



## Otrzymywanie i właściwości litych stopów na bazie magnezu o ultra drobnoziarnistej mikrostrukturze

### *Synthesis and properties of bulk Mg-based alloys with ultrafine grained microstructure*

(1) Kamil Kowalski, (2) Andrzej Miklaszewski, (3) Mieczysław Jurczyk\*

Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Jana Pawła II 24, 61-138 Poznań, Poland

#### Informacje o artykule

Data przyjęcia: 4.07.2016  
Data recenzji: 1.08.2016  
Data akceptacji: 30.09.2016

#### Wkład autorów

- (1) eksperymentalne i analityczne prace, przygotowanie manuskryptu
- (2) eksperymentalne i analityczne prace, przygotowanie manuskryptu
- (3) eksperymentalne i analityczne prace, przygotowanie manuskryptu, zaprojektowanie i nadzorowanie projektu

#### Streszczenie

Magnez i jego stopy są przedmiotem intensywnych badań z uwagi na ich ważne potencjalne zastosowanie w aplikacjach medycznych w tym jako materiały na implanty. W pracy omówiono wpływ składu chemicznego i procesu technologicznego na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne i odporność korozyjną ultra drobnoziarnistych stopów Mg<sub>1</sub>Zn<sub>1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Zr oraz Mg<sub>4</sub>Y<sub>5.5</sub>Dy<sub>0.5</sub>Zr. Materiały do badań otrzymano metodami mechanicznej syntezy i metalurgii proszków. Dodatek hydroksyapatytu oraz bioszklka, typ 45S5, do materiałów na bazie magnezu zmniejsza wielkość ziaren otrzymanych litych kompozytów. Analizę fazową i mikrostrukturę analizowano przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej, skaningowego mikroskopu elektronowego, a właściwości mechaniczne i odporność korozyjną zbadano, stosując mikrotwardościomierz, nanoindenter oraz potencjostat. Właściwości kompozytu są zależne od udziału procentowego bioceramiki w matrycy Mg, gęstości otrzymanych kompozytów, jak również od składu chemicznego i ostatecznej mikrostruktury. Poprawę właściwości powierzchniowych kompozytów na bazie Mg<sub>1</sub>Zn<sub>1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Zr uzyskano dzięki osadzaniu elektrolitycznemu fosforanów wapnia roztworu symulującego płyny ustrojowe. Badania elektrochemiczne w roztworze Ringera wykazały, iż odporność korozyjna modyfikowanych próbek była wyższa w porównaniu do próbek niemodyfikowanych. Zbadano mikrostrukturę, wyznaczono skład chemiczny warstw osadzanych elektrolitycznie oraz przedyskutowano wpływ otrzymanych warstw na właściwości korozyjne. Ultra drobnoziarniste materiały na bazie magnezu dzięki gęstszej warstwie powierzchniowej (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O and (Mg(OH)<sub>2</sub>), w porównaniu do niemodyfikowanych próbek posiadają unikalne właściwości powierzchniowe i dlatego mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w biomateriałach następnej generacji.

**Słowa kluczowe:** biomateriały, magnez, 45S5 Bioszklko, hydroksyapatyt, mechaniczna synteza, kompozyty

#### Article info

Received: 4.07.2016  
Reviewed: 1.08.2016  
Accepted: 30.09.2016

#### Authors' contribution

- (1) experimental and analytical works, manuscript preparation

#### Abstract

*Magnesium and its alloys have been intensively investigated as potential bone implant materials. This paper discusses the influence of chemical composition on the microstructure, mechanical and corrosion properties of ultrafine grained Mg<sub>1</sub>Zn<sub>1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Zr and Mg<sub>4</sub>Y<sub>5.5</sub>Dy<sub>0.5</sub>Zr alloys synthesized by the application of mechanical alloying and powder metallurgy. The hydroxyapatite or 45S5 Bioglass addition to Mg-based alloys decreases of grain sizes of the bulk material. The phase and microstructure analysis was carried out using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and the properties were measured using hardness, nanoindentation and corrosion testing equipment. The properties of composites depend upon crystal structure, density, volume fraction, and the interface among the constituents, as well as upon the chemical composition and their final microstructure. The Mg<sub>1</sub>Zn<sub>1</sub>Mn<sub>0.3</sub>Zr composite surface improvement was achieved*

\* Autor do korespondencji. Tel.: +48 61 665 35 08; fax: +48 61 665 35 76; e-mail: mieczyslaw.jurczyk@put.poznan.pl

\* Corresponding author. Tel.: +48 61 665 35 08; fax: +48 61 665 35 76; e-mail: mieczyslaw.jurczyk@put.poznan.pl

- (2) *experimental and analytical works, manuscript preparation*
- (3) *experimental and analytical works, manuscript preparation, design and supervision of the project*

*by electrolytic deposition of calcium phosphates from simulated body fluid electrolyte. The electrochemical test showed that the corrosion resistance of treated specimens was higher compared with the untreated samples in Ringer solution. The microstructure, composition and electrolytic deposition of calcium phosphate coatings were characterized, and the corrosion properties of selected samples were also investigated. Ultrafine grained Mg-based biomaterials due to denser  $(Ca_{10}(PO_4)_6O$  and  $(Mg(OH)_2)$  surface layers, compared with untreated samples, possess unique surface properties and consequently are considered to be the future generation of biomaterials.*

**Keywords:** *biomaterials, magnesium, 45S5 Bioglass, hydroxyapatite, mechanical alloying, composites*

## 1. WSTĘP

Magnez i jego stopy znajdują się w centrum uwagi ze względu na potencjalne zastosowanie w implantach kości [1–3]. Głównymi wadami magnezu są: dużą aktywność chemiczną i niska odporność korozyjną w środowisku zawierającym jony chloru, w tym w środowisku płynów ustrojowych człowieka [3].

Jedną z metod pozwalającą na poprawę właściwości materiałów na bazie magnezu jest modyfikacja składu chemicznego i mikrostruktury. Jako dodatki stopowe wykorzystuje się zazwyczaj inne metale, w tym: Zn, Mn, Zr i pierwiastki ziem rzadkich (RE) [3]. Cynk i mangan zostały wybrane jako dodatki stopowe do wytworzenia stopów potrójnych typu Mg-Zn-Mn ze względu na ich dobrą biokompatybilność. Dodatek tych pierwiastków poprawia nie tylko właściwości mechaniczne, ale również odporność korozyjną stopów na bazie Mg [4]. Cyrkon w dużym stopniu przyczynia się do rozdrobnienia ziaren w stopach Mg. Stopy podwójne typu Mg-Zr znalazły się w centrum zainteresowania ze względu na wysoką zdolność tłumienia drgań (80%), co może okazać się przydatne do tłumienia drgań powstałych w czasie ruchu i obciążania implantu [5]. Z kolei pierwiastki ziem rzadkich dodawane są celem poprawy wytrzymałości w podwyższonych temperaturach i odporności na pełzanie.

Inną możliwością poprawy właściwości jest wytwarzanie kompozytów, które łączą korzystne właściwości mechaniczne magnezu z doskonałą biokompatybilnością i bioaktywnością ceramiki [6]. Najczęściej wykorzystywanymi ceramikami w medycynie są hydroksyapatyt ( $HA$ ;  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) i bioszkle (45S5 Bioglass (BG);

## 1. INTRODUCTION

*Magnesium and its alloys have attracted a lot of attention as potential bone implant materials [1–3]. However, high reactivity and poor corrosion resistance in chloride containing solutions, including human body fluid, are the disadvantages [3].*

*One of the methods that allow the properties of Mg-type alloys to be altered is the modification of its chemical composition and microstructure. Magnesium is usually alloyed with other metals, such as Zn, Mn, Zr and rare earths (RE) [3]. Zn and Mn were selected as the alloying elements to develop Mg-Zn-Mn alloys due to its good biocompatibility. Except the mechanical properties, the addition of these metals improves also the corrosion resistance of magnesium alloys [4]. Zirconium is powerful grain refiner for Mg alloys. The Mg-Zr materials have attracted considerable attention due to their high specific damping capacity (80%), which may help to suppress the vibrations generated during movement and stress at the implant [5]. On the other hand, rare earth's usually alloy with Mg to improve its high temperature strength and creep resistance.*

*The other option is to produce a composite that will exhibit the favorable mechanical properties of Mg and the excellent biocompatibility and bioactivity of a ceramic [6]. The most commonly used ceramics employed in medicine are hydroxyapatite ( $HA$ ;  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) and bioglass (45S5 Bioglass (BG); 45%  $SiO_2$ , 24.5%  $Na_2O$ , 24.5  $CaO$ , 6%  $P_2O_5$ ). Recent studies have*

45% SiO<sub>2</sub>, 24.5% Na<sub>2</sub>O, 24.5 CaO, 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Wyniki ostatnich badań sugerują, iż uzyskanie nanostruktury w biomateriałach na bazie metali poprawia znacząco nie tylko właściwości mechaniczne, lecz również biokompatybilność materiałów [7, 8]. Materiały ultradrobnoziarniste i nanokrystaliczne mogą być wytwarzane w procesach nierównowagowych takich, jak mechaniczna synteza (MA) [9], szybkie krzepnięcia [10] lub silne odkształcenie plastyczne [11].

