

**CORROSION RESISTANCE OF ULTRAFINE-GRAINED MG-1ZN
AND MG-1ZN-0.2CA MAGNESIUM ALLOYS SUBJECTED
TO HIGH PRESSURE TORSION**

*Ganjina Dastambuevna Khudododova^{1a}, Guzel Mansurovna Ishmukhametova¹,
Olga Borisovna Kulyasova¹, Evgeny Vladimirovich Parfenov¹,
Rinat Kadykhanovich Islamgaliev¹, Ruslan Zufarovich Valiev^{1,2}*

¹ Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St., Ufa, 450076 Russia

² Saint Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

^a khudododova.gd@gmail.com

ABSTRACT

The paper considers the structure and corrosion properties of ultrafine-grained magnesium alloys Mg-1Zn and Mg-1Zn-0.2Ca processed by high pressure torsion (HPT). The average grain size and phase composition of particles were determined by electron microscopy and X-ray diffraction methods. The corrosion rate in the studied samples in the homogenized state (CG) and after nanostructuring by HPT method was calculated by the gravimetric method. It is shown that the presence of Ca in the Mg-1Zn-0.2Ca alloy leads to the formation of cathode-type $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ particles, which have a positive effect on corrosion resistance in the homogenized state compared to the Mg-1Zn alloy. The HPT samples of the Mg-1Zn-0.2Ca alloy subjected to an additional heat treatment at a temperature of 300 °C also showed better corrosion resistance compared to the Mg-1Zn alloy subjected to similar treatment. The difference in corrosion properties is discussed from the point of view of the formation of galvanic pairs between the matrix and cathode particles, which are observed in the ternary Mg-1Zn-0.2Ca alloy and are absent in the binary Mg-1Zn alloy due to the complete solubility of zinc in magnesium at a Zn content of less than 1 wt%.

KEYWORDS

Ultrafine-grained magnesium alloys; mechanism of corrosion.

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ MG-1ZN
И MG-1ZN-0,2CA, ПОДВЕРГНУТЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ
ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ**

*Ганджина Дастамбуйевна Худододова^{1a}, Гузель Мансуровна Ишмухаметова¹,
Ольга Борисовна Кулясова¹, Евгений Владимирович Парфенов¹,
Ринат Кадыханович Исламгалиев¹, Руслан Зуфарович Валиев^{1,2}*

¹ Уфимский университет науки и технологий, 450076, Россия, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

² Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, Санкт-Петербург

^a khudododova.gd@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрены структура и коррозионные свойства ультрамелкозернистых магниевых сплавов Mg-1Zn и Mg-1Zn-0,2Ca, полученных методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа определены средний размер зерен и фазовый состав частиц. Гравиметрическим методом рассчитана скорость коррозии в исследованных образцах в гомогенизированном состоянии (КЗ) и после наноструктурирования методом ИПДК. Показано, что присутствие Ca в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca ведет к образованию частиц $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ катодного типа, которые положительно влияют на коррозионную стойкость в гомогенизированном состоянии по сравнению со сплавом Mg-1Zn. ИПДК образцы сплава Mg-1Zn-0,2Ca, подвергнутые дополнительной термической обработке при температуре 300 °С, также проявили лучшую коррозионную стойкость по сравнению со сплавом Mg-1Zn, подвергнутом аналогичной обработке. Различие в коррозионных свойствах обсуждается с точки зрения образования гальванических пар между матрицей и катодными частицами, которые присутствуют в тройном сплаве Mg-1Zn-0,2Ca, и отсутствуют в бинарном сплаве Mg-1Zn вследствие полной растворимости цинка в магнии при содержании Zn менее 1 вес.%.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Ультрамелкозернистые магниевые сплавы; механизм коррозии.

Введение

Известно, что магниевые сплавы могут быть использованы для изготовления медицинских имплантатов вследствие их хорошей биосовместимости и способности к растворению в человеческом организме [1–3]. Имплантаты подвергаются воздействию окружающих жидкостей организма, что вызывает электрохимические реакции, ведущие к коррозии магниевых сплавов. Продукты коррозии, образующиеся в процессе взаимодействия имплантата с окружающей средой, могут вызывать аллергию, воспаление и различные заболевания [4–6] в зависимости легирующих элементов, входящих в состав Mg сплавов [7, 8].

