

Структура и механические свойства биомедицинского магниевого сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca

© 2022

Худододова Ганджина Дастамбуевна^{*1,3}, инженер Научно-исследовательского института физики перспективных материалов

Кулясова Ольга Борисовна^{2,4}, кандидат технических наук,

старший научный сотрудник лаборатории многофункциональных материалов

Нафиков Руслан Камирович^{1,5}, инженер Молодежной научно-исследовательской лаборатории НОЦ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях»

Исламгалиев Ринат Кадыханович^{1,6}, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и физики металлов

¹Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

²Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

*E-mail: khudododova.gd@gmail.com

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1273-8518>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1761-336X>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1280-6258>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

Поступила в редакцию 14.04.2022

Принята к публикации 10.06.2022

Аннотация: Известно, что сплавы на основе магния являются подходящими материалами для использования в качестве биоразлагаемых металлов для изготовления медицинских имплантатов нового поколения. Магний может растворяться в человеческом организме в процессе заживления. Если растворение контролируется, то после завершения заживления не требуется дополнительная операция по удалению имплантата. В частности, сплавы системы Mg–Zn–Ca считаются наиболее подходящими для биоразлагаемых металлических имплантатов вследствие их биосовместимости. В сплавах Mg–Zn–Ca добавление Zn и Ca в качестве легирующих элементов может улучшить механические свойства и повысить коррозионную стойкость по сравнению с чистым Mg без ущерба для биосовместимости. Работа посвящена исследованию структуры и механических свойств магниевого сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca, подвергнутого интенсивной пластической деформации (ИПД). Исследования структуры проведены с применением растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Исследования механических свойств выполнены методами измерения микротвердости и испытаний на растяжение. Показано, что применение метода равноканального углового прессования (РКУП) и дополнительной обработки методом интенсивной пластической деформации (ИПДК) к сплаву Mg–1%Zn–0,2%Ca ведет к формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры со средним размером зерна менее 1 мкм. Обнаружено, что в результате сильного измельчения зеренной структуры магниевого сплава происходит значительное повышение предела прочности более чем в 2 раза до 283 МПа по сравнению с гомогенизированным состоянием, в котором наблюдался предел прочности 125 МПа. При этом одновременно в УМЗ состоянии наблюдается существенное снижение пластичности до 3 %.

Ключевые слова: Mg–1%Zn–0,2%Ca; РКУП; ИПДК; УМЗ структура; механические свойства.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке РФФ № 20-63-47027. Экспериментальная часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УГАТУ».

Р.К. Нафиков благодарит за финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «УГАТУ» (соглашение № 075-03-2021-014/4).

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Худододова Г.Д., Кулясова О.Б., Нафиков Р.К., Исламгалиев Р.К. Структура и механические свойства биомедицинского магниевого сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 2. С. 105–112. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-2-105-112.

ВВЕДЕНИЕ

Магниево-сплавные материалы привлекают повышенное внимание в области исследования биомедицинских материалов вследствие своих уникальных преимуществ: чрезвычайно низкого модуля Юнга, превосходной биосовместимости и привлекательной биорезорбируемости. При этом чистый магний имеет невысокие прочностные свойства. Чтобы повысить прочность магния, часто применяют легирование различными элементами для использования потенциала твердорастворного и дис-

персионного механизмов упрочнения. Вместе с тем дополнительно к легированию есть другая возможность повышения прочности магния, а именно формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методом интенсивной пластической деформации (ИПД) [1]. Как известно, применение к металлическим материалам методов интенсивной пластической деформации (ИПД), таких как кручение под высоким давлением или равноканальное угловое прессование (РКУП), приводит к образованию ультрамелкозернистых или нанокристаллических структур с высокой плотностью

дефектов кристаллической решетки [2; 3]. Поскольку магний имеет гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ), основным механизмом деформации является базальное скольжение. Из-за большой разницы в критическом скалывающем напряжении сдвига между первичным и вторичным скольжением пластическая деформация магния ограничена, особенно при низких температурах [4], поэтому ИПД-обработка магния обычно проводится при повышенных температурах. Другим следствием наличия ГПУ решетки является зависимость прочности и пластичности от текстуры [5]. Из-за довольно низкой температуры плавления ($T_{пл}=650\text{ }^{\circ}\text{C}$) значительную роль при ИПД-обработке магния играет динамическая рекристаллизация [6; 7].

Обработку методом РКУП для магниевых сплавов обычно проводят при температуре выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, чтобы избежать образования трещин [6]. В этих условиях измельчение зерна довольно ограничено из-за сильного динамического возврата и рекристаллизации [8], а размеры зерна ниже $1\text{ }\mu\text{м}$ обычно не достигаются. Меньшие по размеру зерна могут быть сформированы только с использованием последовательной деформации РКУП, где температура снижается пошагово для каждого прохода [9].

