

**STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE  
MAGNESIUM ALLOY MA14 SUBJECTED TO ECAP-CONFORM**

*Rashid Nailevich Asfandiyarov*<sup>1,2a</sup>, *Denis Alekseevich Aksenov*<sup>1,2</sup>,  
*Maria Andreevna Shishkunova*<sup>1,2</sup>, *Yulia Ramilevna Sementeeva*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi, Ufa 450076 Russia

<sup>2</sup> Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ural Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, 71 Oktyabrya pr., Ufa 450054 Russia

<sup>a</sup> a.r.n@list.ru

**ABSTRACT**

The application of biodegradable materials in the development of innovative medical techniques for restoring lost functions in patients is one of the priority areas in the field of medical materials science. One such material is the magnesium alloy designated as MA14, which possesses biocompatibility but exhibits low strength and increased brittleness during processing, complicating its use for manufacturing medical implants. It is known that the application of intensive plastic deformation principles in the design of thermomechanical processing is one of the modern approaches to enhance the comprehensive properties of metallic materials by significantly modifying the initial structure to an ultrafine-grained or nanocrystalline state. An example of implementing such an approach is the Equal Channel Angular Pressing by Conform scheme (ECAP-C). This study investigates the influence of ECAP-C technological parameters on the structure and mechanical properties of the magnesium alloy MA14. Experimental research was conducted using the ECAP-C setup with variations in the number of cycles and processing temperature. The analysis of structural studies' results from laboratory samples revealed the occurrence of dynamic recrystallization processes and significant structure refinement from  $50\pm 10\ \mu\text{m}$  in the initial state to  $5\pm 3\ \mu\text{m}$  after 6 ECAP-C cycles with a stepwise temperature reduction. Mechanical testing of samples in this structural state indicates a noticeable increase in the tensile strength and yield strength to  $330\pm 7\ \text{MPa}$  and  $250\pm 5\ \text{MPa}$ , respectively. The relative elongation during tensile testing amounted to  $28\pm 1\%$ .

**KEYWORDS**

Magnesium alloys; ECAP-Conform; mechanical properties; structural state.

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО  
МАГНИЕВОГО СПЛАВА МАРКИ МА14, ПОДВЕРГНУТОГО РКУП-КОНФОРМ**

*Рашид Наилевич Асфандияров*<sup>1,2a</sup>, *Денис Алексеевич Аксенов*<sup>1,2</sup>,  
*Мария Андреевна Шишкунова*<sup>1,2</sup>, *Юлия Рамилевна Сементеева*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Россия, 450054, Уфа, пр. Октября, 71

<sup>a</sup> a.r.n@list.ru

## АННОТАЦИЯ

Применение биорезорбируемых материалов при разработке инновационных медицинских методик восстановления утраченных функций пациентов является одним из приоритетных направлений в области медицинского материаловедения. Одним из таких материалов является магниевый сплав марки МА14, обладающий биосовместимостью, однако имеющий при этом низкие показатели прочности и повышенную хрупкость при обработке, что осложняет его применение для изготовления медицинских имплантатов. Известно, что применение принципов интенсивной пластической деформации при проектировании термомеханической обработки является одним из современных подходов к повышению комплекса свойств металлических материалов за счет существенного модифицирования исходной структуры до ультрамелкозернистого или нанокристаллического состояния. Примером реализации такого подхода является метод равноканального углового прессования по схеме Конформ (РКУП-К). В данной работе проведено исследование влияния технологических параметров РКУП-К на структуру и механические свойства магниевого сплава марки МА14. В рамках исследования проводились экспериментальные исследования на установке РКУП-К с варьированием количества циклов и температуры обработки. Анализ результатов структурных исследований полученных лабораторных образцов показал, что наблюдается протекание процесса динамической рекристаллизации и существенное измельчение структуры с  $50 \pm 10$  мкм в исходном состоянии до  $5 \pm 3$  мкм после 6 циклов РКУП-К со ступенчатым понижением температуры. Механические испытания образцов в данном структурном состоянии свидетельствуют о заметном повышении предела прочности и предела текучести до  $330 \pm 7$  МПа и  $250 \pm 5$  МПа, соответственно. Относительное удлинение при растяжении при этом составило  $28 \pm 1\%$ .