Połączenie procesów mechanicznej syntezy i metalurgii proszków pozwoliły na uzyskanie litych nanokompozytów takich, jak np. bezniklowe stale austenityczne – hydroksyapatyt oraz Ti-HA o unikalnej mikrostrukturze [8, 12, 13]. Kompozyty o matrycy metalowej (MMC) składające się ze stopu magnezu AZ91D wzmocnianego cząstkami hydroksyapatytu również były przedmiotem badań [14].

Wpływ nanocząstek hydroksyapatytu (0-10 % wag.) na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne nanokompozytów na bazie magnezu był ostatnio przedmiotem badań [15]. Dodatek od 1 do 3 % wag. nanocząstek HA poprawia wytrzymałość na ściskanie magnezu o 16%. Wytrzymałość na ściskanie materiału spadała, gdy zawartość hydroksyapatytu przekraczała 2% wag. ze względu na aglomerację cząstek bioceramiki.

Oprócz dodatków stopowych poprawę właściwości materiałów na bazie magnezu można uzyskać również poprzez procesy obróbki powierzchniowej [16, 17]. Również dla nanomateriałów i ultradrobnoziarnistych materiałów otwierają się nowe perspektywy badań [7, 8, 13]. W naszych poprzednich pracach połączenie procesów mechanicznej syntezy i metalurgii proszków pozwoliły uzyskać lite nanokompozyty na bazie tytanu-45S5 bioszklą o unikalnej mikrostrukturze [12]. Badania te jako pierwsze udowodniły poprawę właściwości poprzez uzyskanie nanostruktury w litych kompozytach metal-bioceramika [18].

W niniejszej pracy zbadano wpływ składu chemicznego na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne i odporność korozyjną ultradrobnoziarnistych stopów Mg-1Zn-1Mn-0.3Zr oraz Mg-4Y-5.5Dy-0.5Zr wytworzonych w procesach mechanicznej syntezy i metalurgii proszków. Ostatnim krokiem było sprawdzenie wpływu os-

clearly demonstrated that the nanostructuring of metallic biomaterials can considerably improve not only its mechanical properties but also the biocompatibility [7, 8]. The ultrafine grained and nanocrystalline structures can be produced by non-equilibrium processing technique such as mechanical alloying (MA) [9], rapid solidification [10] or severe plastic deformation [11].

*The mechanical alloying method and the powder metallurgy process for the fabrication of bulk Ni-free austenitic stainless steel-HA and Ti-HA nanocomposites with a unique microstructure have been developed [8, 12, 13]. Metal matrix composite (MMC) composed of magnesium alloy AZ91D as a matrix and hydroxyapatite particles as reinforcements have been examined, also [14].*

*Recently, the effect nano-hydroxyapatite contents (0-10 wt.%) on the microstructure and mechanical properties of magnesium nanocomposites was studied [15]. Addition of 1 to 3 wt. % of HA improved compression strength of Mg by 16 %. The compressive strength decreased when the HA content was larger than 2 wt. % due to the agglomeration of HA particles.*

*Except element alloying, an improvement of the corrosion rate of Mg-based alloys can be achieved by surface treatment processes [16, 17]. New perspectives appear with nanostructured or ultra-fine grained materials, as well [7, 8, 13]. In the authors' previous studies, the mechanical alloying method and the powder metallurgy process for the fabrication of bulk Ti-45S5 Bioglass nanocomposites with a unique microstructure have been developed [12]. Our projects provided the first evidence for an enhancement of the properties due to the nanoscale structures in consolidated metal-bioceramic composites [18].*

*This contribution discusses the influence of chemical composition on the microstructure, mechanical and corrosion properties of ultrafine grained Mg-1Zn-1Mn-0.3Zr and Mg-4Y-5.5Dy-0.5Zr alloys synthesized by the application of mechanical alloying and powder metallurgy. Finally, the influence of electrolytic deposition of*

dzania elektrolitycznego fosforanów wapnia z roztworu symulującego płyny ustrojowe człowieka na właściwości korozyjne wytworzonych materiałów.

## 2. EKSPERYMENT

### 2.1. Przygotowanie próbek

Stopy  $Mg_{1Zn_{1Mn_{0.3Zr}}$ ,  $Mg_{4Y_{5.5Dy_{0.5Zr}}$  oraz ich kompozyty typu  $Mg_{1Zn_{1Mn_{0.3Zr-x}}$  % wag. bioceramika,  $Mg_{4Y_{5.5Dy_{0.5Zr-x}}$  % wag. bioceramika wytworzono metodami mechanicznej syntezy i metalurgii proszków (bioceramika = hydroksyapatyt (HA) oraz 45S5 bioszkło (BG);  $x = 0, 1, 3$ ).

Proszki magnezu (czystość 99.8%, maksymalny rozmiar cząstek 45  $\mu m$ ; Alfa-Aesar), cynku (czystość 99%, maksymalny rozmiar cząstek 600  $\mu m$ ; Alfa-Aesar), manganu (czystość 99%, maksymalny rozmiar cząstek 45  $\mu m$ ; Alfa-Aesar), cyrkonu (czystość 95.0%, maksymalny rozmiar cząstek 350  $\mu m$ ; Ciech-Poland), hydroksyapatytu (czysty do analiz; Sigma-Aldrich) i 45S5 Bioszkło (53  $\mu m$ , Mo-SciHealthCare L.L.C. USA) zostały wykorzystane jako materiały bazowe do wytworzenia próbek. Proszki itru oraz dysprozu (rozmiar ok. 100  $\mu m$ ) wytworzono z litych próbek (czystość 99.9%; Alfa Aesar) poprzez ściernie w atmosferze ochronnej argonu.

Proszki był warzone, mieszane i umieszczone w zaokrąglonych reaktorach wykonanych ze stali nierdzewnej w komorze rękawicowej (Labmaster 130) wypełnionej automatycznie kontrolowaną atmosferą argonu ( $O_2 \leq 2$  ppm oraz  $H_2O \leq 1$  ppm) do uzyskania nominalnej kompozycji.

Mechaniczna synteza była prowadzona z wykorzystaniem młynka SPEX model 8000 przy stosunku masy mielników do masy proszku BPR 20:1 w temperaturze pokojowej w trybie ciągłym. Lite stopy  $Mg_{1Zn_{1Mn_{0.3Zr}}$  i  $Mg_{4Y_{5.5Dy_{0.5Zr}}$ , ich kompozyty oraz struktury szkieletowe (scaffolds) zostały przygotowane, wykorzystując metalurgię proszków. W pierwszym przypadku proszki były jednostronnie prasowane przy ciśnieniu prasownia równym 600 MPa. Typowe wymiary wyprasek wynosiły: średnica  $d = 8$  mm

*calcium phosphates from simulated body fluid (SBF) electrolyte on the corrosion behavior of synthesized samples was also investigated.*

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1. Sample preparation

*The  $Mg_{1Zn_{1Mn_{0.3Zr-x}}$  wt.% and  $Mg_{4Y_{5.5Dy_{0.5Zr-x}}$  wt. % alloys and bioceramic nanocomposites were prepared by mechanical alloying and powder metallurgy (bioceramic = hydroxyapatite (HA) and 45S5 Bioglass (BG);  $x = 0, 1, 3$ ).*