Широкому применению магниевых сплавов, используемых в качестве биомедицинских материалов, препятствуют недостаточная коррозионная стойкость и невысокие механические свойства [9–11]. Решением этих двух проблем может быть добавление биосовместимых легирующих элементов, например Zn и Mg, а также измельчение зеренной структуры. Добавление легирующих

элементов обычно приводит к образованию дисперсных частиц, которые могут вызвать локальную гальваническую коррозию [12]. Измельчение зеренной структуры может повысить механические свойства [13], однако пластичность и способность к обычной деформации магниевых сплавов мала из-за их плотноупакованной гексагональной (ГПУ) решетки.

Деформируемость магниевых сплавов может быть улучшена применением методов интенсивной пластической деформации (ИПД), которые позволяют получать объемные наноструктурные и ультрамелкозернистые состояния. В частности из ИПДК образцов могут быть изготовлены миниатюрные костные пластины для детей для применения в фалангах, черепе и т.д. Однако механизмы коррозии ИПДК образцов зависят от типа выделяемых дисперсных частиц. Например, в сплавах Mg-1Zn-0,2Ca присутствуют тройные частицы $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ катодного типа, в сплавах Mg-1Ca – двойные частицы Mg_2Ca анодного типа, в сплавах Mg-1Zn – частицы отсутствуют. Соответственно, механизм кор-

розии в различных магниевых сплавах отличается.

В работе [14] был предложен механизм коррозии магниевого сплава Mg-2Zn-0,24Ca в растворе SBF (simulated body fluid – раствор с концентрацией ионов, почти равной концентрации ионов в плазме крови человека), где отмечается, что коррозия в ИПДК образцах идет по границам зерен и вблизи частиц, но отсутствует упоминание о гальванических парах между частицами и матрицей, которые ведут к катодной реакции растворения.

Известна работа [15], в которой рассмотрено влияние раноканального углового прессования на коррозионную стойкость магниевого сплава системы Mg–Zn в растворе Рингера (раствор, в котором может длительное время биться сердце лягушки), но там использован сплав с содержанием цинка 4 вес.%, в котором цинк находится за пределами растворимости в твердом растворе и, соответственно, в сплаве присутствуют катодные частицы MgZn [16].

По литературным данным перспективным для биомедицинских применений является сплав Mg-1%Zn-0,2%Ca, содержащий дисперсные частицы $Ca_2Mg_6Zn_3$ катодного типа [17, 18]. Для сравнения в настоящей работе также выбран сплав Mg-1%Zn, в котором отсутствуют дисперсные частицы, что позволило исследовать коррозионные свойства в сплавах в зависимости от содержания или отсутствия дисперсных частиц катодного типа.

Выше отмечено, что крупнозернистые магниевые сплавы системы Mg-Zn-Ca имеют недостаточную прочность для их применения в качестве материала для медицинских имплантатов. Для повышения прочности в настоящей работе использован метод ИПДК [19], который ведет к наноструктурированию различных металлов и сплавов.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование коррозионной стойкости в растворе Рингера магниевых сплавов Mg-1%Zn и Mg-1%Zn-0,2%Ca, подвергну-

тых интенсивной пластической деформации кручением.

1. Материал и методики исследования

В качестве исследуемых материала были выбраны сплавы Mg-1%Zn и Mg-1%Zn-0,2%Ca (вес.%). С целью выравнивания химического состава по объему заготовки и устранения последствий дендритной ликвации литые цилиндрические заготовки были подвергнуты гомогенизационному отжигу в муфельной печи Nabertherm при температуре 450 °С в течение 24 часов с охлаждением в воду [20]. Это состояние заготовок было принято, как исходное.

Обработку ИПДК осуществляли на оригинальной установке СКРУДЖ-200 при температуре 20 °С под давлением 6 ГПа со скоростью 1 об/мин, с количеством оборотов 10, используя диски диаметром 20 мм и толщиной 1 мм [19]. Термическую обработку (ТО) ИПДК образцов магниевых сплавов проводили при температуре 300 °С в течение 1 часа с последующей закалкой в воду.

