

IMPROVING MECHANICAL PROPERTIES OF PURE ZN BY ALLOYING WITH MG AND Zr AND SUBSEQUENT EQUAL-CHANNEL ANGULAR PRESSING

Natalia Sergeevna Martynenko^{1a}, *Diana Rivovna Temralieva*¹,
Eleonora Ivanovna Chistyukhina^{1,2}, *Olga Vladislavovna Rybalchenko*¹,
*Elena Alexandrovna Lukyanova*¹, *Sergey Vladimirovich Dobatkin*¹

¹ A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Leninskiy Prospect, 49, 119334 Moscow, Russia

² National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

^a nataliasmartynenko@gmail.com

ABSTRACT

A study of the effect of equal-channel angular pressing (ECAP) and alloying with 1.7 wt.% Mg and 0.2 wt.% Zr on microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of pure Zn was conducted in this article. The research showed that alloying leads to the formation in the Zn-1.7%Mg-0.2%Zr alloy of a two-phase state consisting of dendrites of α -Zn and an eutectic layer surrounding these dendrites, which is up to 30 μm thick and consists of Zn_2Mg and $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ phases. After annealing of the Zn-1.7%Mg-0.2%Zr alloy, the thickness of the eutectic phase layer decreases to about 5 μm . This phase is still located along the boundaries of α -Zn grains, which have an average size of 20–30 μm . ECAP of the Zn-1.7%Mg-0.2%Zr alloy results in elongation of α -Zn grains along the deformation direction (grains width 5–7 μm) and formation of spherical inclusions of eutectic phase sized 3–5 μm . Alloying of pure zinc with Mg and Zr increases its yield stress ($\sigma_{0.2}$) and ultimate tensile strength (σ_B) by three times but reduces elongation almost to zero level. At the same time, there is additional increase in strength to values of $\sigma_{0.2} = 245 \pm 2$ MPa, $\sigma_B = 295 \pm 5$ MPa, and slight improvement in ductility to value of $\delta = 2.3 \pm 0.4\%$ after ECAP. It was demonstrated that neither alloying nor ECAP affects the resistance of Zn to electrochemical and chemical corrosion. The average degradation rate of studied materials after 7 days incubation in solution based on DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) does not exceed 0.25 mm/year.

KEYWORDS

Zinc alloys; equal-channel angular pressing; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance.

УЛУЧШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧИСТОГО ZN ПУТЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ MG И Zr И ПОСЛЕДУЮЩЕГО РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Наталья Сергеевна Мартыненко^{1a}, *Диана Ривовна Темралиева*¹,
Элеонора Ивановна Чистюхина^{1,2}, *Ольга Владиславовна Рыбальченко*¹,
*Елена Александровна Лукьянова*¹, *Сергей Владимирович Добаткин*¹

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334 Москва, Ленинский пр-т, 49.

² Университет науки и технологий МИСИС, Россия, 119049 Москва, Ленинский пр-т, 4

^a nataliasmartynenko@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В работе представлено исследование влияния равноканального углового прессования (РКУП) и легирования 1,7 масс.% Mg и 0,2 масс.% Zr на микроструктуру, механические свойства и коррозионную стойкость чистого Zn. Исследование показало, что легирование приводит к формированию в сплаве Zn-1,7%Mg-0,2%Zr двухфазного состояния, состоящего из дендритов α -Zn и расположенной вокруг этих дендритов толстой, шириной до 30 мкм, прослойки эвтектики, состоящей из фаз Zn_2Mg и $Zn_{11}Mg_2$. После отжига сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr толщина прослойки эвтектической фазы уменьшается до ~5 мкм, расположенной вдоль границ зерен α -Zn со средним размером 20–30 мкм. РКУП сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr приводит к вытягиванию зерен α -Zn вдоль направления деформации (ширина зерен 5–7 мкм) и формированию сферических включений эвтектической фазы размером 3–5 мкм. Легирование чистого цинка Mg и Zr повышает его пределы прочности и текучести в 3 раза, но снижает относительное удлинение практически до нуля. В то же время после РКУП в сплаве происходит дополнительное увеличение прочности до значений $\sigma_{0,2} = 245 \pm 2$ МПа, $\sigma_B = 295 \pm 5$ МПа и небольшой рост пластичности до значения δ , равного $2,3 \pm 0,4\%$. Показано, что ни легирование, ни РКУП не влияют на стойкость Zn к электрохимической и химической коррозии. Средняя скорость деградации исследованных материалов после 7 дней инкубации в растворе на основе DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium) не превышает 0,25 мм/год.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Цинковые сплавы; равноканальное угловое прессование; микроструктура; механические свойства; коррозионная стойкость.