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Магниевые сплавы; РКУП-Конформ; механические свойства; структурное состояние.

### Введение

Выбор материала и разработка режима его термомеханической обработки является одной из основных задач при проектировании и изготовлении имплантатов. В последнее время медицинское материаловедение в данном направлении достигло существенных результатов [1–3]. Сегодня активно развивается область биорезорбируемых материалов, позволяющих, например, обходиться без повторного хирургического вмешательства при сращивании костных переломов с использованием имплантатов в виде закрепляющих отломки костей пластин, винтов и спиц. Благодаря схожим значениям плотности и модуля упругости в сравнении с характеристиками человеческой кости [4], магний и его сплавы являются весьма привлекательными для применения в данном направле-

нии [1, 2]. Магний в чистом виде отличается низкими характеристиками прочности, пластичности и коррозионной стойкости и не подходит для изготовления имплантатов [5]. Легирование магния такими элементами, как Zn, Zr, Ca, Li и др., позволяет повысить как прочностные характеристики, так и пластические свойства. Однако применение дополнительной термомеханической обработки позволяет достичь еще более высокого комплекса свойств и, соответственно, появляется возможность для разработки более миниатюрных и более конструктивно совершенных имплантатов. Традиционные схемы обработки магниевых сплавов широко представлены процессами многоциклового прокатки с понижением температуры [6]. Подобная схема обработки обеспечивает возможность получения изделия с высокой прочностью

за счет формирования строчечной и частично рекристаллизованной структуры. Однако в этом случае требуется большое количество циклов обработки, соответственно, применение многоклетевых станков и большая производственная площадь. Стоит отметить, что в результате многоциклового обработки формируется большая протяженность границ деформированных зерен, а также высокая плотность дислокаций, которые в итоге могут оказывать негативное влияние на коррозионную стойкость готовых изделий [7, 8].

Одним из альтернативных способов обработки является применение методов термомеханической обработки, включающих принципы интенсивной пластической деформации (ИПД) [9–11]. Применение таких подходов позволяет сформировать ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру, что является эффективным подходом к решению обозначенной выше задачи, так как известно, что формирование УМЗ структуры в металлах и сплавах приводит к существенному упрочнению. Среди методов ИПД, в свою очередь, стоит отметить методы равноканального углового прессования (РКУП) и РКУП по схеме «Конформ» [10]. В случае РКУП для достижения высокой прочности, как правило, проводится от 2 до 4 циклов деформационной обработки [12–14]. Однако стоит отметить, что для магниевых сплавов может наблюдаться эффект проскальзывания по основной базисной плоскости, из-за которого возможно снижение эффективности обработки, вплоть до разупрочнения материала при увеличении количества циклов деформации [13, 14]. Для увеличения возможных плоскостей скольжения необходимо повышение температуры деформационной обработки. Однако это естественным образом снизит уровень получаемых прочностных свойств.

В случае с РКУП-К в сравнении с РКУП добавляется существенное преимущество, а именно возможность обработки длинномерных объемных заготовок и заметно более высокая скорость деформирования, что по-

зволяет рассматривать данную технологию с точки зрения промышленного применения [10]. Известно, что основными механизмами измельчения структуры в рассматриваемых магниевых сплавах являются зависящие от времени динамическая рекристаллизация и формирование субструктуры с дальнейшим увеличением разориентировки их границ до большеугловых, таким образом, повышенная скорость обработки оказывает существенное влияние на формирование итогового структурного состояния.