Структуру ИПДК образцов исследовали на середине радиуса в оптическом микроскопе Olympus GX51, в электронных микроскопах JEM-6390 и JEM-2100 при ускоряющем напряжении 10 кВ и 200 кВ, соответственно. Тонкие фольги готовили на установке Tenipole-5 с применением электролита: азотная кислота – 30% и метанол – 70% при температуре –30 °С и напряжении 8–14 В. Средний размер зерен и долю частиц определяли с помощью программы GrainSize.

Коррозионные свойства сплава Mg-1Zn и Mg-1Zn-0,2Ca оценивали гравиметрическим методом в соответствии с ASTM G1-03-E [21]. Образцы, подвергнутые коррозионным испытаниям, имели форму дисков диаметром 20 мм и толщиной 1 мм. Образцы взвешивали до и после пребывания в растворе Рингера. Предварительно удаляли продукты коррозии в растворе, состоящем из 200 г CrO_3 , 10 г $AgNO_3$, 20 г $Ba(NO_3)_2$ и 1000 мл H_2O . Образцы промывали в ультразвуковой ванне при комнатной температуре в течение

5 минут. Скорость коррозии рассчитывали по формуле [21]:

$$CR = \frac{87,6(M_0 - M_1)}{St\rho},$$

где CR – скорость коррозии, (мм/год); S – площадь поверхности образца, см²; M₀ – исходная масса (мг); M₁ – масса после погружения (мг); t – время выдержки, час; ρ – плотность металла, г/см².

2. Результаты структурных исследований

Структура сплава Mg-1Zn в исходном состоянии состояла из зерен со средним размером 555±125 мкм (рис. 1). По диаграмме состояния (рис. 1, а) сплав содержал α-Mg твердый раствор, так как растворимость цинка в магнии при температуре гомогенизации 450 °С равна 7 вес.%. После гомогенизации структура сплава Mg-1Zn-0,2Ca имела средний размер зерен

270±63 мкм (рис. 2, а). Были выявлены частицы размером до 4 мкм и объемной долей менее 2%, расположенные внутри зерен и на их границах (рис. 2, б).

Сплавы системы Mg-Zn-Ca также изучались другими учеными в работах [23, 24], где было установлено, что при соотношении Zn/Ca в атомных процентах более чем 1,2–1,4 формируются частицы типа Ca₂Mg₆Zn₃. В нашем исследуемом в данной работе сплаве Mg-Zn-Ca соотношение Zn/Ca в атомных процентах равно 3,1 и, следовательно, должны образоваться эти частицы. Методом РСА было доказано присутствие частиц Ca₂Mg₆Zn₃ (рис. 3).

В образцах Mg-1Zn в процессе ИПДК сформировался средний размер зерна 250±30 нм (рис. 4, а). В сплаве Mg-1Zn после ИПДК+ТО300 °С структура сплава трансформировалась в крупнозернистую со средним размером зерен 24,5±8 мкм (рис. 4, б).

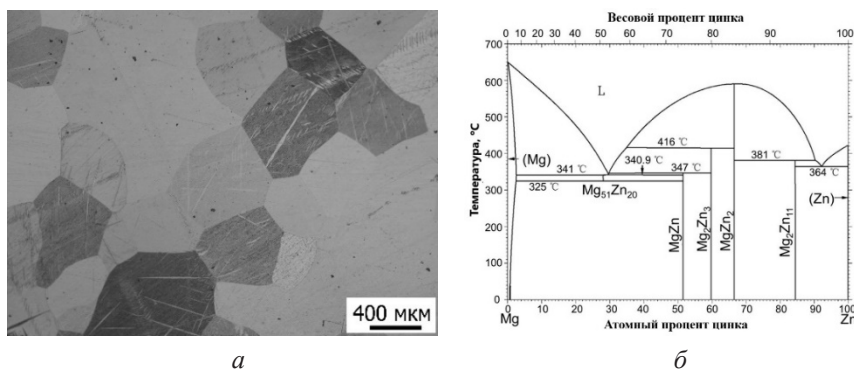


Рис. 1. Структура сплава Mg-1Zn после гомогенизации (а); фазовая диаграмма системы Mg-Zn (б)
 Fig. 1. Structure of the Mg-1Zn alloy after homogenization (a); phase diagram of the Mg-Zn system (b)