*Elemental powders of magnesium (99.8% purity, maximum particle size 45  $\mu m$ ; Alfa-Aesar), zinc (99% purity, maximum particle size 600  $\mu m$ ; Alfa-Aesar), manganese (99% purity, maximum particle size 45  $\mu m$ ; Alfa-Aesar), zirconium (95.0% purity, maximum particle size 350  $\mu m$ ; Ciech-Poland), hydroxyapatite (reagent grade; Sigma-Aldrich) and 45S5 Bioglass (53  $\mu m$ , Mo-Sci Health Care L.L.C. USA) powder were used as starting materials. Powders of yttrium and dysprosium (about 100  $\mu m$  in size) were made from the bulk samples (99.9% purity; Alfa Aesar) by filling in the argon atmosphere.*

*The elemental powders were weighted, blended and poured into a round bottom stainless vials in a glove box (Labmaster 130) filled with automatically controlled argon atmosphere ( $O_2 \leq 2$  ppm and  $H_2O \leq 1$  ppm) to obtain the nominal composition.*

*Mechanical alloying was carried out using a SPEX mixer mill, model 8000, employing a BPR of 20:1 at ambient temperature for 20 h in a continuous mode. The bulk  $Mg_{1Zn_{1Mn_{0.3Zr}}$  and  $Mg_{4Y_{5.5Dy_{0.5Zr}}$  alloys, their composites and scaffolds were prepared using powder metallurgy. In the first case, the powders were uniaxially pressed at compacting pressure of 600 MPa. The typical dimensions of the pellets were  $d = 8$  mm in diameter and  $h = 3$  mm in height. Finally, the green compacts were heat treated at 550°C*

i wysokość  $h = 3\text{ mm}$ . Ostatnim krokiem było spiekanie w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  przez 2 h w ochronnej atmosferze argonu (czystość 99.999%) celem otrzymania litych spieków. W drugim przypadku mieszaninę proszków na bazie magnezu wymieszano z wodorowęglanem amonu ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), który został użyty jako środek porotwórczy. Rozmiar cząstek środka porotwórczego wynosił  $500\text{--}800\ \mu\text{m}$ . Mieszanina proszków po mechanicznej syntezie i  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  zostały poddane jednostronnemu prasowaniu pod ciśnieniem  $400\ \text{MPa}$ . Otrzymano wypraski o średnicy  $8\ \text{mm}$  oraz wysokości  $5\ \text{mm}$ . Wypraski następnie poddano spiekaniu w próżni rzędu  $10^{-4}\ \text{Torr}$  w dwóch etapach (w  $175^\circ\text{C}$  przez 2 h celem usunięcia środka porotwórczego, po czym wypraski spiekano przez 2 h w temperaturze  $550^\circ\text{C}$ ). Porowate kompozyty na bazie magnezu o porowatości rzędu 40% przygotowano przez dodanie do mieszaniny proszków 25% wag. wodorowęglanu amonu.

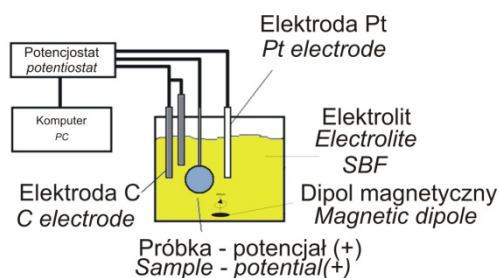
Do wszystkich badań spieki stopów, kompozytów z bioceramiką oraz ich struktury porowate  $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Mn}_0.3\text{Zr}$  i  $\text{Mg}_4\text{Y}_5.5\text{Dy}_0.5\text{Zr}$  i mikrokrystaliczny magnez (przygotowany z komercyjnego pręta Mg o średnicy  $8\ \text{mm}$  poprzez cięcie dysków o grubości  $3\ \text{mm}$ ; Alfa Aesar) zostały przeszlifowane papierem ściernym SiC o ziarnistości 1000 w wodzie i ultradźwiękowo przemyte w acetonie.

Do obróbki powierzchniowej próbki zostały przemyte w wodzie destylowanej, przepłukane i odtłuszczone w alkoholu etylowym i wysuszone w powietrzu. Osadzanie elektrolityczne (ED) fosforanów wapnia prowadzono z roztworu elektrolitu SBF przygotowanego zgodnie z recepturą podaną przez Kokubo [19]. Komora elektrochemiczna EG&G została wykorzystana do osadzania elektrolitycznego z magnetycznym mieszadłem ( $250\ \text{rpm}$ ), jako elektrodę referencyjną wykorzystano elektrodę platynową, co schematycznie pokazano na rys. 1. Proces był kontrolowany za pomocą potencjostatu Solartron 1285, powierzchnia próbki wynosiła  $0.8\ \text{cm}^2$ . Do osadzania wykorzystano następujące parametry: potencjał  $-1.5\ \text{V}$  względem OCP (potencjał obwodu otwartego), czas  $30\ \text{min}$ , temperatura  $23^\circ\text{C}$ . Po osadzeniu próbki przemyto wodą destylowaną, a następnie suszono w eksykatorze.

for 2 h under an argon atmosphere (99.999% purity) to form bulk samples. In the second case, the blended Mg-based powders were mixed with ammonium hydrogen carbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ), which was used as the space-holder material. The size of the space-holder particles was  $500\text{--}800\ \mu\text{m}$ . The mixture containing MA powder and  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  was uniaxially pressed at a compacting pressure of  $400\ \text{MPa}$ . The resulting pellets were typically  $8\ \text{mm}$  in diameter and  $5\ \text{mm}$  in height. The green compacts were sintered under a vacuum of  $10^{-4}\ \text{Torr}$  in two steps (at  $175^\circ\text{C}$  for 2 h to remove the space-holder particles and finally the compacts were heat treated at  $550^\circ\text{C}$  for 2 h). Porous Mg-based composites with porosity of 40% were fabricated by adding 25 wt.% ammonium hydrogen carbonate to the powder mixtures.

For all tests, the discs of the bulk  $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Mn}_0.3\text{Zr}$  and  $\text{Mg}_4\text{Y}_5.5\text{Dy}_0.5\text{Zr}$  alloys, their composites with bioceramics, scaffolds and the microcrystalline Mg (prepared from a commercial Mg cylinder with a diameter of  $8\ \text{mm}$  by slicing into discs of the thickness of  $3\ \text{mm}$ ; Alfa Aesar) were ground with a 1000 grit SiC paper in water and ultrasonically rinsed with acetone.

For surface treatment, the polished samples were washed with distilled water, rinsed and ultrasonically degreased with ethanol and dried in air. Electrolytic deposition (ED) of calcium phosphates from SBF solution electrolyte prepared with Kokubo recipe was conducted [19]. EG&G electrochemical cell was applied and for prepared samples immersed in the electrolyte that was mixed using magnetic stirring ( $250\ \text{rpm}$ ), a platinum electrode was used as the reference which is shown on a schematic arrangement depicted on Fig. 1. The process was controlled by a Solartron 1285 potentiostat and exposed sample surface area was  $0.8\ \text{cm}^2$ . The depositing parameters were as follows: potential  $-1.5\ \text{V}$  vs OCP (open circuit potential), time  $30\ \text{min}$  and temperature  $23^\circ\text{C}$ . After deposition, the samples were rinsed in distilled water and dried in exicator.



Rys. 1. Schemat procesu osadzania katodowego

Fig. 1. Schematic arrangement of cathodic deposition process

## 2.2. Charakterystyka próbek

Struktura, mikrostruktura, skład fazowy i morfologia materiałów zostały zbadane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Dane dyfrakcyjne badanych stopów, kompozytów i scaffoldów uzyskano przy wykorzystaniu dyfraktometru Panalytical Empyrean z lampą Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Dane dyfrakcyjne zostały wykorzystane do obliczenia średniej wielkości krystalitów przy użyciu równania Scherrera. Mikroskop SEM wykorzystano do określenia morfologii wytworzonych próbek w funkcji czasu mielenia.

Mikrotwardość Vickersa litych próbek zmierzono przy użyciu mikrotwardościomierza przy obciążeniu 300 g na powierzchni polerowanych litych próbek. Właściwości nanomechaniczne, moduł Younga litych materiałów na bazie magnezu zbadano za pomocą nanoindentera CSM Instruments z diamentowym ostrzem Berkovicha. Przy użyciu nanoindentera określono „moduł indentacji”  $E_{IT}$ .