Сплавы Mg–Zn–Ca, исследуемые в настоящей работе, были разработаны для использования в качестве биоразлагаемых материалов, поскольку добавление Zn и Ca в качестве легирующих элементов может улучшить механические свойства по сравнению с чистым Mg [10]. Известно также, что добавление Zn до 1,7 % способствует улучшению коррозионных свойств сплава Mg–xZn–0,8Ca по сравнению со сплавом Mg–0,8%Ca [11], тогда как добавление Ca до 0,2 % в сплав Mg–2Zn–xCa ведет к небольшому росту скорости растворения с 0,14 до 0,17 мг/см² в день в растворе Хэнкса [10]. Кроме того, Zn и Ca не токсичны для человеческого организма, поэтому сохраняется важное условие биосовместимости материала.

Известно, что легирующие элементы определяют микроструктуру и, следовательно, влияют на механические и коррозионные свойства сплавов. В частности, добавки легирующих элементов обычно приводят к образованию вторых фаз, которые вызывают локальную гальваническую коррозию [12]. Пластическая деформация может уменьшить размер зерна и изменить распределение вторых фаз для одновременного улучшения механических и коррозионных свойств [13]. Однако деформационная способность магниевых сплавов низка при обычных методах обработки из-за малого количества плоскостей скольжения в ГПУ решетке.

Для получения материалов с УМЗ структурой могут быть использованы методы ИПД, такие как интенсивная пластическая деформация кручением и равноканальное угловое прессование. При этом металлургические материалы после деформации методом РКУП способны демонстрировать улучшенные механические свойства за счет измельчения зеренной структуры [14].

К настоящему времени известны публикации, в которых рассмотрены структура и свойства магниевых сплавов системы Mg–Zn–Ca с различным содержанием Zn и Ca, но они выполнены на образцах с крупнозернистой структурой [11; 15; 16]. При этом есть только единичные работы, посвященные исследованию структуры

и свойств магниевых сплавов системы Mg–Zn–Ca, подвергнутых РКУП для формирования ультрамелкозернистого состояния [17; 18]. Но применение метода РКУП не позволяло измельчить зеренную структуру до размеров менее нескольких микрон.

Цель работы – исследование влияния равноканального углового прессования и интенсивной пластической деформации кручением на формирование ультрамелкозернистой структуры и механические свойства сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала для анализа и исследования был выбран магниевый сплав Mg–1%Zn–0,2%Ca. Литые исходные образцы были подвергнуты гомогенизационному отжигу при температуре $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 22 ч. Термическая обработка образцов проводилась в муфельной печи Nabertherm. К образцам было применено два метода интенсивной пластической деформации: РКУП и ИПДК. Процесс РКУП проводился на образцах диаметром 20 мм в оснастке с углом пересечения каналов 120° . РКУП выполнялось с постепенным понижением температуры от 400 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с общим количеством проходов, равным 6). Далее проводилась деформация методом ИПДК при комнатной температуре. Для этого от РКУП-прутка были отрезаны диски диаметром 20 мм и толщиной 2 мм, которые подвергали кручению под высоким давлением 6 ГПа с количеством оборотов, равным 0,5 и 1. После деформации были получены образцы диаметром 20 мм и высотой 1,1 мм.

Для измерения микротвердости (HV) был выбран метод Виккерса, измерение проводили по диаметру образца на микротвердомере Micromet 5101 с нагрузкой 0,49 Н и временем выдержки 10 с.

Плоские образцы с размерами рабочей части $4\times 1\times 0,5\text{ мм}^3$ были испытаны на одноосное растяжение на испытательной машине Instron 5982 при комнатной температуре со скоростью нагружения 10^{-3} с^{-1} . На каждое состояние было испытано минимум по 3 образца.

Исследование и анализ микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEM-6390 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 с ускоряющими напряжениями 10 и 200 кВ соответственно. Тонкие фольги готовили методом двухсторонней струйной электрополировки на установке «Тенупол-5» с использованием электролита следующего состава: азотная кислота – 30 %, метанол – 70 %. Полировку проводили при температуре $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и напряжении 8–14 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходная структура сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca (рис. 1) представляет собой крупные зерна твердого раствора со средним размером 250 мкм (рис. 1 а). В структуре также присутствуют частицы размером 4 мкм. По результатам рентгеноструктурного анализа на дифрактограмме были обнаружены пики от фаз Mg₂Ca и Ca₂Mg₆Zn₃ (рис. 2), эти частицы наблюдались также ранее в [15; 16]. Методом РКУП была сформирована однородная структура со средним размером 3,7 мкм