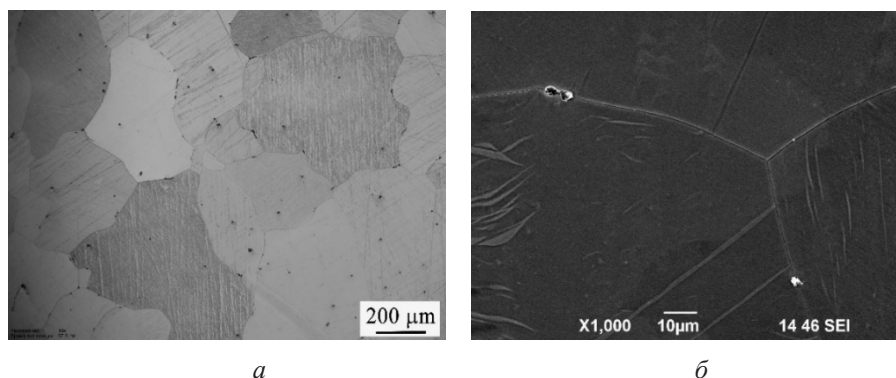


Рис. 2. Структура сплава Mg-1Zn-0,2Ca в гомогенизированном состоянии (а): а – ОМ; б – РЭМ
 Fig. 2. Structure of the Mg-1Zn-0.2Ca alloy after in the homogenized state: (a): а – OM; б – SEM

После ИПДК в образцах сплава Mg-1Zn-0,2Ca сформирована наноструктура со средним размером зерна 90 ± 10 нм (рис. 4, в). Также в структуре образцов обнаружены нанодисперсные частицы $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$

размером 10 нм (рис. 4, в) с объемной долей около 1%. Применение температуры отжига 300 °C привело к среднему размеру зерен 4 ± 2 мкм (рис. 4, з).

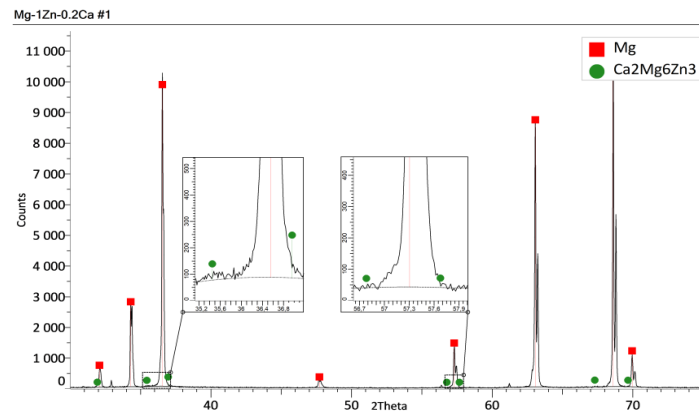


Рис. 3. Рентгенограмма сплава Mg-1Zn-0,2Ca после гомогенизации

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the Mg-1Zn-0.2Ca alloy after homogenization