На сегодняшний день практически отсутствуют данные по исследованию технологических условий РКУП-К для магниевых сплавов. Данная работа посвящена исследованию термомеханической обработки заготовок из сплава марки МА14, включающей РКУП-К и проводимой по специальным технологическим режимам для достижения повышенного комплекса свойств.

## 1. Материалы и методика исследования

В качестве материала для исследования был выбран магниевый сплав системы Mg-Zn-Zr состава Mg-6,5Zn-1,3Zr (вес. %), российская марка МА 14 (ГОСТ 18351-73).

За исходное принято структурное состояние после длительного отжига, проведенного в камерной печи SNOL 8,2/1100 в воздушной среде. Температура отжига составляла  $400 \pm 10$  °C, время выдержки составило 24 часа, охлаждение на воздухе. После термообработки заготовки были обточены на токарном станке до диаметра 12,5 мм, длина при этом составила 150 мм.

Выбор режима деформационной обработки проводился исходя из предварительных исследований. Деформационная обработка проводилась на установке РКУП-К с квадратным сечением рабочего канала  $12 \times 12$  мм и углом пересечения каналов  $120^\circ$ , накопленная степень деформации за 1 цикл обработки  $\sim 0,7$ , линейная скорость деформирования 58 мм/сек, маршрут Вс (с поворотом заготовки на  $90^\circ$  относительно продольной

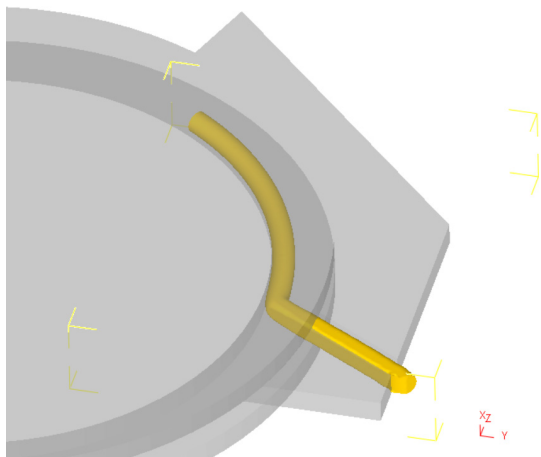
оси перед каждым последующим циклом). Исходная заготовка перед деформированием нагревалась в камерной печи до необходимой температуры (с выдержкой в течение 20 мин.), оснастка нагревалась до температуры образца. Деформирование проведено по трем режимам:

1. Температура  $350 \pm 10$  °С, 2 цикла деформирования;

2. Температура  $350 \pm 10$  °С, 2 цикла деформирования + температура  $250 \pm 10$  °С, 2 цикла деформирования;

3. Температура  $350 \pm 10$  °С, 2 цикла деформирования + температура  $250 \pm 10$  °С, 2 цикла деформирования + температура  $150 \pm 10$  °С, 2 цикла деформирования.

На рис. 1 показано схематичное 3D представление РКУП-К, желтым цветом обозначена заготовка, серым цветом – оснастка.



**Рис. 1.** Схематичное 3D представление РКУП-К, желтым цветом обозначена заготовка, серым цветом – оснастка

**Fig. 1.** Schematic 3D representation of ECAP-C, the workpiece is indicated in yellow, the equipment is indicated in gray

*Структурные исследования и механические испытания.*

Исследования методом световой микроскопии проведены на микроскопе Olympus GX51 с фотомикрографической системой DP71 для получения цифровых изображений и программным обеспечением для анализа

изображений, использовались увеличения  $\times 5$ – $\times 100$  (Центр коллективного пользования «НАНОТЕХ», Уфимский университет науки и технологий).

Механические испытания на растяжение проводились в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью электромеханической измерительной системы для проведения статических испытаний Instron 5982. Для испытаний использовались пропорциональные цилиндрические образцы с диаметром рабочей части 3 мм и начальной расчетной длиной 15 мм. Испытания проводились при комнатной температуре со скоростью 1 мм/мин.