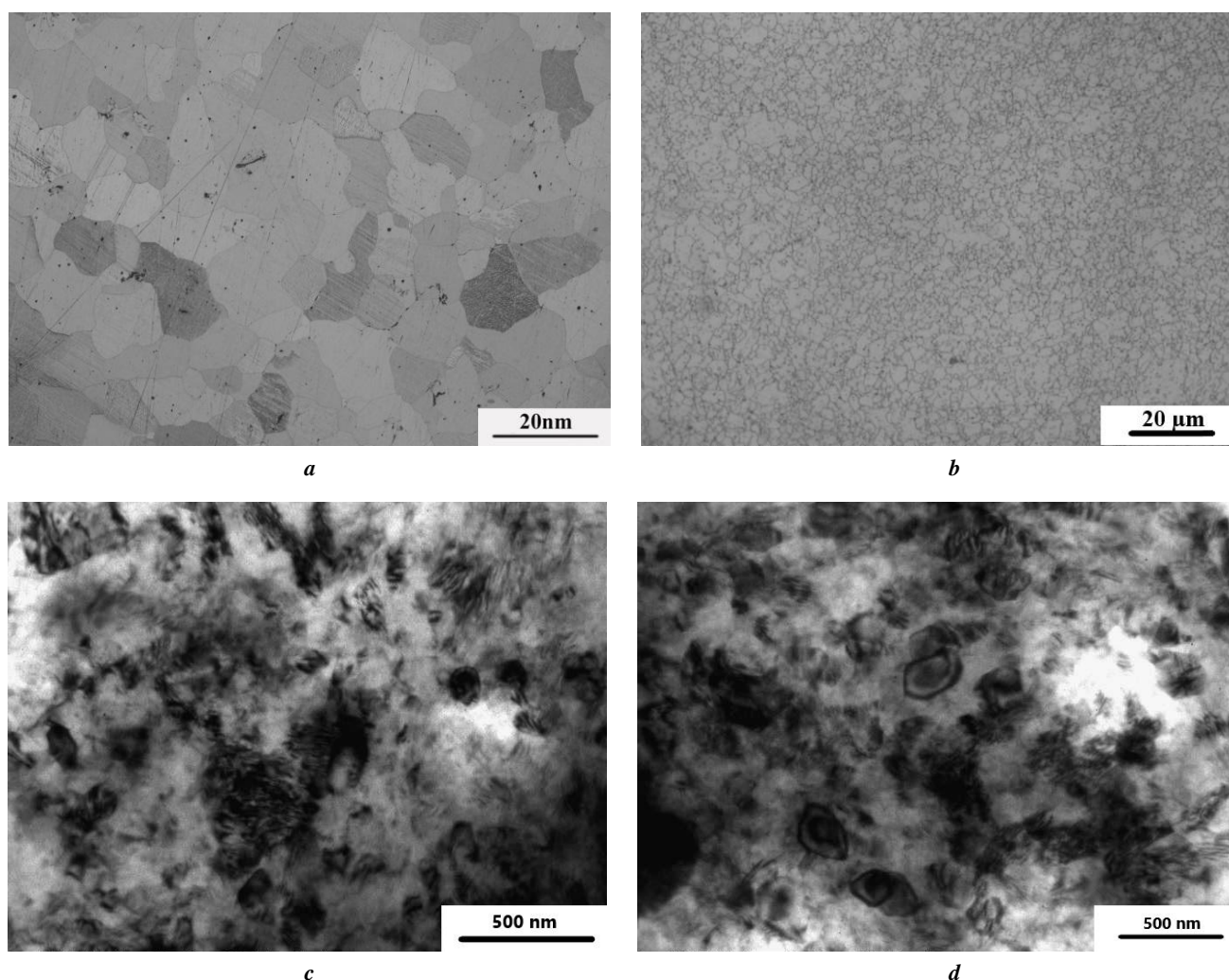


Рис. 1. Структура сплава $Mg-1\%Zn-0,2\%Ca$:
a – после гомогенизации; *b* – после РКУП; *c* – после РКУП+ИПДК, 0,5 оборота;
d – после РКУП+ИПДК, 1 оборот
Fig. 1. The structure of $Mg-1\%Zn-0.2\%Ca$ alloy:
a – after homogenization; *b* – after ECAP; *c* – after ECAP+SPD, 0.5 revolutions;
d – after ECAP+SPD, 1 revolution

(рис. 1 b). В результате деформации сдвигом в процессе РКУП произошло значительное уменьшение среднего размера частиц. С целью дальнейшего измельчения структуры к РКУП-образцам дополнительно была приложена обработка методом ИПДК с числом оборотов, равным 0,5 и 1. Структура после ИПДК трансформировалась в УМЗ со средним размером зерен около 1 мкм при 0,5 оборотах (рис. 1 c) и менее 500 нм после 1 оборота ИПДК (рис. 1 d).

В исходном гомогенизированном состоянии микротвердость образцов составляла 405 МПа. В результате пластической деформации методом РКУП микротвердость выросла до 618 МПа (рис. 3 a). Дальнейшее измельчение структуры методом ИПДК на 0,5 и 1 оборот привело к увеличению значений микротвердости до 732 и 785 МПа соответственно. Следует отметить, что после деформации методом РКУП и дополнительной обработки ИПДК (1 оборот) значение микротвердости (рис. 3 a) было повышено почти в 2 раза по сравнению

с исходным состоянием за счет сильного измельчения зеренной структуры (рис. 1 d).