Odporność korozyjną zmierzono w roztworze Ringera, wykorzystując metodę potencjodynamiczną. Każdą z próbek zbadano trzykrotnie. Roztwór Ringera składał się z: NaCl: 9g/l, KCl: 0.42 g/l, CaCl<sub>2</sub>: 0.48 g/l, NaHCO<sub>3</sub>: 0.2 g/l. Próby przeprowadzono w temperaturze  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . Do zbadania odporności korozyjnej użyto potencjostatu Solartron 1285. Testy przeprowadzono wykorzystując komorę korozyjną EG&G K0047 wyposażoną w dwie grafitowe przeciw-elektrody, jako elektrody odniesienia użyto nasyconą elektrodę kalomelową. Potencjał korozyjny ( $E_{corr}$ ) oraz gęstość prądu korozyjnego ( $I_{corr}$ ) określono na podstawie ekstrapolacji krzywych korozyjnych, używając oprogramowania CorrView.

## 2.2. Material characterization

Structure, microstructure, composition and morphology of materials were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). XRD data of studied alloy, composites and scaffolds were obtained from Panalytical Empyrean with Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). XRD data were used to calculate average crystallite size by using Scherrer equation. SEM photographs was used to characterize the morphology of the prepared samples in function of milling time.

The Vickers microhardness of the bulk samples was measured using a microhardness tester by applying a load of 300 g on the polished surfaces of the samples. The nanomechanical property, Young's modulus of bulk Mg-based nanocomposites, was evaluated using a CSM Instruments nanoindenter with a Berkovich diamond tip. Using nanoindenter, the "indentation modulus"  $E_{IT}$  parameter was estimated.

The corrosion resistance in Ringer's solution was measured using in vitro potentiodynamic corrosion test. Each sample was measured 3 times. The composition of Ringer's solution was NaCl: 9g/l, KCl: 0.42 g/l, CaCl<sub>2</sub>: 0.48 g/l, NaHCO<sub>3</sub>: 0.2 g/l. The corrosion test was performed at  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . The Solartron 1285 potentiostat was applied. The corrosion test was run in EG&G K0047 corrosion cell. The counter electrode consisted of two graphite rods and a saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode. The corrosion potentials ( $E_{corr}$ ) and corrosion current densities ( $I_{corr}$ ) were estimated from the Tafel extrapolations of the corrosion curves, using CorrView software.



### 3. WYNIKI

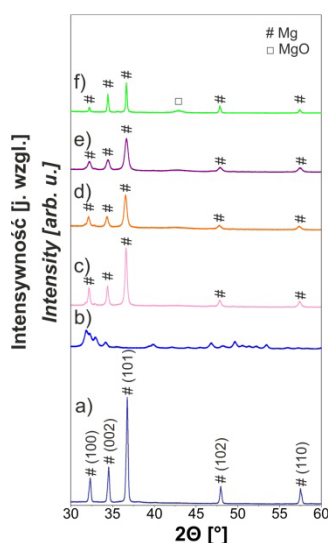
#### 3.1. Właściwości strukturalne

Zmiany struktury krystalograficznej stopów Mg1Zn1Mn0.3Zr oraz Mg4Y5.5Dy0.5Zr podczas mechanicznej syntezy zbadano, wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej. Fazy zidentyfikowano przez dopasowanie każdego z charakterystycznych pików z plikami ICDD-JCPDS. Na przykład rys. 2 przedstawia dyfraktogramy proszków nanokompozytu Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. HA w funkcji czasu (0 h–20 h). Początkowo ostre piki stają się w funkcji czasu mieleńia coraz szersze, a ich intensywność spada. Dla kompozytu Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. HA piki pochodzące od HA prawie całkowicie znikają dla próbki po mieleniu przez 1 h. Po 20 h procesu MA próbka Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. HA składa się z roztworu stałego na bazie Mg o stosunku c/a 1.626. Pozycje pików magnezu na dyfraktogramie przesunięte są w kierunku wyższych kątów dzięki rozpuszczeniu Zn, Mn i Zr w matrycy magnezowej.

### 3. RESULTS

#### 3.1. Structure properties

The evolution of the crystallographic structure of the Mg1Zn1Mn0.3Zr and Mg4Y5.5Dy0.5Zr alloys during mechanical milling has been studied by the application of the XRD analysis. The phases were identified by matching each characteristic peak with the ICDD-JCPDS files. For example, Fig. 2 shows a series of XRD spectra of mechanically alloyed Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% HA nanocomposites powder mixture subjected to milling for increasing time (0 h–20 h). The originally sharp diffraction lines of Mg gradually become broader and their intensity decreases with milling time. In Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% HA composition the HA peaks almost disappeared for the sample milled for 1 h. After 20 h of MA, the Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% HA sample is formed by a Mg solid solution with a c/a ratio 1.626. The peak positions for magnesium, the major phase, are shifted to higher angles, due to dissolution of Zn, Mn and Zr in the Mg matrix.



Rys. 2. Dyfraktogramy: magnezu (a), hydroksyapatytu (b), Mg1Zn1Mn0.3Zr-3HA po: 1h (c), 10h (d), 20 h mielenia (e), lity spiek (f)

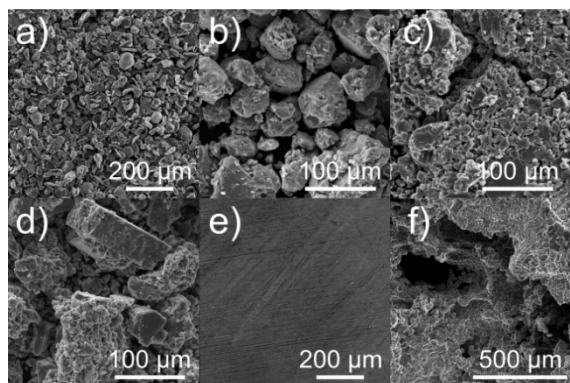
Fig. 2. XRD pattern of: magnesium (a), hydroxyapatite (b), Mg1Zn1Mn0.3Zr-3HA after: 1h (c), 10h (d), 20 h of milling (e), bulk sample (f)

Rys. 3 (a–d) przedstawia przykładowe zdjęcia SEM otrzymanych proszków Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. HA. Struktura płytkowa o zwiększającym się rozdrobnieniu wraz z upływem czasu procesu MA. Wraz z upływem czasu procesu MA

Fig. 3 (a–d) shows SEM pictures of obtained powdered Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% HA materials, as an example. Lamellar structure was increasingly refined during MA process. Thickness of material layers decreases with increasing of MA

grubość powstałych warstw ulega zmniejszeniu. Po spiekaniu próbki wykazują charakter przełomu kruchego. Wielkość cząstek proszku Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. HA waha się od 20 do 200 mikrometrów.

time. After heat treatment, samples showed cleavage fracture morphology. Size distribution of Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt. % HA particles varies from 20 to 200 micrometers.



Rys. 3. Zdjęcia SEM: mieszanina proszków wyjściowych (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr-3HA po 15 min (b), 10 h (c), 20 h mechanicznej syntezy (d), wypolerowana powierzchnia (e) porowaty scaffold (f)

Fig. 3. SEM images of: mixture of initial powders (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr-3HA after 15 min (b), 10 h (c), 20 h of MA process (d), as polished (e) and porous scaffold (f)

Wielkość krystalitów w czasie mechanicznej syntezy ulega zmniejszeniu i osiąga stałą wartość ok. 45 nm po 20 h mielenia. Lite i porowate próbki kompozytów uzyskano poprzez wyżarzanie proszków po mechanicznej syntezie w atmosferze argonu wysokiej czystości w 550°C przez 2 h (rys. 2f, rys. 3e, 3f). dla kompozytu Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. HA oprócz głównej struktury heksagonalnej o parametrach sieci  $a = 3.208 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.204 \text{ \AA}$ , można również zaobserwować fazę MgO. Obliczona równaniem Scherrera wielkość krystalitów litych spieków zawierających HA i 3% wag. BG wyniosła odpowiednio 45 i 60 nm. Obecność nanocząstek została potwierdzona poprzez analizę na mikroskopie TEM.

