734.
2. Mathieu S., Rapin C., Steinmetz J., Steinmetz P.A. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, no. 12, pp. 2741–2755.
3. Li L., Gao J., Wang Y. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 185, no. 1, pp. 92–98.
4. Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in sodium sulfate solution. *Materials and Corrosion*, 2006, vol. 57, no. 10, pp. 789–793.
5. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants. *Acta biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 5, pp. 1680–1692.

- Mg–Zn–Ca alloys for biomedical applications. *Materials and Corrosion*, 2014, vol. 65, no. 12, pp. 1178–1187.
22. Ma E. Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys. *JOM*, 2006, vol. 58, no. 4, pp. 49–53.
23. Zhang B., Hou Y., Wang X., Wang Y., Geng L. Mechanical properties, degradation performance and cytotoxicity of Mg–Zn–Ca biomedical alloys with different compositions. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, vol. 31, no. 8, pp. 1667–1673.
24. Hofstetter J., Becker M., Martinelli E., Weinberg A.M., Mingler B., Kilian H., Pogatscher S., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. High-strength low-alloy (HSLA) Mg–Zn–Ca alloys with excellent biodegradation performance. *JOM*, 2014, vol. 66, no. 4, pp. 566–572.

THE INFLUENCE OF EQUAL CHANNEL ANGULAR PRESSING ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM Mg-Zn-Ca ALLOYS

© 2015

A.Yu. Vinogradov, Doctor of Sciences (Engineering), PhD (Physics and Mathematics),
Deputy Director of the Research Institute of Progressive Technologies
E.V. Vasilev, junior researcher of the Research Institute of Progressive Technologies
M.L. Linderov, junior researcher of the Research Institute of Progressive Technologies
D.L. Merson, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Director of the Research Institute of Progressive Technologies
E.O. Rzhetskaya, junior researcher of the Research Institute of Progressive Technologies
Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: magnesium alloys; biocompatibility; mechanical properties; microstructure.

Abstract: Due to its close to the ideal strength-to-density ratio and good biocompatibility, the Mg–Zn–Ca system is the advanced alloy among the magnesium alloys, which are considered for the potential use as the medical implants. However, despite the significant progress in the development of biocompatible magnesium alloys, their technological plasticity is still insufficient and many of their properties are still uninvestigated. In order to increase the plasticity, various methods of structure management by means of grain refining and creation of special proeutectoid constituent distribution are being actively developed lately, which are based on the application of thermomechanical processing including the severe plastic deformation. In this paper, the authors studied the influence of severe plastic deformation using the method of equal channel angular pressing on the structure and properties of Mg–4Zn–0.16Ca and Mg–4Zn–0.56Ca magnesium alloys.

It was found that the increase of calcium content in the initial state leads to the increase of second phases volume fraction. At the same time, the proeutectoid constituent precipitate contains the elevated concentration of the major alloying elements – zinc and calcium.

After the equal channel angular pressing, even at a relatively high homologous deformation temperature, it is impossible to obtain a uniform recrystallized microstructure. The obtained microstructure is bimodal; it consists of relatively fine grains and large non-recrystallized grains. The authors notice that the Mg–4Zn–0.56Ca alloy exhibits the significant increase in tensile mechanical properties to the level of the top-ranking high-strength alloys of this class. It can be explained by the peculiarities of the bimodal grain structure and, probably, by the peculiarities of the crystallographic texture.