Механические испытания на растяжение исследуемого сплава $Mg-1\%Zn-0,2\%Ca$ в гомогенизированном состоянии показали, что образцы продемонстрировали предел прочности 125 МПа и относительное удлинение 8 % (рис. 3 b). Деформация методом РКУП привела к повышению предела прочности до 225 МПа и повышению пластичности до 16 %. В результате дальнейшего измельчения структуры при дополнительной деформации в 0,5 и 1 оборота ИПДК предел прочности был увеличен и составил 263,7 и 283,3 МПа соответственно вследствие дальнейшего измельчения среднего размера зерна.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что прочностные свойства сплавов системы $Mg-Zn-Ca$ в крупнозернистом состоянии существенно зависят от содержания Zn и Ca. Например,

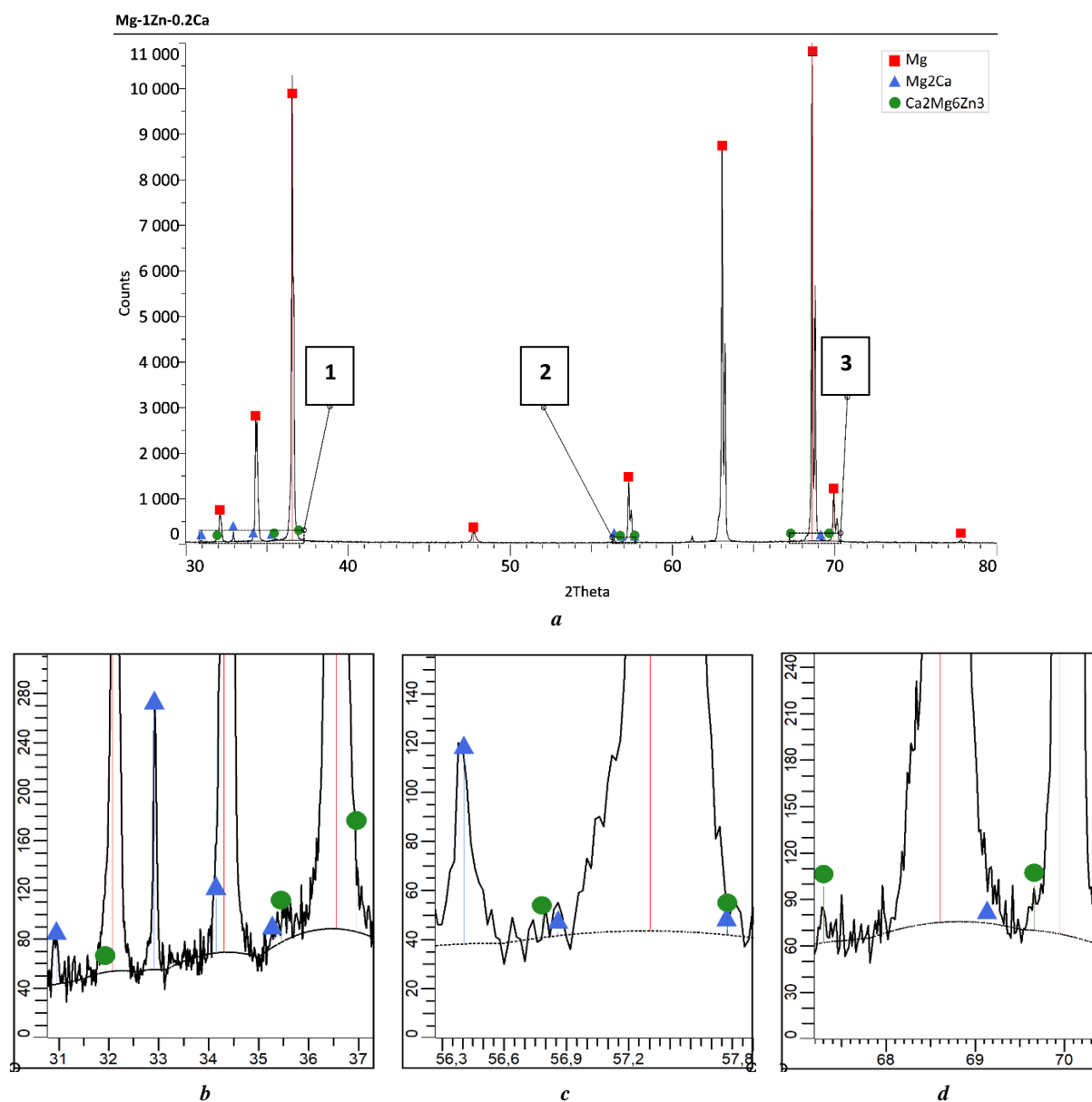


Рис. 2. Рентгеноструктурный анализ сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca после гомогенизации:
a – дифрактограмма сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca после гомогенизации; *b* – увеличенный фрагмент области 1;
c – увеличенный фрагмент области 2; *d* – увеличенный фрагмент области 3
Fig. 2. X-ray diffraction analysis of Mg–1%Zn–0.2%Ca alloy after homogenization:
a – X-ray diffraction pattern of Mg–1%Zn–0.2%Ca alloy after homogenization; *b* – the enlarged part of area 1;
c – the enlarged part of area 2; *d* – the enlarged part of area 3

в работе [19] с увеличением содержания Zn с 0 до 6 % предел прочности сплава Mg–xZn–1Ca меняется от 105 до 182 МПа, а относительное удлинение до разрушения демонстрирует значения от 4 до 9 %.