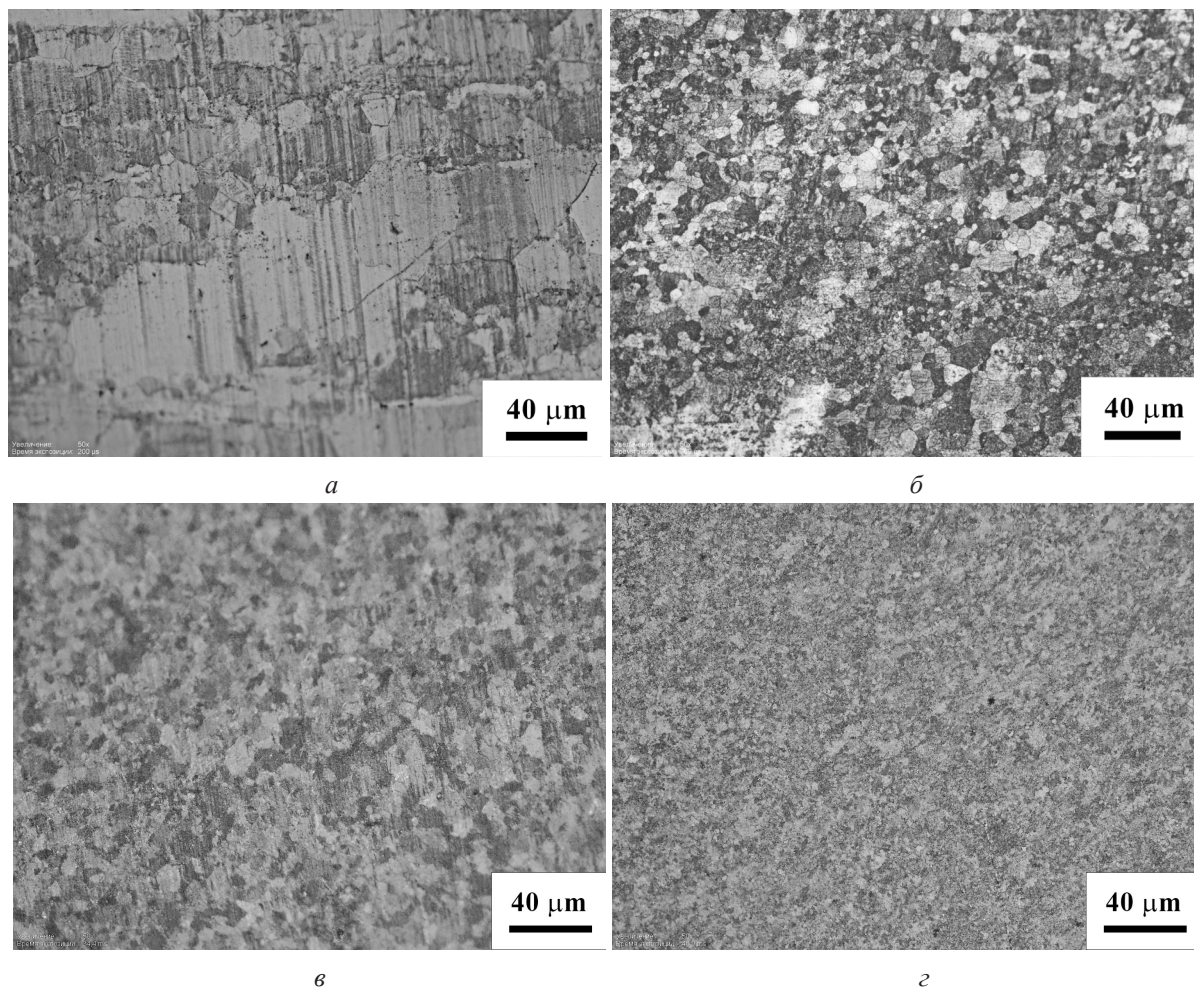
## 2. Результаты и обсуждение

Для получения исходного состояния был проведен длительный отжиг, в результате которого в образце сплава марки МА 14 было сформировано крупнозернистое состояние с бимодальным распределением по размеру зерна (рис. 2, а). Средний поперечный размер крупных зерен составляет  $50 \pm 10$  мкм, мелкие рекристаллизованные зерна расположены по границам крупных и имеют средний поперечный размер  $8 \pm 2$  мкм.