Введение

Биодеградируемые металлы превосходят полимерные материалы по прочностным и эксплуатационным характеристикам, в связи с чем являются предпочтительными для использования в качестве ортопедических и сосудистых имплантатов [1]. Требования к этим двум типам изделий кардинально отличаются из-за различных условий эксплуатации. Ортопедические биодеградируемые имплантаты подвергаются сложным механическим нагрузкам, в связи с чем для них необходимо сочетание предела прочности >300 МПа, относительного удлинения >15 – 18% , синхронизированной с процессом

заживления кости контролируемой скорости деградации <500 мкм/год, полной биосовместимости и способности стимулировать рост и восстановление костной ткани без цитотоксических эффектов [2]. Сердечно-сосудистые устройства, такие как стенты, в свою очередь, должны поддерживать кровоток без тромбообразования или выраженной воспалительной реакции, обладать сопоставимой с процессом ремоделирования сосуда скоростью деградации и полностью резорбироваться за 12–24 месяца [3].

К числу наиболее изученных и перспективных биоразлагаемых металлов относятся железо, магний и цинк [4]. Железо и его

сплавы обладают высокими прочностными свойствами и биологической значимостью, но их клиническое применение ограничивает низкая скорость деградации [5]. Магний, напротив, характеризуется слишком высокой скоростью деградации, часто ведущей к преждевременной потере механической целостности и нежелательному газообразованию в тканях, при этом обладая отличной биосовместимостью и идеальными для костной ткани механическими характеристиками [6]. Цинк занимает промежуточную позицию в этом ряду, обладая более оптимальной скоростью коррозии (130–150 мкм/год), которая больше соответствует срокам заживления костной ткани [7]. Кроме того, будучи важным микроэлементом, участвующим в более чем 300 ферментативных процессах, включая синтез белков и деление клеток, цинк демонстрирует отличную биосовместимость и остеогенную активность [8]. Однако чистый цинк обладает неудовлетворительными механическими свойствами, его предел прочности, предел текучести и относительное удлинение составляют 33,6 МПа, 29,3 МПа и 1,2% для литого состояния и 153,1 МПа, 84,2 МПа и 61,4 % для деформированного состояния соответственно, что делает его непригодным для изготовления имплантатов, работающих под нагрузкой [9]. Поэтому ключевой задачей в области биodeградируемых цинковых материалов является значительное улучшение их прочностных характеристик при сохранении контролируемой скорости деградации и биосовместимости. Основным путем улучшения механических свойств металлических материалов является легирование в сочетании с пластической деформацией. Ограниченная пластичность чистого Zn связана с гексагональной плотноупакованной решеткой, которая обеспечивает ограниченное число систем скольжения при комнатной температуре, в результате преобладающим механизмом пластической деформации становится двойникование [10].

В настоящее время разработан целый ряд систем легирования на основе цинка, направленных не только на улучшение механических и коррозионных свойств, но и на решение специфических биомедицинских задач. Например, добавление стронция стимулирует остеогенез [11], в то время как серебро придает сплавам антибактериальные и противомикробные свойства [12]. Легирование литием улучшает цитосовместимость и способствует пролиферации клеток [13], а введение магния улучшает остеогенные свойства материала [14]. Поскольку железо является жизненно важным элементом, участвующим в переносе кислорода, биоразлагаемые сплавы Zn-Fe также привлекают значительный исследовательский интерес [15]. Марганец как важный микроэлемент способствует пролиферации, адгезии и распространению клеток, а также регулирует метаболизм костной ткани [16], цирконий отличается хорошей биосовместимостью, низкой цитотоксичностью, высокой коррозионной стойкостью и остеосовместимостью [17].