Применение традиционных методов деформационно-термической обработки также позволяет повысить прочностные свойства сплавов системы Mg–Zn–Ca. В частности, горячая экструзия сплава Mg–4,0Zn–0,2Ca уменьшает средний размер зерна до 3–7 мкм и, соответственно, увеличивает предел прочности до 297 МПа при сохранении пластичности 21 % [20].

Дальнейшее измельчение зеренной структуры в сплавах системы Mg–Zn–Ca методом РКУП и формирование бимодальной структуры в сплаве Mg–4Zn–0,56Ca

привело к повышению предела прочности до 276 МПа и пластичности до $\delta=30\%$, что в 1,5–2 раза больше по сравнению с исходным состоянием [17].

В работе [20] методом РКУП была сформирована УМЗ структура в сплаве Mg–5,12%Zn–0,32%Ca со средним размером 0,7 мкм и получена более однородная структура в сравнении с работой [17]. Тем самым удалось повысить предел прочности до 290 МПа при удлинении до разрушения 17 %.

В настоящей работе в сплаве Mg–1%Zn–0,2%Ca, содержащем меньшее количество легирующих элементов по сравнению с работами [18; 20], также удалось повысить предел прочности до уровня 280–290 МПа (рис. 3 б). Вместе с тем следует отметить, что

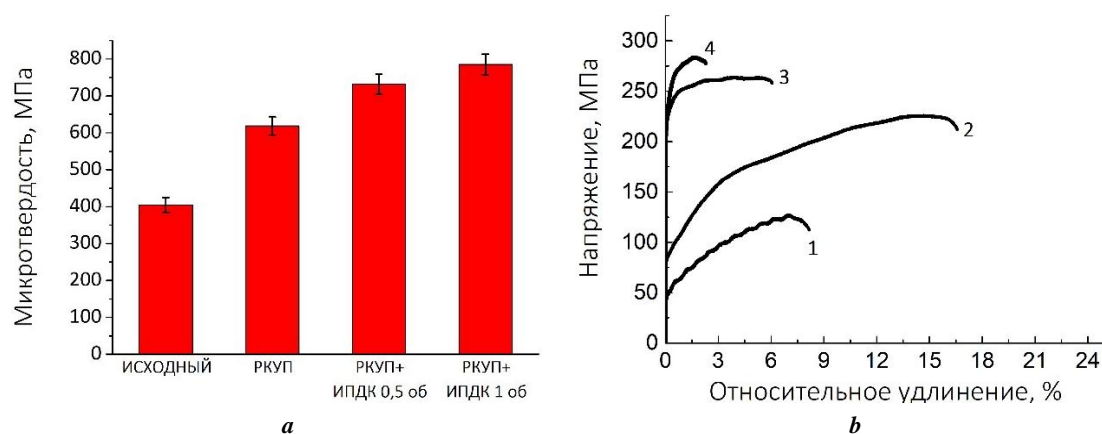


Рис. 3. Механические свойства сплава $Mg-1\%Zn-0,2\%Ca$:

a – микротвердость при разных обработках;

b – механические испытания на растяжение при разных обработках:

1 – исходный; 2 – РКУП; 3 – РКУП +ИПДК, 0,5 оборота; 4 – РКУП+ИПДК, 1 оборот

Fig. 3. Mechanical properties of $Mg-1\%Zn-0,2\%Ca$ alloy:

a – microhardness at different types of treatment; **b** – mechanical tensile tests at different types of treatment:

1 – initial; 2 – ECAP; 3 – ECAP+SPD, 0.5 revolutions; 4 – ECAP+SPD, 1 revolution

уменьшение размера зерна до значений менее 1 мкм не привело к существенному повышению прочности, которое можно было бы ожидать в соответствии с соотношением Холла – Петча.

В исследуемом сплаве, имеющем ГПУ решетку, пластическая деформация может быть обеспечена небольшим количеством благоприятно ориентированных плоскостей скольжения. Поскольку испытания на растяжение были проведены на малых образцах, имевших площадь поперечного сечения $1 \times 0,5 \text{ мм}^2$, то в гомогенизированном образце со средним размером зерен 250 мкм имелось небольшое количество зерен, в которых плоскости скольжения были бы благоприятно ориентированы относительно оси растяжения. Поэтому в гомогенизированных образцах наблюдалась малая пластичность. В РКУП-образцах со средним размером зерен 3,7 мкм количество зерен с благоприятно ориентированными плоскостями было намного больше, что обеспечило большую пластичность по сравнению с гомогенизированным образцом.