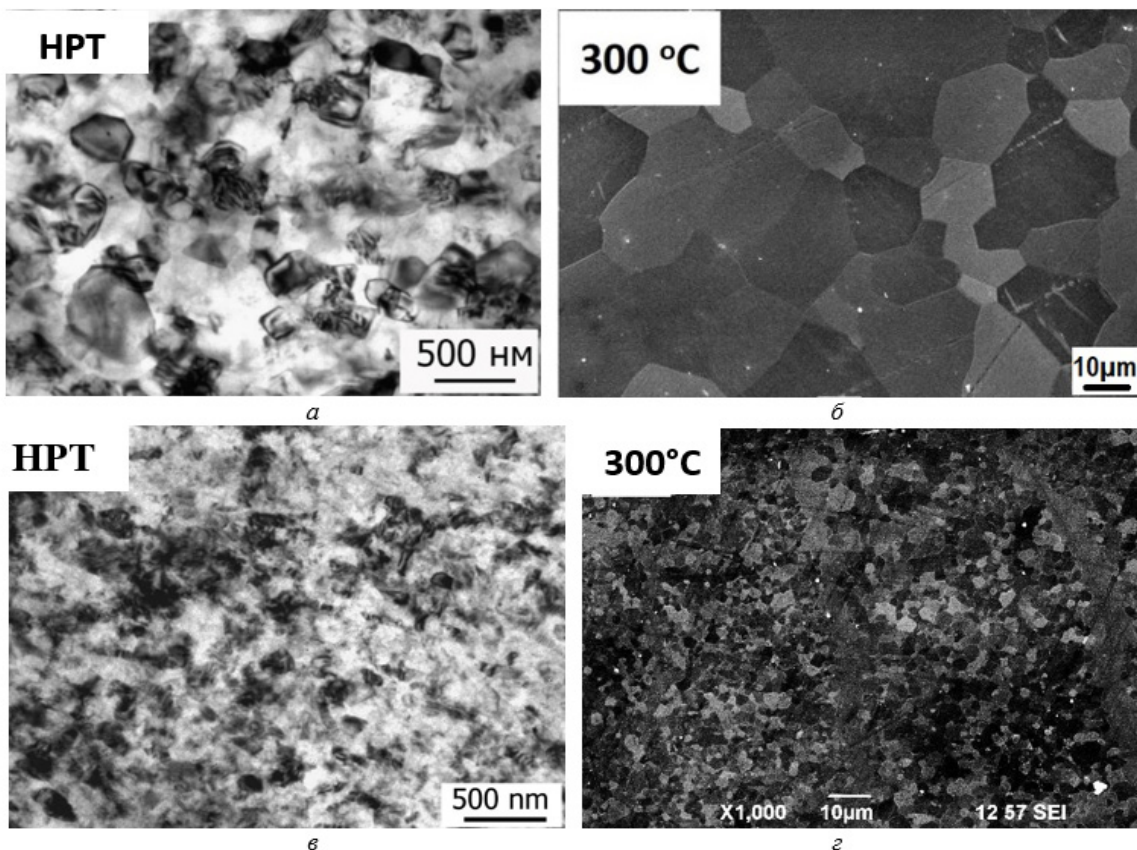
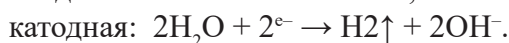
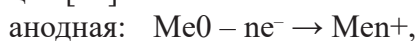


Рис. 4. Структура сплава Mg-1Zn (а, б): а – после ИПДК; б – после ИПДК и дополнительного отжига при 300 °C; (в, з) структура сплава Mg-1Zn-0,2Ca: в – после ИПДК, з – после ИПДК и дополнительного отжига при 300 °C

Fig. 4. Structure of the Mg-1Zn alloy (а, б): а – after HPT; б – after HPT and additional annealing at 300 °C; (в, з) structure of the Mg-1Zn-0.2Ca alloy; в – after HPT, з – after HPT and additional annealing at 300 °C

3. Коррозионная стойкость магниевых сплавов

В ходе биорастворения в жидкостях тела человека происходят две основные электрохимические полуреакции, электродвижущей силой которых является разность потенциалов между второй частицей и магниевой матрицей [22]:



Соответственно, анодные участки растворяются – ионы металла выходят в раствор, а на катодных участках выделяется водород.

Рассмотрим изменение коррозионных свойств при наноструктурировании магниевых сплавов Mg-1Zn и Mg-1Zn-0,2Ca методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) с последующей термообработкой.

В сплаве Mg-1Zn, вследствие отсутствия дисперсных частиц, не происходило образование гальванических пар. В гомогенизированном состоянии сплав Mg-1Zn является наиболее коррозионностойким (скорость коррозии составила 0,8 мм/год), причем вносимые структурные изменения в процессе ИПДК ухудшают коррозионную стойкость сплава за счет образования большого количества дефектов кристаллической решетки в виде границ зерен. Поэтому в ИПДК образцах сплава Mg-1Zn наблюдалась наибольшая скорость коррозии 2,1 мм/год (рис. 5, а). Видно, что в образцах после ИПДК на поверхности наблюдаются глубокие коррозионные язвы и ручейки (рис. 5, в). После термической обработки ИПДК образцов произошел частичный возврат структуры, в результате скорость коррозии уменьшилась по сравнению с ИПДК состоянием до 1,2 мм/год (рис. 5, а), что подтверждает коррозию по границам зерен (рис. 5, д).