Комбинирование разных легирующих элементов, как, например, Li, Fe, Ag, Mg, Zr и др, позволяет не только улучшать биоактивность, но и повышать механические характеристики и контролировать коррозионное поведение цинковых сплавов [18–20]. Однако повышение свойств за счет легирования не может обеспечить требуемый уровень свойств, поэтому вторым шагом в разработке изделий из цинка является его деформационная обработка. В этом случае за счет измельчения структуры, фазовых трансформаций, протекания процессов рекристаллизации и др. повышаются прочность и пластичность. Например, в работе [21] продемонстрировано, что сочетание легирования Mg и Zr с последующей горячей прокаткой позволяет улучшить механические свойства сплавов системы Zn-1Mg-xZr. Для горячекатаного сплава Zn-1Mg-0,05Zr были достигнуты пределы текучести и прочности на уровне 218

и 263 МПа соответственно при удовлетворительной пластичности порядка 12,1%. Легирование приводит к образованию упрочняющих интерметаллидных фаз, таких как Mg_2Zn_{11} и $ZrZn_{22}$, распределенных в цинковой матрице. Однако процессы горячей деформации, сопровождающиеся динамической рекристаллизацией, могут вызывать коагуляцию этих упрочняющих фаз и рост зерна, что в итоге ограничивает потенциал упрочнения. Улучшение механических характеристик сплавов, в том числе на основе цинка, также может быть обеспечено за счет методов интенсивной пластической деформации (ИПД) [22, 23]. Среди методов ИПД равноканальное угловое прессование (РКУП) выделяется как один из наиболее эффективных и технологичных процессов получения объемных материалов с ультрамелкозернистой структурой без изменения формы поперечного сечения заготовки [24]. Применение РКУП к цинку и его сплавам оказывает влияние не только на механические свойства, но и на коррозионную стойкость, антибактериальные свойства и биосовместимость [24–27]. Кроме того, благодаря особенностям структурообразования, РКУП может значительно улучшать пластичность цинковых сплавов. Так, структура, измельченная методом РКУП, в сплаве $Zn-0,4Cu$ демонстрирует сверхпластичность (пластичность ~200%) при комнатной температуре за счет перехода от двойникования к дислокационному и зернограничному скольжению и обеспечивает улучшенные остеогенные, антибактериальные свойства [28].

Таким образом, комбинация легирования с последующей интенсивной пластической деформацией представляет собой возможность получения перспективных биodeградируемых имплантатов на основе цинка. Целью данного исследования являлось изучение влияния легирования Mg и Zr, а также последующей интенсивной пластической деформации методом РКУП на эволюцию микроструктуры, механические свойства и

коррозионную стойкость чистого Zn. Выбор элементов для легирования обусловлен их эффектом на прочностные характеристики чистого Zn, которые повышаются благодаря формированию упрочняющих фаз Mg_2Zn_{11} и $ZrZn_{22}$. Кроме того, тугоплавкие частицы, богатые Zr, могут выступать центрами кристаллизации и приводить к формированию более мелкой структуры при литье.

1. Методика исследований

Материалами исследования в работе послужили чистый Zn и сплав $Zn-1,7\%Mg-0,2\%Zr$. Выплавку материалов для исследования осуществляли в индукционной печи без использования защитных флюсов. Плавку проводили в графитошамотном тигле с последующей разливкой в стальную изложницу. В качестве сырья для плавки использовали цинк марки ЦВ0 (99,995 масс.% Zn), магний марки Mg95 (99,95 масс.% Mg) и цирконий йодидный (99,9 масс.%Zr). Качественный и количественный химический анализ проводили по стандартной методике на рентгенофлуоресцентном волнодисперсионном спектрометре последовательного типа BRUKER S8 Tiger (серия 2), оснащенном программным обеспечением QUANT-EXPRESS. Фактическое содержание Mg и Zr в сплаве $Zn-1,7\%Mg-0,2\%Zr$ составляло 1,66 масс.% и 0,226 масс.% соответственно. В качестве исходного состояния чистого Zn использовали пруток после литья, а в случае сплава $Zn-1,7\%Mg-0,2\%Zr$ проводился гомогенизирующий отжиг при температуре 340 °C в течение 20 часов с последующим охлаждением в воде. Деформация сплава $Zn-1,7\%Mg-0,2\%Zr$ проводилась на образцах длиной 60 мм и диаметром 10 мм методом равноканального углового прессования по маршруту Bc. Угол пересечения каналов составлял 120°. Деформацию сплава $Zn-1,7\%Mg-0,2\%Zr$ проводили при 200 °C с общим количеством проходов, равным 8.