В результате проведенной деформационной обработки методом РКУП-К наблюдается существенное измельчение структуры при переходе от режима 1 до режима 3 (рис. 3, в, г).

Горячая деформация при  $350$  °С на первых 2 циклах приводит к измельчению структуры. Наблюдаются преимущественно рекристаллизованные зерна с более равномерным распределением по размеру зерна. Средний размер составляет  $13 \pm 4$  мкм. Последующая деформация с понижением температуры ведет к снижению среднего размера зерна до  $9 \pm 3$  мкм. Сохраняется характер равноосной рекристаллизованной структуры. РКУП-К на 5 и 6 циклах при температуре  $150$  °С способствует еще большему измельчению структуры до  $5 \pm 3$  мкм.





**Рис. 2.** Полученное световой микроскопией изображение структуры сплава марки МА14 после:  
*а* – отжига при 400 °С, 24 часа; *б* – РКУП-К по режиму 1; *в* – РКУП-К по режиму 2;  
*г* – РКУП-К по режиму 3

**Fig. 2.** Light microscopy image of the structure of MA14 alloy after:  
*a* – annealing at 400 °C, 24 hours; *б* – ECAP-C according to regime 1; *в* – ECAP-C according to regime 2;  
*г* – ECAP-C according to regime 3

Результаты механических испытаний на растяжение свидетельствуют о заметном повышении предела прочности сплава марки МА14 после РКУП-К, проведенного по выбранным режимам (рис. 3). После 2 циклов РКУП-К при температуре 350 °С предел прочности увеличивается с  $280 \pm 5$  до  $290 \pm 5$  МПа. Последующие два цикла при понижении температуры до 250 °С (режим 2) увеличивают предел прочности с  $290 \pm 5$  до  $315 \pm 5$  МПа. Дальнейшее увеличение количества циклов РКУП-К до 6 со ступенчатым снижением температуры от 350 до 150 °С (режим 3) ведет к повышению

предела прочности до  $330 \pm 7$  МПа. Стоит отметить существенное повышение предела текучести, а также пластических свойств. Так, режим 2 приводит к повышению предела текучести до  $195 \pm 5$  МПа, а после обработки по режиму 3 предел текучести достигает  $250 \pm 10$  МПа. При этом все 3 режима привели к практически двукратному увеличению относительного удлинения при растяжении, с 15 вплоть до 28 %, что может объясняться увеличением протяженности границ зерен. Увеличение пластических свойств может играть положительную роль при дальнейшей обработке заготовок до готового

изделия. Однако образцы после режима 1 показывают снижение предела текучести, даже в сравнении с исходным, недеформированным состоянием. Вероятной причиной такого поведения материала является процесс динамической рекристаллизации, проходя-

щей в условиях высокой температуры, который приводит к появлению мелких зерен и увеличению протяженности границ, что, в свою очередь, облегчает течение материала, к примеру, за счет зернограничного проскальзывания.