Dla wyjściowej kompozycji Mg4Y5.5Dy0.5Zr piki pochodzące od Y, Dy, i Zr zanikają kompletnie dla próbki mielonej przez 5 min. Analiza rentgenowska spieku Mg4Y5.5Dy0.5Zr (40 h MA, spiekanie w 550°C przez 2 h) wykazano obecność fazy heksagonalnej zwartej o parametrach sieci  $a = 3.207 \text{ \AA}$  oraz  $c = 5.208 \text{ \AA}$  (stosunek  $c/a = 1.6239$ ) (tab. 1) i średniej wielkości krystalitów na poziomie 13 nm obliczonej z równania Scherrera. Dodatek HA lub 45S5 Bioszklka powoduje, że objętość komórki heksagonalnej Mg4Y5.5Dy0.5Zr ulega zmniejszeniu, co można

During the MA process the crystalline size of the magnesium decreases with MA time and reaches a steady value of about 45 nm after 20 h of milling. Formation of the bulk and porous scaffold nanocrystalline composites were achieved by annealing the MA materials in high purity argon atmosphere at 550°C for 2 h (Fig. 2f, Fig. 3e, 3f). For Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% HA except main hexagonal type structure (hcc type) with cell parameters  $a = 3.208 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.204 \text{ \AA}$  MgO phase was detected, respectively. As was measured by Scherrer formula, the crystalites size of the bulk samples containing 3 wt.% HA and 3 wt.% BG were 45 and 60 nm, respectively. Nanoparticles with the size below 100 nm on average are confirmed by TEM analysis as well.

In the basic Mg4Y5.5Dy0.5Zr composition, the Y, Dy, Zr peaks disappeared completely for the sample milled for 5 min. The XRD analysis of the sintered bulk Mg4Y5.5Dy0.5Zr (40 h MA and annealed at 550°C for 2 h) showed the presence of an almost single phase hcp Mg-type structure with the cell parameters:  $a = 3.207 \text{ \AA}$  and  $c = 5.208 \text{ \AA}$  ( $c/a$  ratio = 1.6239) (Tab. 1). The structure of this alloy is formed by an ultrafine grained hcp  $\alpha$ -Mg phase with the average crystallites size of 13 nm calculated by the Scherrer method. When the HA or 45S5 Bioglassis added,



zaobserwować poprzez przesunięcie głównych pików (hkl) od płaszczyzn krystalograficznych w kierunku wyższych kątów w porównaniu z niemodyfikowanym stopem Mg4Y5.5Dy0.5Zr (tab. 1). Kompozyt Mg4Y5.5Dy0.5Zr – 5 % wag. 45S5 Bioszkło składa się głównie z heksagonalnej fazy z niewielkimi wytrąceniami innych faz (MgO, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Mg(Dy,Y).

*the volume of the hexagonal structure of Mg4Y5.5Dy0.5Zr decreases, as manifested by the shift of the main diffraction peaks of the (hkl) crystal planes towards larger angles in comparison with pure Mg4Y5.5Dy0.5Zr alloy (Tab. 1). The Mg4Y5.5Dy0.5Zr-5 wt.% 45S5 Bioglass composites are mostly single phase hexagonal-type phase materials with some impurities (MgO, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mg(Dy,Y).*

Tab. 1. Parametry sieciowe (a, c), objętość komórki elementarnej (V), teoretyczna gęstość ( $\rho_{th}$ ), mikrotwardość Vickersa (HV<sub>0.3</sub>), moduł Younga (E<sub>IT</sub>) badanych materiałów; zawarto również dane dla mikrokrystalicznego Mg

*Tab. 1. Cell parameters(a, c), cell volume (V), theoretical density ( $\rho_{th}$ ), Vickers hardness (HV<sub>0.3</sub>), Young modulus (E<sub>IT</sub>) of studied materials; the data for microcrystalline Mg were also included*

Próbka / Sample	a [Å]	c [Å]	V [Å <sup>3</sup> ]	$\rho_{th}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	HV <sub>0.3</sub>	E <sub>IT</sub> [GPa]
lity / bulk Mg1Zn1Mn0.3Zr	3.197	5.198	46.03	1.77	90	38.4
lity / bulk Mg1Zn1Mn0.3Zr- 3 wt. % HA	3.208	5.204	46.39	1.79	101	—
lity / bulk Mg1Zn1Mn0.3Zr- 3 wt. % BG	—	—	—	1.79	78	—
lity / bulk Mg4Y5.5Dy0.5Zr	3.207	5.208	46.39	1.87	88	36.6
lity / bulk Mg4Y5.5Dy0.5Zr-1 wt.% HA	3.206	5.205	46.33	1.94	102	—
lity / bulk Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3 wt.% HA	3.208	5.207	46.41	1.96	108	—
lity / bulk Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3 wt.% BG	3.204	5.203	46.25	1.96	93	51.5
Mg (mikrokrystaliczny / microcrystalline)	3.209	5.211	46.47	1.74	50	45

Średnia wielkość cząstek obserwowanych dla stopu Mg4Y5.5Dy0.5Zr jest równa 120 nm. Dodatek bioceramiki do stopu Mg4Y5.5Dy0.5Zr powoduje uzyskanie proszków o mniejszej wielkości cząstek. Średnia wielkość cząstek dla kompozytu Mg4Y5.5Dy0.5Zr – 3% wag. 45S5 Bioszkła wynosiła 93 nm.

*The average particle size observed for the Mg4Y5.5Dy0.5Zr alloy equaled 120 nm. Chemical modification of the Mg4Y5.5Dy0.5Zr alloy by the bioceramic resulted in obtaining a powder of smaller particle size. In the case of Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3 wt. % 45S5 Bioglass composite the average size of the particles equaled 93 nm.*

### 3.2. Właściwości mechaniczne

Lite nanokompozyty Mg1Zn1Mn0.3Zr– oraz Mg4Y5.5Dy0.5Zr–bioceramika posiadały różną twardość, co było związane ze zmianami w składzie chemicznym materiałów. Mikrotwardość rosła wraz ze wzrostem zawartości bioceramiki. Na przykład mikrotwardość litych nanokompozytów 1 Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. HA i Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. BG osiągnęła wartość odpowiednio 101 HV<sub>0.3</sub> and 78 HV<sub>0.3</sub>, osiągając wartość prawie dwukrotnie wyższą niż dla mikrokrystalicznego magnezu (50 HV<sub>0.3</sub>) – tab. 1. Związane jest to z rozdrobnieniem mikrostruktury i uzyskaniem ultradrobnoziarnistej struktury.

### 3.2. Mechanical properties

*The Vickers microhardness of the sintered Mg1Zn1Mn0.3Zr– and Mg4Y5.5Dy0.5Zr–bioceramic nanocomposites exhibited various distributions that were related to compositional changes, and the microhardness increased with an increase in the content of bioceramic. For example, the Vickers hardnesses for the bulk nanostructured Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% HA and Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% BG nanocomposites reached 101 HV<sub>0.3</sub> and 78 HV<sub>0.3</sub>, respectively, and are almost 2 times greater than that of pure microcrystalline Mg metal (50 HV<sub>0.3</sub>) – Tab. 1. This effect is directly associated with structure refinement and obtaining a ultrafine grained structure.*

Wyznaczenie modułu Younga dla stopów Mg1Zn1Mn0.3Zr oraz Mg4Y5.5Dy0.5Zr przeprowadzono na nietrawionych próbkach. Wyższą średnią wartością modułu Younga (51.5 GPa) charakteryzował się nanokompozyt Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3 %wag. BG. W przypadku scaffoldu Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 %wag. HA o porowatości 40% moduł Younga jest równy 30 GPa.

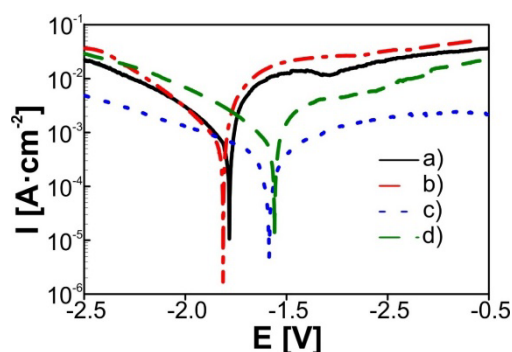
### 3.3. Odporność korozyjna

Odporność korozyjną badano w roztworze Ringera w temperaturze 37°C. Przykładowe krzywe potencjodynamiczne pokazano na rys. 4. Nanokompozyt Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. BG miał wyższą odporność korozyjną ( $I_{corr} = 454 \mu\text{Acm}^{-2}$ ,  $E_{corr} = -1.826\text{V}$  vs. SCE) niż nanokompozyt Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 % wag. HA ( $I_{corr} = 886 \mu\text{Acm}^{-2}$ ,  $E_{corr} = -1.782\text{V}$  vs. SCE) – tab. 2.