Корродирование поверхности сплава Mg-1Zn-0,2Ca происходило по катодной реакции, вследствие образования гальванических пар между матрицей и катодными частицами $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ (рис. 5, е). Причем наиболее стойким состоянием сплава Mg-1Zn-0,2Ca явилось гомогенизированное со-

стояние, в котором скорость коррозии на 32-е сутки составила 0,54 мм/год (рис. 5, б). Детальное исследование в РЭМ позволило установить, что в гомогенизированном состоянии поверхность образца слабо покрыта коррозионными бороздками. Поверхность ИПДК образцов была покрыта множественными коррозионными ручейками, бороздками, а также глубокими язвами, что подтверждает высокую скорость коррозии этого состояния (рис. 5, з). После термической обработки ИПДК образцов на поверхности наблюдали больше очагов коррозии по сравнению с гомогенизированным состоянием, однако намного меньше, чем по сравнению с ИПДК состоянием.

Статистическая погрешность по определению скорости коррозии по 3 образцам была не более 2% для всех образцов.

Выводы

Гомогенизированный сплав Mg-1Zn, не содержащий дисперсных частиц и большого количества дефектов кристаллической решетки, имеет меньшую скорость коррозии 0,8 мм/год по сравнению со скоростью коррозии в ИПДК образцах (2,1 мм/год). Увеличение скорости коррозии в ИПДК образцах сплава Mg-1Zn можно объяснить появлением большого количества дефектов кристаллической решетки в виде границ зерен.

В сплаве Mg-1Zn-0,2Ca из-за наличия катодных частиц $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ происходит образование гальванических пар между частицами и матрицей. Вследствие этого скорость коррозии для гомогенизированных образцов сплава Mg-1Zn-0,2Ca, равная 0,54 мм/год, значительно меньше, чем в гомогенизированных образцах сплава Mg-1Zn. В ИПДК образцах сплава Mg-1Zn-0,2Ca образовалось большое количество дефектов кристаллической решетки, что способствовало увеличению скорости коррозии. После применения термического отжига к ИПДК образцам сплава Mg-1Zn-0,2Ca произошел рост зерен с 90 нм до 4 мкм, что привело к снижению скорости коррозии до 1,1 мм/год вследствие возврата структуры.