Вместе с тем, чем больше степень деформации в процессе дополнительной обработки методом ИПДК, тем меньше пластичность сплава из-за наличия сильнодеформированной структуры, содержащей большую плотность дефектов, препятствующих дополнительно зарождению и движению дислокаций в процессе растяжения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования показали, что применение метода РКУП и дополнительной обработки методом ИПДК к сплаву $Mg-1\%Zn-0,2\%Ca$ ведет к формированию УМЗ структуры, в результате чего микротвердость и прочность образцов увеличились до 785 и 283 МПа соответственно, что более чем в 2 раза превышает значения в гомогенизированном состоянии. Вместе с тем значительное повышение прочности сопровождалось умень-

шением пластичности до 3 % вследствие формирования сильнодеформированной УМЗ структуры, содержащей большую плотность дефектов, препятствующих дополнительному зарождению и движению дислокаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валиев Р.З., Жилиев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 479 с.
2. Shi X., Li W., Hu W., Tan Y., Zhang Zh., Tian L. Effect of ECAP on the Microstructure and Mechanical Properties of a Rolled $Mg-2Y-0.6Nd-0.6Zr$. Magnesium Alloy // Crystals. 2019. Vol. 9. № 11. Article number 586. DOI: [10.3390/cryst9110586](https://doi.org/10.3390/cryst9110586).
3. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: Ten years later // JOM. 2016. Vol. 68. № 4. P. 33–39. DOI: [10.1007/S11837-006-0213-7](https://doi.org/10.1007/S11837-006-0213-7).
4. Agnew S.R., Duygulu O. A mechanistic understanding of the formability of magnesium: Examining the role of temperature on the deformation mechanisms // Materials Science Forum. 2003. Vol. 419-422. № 1. P. 177–188. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.177](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.177).
5. Lin J., Ren W., Wang Q., Ma L., Chen Y. Influence of grain size and texture on the yield strength of Mg alloys processed by severe plastic deformation // Advances in Materials Science and Engineering. 2014. Vol. 2014. P. 356–572. DOI: [10.1155/2014/356572](https://doi.org/10.1155/2014/356572).
6. Figueiredo R.B., Langdon T.G. Grain refinement and mechanical behavior of a magnesium alloy processed by ECAP // Journal of Materials Science. 2010. Vol. 45. № 17. P. 4827–4836. DOI: [10.1007/s10853-010-4589-y](https://doi.org/10.1007/s10853-010-4589-y).
7. Ding S.X., Chang C.P., Kao P.W. Effects of processing parameters on the grain refinement of magnesium alloy by equal-channel angular extrusion // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and

- Materials Science. 2009. Vol. 40. № 2. P. 415–425. DOI: [10.1007/s11661-008-9747-3](https://doi.org/10.1007/s11661-008-9747-3).
8. Yamashita A., Horita Z., Langdon T.G. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation // *Materials Science and Engineering A*. 2001. Vol. 300. № 1-2. P. 142–147. DOI: [10.1016/S0921-5093\(00\)01660-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01660-9).
 9. Kulyasova O., Islamgaliev R., Mingler B., Zehetbauer M. Microstructure and fatigue properties of the ultrafine-grained AM60 magnesium alloy processed by equal-channel angular pressing // *Materials Science and Engineering A*. 2009. Vol. 503. № 1-2. P. 176–180. DOI: [10.1016/j.msea.2008.03.057](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.03.057).
 10. Li W., Guan S., Chen J., Hu J., Chen S., Wang L., Zhu S. Preparation and in vitro degradation of the composite coating with high adhesion strength on biodegradation Mg–Zn–Ca alloy // *Materials Characterization*. 2011. Vol. 62. № 12. P. 1158–1165. DOI: [10.1016/j.matchar.2011.07.005](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.005).
 11. Gong Ch., He X., Yan X. Corrosion behavior of Mg–Ca–Zn alloys with high Zn content // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021. Vol. 152. Article number 109952. DOI: [10.1016/j.jpcs.2021.109952](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109952).
 12. Kim W.C., Kim J.G., Lee J.Y., Seol H.K. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials // *Materials Letters*. 2008. Vol. 62. № 25. P. 4146–4148. DOI: [10.1016/j.matlet.2008.06.028](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.028).
 13. Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Ya.V., Yerokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg–1Ca alloy // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 163. Article number 108303. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108303](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303).
 14. Akash G., Chandrasekhar B., Saxena K.K. Effect of equal-channel angular pressing on mechanical properties: An overview // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 45. P. 5602–5607. DOI: [10.1016/J.MATPR.2021.02.317](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.02.317).
 15. Cihova M., Martinelli E., Schmutz P., Myrissa A., Schäublin R., Weinberg A.M., Uggowitzer P.J., Löffler J.F. The role of zinc in the biocorrosion behavior of resorbable Mg–Zn–Ca alloys // *Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 100. P. 398–414. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.09.021](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.09.021).
 16. Ma Y.Z., Yang C.L., Liu Y.J., Yuan F.-S., Liang S.S., Li H.X., Zhang J.S. Microstructure, mechanical, and corrosion properties of extruded low-alloyed Mg-xZn-0.2Ca alloys // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2019. Vol. 26. № 10. P. 1274–1284. DOI: [10.1007/s12613-019-1860-3](https://doi.org/10.1007/s12613-019-1860-3).
 17. 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 Тольяттинского государственного университета*. 2015. № 4. С. 18–24. DOI: [10.18323/2073-5073-2015-4-18-24](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2015-4-18-24).
 18. Tong L.B., Zheng M.Y., Chang H., Hu X.C., Wu K., Xu S.W., Kamado S., Kojima Y. Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy processed by equal channel angular pressing // *Materials and Engineering A*. 2009. Vol. 523. № 1-2. P. 289–294. DOI: [10.1016/j.msea.2009.06.021](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.06.021).
 19. 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. DOI: [10.1016/j.msec.2011.07.015](https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.07.015).
 20. Sun Y., Zhang B., Wang Y., Geng L., Jiao X. Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy // *Materials and Design*. 2012. Vol. 34. P. 58–64. DOI: [10.1016/j.matdes.2011.07.058](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.058).