Микроструктуру исследуемых материалов изучали методом оптической микроскопии на оптическом микроскопе ADF I350 (ADF OPTICS CO. LTD). Для проведения исследований предварительно полированные образцы травили смесью, содержащей 0,5% HNO_3 и 99,5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Средние размеры структурных составляющих исследуемых материалов оценивали методом случайных секущих с использованием программы Image ExpertPro 3.

Микротвердость материалов измеряли на микротвердомере 402 MVD Instron Wolpert Wilson Instruments. Нагрузка при индентировании составляла 50 г при времени выдержки 10 с. Исследования механических характеристик материалов проводили путем испытаний на одноосное растяжение с использованием испытательной машины Instron 3382. Испытания проводились при комнатной температуре со скоростью деформирования 1 мм/мин. Для оценки механических свойств использовали плоские образцы ($n = 3$ на каждое состояние) с поперечным сечением 2 мм \times 1 мм и рабочей длиной образца 5,75 мм.

Электрохимическую коррозию изучали при комнатной температуре в растворе 0,9% NaCl ($\text{pH} = 7$). Исследования проводились на потенциостате SP-300 (Bio-Logic SAS) в плоской ячейке с «трехэлектродной конфигурацией» (рабочий электрод (образец), Ag/AgCl электрод сравнения и противозлектрод из Pt сетки). Сканирование проводили со скоростью 1 мВ/с в диапазоне сканирования от -150 мВ ниже потенциала открытого тока до $+500$ мВ выше потенциала открытого тока. Исследования проводили на образцах с площадью 0,8 см². Время определения потенциала открытого тока составляло 10 мин. Для каждого исследуемого материала проводили по шесть сканирований на состояние. Результаты исследований обрабатывали с помощью программы EC-Lab,

BioLogic (определения потенциал коррозии и плотности тока коррозии). Иммерсионные испытания (определение потери массы) проводили в растворе, имитирующем кровь (культуральная среда DMEM ($\text{pH} = 7$)). Испытания проводили при температуре $T = 37$ °С. Для проведения исследований использовали образцы в форме параллелепипеда с размерами 5 мм \times 5 мм \times 1,5 мм ($n = 3$ на состояние). Стерилизация образцов проводилась путем их погружения в 70%-ный этанол на 4 часа. Перед исследованиями образцы взвешивали на электронных весах Sartorius M2P Micro Pro 11. Исследования проводили в течение 7 суток. По истечению 7 суток образцы промывали в растворе персульфата аммония (ASTM G31-21) для удаления продуктов коррозии, высушивали и взвешивали. Скорость деградации рассчитывали в соответствии со стандартом ASTM G31-21.

2. Результаты и их обсуждение

Исследование микроструктуры материалов представлено на рис. 1. Структура литого Zn крайне неоднородная по размеру структурных элементов и состоит из дендритов неправильной формы. В структуре присутствуют как дендриты размером 15–30 мкм, так и дендриты размером до 100 мкм. Легирование цинка Mg и Zr приводит к формированию в сплаве двухфазного состояния, состоящего из дендритов α -Zn неправильной формы размером от 5–10 мкм до 50 мкм (рис. 1, б). Вокруг этих дендритов сформировалась толстая прослойка эвтектической фазы шириной до 30 мкм. Согласно ранее проведенным нами исследованиям данная фаза обогащена Mg и преимущественно состоит из смеси фаз Zn_2Mg и $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ [29]. Zr в данном случае распределен как в самом твердом растворе, так и в виде частиц фазы $(\text{Mg}, \text{Zr})_2\text{Zn}_{11}$. Однако визуально эти частицы не определяются.