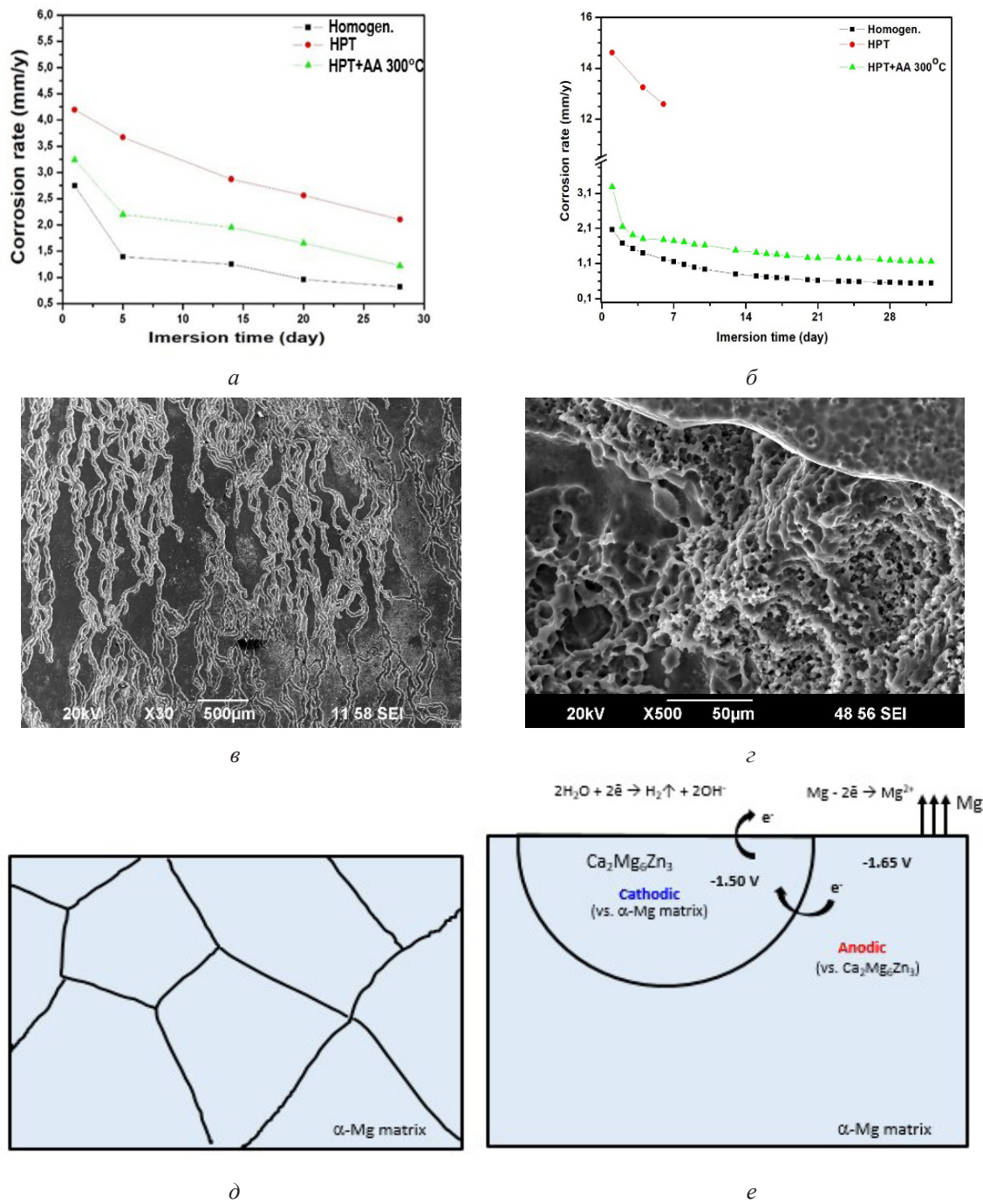


Рис. 5. Коррозия в магниевых сплавах: (а, в, д) Mg-1Zn; (б, з, е) Mg-1Zn-0,2Ca; (а, б) скорость коррозии; (в, з) поверхность образцов после 1 дня выдержки в растворе Рингера; (д, е) механизмы коррозии

Fig. 5. Corrosion in magnesium alloys: (a, в, д) Mg-1Zn; (б, з, е) Mg-1Zn-0.2Ca; (a, б) corrosion rate; (в, з) surface after 1 day exposure in Ringer solution; (д, е) mechanisms of corrosion

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-43-20015) с российской стороны и Национального научного фонда Ирана (INSF) (проект № 4021954) с иранской стороны.