REFERENCES

1. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Lengdon T.Dzh. *Ob'emnye nanostrukturnye materialy: fundamentalnye osnovy i primeneniya* [Multidimensional nanostructured materials: fundamental principles and applications]. Sankt Petersburg, Eko-Vektor Publ., 2017. 479 p.
2. Shi X., Li W., Hu W., Tan Y., Zhang Zh., Tian L. Effect of ECAP on the Microstructure and Mechanical Properties of a Rolled Mg-2Y-0.6Nd-0.6Zr. Magnesium Alloy. *Crystals*, 2019, vol. 9, no. 11, article number 586. DOI: [10.3390/cryst9110586](https://doi.org/10.3390/cryst9110586).
3. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T.G., Zehetbauer M.J., Zhu Y.T. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation: Ten years later. *JOM*, 2016, vol. 68, no. 4, pp. 33–39. DOI: [10.1007/S11837-006-0213-7](https://doi.org/10.1007/S11837-006-0213-7).
4. Agnew S.R., Duygulu O. A mechanistic understanding of the formability of magnesium: Examining the role of temperature on the deformation mechanisms. *Materials Science Forum*, 2003, vol. 419-422, no. 1, pp. 177–188. DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.177](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.419-422.177).
5. Lin J., Ren W., Wang Q., Ma L., Chen Y. Influence of grain size and texture on the yield strength of Mg alloys processed by severe plastic deformation. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, vol. 2014, pp. 356–572. DOI: [10.1155/2014/356572](https://doi.org/10.1155/2014/356572).
6. Figueiredo R.B., Langdon T.G. Grain refinement and mechanical behavior of a magnesium alloy processed by ECAP. *Journal of Materials Science*, 2010, vol. 45, no. 17, pp. 4827–4836. DOI: [10.1007/s10853-010-4589-y](https://doi.org/10.1007/s10853-010-4589-y).
7. Ding S.X., Chang C.P., Kao P.W. Effects of processing parameters on the grain refinement of magnesium alloy by equal-channel angular extrusion. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2009, vol. 40, no. 2, pp. 415–425. DOI: [10.1007/s11661-008-9747-3](https://doi.org/10.1007/s11661-008-9747-3).
8. Yamashita A., Horita Z., Langdon T.G. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering A*, 2001, vol. 300, no. 1-2, pp. 142–147. DOI: [10.1016/S0921-5093\(00\)01660-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01660-9).
9. Kulyasova O., Islamgaliev R., Mingler B., Zehetbauer M. Microstructure and fatigue properties of the ultrafine-grained AM60 magnesium alloy processed by equal-channel angular pressing. *Materials Science and Engineering A*, 2009, vol. 503, no. 1-2, pp. 176–180. DOI: [10.1016/j.msea.2008.03.057](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.03.057).
10. Li W., Guan S., Chen J., Hu J., Chen S., Wang L., Zhu S. Preparation and in vitro degradation of the composite coating with high adhesion strength on biodegradation Mg–Zn–Ca alloy. *Materials Characterization*, 2011,