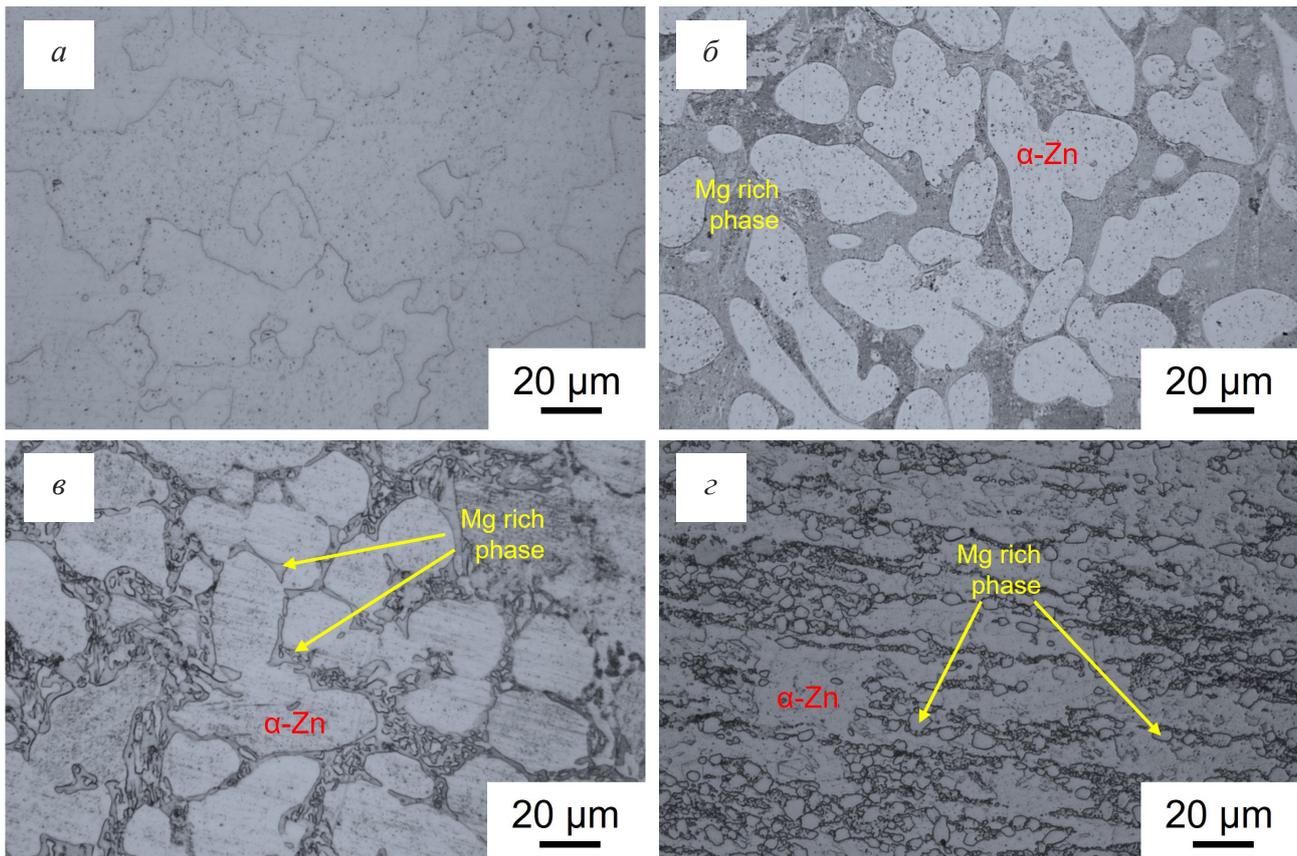


Рис. 1. Микроструктура чистого Zn (а) и сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr в литом (б) и отожженном (в) состояниях, а также после РКУП (г)

Fig. 1. Microstructure of pure Zn (a) and Zn-1.7%Mg-0.2%Zr alloy in the as-cast (b) and annealed (c) states, as well as after ECAP (d)

Структура отожженного сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr также состоит из зерен α -Zn средним размером ~ 20 – 30 мкм, окруженных непрерывной прослойкой богатой магнием фазы шириной до 5 мкм. В работе [29] был проведен рентгенофазовый анализ отожженного сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr и было показано, что эта прослойка также состоит из фаз Zn_2Mg и $Zn_{11}Mg_2$, объемная доля которых практически не меняется. Кроме того, в составе выявлено небольшое количество фазы Zr_2Zn_{11} (около 1 масс.%). Следует отметить, что в процессе отжига толщина зернограничной сетки эвтектической фазы становится тоньше по сравнению с литым состоянием. Это может говорить о частичном растворении магниевой эвтектической фазы в твердом растворе. После РКУП в сплаве

Zn-1,7%Mg-0,2%Zr происходит вытягивание зерна α -Zn вдоль направления деформации, а также существенное изменение размера и конфигурации Mg-содержащей фазы (смесь фаз Zn_2Mg и $Zn_{11}Mg_2$). После РКУП формируются вытянутые зерна α -Zn шириной от 10 до 30 мкм и длиной от 20–30 мкм до ~ 100 мкм. Размер глобулярных частиц фазы составляет примерно от 3 до 10 мкм.