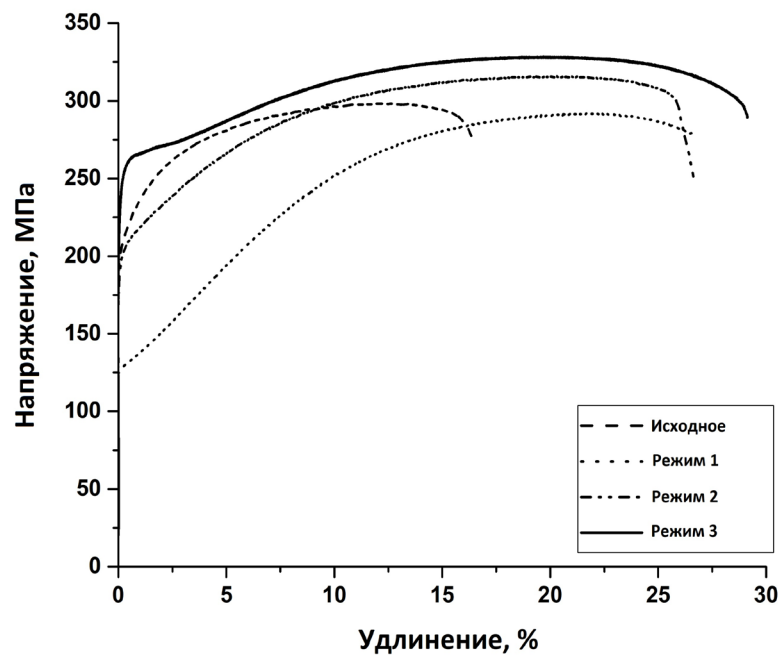


Рис. 3. Кривые механических испытаний сплава марки МА14 после термомеханической обработки по предложенным режимам

Fig. 3. Stress-elongation curves for MA14 alloy after thermomechanical treatment according to the proposed regimes

Таблица 1. Результаты механических испытаний на растяжение

Table 1. Results of tensile mechanical tests

Состояние	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
Исходное состояние (400 °С 24 ч)	280±5	180±5	15±1
РКУП-К по режиму 1	290±5	120±5	26±1
РКУП-К по режиму 2	315±5	195±5	26±1
РКУП-К по режиму 3	330±7	250±6	28±1

## Выводы

В ходе проведенного исследования методом РКУП-К получены образцы из биорезорбируемого магниевых сплава МА14 длиной ~150 мм. Деформационная обработка данного сплава методом РКУП-К, включающая несколько циклов обработки с постепенным понижением температуры деформирования, ведет к заметному измельчению структуры и приросту прочностных свойств, а также существенно увеличиваются пластические свойства обработанных заготовок.

Было установлено, что деформирование сплава МА14 при температуре 350 °С на первых 2 циклах (накопленная степень деформации  $\epsilon \sim 1,4$ ) ведет к измельчению структуры за счет динамической рекристаллизации, в процессе которой образуются новые зерна меньшего размера, чем исходные. Средний размер зерна при этом составляет  $13 \pm 4$  мкм. При данном структурном состоянии предел прочности образцов при растяжении, в сравнении с исходным отожженным состоянием, повысился незначительно, а с другой стороны, существенно понизился предел текучести на величину ~30%, со  $180 \pm 5$  до  $120 \pm 5$  МПа, что, вероятно, является следствием динамической рекристаллизации с формированием чистых от дислокаций зерен. Последующее увеличение накопленной степени деформации до  $\epsilon \sim 2,8$  с понижением температуры до 250 °С, по всей видимости, способствует развитию дислокационной структуры и ведет к снижению среднего размера зерна до  $9 \pm 3$  мкм с сохранением равноосной, частично рекристаллизованной структуры. Предел прочности при этом повышается до  $315 \pm 5$  МПа, повышается и предел текучести до  $195 \pm 5$  МПа. Окончательная обработка РКУП-К на 5 и 6 циклах при температуре 150 °С ( $\epsilon \sim 4,2$ ) способствует еще большему измельчению структуры до  $5 \pm 3$  мкм, что, вероятно, связано с увеличением плотности дислокаций, и формированию зеренно-субзеренной структуры. Существенно увели-

чивается и прочность в данном структурном состоянии – до  $330 \pm 7$  МПа. Повышение предела текучести в сравнении с исходным состоянием составило 38%, до 250 МПа. При этом все 3 режима обработки привели к практически двукратному увеличению относительного удлинения при растяжении, с 15 вплоть до 28%, что является положительным фактором при дальнейшей обработке заготовок до готового изделия.