*Young's modulus of Mg1Zn1Mn0.3Zr and Mg4Y5.5Dy0.5Zr alloys was performed on the non-etched specimens. The higher average values of Young's modulus (51.5 GPa) characterize the Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3 wt.% BG nanocomposite. In case of the Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% HA scaffold with 40% porosity, the Young's modulus is equal 30 GPa.*

### 3.3. Corrosion properties

*The corrosion properties were potentiodynamically investigated in Ringer's solution at 37°C and examples of polarization curves are shown on Fig. 4. Nanostructured Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% BG composite was more corrosion resistant ( $I_{corr} = 454 \mu\text{Acm}^{-2}$ ,  $E_{corr} = -1.826\text{V}$  vs. SCE) than Mg1Zn1Mn0.3Zr-3 wt.% HA nanocomposite ( $I_{corr} = 886 \mu\text{Acm}^{-2}$ ,  $E_{corr} = -1.782\text{V}$  vs. SCE) – Tab. 2.*



Rys. 4. Krzywe potencjodynamiczne Mg1Zn1Mn0.3Zr-3HA (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr-3BG (b), Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3HA (c) oraz Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3BG (d) w roztworze Ringera

Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of Mg1Zn1Mn0.3Zr-3HA (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr-3BG (b), Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3HA (c) and Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3BG (d) in Ringer solution

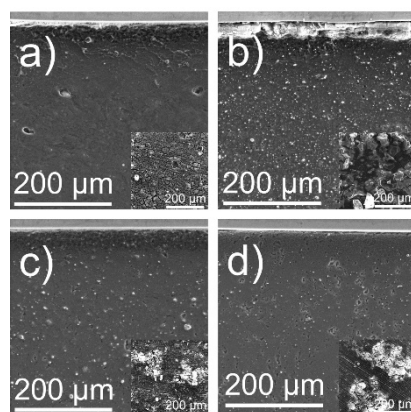
Tab. 2. Wartości gęstości prądu korozyjnego ( $I_{corr}$ ) oraz potencjału korozyjnego ( $E_{corr}$ ) wytworzonych materiałów w porównaniu do mikrokrystalicznego magnezu

Tab. 2. Mean values of corrosion current densities ( $I_{corr}$ ) and corrosion potentials ( $E_{corr}$ ) of synthesized materials in comparison to microcrystalline magnesium

Próbka / Sample	$I_{corr}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$E_{corr}$ [V]
Mg1Zn1Mn0.3Zr	162	-1.777
Mg1Zn1Mn0.3Zr-3wt. % HA	886	-1.782
Mg1Zn1Mn0.3Zr-3wt. % BG	454	-1.826
Mg4Y5.5Dy0.5Zr	484	-1.555
Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3 wt.% HA	282	-1.586
Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3 wt.% BG	515	-1.586
Mg (mikrokrystaliczny / microcrystalline)	197	-1.660

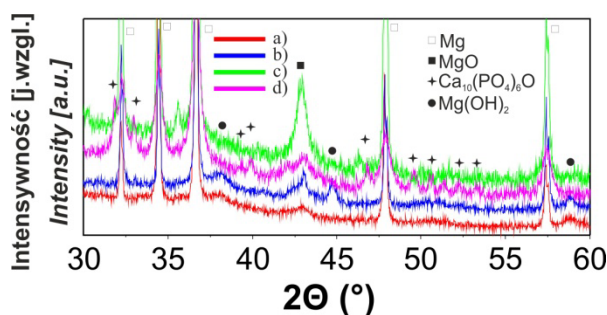
Wiele badań wskazuje na możliwe obniżenie szybkości korozji magnezu poprzez metody obróbki powierzchniowej. Spośród różnych metod osadzanie elektrolityczne fosforanów wapnia z roztworu SBF stanowi obiecującą metodę ze względu na prostotę i niskie koszty (rys. 5). Poprzez zastosowanie tej metody szybkość korozji maleje poprzez wytworzenie na powierzchni kompozytów na bazie Mg warstwy ochronnej fosforanu wapnia i wodorotlenku magnezu ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  oraz  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (rys. 6). Dodatkowo stop Mg1Zn1Mn0.3Zr oraz kompozyt Mg1Zn1Mn0.3Zr-10HA po obróbce ED przez 30 min w roztworze SBF wykazują najniższe wartości gęstości prądu korozyjnego odpowiednio  $0.0048$  and  $0.059 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (tab. 3, rys. 7). Dodatkowo wzrost odporności korozyjnej miał związek z powstaniem naturalnej warstwy ochronnej tlenku magnezu (rys. 6).

Several reports have shown that decreasing the corrosion rate of Mg in simulated body fluids is possible by surface treatment methods. Among different methods electrolytic deposition of calcium phosphates from SBF solution electrolyte is a promising method owing to its simplicity and low cost (Fig. 5). By the application of this treatment method, corrosion rate decreases by providing a calcium phosphate ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$  and magnesium hydroxide ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) protective layer on the surface of the Mg-based composites (Fig. 6). Additionally, Mg1Zn1Mn0.3Zr and Mg1Zn1Mn0.3Zr-10HA ED treated for 30 min in SBF solution shows the lowest corrosion currents  $0.0048$  and  $0.059 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectively (Tab. 3, Fig. 7). Additionally, the increased corrosion resistance was attributed to the formation of a natural magnesium oxide film (Fig. 6).



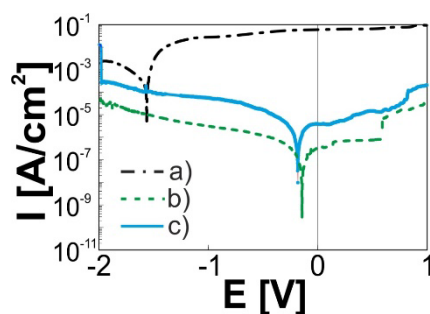
Rys. 5. Przekroje oraz widok powierzchni próbek po ED w roztworze SBF przez 30 min z zastosowanym potencjałem (-1,5 V): czysty Mg (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr (b), Mg1Zn1Mn0.3Zr-5HA(c) i Mg1Zn1Mn0.3Zr-10HA (d)

Fig. 5. Cross section and surface view of the samples obtained after ED in SBF solution at 30min with (-1,5 V) applied potential: pure Mg (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr (b), Mg1Zn1Mn0.3Zr-5HA(c) and Mg1Zn1Mn0.3Zr-10HA (d)



Rys. 6. Dyfraktogramy czystego Mg (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr (b), Mg1Zn1Mn0.3Zr-5HA(c) i Mg1Zn1Mn0.3Zr-10HA (d) po 30 min obróbki ED w roztworze SBF

Fig. 6. XRD pattern of pure Mg (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr (b), Mg1Zn1Mn0.3Zr-5HA(c) and Mg1Zn1Mn0.3Zr-10HA (d) after 30 min ED treatment in SBF solution



Rys. 7. Krzywe potencjodynamiczne w roztworze Ringera czystego Mg (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr (b) i Mg1Zn1Mn0.3Zr-10HA (d) po 30 min obróbki ED w roztworze SBF

Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves in Ringer solution of pure Mg (a), Mg1Zn1Mn0.3Zr (b) and Mg1Zn1Mn0.3Zr-10HA (d) after 30 min ED treatment in SBF solution

Tab. 3. Wartości gęstości prądu korozyjnego ( $I_{corr}$ ) oraz potencjału korozyjnego ( $E_{corr}$ ) stopu Mg1Zn1Mn0.3Zr przed i po katodowym osadzeniu fosforanów wapnia przez 30 min w roztworze SBF w temperaturze pokojowej

Tab. 3. Mean values of corrosion current densities ( $I_{corr}$ ) and corrosion potentials ( $E_{corr}$ ) of Mg1Zn1Mn0.3Zr alloy before and after cathodic calcium phosphate deposition for 30 min in SBF solution at room temperature

Próbka / Sample	$I_{corr}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$E_{corr}$ [V]
Mg1Zn1Mn0.3Zr	162	-1.777
Mg1Zn1Mn0.3Zr SBF	0.0048	-0.138
Mg1Zn1Mn0.3Zr-10 wt. % HA SBF	0.059	-0.173

#### 4. DYSKUSJA WYNIKÓW

Mechaniczna synteza pozwala na uzyskiwanie materiałów, których wytworzenie jest bardzo trudne lub wręcz niemożliwe przy użyciu konwencjonalnych metod odlewania. Wytworzone w ten sposób biomateriały posiadają unikalne właściwości mechaniczne i powierzchniowe zbliżone do kości, co sprawia, że mogą być brane pod uwagę jak przyszła generacja biomateriałów.