В табл. 1 и на рис. 2 приведены результаты исследования механических характеристик чистого Zn и сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr в различных состояниях. В литом состоянии чистый Zn обладал крайне низкой прочностью. Так, условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) Zn в литом состоянии составлял 41 ± 8 МПа, а предел прочности при растяжении (σ_B) – 44 ± 7 МПа. При этом относительное

удлинение (δ) сплава составило $6,2 \pm 1,3\%$. Легирование привело к существенному росту прочностных характеристик при снижении пластичности. Значения $\sigma_{0,2}$ и σ_B выросли практически в 3 раза до 125 ± 7 МПа и 128 ± 8 МПа соответственно при уменьшении δ до $0,4 \pm 0,2\%$. Повышение прочности и снижение пластичности связано с формированием прочной и твердой, но крайне хрупкой магниевой эвтектики. Ранее С. Yao и др. показали, что твердость фазы $MgZn_2$ в 8 раз превышает твердость чистого Zn [30]. В то же время в обзорной работе [31] был проведен анализ механических характеристик сплавов системы Zn-Mg и было показано, что при увеличении доли Mg от 0,06 масс.% до 1,5 масс.% прочность растет в два раза. Пластичность же при этом сильно снижается уже при добавлении 0,06 масс.% Mg (до 1,1%). В данном случае на высокую твердость магниевой фазы также указывают результаты измерения микротвердости сплава, которые показали, что формирование эвтектики привело к росту микротвердости в два раза по отношению к чистому Zn (с 503 ± 18 МПа до 1183 ± 43 МПа). РКУП приводит к дополнительному росту прочности сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr за счет измельчения микроструктуры. Предел текучести ($\sigma_{0,2}$) сплава после РКУП вырос до 245 ± 2 МПа, то есть почти в два раза относительно исходного состояния сплава и практически в 6 раз по сравнению с чистым Zn. В то же время предел прочности σ_B после РКУП вырос в 2,3 раза по отношению к исходному состоянию сплава и в 6,7 раз относительно чистого Zn. Интересно также отметить, что после РКУП пластичность сплава относительно исходного состояния растет более чем в 5 раз, однако не достигает уровня чистого Zn. При этом микротвердость сплава до и после РКУП изменяется статистически незначительно несмотря на измельчение структуры. Повышение прочности обусловлено дополнительным измельчением зерна в сплаве

после РКУП. На упрочнение также могут влиять мелкодисперсные частицы Zr_2Zn_{11} , однако из-за их малого количества их вклад в изменение характеристики минимален. Кроме того, в процессе деформации происходит дробление эвтектической фазы с преобразованием от хрупкой сетки по границам дендритов α -Zn до вытянутых вдоль направления РКУП мелких глобулярных частиц, формирование которых повышает однородность микроструктуры. Из-за снижения протяженности хрупких зон, распространение трещины к которым может развиваться стремительно, такое расположение фазы положительно сказывается не только на прочности, но и на пластичности сплава после РКУП. Схожую ситуацию наблюдали при деформации сплава Zn-1,6Mg (масс.%) методом многопроходной ротационной штамповки с равноканальным угловым прессованием (RD-РКУП) [32]. В этом случае увеличение числа проходов РКУП способствовало формированию более тонкой и однородной микроструктуры, что приводило к одновременному росту прочности и пластичности.

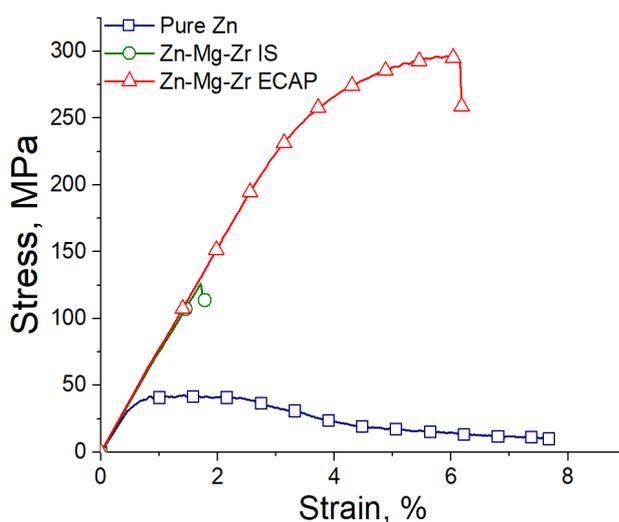


Рис. 2. Диаграммы растяжения чистого Zn и сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr до и после РКУП