## Благодарности / Acknowledgments

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № 075-15-2022-549.*

*The research was carried out with financial support by grant of the President of the Russian Federation No. 075-15-2022-549.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li N., Zheng Y. Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review // Journal of Materials Science and Technology. 2013. V. 29, Iss. 6. P. 489–502. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.02.005.
2. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // Acta Biomaterialia. 2014. V. 10, Iss. 11. P. 4561–4573. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.07.005.
3. Gu X.-N., Zheng Y.-F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials // Frontiers of Materials Science in China. 2010. V. 4. P. 111–115. DOI: 10.1007/s11706-010-0024-1.
4. Saris N. E., Mervaala E., Karppanen H., Khawaja J. A., Lewenstam A. Magnesium: An update on physiological, clinical and analytical aspects // Clin. Chim. Acta. 2000. V. 294, Iss. 1–2. P. 1–26. DOI: /10.1016/S0009-8981(99)00258-2.
5. Aikin M. D., Shalomeev V. A., Tsivirko E. I. Biosoluble magnesium-based alloy for medical purposes // Metalozn. Obrobka Met. 2019. V. 92, Iss. 4. P. 38–46. DOI: 10.15407/mom2019.04.038.
6. Bohlen J., Kurz G., Yi S., Letzig D. Rolling of magnesium alloys. Advances in Wrought Magnesium Alloys. Sawston: Woodhead Publishing Limited, 2012. P. 346–375. DOI: 10.1016/B978-1-84569-968-0.50010-7.
7. Vinogradov A., Vasilev E., Kopylov V. I., Linderov M., Brilevesky A., Merson D. High Performance Fine-Grained Biodegradable Mg-Zn-Ca Alloys Processed by Severe Plastic Deformation // Metals. 2019. V. 9, Iss. 2. Article number 186. DOI: 10.3390/met9020186.

8. Jahadi R., Sedighi M., Jahed H. ECAP effect on the micro-structure and mechanical properties of AM30 magnesium alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. V. 593. P. 178–184. DOI: 10.1016/j.msea.2013.11.042.
9. Валиев Р. З., Жилиев А. П., Лэнгдон Т. Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. Санкт-Петербург: Эко Вектор, 2017. 479 с.
10. Raab G. I., Valiev R. Z., Lowe T. C., Zhu Y. T. Continuous processing of ultrafine grained Al by ECAP-Conform // *Materials Science and Engineering A*. 2004. V. 382. P. 30–34. DOI: 10.1016/j.msea.2004.04.021.
11. Yamashita A., Horita Z., Langdon T. G. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation // *Mater Sci Eng A*. 2001. V. 300. P. 142–147. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01660-9.
12. Yin D. L., Cui H. L., Qiao J., Zhang J. F. Enhancement of mechanical properties in a Mg-Zn-Zr alloy by equal channel angular pressing at warm temperature // *Materials Research Innovations*. 2017. V. 19, No. 9. P. 9–28. DOI: 10.3390/met8090658.
13. Straumal B., Martynenko N., Temralieva D., Serebryany V., Tabachkova N., Shchetinin I., Anisimova N., Kiselevskiy M., Kolyanova A., Raab G., Willumeit-Römer R., Dobatkin S., Estrin Y. The Effect of Equal-Channel Angular Pressing on Microstructure, Mechanical Properties, and Biodegradation Behavior of Magnesium Alloyed with Silver and Gadolinium // *Crystals*. 2020. V. 10, Iss. 10. Article number 918. DOI: 10.3390/cryst10100918.
14. Gopi K. R., Shivananda Nayaka H. Microstructure and mechanical properties of magnesium alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP) // *Materials Today: Proceedings*. 2017. V. 4, Iss. 9. P. 10288–10292. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.366.