Jedną z najczęściej stosowanych metod poprawy zarówno właściwości mechanicznych i biologicznych materiałów na bazie magnezu jest modyfikacja składu chemicznego. Dobór odpowiednich dodatków stopowych oraz kontrola zawartości zanieczyszczeń są kluczowe dla poprawy odporności korozyjnej stopów magnezu [20]. Innym sposobem poprawy właściwości biomateriałów na bazie Mg jest wytwarzanie kompozytów. Kompozyty o matrycy magnezowej wzbudzają duże zainteresowanie poprzez możliwość dopasowania właściwości mechanicznych i korozyjnych. Biorąc pod uwagę biokom-

#### 4. DISCUSSION

Mechanical alloying technique allows alloying of elements that are difficult or impossible to combine by conventional melting methods. These biomaterials possess unique mechanical and surface properties similar to the bone and hence are considered to be the future generation biomaterials.

One of the most commonly used methods that improves both the mechanical and biological properties of Mg alloys is modification of its chemical composition. Selection of the alloying elements and control of the impurity levels are the key steps towards improved corrosion resistance of magnesium alloys [20]. The other way that leads to the improvement of the properties of Mg-based biomaterials is to produce a composite. Magnesium metal matrix composites have gained great interest for their adjustable mechanical and corrosion properties. In consideration of biocompatibility, the reinforcement

patybilność fazami wzmacniającymi kompozyty są najczęściej hydroksyapatyt, krzemionka oraz bioszkła.

W pracy wytworzono lite stopy  $Mg1Zn1Mn0.3Zr$  oraz  $Mg4Y5.5Dy0.5Zr$  i ich kompozyty z dodatkiem hydroksyapatytu oraz 45S5 Bioszkła. Właściwości mechaniczne kompozytów magnezowych mogą być kontrolowane poprzez dobór rozmiaru bioceramiki i ilości cząstek bioceramiki. Średni rozmiar cząstek wynosił 95 nm. Wyższą mikrotwardością Vickersa ( $102 HV_{0.3}$ ) charakteryzował się kompozyt  $Mg4Y5.5Dy0.5Zr-1$  %wag. HA. Moduł Younga i twardość ultradrobnoziarnistego kompozytu  $Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3$ % wag. BG wynosiły odpowiednio 51.5 GPa and 93  $HV_{0.3}$ .

Głównym czynnikiem hamującym zastosowanie magnezu w produkcji implantów jest ich zachowanie w środowisku zawierającym jony chloru. Odpowiednie dobranie pierwiastków stopowych jest jednym ze skutecznych sposobów poprawy odporności korozyjnej stopów na bazie magnezu. Ultradrobnoziarnisty stop  $Mg1Zn1Mn0.3Zr$  miał wyższą odporność korozyjną od mikrokrystalicznego magnezu (Tab. 2). Obniżenie szybkości korozji magnezu w roztworach symulujących płyny ustrojowe człowieka jest możliwe poprzez zastosowanie metod obróbki powierzchniowej takich, jak osadzanie elektrolityczne fosforanów wapnia. W przypadku kompozytów na bazie  $Mg1Zn1Mn0.3Zr$  stopień korozji obniża się poprzez wytworzenie ochronnej warstwy fosforanów wapnia i wodorotlenku magnezu. Dodatkowo, gdy ultradrobnoziarnisty nanokompozyt  $Mg1Zn1Mn0.3Zr-5$  % wag. BG zanurzono w 40% roztworze HF przez 2h, wytworzono na powierzchni ochronną warstwę  $MgF_2$  [21]. Jak wykazano w tej pracy, warstwa  $MgO$  również wywiera korzystny wpływ na odporność korozyjną w roztworze Ringera.

Ultradrobnoziarniste biomateriały na bazie Mg posiadają unikalne właściwości mechaniczne i powierzchniowe, przez co mogą znaleźć zastosowanie w następnej generacji biomateriałów.

*phases in magnesium based biocomposites are usually hydroxyapatite, silica and bioglass.*

*In this work, the bulk samples of ultrafine grained  $Mg1Zn1Mn0.3Zr$  and  $Mg4Y5.5Dy0.5Zr$  alloys and their composites with hydroxyapatite and 45S5 Bioglass have been produced. The mechanical properties of the magnesium composites can be adjusted by the size and amount of the bioceramic particles. An average size of the particles equaled 95 nm. The higher average values of the Vickers hardness ( $102 HV_{0.3}$ ) characterize the  $Mg4Y5.5Dy0.5Zr-1$  wt.% HA composite. The Young modulus and hardness of the ultrafine grained  $Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3$  wt.% 45S5 Bioglass composite were found to be 51.5 GPa and 93  $HV_{0.3}$ , respectively.*

*The main limitation to the application of magnesium alloys as medical implant materials is their corrosion behavior in chloride containing solution. Appropriate alloying is one of the effective measures to adjust the degradation rate of the magnesium-type alloy. The ultrafine grained  $Mg1Zn1Mn0.3Zr$  alloy was more corrosion resistant than the microcrystalline Mg (Tab. 2). The decreasing of the corrosion rate of Mg in simulated body fluids is possible by surface treatment method such as the electrolytic deposition of calcium phosphates. In the case of  $Mg1Zn1Mn0.3Zr$ -based composites the corrosion rate decreases by providing a calcium phosphate and magnesium hydroxide protective layers. Additionally, when the ultrafine grained  $Mg1Zn1Mn0.3Zr-5$  wt.% 45S5 Bioglass nanocomposite immersed in 40 % HF for 2 h, the formation of a protective  $MgF_2$  layer over the surface occurs [21]. As has been demonstrated in this work, the  $MgO$  film has a beneficial effect on the corrosion resistance in the Ringer solution, too.*

*Ultrafine grained Mg-based biomaterials possess unique mechanical and surface properties and are thus considered to represent the future generation of biomaterials.*



#### 4. PODSUMOWANIE

Mechaniczna synteza i metalurgia proszków zostały zastosowane do wytworzenia kompozytów Mg1Mn1Zn0.3Zr- i Mg4Y5.5Dy0.5Zr-x %wag. HA and 45S5 Bioszkło. Poprawę właściwości wytworzonych próbek uzyskano dzięki obecności ultradrobnoziarnistej struktury w litych kompozytach. Kompozyt Mg4Y5.5Dy0.5Zr-3 %wag. 45S5 Bioszkło charakteryzował się wyższą wartością modułu Younga (51.5 GPa). Osadzanie elektrolityczne fosforanów wapnia z roztworu SBF obniża stopień korozji w kompozytach na bazie Mg1Mn1Zn0.3Zr. Lite i porowate kompozyty na bazie Mg1Mn1Zn0.3Zr- i Mg4Y5.5Dy0.5Zr-x % wag. HA and 45S5 Bioszkła oferują nowe strukturalne i funkcjonalne właściwości, dzięki którym mogą znaleźć zastosowanie w innowacyjnych aplikacjach medycznych.

#### PODZIĘKOWANIA

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2013/11/B/ST8/04394.

#### LITERATURA

- [1] Zeng R.C., K. Wang, Y.B. Xu, E.H. Han, Z.Y. Zhu. 2001. "Recent development and application of magnesium alloy". *Acta Metall. Sin.* 9: 673–685.
- [2] Song G. 2005. "Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys". *Adv. Eng. Mater.* 7: 563–586.
- [3] Zhang Y.F., X.N. Gu, F. White. 2014. "Biodegradable metals". *Mater. Sci. Eng. R* 77: 1–34.
- [4] Li N., C. Guo, Y.H. Wu, Y.F. Zheng, L.Q. Ruan. 2012. "Comparative study on corrosion behaviour of pure Mg and WE43 alloy in static, stirring and flowing Hank's solution". *Corr. Eng. Sci. Techn.* 47: 346–351.
- [5] Qian M., D. Graham, L. Zheng, D.H. St John, M.T. Frost. 2003. "Alloying of pure magnesium with Mg-33.3 wt-%Zr master alloy". *Mater. Sci. Tech.* 19: 156–162.
- [6] Hench L. 1991. "Bioceramics: From concept to clinic". *J. Am. Ceram. Soc.* 74: 1487–1510.