- vol. 62, no. 12, pp. 1158–1165. DOI: [10.1016/j.matchar.2011.07.005](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.07.005).
11. Gong Ch., He X., Yan X. Corrosion behavior of Mg–Ca–Zn alloys with high Zn content. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, vol. 152, article number 109952. DOI: [10.1016/j.jpcs.2021.109952](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109952).
 12. Kim W.C., Kim J.G., Lee J.Y., Seol H.K. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials. *Materials Letters*, 2008, vol. 62, no. 25, pp. 4146–4148. DOI: [10.1016/j.matlet.2008.06.028](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.028).
 13. Parfenov E.V., Kulyasova O.B., Mukaeva V.R., Mingo B., Farrakhov R.G., Cherneikina Ya.V., Yerokhin A., Zheng Y.F., Valiev R.Z. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg–1Ca alloy. *Corrosion Science*, 2020, vol. 163, article number 108303. DOI: [10.1016/j.corsci.2019.108303](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108303).
 14. Akash G., Chandrasekhar B., Saxena K.K. Effect of equal-channel angular pressing on mechanical properties: An overview. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 45, pp. 5602–5607. DOI: [10.1016/J.MATPR.2021.02.317](https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.02.317).
 15. Cihova M., Martinelli E., Schmutz P., Myrissa A., Schäublin R., Weinberg A.M., Uggowitz P.J., Löfler J.F. The role of zinc in the biocorrosion behavior of resorbable Mg–Zn–Ca alloys. *Acta Biomaterialia*, 2019, vol. 100, pp. 398–414. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.09.021](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.09.021).
 16. Ma Y.Z., Yang C.L., Liu Y.J., Yuan F.-S., Liang S.S., Li H.X., Zhang J.S. Microstructure, mechanical, and corrosion properties of extruded low-alloyed Mg–xZn–0.2Ca alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2019, vol. 26, no. 10, pp. 1274–1284 DOI: [10.1007/s12613-019-1860-3](https://doi.org/10.1007/s12613-019-1860-3).
 17. Vinogradov A.Yu., Vasilev E.V., Linderov M.L., Merson D.L., Rzhhevskaya E.O. He influence of equal channel angular pressing on the structure and mechanical properties of magnesium Mg–Zn–Ca alloys. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 4, pp. 18–24. DOI: [10.18323/2073-5073-2015-4-18-24](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2015-4-18-24).
 18. Tong L.B., Zheng M.Y., Chang H., Hu X.C., Wu K., Xu S.W., Kamado S., Kojima Y. Microstructure and mechanical properties of Mg–Zn–Ca alloy processed by equal channel angular pressing. *Materials and Engineering A*, 2009, vol. 523, no. 1–2, pp. 289–294. DOI: [10.1016/j.msea.2009.06.021](https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.06.021).
 19. 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. DOI: [10.1016/j.msec.2011.07.015](https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.07.015).
 20. Sun Y., Zhang B., Wang Y., Geng L., Jiao X. Preparation and characterization of a new biomedical Mg–Zn–Ca alloy. *Materials and Design*, 2012, vol. 34, pp. 58–64. DOI: [10.1016/j.matdes.2011.07.058](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.058).

The structure and mechanical properties of biomedical magnesium alloy Mg–1%Zn–0.2%Ca

© 2022

Gandzhina D. Khudododova^{*1,3}, engineer of the Science Research
Institute of Innovative Technologies and Materials

Olga B. Kulyasova^{2,4}, PhD (Engineering),

senior researcher of the Laboratory of Multifunctional Materials

Ruslan K. Nafikov^{1,5}, engineer of the Youth Research Laboratory
of the REC “Metals and Alloys under Extreme Impacts”

Rinat K. Islamgaliev^{1,6}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),
Professor, professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)²Bashkir State University, Ufa (Russia)*E-mail: khudododova.gd@gmail.com³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1273-8518>⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1761-336X>⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1280-6258>⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

Received 14.04.2022

Accepted 10.06.2022

Abstract: It is known, that magnesium-based alloys are the appropriate materials to be used as biodegradable metals to produce new-generation medical implants. Magnesium can decompose in the human body during the healing process. If dissolution is controlled, there is no need in additional operation for implant removal after healing completion. Particularly, Mg–Zn–Ca alloys are considered the most appropriate biodegradable metal implants due to their biocompatibility. In the Mg–Zn–Ca alloys, the addition of Zn and Ca as alloying elements can improve the mechanical properties and increase the corrosion resistance compared to pure Mg without affecting biocompatibility. The work covers the study of the structure and mechanical properties of the magnesium Mg–1%Zn–0.2%Ca alloy after severe plastic deformation (SPD). The research of the structure was carried out using scanning and transmission electron microscopy. The study of mechanical properties was carried out by measuring microhardness and tension tests. The study shows that applying the equal channel angular pressing (ECAP) method and additional treatment with the severe plastic deformation (SPD) method to the Mg–1%Zn–0.2%Ca alloy leads to the formation of the ultra-fine grain (UFG) structure with the average grain size of less than 1 micron. The authors identified that, as a result of strong refinement of the magnesium alloy grain structure,

the ultimate strength increases twice up to 283 MPa compared to the homogenized state, when the ultimate strength is 125 MPa. At the same time, in the UFG state, the plasticity significantly decreases up to 3 %.

Keywords: Mg–1%Zn–0.2%Ca; ECAP; SPD; UFG structure; mechanical properties.

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation No. 20-63-47027. The experimental part was carried out with the use of the equipment of the “Nanotech” Core Facility Center of the FSBI HE “USATU”.

R.K. Nafikov expresses his gratitude to the Ministry of Science and Higher Education of the RF for financial support within the state assignment of the FSBI HE “USATU” (Agreement No. 075-03-2021-014/4).

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Khudododova G.D., Kulyasova O.B., Nafikov R.K., Islamgaliev R.K. The structure and mechanical properties of biomedical magnesium alloy Mg–1%Zn–0.2%Ca. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 2, pp. 105–112. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-2-105-112.