The work was supported by Russian Science Foundation (project No. 24-43-20015) and Iran National Science Foundation (INSF) (project No. 4021954).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. Li, H. Jahr, J. Zhou, A. A. Zadpoor. Additively manufactured biodegradable porous metals. *Acta Biomater.* 115 (2020) 29–50.
2. S. Y. Jian, K. L. Chang. Effect of cerium ion on the microstructure and properties of permanganate conversion coating on LZ91 magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 509 (2020) 144767.
3. G. Mao, X. Jin, J. Sun, X. Han, M. Zeng, Y. Qiu, W. Bian. Microalloying Design of Biodegradable Mg–2Zn–0.05Ca Promises Improved Bone-Implant Applications. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 7 (2021) 2755–2766.
4. N. Jacobsen, A. H. Pettersen. Occupational health problems and adverse patient reactions in orthodontics. *Eur. J. Orthod.* 11 (1989) 254–264.
5. Z. L. Sun, J. C. Wataha, C. T. Hanks. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation. *J. Biomed. Mater. Res.* 34 (1997) 29–37.
6. J. W. Vahey, P. T. Simonian, E. U. Conrad. Carcinogenicity and metallic implants. *Am. J. Orthop.* 24 (1995) 319–324.
7. Y. Okazaki, E. Gotoh. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials.* 26 (2005) 11–21.
8. T. Hanawa. Metal ion release from metal implants. *Mater. Sci. Eng. C.* 24 (2004) 745–752.
9. R. Zeng, W. Dietzel, F. Witte, N. Hort, C. Blawert. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. *Adv. Eng. Mater.* 10, 8 (2008) B3-B14.
10. Y. F. Ding, C. Wen, P. Hodgson, Y. C. Li. Effects of alloying elements on the corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys: a review. *J. Mater. Chem. B.* 2 (2014) 1912–1933.
11. T. Kraus, S. F. Fischerauer, A. C. Hänzli, P. J. Uggowitzer, J. F. Löffler, A. M. Weinberg. Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: in vivo studies of their degradation and interaction with bone. *Acta Biomater.* 8, 3 (2012) 1230–1238.
12. W. C. Kim, J. G. Kim, J. Y. Lee, H. K. Seol. Influence of Ca on the corrosion properties of magnesium for biomaterials. *Mater. Lett.* 62, 25 (2008) 4146–4148.
13. Г. Д. Худододова, О. Б. Кулясова, Р. К. Нафиков, Р. К. Исламгалиев. Структура и механические свойства биомедицинского магниевого сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca. *Frontier Materials and Technologies.* 2 (2022) 105–112.
14. C. Z. Zhang, S. J. Zhu, L. G. Wang, R. M. Guo, G. C. Yue, S. K. Guan. Microstructures and degradation mechanism in simulated body fluid of biomedical Mg–Zn–Ca alloy processed by high pressure torsion. *Materials and Design.* 96, 15 (2016) 54–62.
15. M. Hashemi, R. Alizadeh, T. G. Langdon. Recent advances using equal-channel angular pressing to improve the properties of biodegradable Mg–Zn alloys. *Journal of Magnesium and Alloys.* 11 (2023) 2260–2284.
16. S. Zhang, C. Tang, J. Feng, Q. Wang, C. Li, W. Zhang, F. Zhou, F. Xue, B. Xu, S. Lyu, M. Chen, H. Wang. The in vivo and in vitro corrosion behavior of MgO/Mg–Zn–Ca composite with different Zn/Ca ratio. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 11 (2023) 1222722.
17. R. Marek, H. Cwieka, N. Donohue, P. Holweg, J. Moosmann, F. Beckmann, I. Brcic, U. Y. Schwarze, K. Iskhakova, M. Chaabane, S. Sefa, B. Zeller-Plumhoff, A.-M. Weinberg, R. Willumeit-Romer, N. G. Sommer. Degradation behavior and osseointegration of Mg–Zn–Ca screws in different bone regions of growing sheep: A pilot study. *Regener. Biomater.* 10, 1 (2023) 77.
18. B. Okutan, U. Y. Schwarze, L. Berger, D. C. Martinez, V. Herber, O. Suljevic, T. Plocinski, W. Swieszkowski, S. G. Santos, R. Schindl, J. F. Löffler, A. M. Weinberg, N. G. Sommer. The combined effect of zinc and calcium on the biodegradation of ultrahigh-purity magnesium implants. *Biomater. Adv.* 146 (2023) 213287.
19. Р. З. Валиев, А. П. Жиляев, Т. Дж. Лэнгдон. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. С-Пб: Эко-Вектор. 2017. - 480 с.
20. L. B. Tong, M. Y. Zheng, L. R. Cheng, D. P. Zhang, S. Kamado, J. Meng, H. J. Zhang. Influence of deformation rate on microstructure, texture and mechanical properties of indirect extruded Mg–Zn–Ca alloy. *Mater. Charact.* 104 (2015) 66–72.
21. ASTM-E8-04, Standard test methods for tension testing of metallic materials, annual book of ASTM standards. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. – 2004.
22. E. V. Parfenov, O. B. Kulyasova, V. R. Mukaeva, B. Mingo, R. G. Farrakhov, Ya. V. Cherneikina, A. Yerokhin, Y. F. Zheng, R. Z. Valiev. Influence of ultra-fine grain structure on corrosion behaviour of biodegradable Mg–1Ca alloy. *Corrosion Science.* 163 (2020) 108303.
23. E. Zhang, L. Yang. Microstructure, mechanical properties and bio-corrosion properties of Mg–Zn–Mn–Ca alloy for biomedical application. *Mater. Sci. Eng. A.* 497 (2008) 111–118.
24. L.B.Tong, M.Y. Zheng, S.W. Xu, S. Kamado, Y.Z. Du, X.S. Hu, K. Wu, W.M. Gan, H.G. Brokmeier, G.J. Wang, X.Y. Lv. Effect of Mn addition on microstructure, texture and mechanical properties of Mg–Zn–Ca alloy. *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 3741–3747.