#### 4. CONCLUSIONS

*Mechanical alloying and the powder metallurgy process were applied in order to produce the Mg1Mn1Zn0.3Zr- and Mg4Y5.5Dy0.5Zr-x wt.% HA and 45S5 Bioglass composites. An enhancement of the properties due to the ultrafine grained structure in consolidated bulk composites was observed. The Mg4Y5.5Dy0.5Zr)-3 wt.% 45S5 Bioglass composite was characterized by the higher average values of the Young modulus (51.5 GPa). By the application of the electrolytic deposition of calcium phosphates from SBF solution electrolyte treatment method, the corrosion rate decreases by providing a calcium phosphate and magnesium hydroxide protective layers on Mg1Mn1Zn0.3Zr-type composites. The bulk and porous Mg1Zn1Mn0.3Zr- Mg4Y5.5Dy0.5Zr-x wt.% HA and 45S5 Bioglass composites, due to mechanical and corrosion properties would offer new structural and functional properties for innovative products in medical applications.*

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work has been financed by National Science Centre Poland under the decision no. DEC-2013/11/B/ST8/04394.*

#### REFERENCES

- [1] Zeng R.C., K. Wang, Y.B. Xu, E.H. Han, Z.Y. Zhu. 2001. "Recent development and application of magnesium alloy". *Acta Metall. Sin.* 9: 673–685.
- [2] Song G. 2005. "Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys". *Adv. Eng. Mater.* 7: 563–586.
- [3] Zhang Y.F., X.N. Gu, F. White. 2014. "Biodegradable metals". *Mater. Sci. Eng. R* 77: 1–34.
- [4] Li N., C. Guo, Y.H. Wu, Y.F. Zheng, L.Q. Ruan. 2012. "Comparative study on corrosion behaviour of pure Mg and WE43 alloy in static, stirring and flowing Hank's solution". *Corr. Eng. Sci. Techn.* 47: 346–351.
- [5] Qian M., D. Graham, L. Zheng, D.H. St John, M.T. Frost. 2003. "Alloying of pure magnesium with Mg-33.3 wt-%Zr master alloy". *Mater. Sci. Tech.* 19: 156–162.
- [6] Hench L. 1991. "Bioceramics: From concept to clinic". *J. Am. Ceram. Soc.* 74: 1487–1510.

- [7] Ward B.C., T.J. Webster. 2007. "Increased functions of osteoblasts on nanophase metals". *Mater. Sci. Eng. C* 27: 575–578.
- [8] Jurczyk K., M.M. Kubicka, M. Ratajczak, M.U. Jurczyk, K. Niespodziana, D.M. Nowak, M. Gajecka, M. Jurczyk. 2016. "Antibacterial activity of nanostructured Ti-45S5 Bioglas-Ag composite against *Streptococcus mutans* and *Staphylococcus aureus*". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 26: 118–125.
- [9] Benjamin J.S. 1976. "Mechanical alloying". *Sci. Am.* 234: 40–57.
- [10] Szymanek M., B. Augustyn, D. Kapinos, S. Boczekal, J. Nowak. 2014. "Producing ultrafine grain structure in AZ91 magnesium alloy cast by rapid solidification". *Arch. Metall. Mater.* 59: 317–321.
- [11] Valiev R.Z., I.P. Semenova, V.V. Latysh, H. Rack, T.C. Lowe, J. Petruzelka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova. 2009. "Nanostructured titanium for biomedical applications". *Adv. Eng. Mater.* 10: B15– B17.
- [12] Jurczyk K., A. Miklaszewski, M.U. Jurczyk, M. Jurczyk. 2015. „Development of  $\beta$  type Ti23Mo-45S5 Bioglass nanocomposites for dental applications". *Materials* 8: 8032–8046.
- [13] Tulinski M., M. Jurczyk. 2008. "Mechanical and corrosion properties of Ni-free austenitic stainless steels". *Arch. Metall. Mater.* 53: 955–959.
- [14] Whitte F., F. Feyerabed, P. Maier, J. Fischeer, M. Stömer, C. Blawert, W. Dietzel, N. Hort. 2007. "Biodegradable magnesium–hydroxyapatite metal matrix composites". *Biomaterials* 28: 2163–2174.
- [15] Khanra A.K., K.C. Jung, S.H. Yu, K.S. Hong, K.S. Shin. 2010. "Microstructure and mechanical properties of Mg–HAP composites". *Bull. Mater. Sci.* 33: pp. 43–47.
- [16] Meng E.C., S.K. Guan, H.X. Wang, L.G. Wang, S.J. Zhu, J.H. Hu, C.X. Ren, J.H. Gao, Y.S. Feng. 2011. "Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg–Zn–Ca alloy". *Appl. Sur. Sci.* 257: 4811–4816.
- [17] Razavi M., M.H. Fathi, M. Meratian. 2010. "Fabrication and characterization of magnesium–fluorapatite nanocomposite for biomedical applications". *Mater. Charact.* 61: 1363–1370.
- [18] Jurczyk M. (ed). 2012. *Bionanomaterials for Dental Applications*. Pan Stanford Publishing.
- [19] Kokubo T., H. Takadama. 2006. "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?". *Biomaterials* 27: 2907–2915.
- [20] Song G., A. Atrens, X. Wu, B. Zhang. 1998. "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride". *Corros. Sci.* 40: 1769–1791.
- [21] Kowalski K., M. Nowak, M. Jurczyk. 2016. "Mechanical and corrosion properties of magnesium–bioceramic nanocomposites". *Arch. Metall. Mater.* 61 (3). DOI: 10.1515/amm-2016-0235.
- [7] Ward B.C., T.J. Webster. 2007. "Increased functions of osteoblasts on nanophase metals". *Mater. Sci. Eng. C* 27: 575–578.
- [8] Jurczyk K., M.M. Kubicka, M. Ratajczak, M.U. Jurczyk, K. Niespodziana, D.M. Nowak, M. Gajecka, M. Jurczyk. 2016. "Antibacterial activity of nanostructured Ti-45S5 Bioglas-Ag composite against *Streptococcus mutans* and *Staphylococcus aureus*". *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 26: 118–125.
- [9] Benjamin J.S. 1976. "Mechanical alloying". *Sci. Am.* 234: 40–57.
- [10] Szymanek M., B. Augustyn, D. Kapinos, S. Boczekal, J. Nowak. 2014. "Producing ultrafine grain structure in AZ91 magnesium alloy cast by rapid solidification". *Arch. Metall. Mater.* 59: 317–321.
- [11] Valiev R.Z., I.P. Semenova, V.V. Latysh, H. Rack, T.C. Lowe, J. Petruzelka, L. Dluhos, D. Hrusak, J. Sochova. 2009. "Nanostructured titanium for biomedical applications". *Adv. Eng. Mater.* 10: B15– B17.
- [12] Jurczyk K., A. Miklaszewski, M.U. Jurczyk, M. Jurczyk. 2015. „Development of  $\beta$  type Ti23Mo-45S5 Bioglass nanocomposites for dental applications". *Materials* 8: 8032–8046.
- [13] Tulinski M., M. Jurczyk. 2008. "Mechanical and corrosion properties of Ni-free austenitic stainless steels". *Arch. Metall. Mater.* 53: 955–959.
- [14] Whitte F., F. Feyerabed, P. Maier, J. Fischeer, M. Stömer, C. Blawert, W. Dietzel, N. Hort. 2007. "Biodegradable magnesium–hydroxyapatite metal matrix composites". *Biomaterials* 28: 2163–2174.
- [15] Khanra A.K., K.C. Jung, S.H. Yu, K.S. Hong, K.S. Shin. 2010. "Microstructure and mechanical properties of Mg–HAP composites". *Bull. Mater. Sci.* 33: pp. 43–47.
- [16] Meng E.C., S.K. Guan, H.X. Wang, L.G. Wang, S.J. Zhu, J.H. Hu, C.X. Ren, J.H. Gao, Y.S. Feng. 2011. "Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg–Zn–Ca alloy". *Appl. Sur. Sci.* 257: 4811–4816.
- [17] Razavi M., M.H. Fathi, M. Meratian. 2010. "Fabrication and characterization of magnesium–fluorapatite nanocomposite for biomedical applications". *Mater. Charact.* 61: 1363–1370.
- [18] Jurczyk M. (ed). 2012. *Bionanomaterials for Dental Applications*. Pan Stanford Publishing.
- [19] Kokubo T., H. Takadama. 2006. "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?". *Biomaterials* 27: 2907–2915.
- [20] Song G., A. Atrens, X. Wu, B. Zhang. 1998. "Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride". *Corros. Sci.* 40: 1769–1791.
- [21] Kowalski K., M. Nowak, M. Jurczyk. 2016. "Mechanical and corrosion properties of magnesium–bioceramic nanocomposites". *Arch. Metall. Mater.* 61 (3). DOI: 10.1515/amm-2016-0235.