Fig. 2. Stress-strain diagrams of pure Zn and Zn-1.7%Mg-0.2%Zr alloy before and after ECAP

Таблица 1. Механические свойства чистого Zn и сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr до и после РКУП**Table 1.** Mechanical properties of pure Zn and Zn-1.7%Mg-0.2%Zr alloy before and after ECAP

Сплав / Alloy	$\sigma_{0,2}$, МПа / YS, MPa	σ_B , МПа / UTS, MPa	δ , % / El, %	HV, МПа / HV, MPa
Zn (литое состояние) / Zn (as-cast state)	41 ± 8	44 ± 7	$6,2 \pm 1,3$	503 ± 18
Zn-1,7%Mg-0,2%Zr (отжиг) / Zn-1,7%Mg-0,2%Zr (annealing)	125 ± 7	128 ± 8	$0,4 \pm 0,2$	1183 ± 43
Zn-1,7%Mg-0,2%Zr (РКУП) / Zn-1,7%Mg-0,2%Zr (ECAP)	245 ± 2	295 ± 5	$2,3 \pm 0,4$	1071 ± 77

Результаты исследования коррозионной стойкости представлены на рис. 3 и в табл. 2. В целом, ни легирование, ни деформация не оказывали существенного эффекта на стойкость изученных материалов к электрохимической коррозии. Так, после добавки Mg и Zr потенциал коррозии ($E_{\text{корр}}$) и плотность тока коррозии ($I_{\text{корр}}$) остаются одинаковыми в пределах погрешности эксперимента. В литом состоянии потенциал коррозии и плотность тока коррозии чистого Zn состав-

ляли -1005 ± 14 мВ и $9,8 \pm 4,1$ мкА/см² соответственно. После добавки Mg и Zr значения статистически значимо не изменились и составили -995 ± 27 мВ мкА/см² соответственно. Несмотря на то, что РКУП привело к измельчению зерна и дроблению магниевой фазы, оно также не оказало значимого эффекта на электрохимические показатели коррозии. В данном случае значения $E_{\text{корр}}$ и $I_{\text{корр}}$ составляли -1036 ± 20 мВ и $9,2 \pm 3,3$ мкА/см² соответственно.

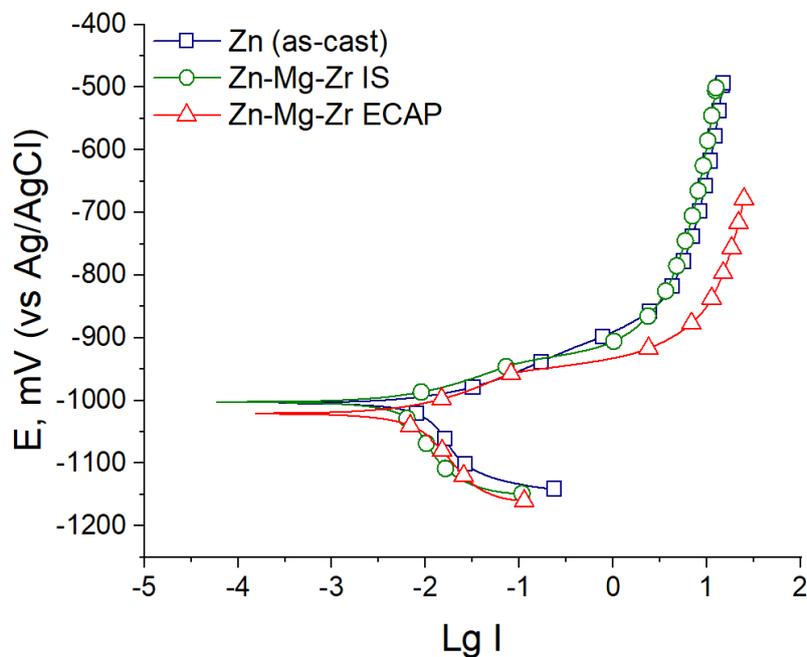
**Рис. 3.** Зависимость потенциала коррозии от плотности тока коррозии для чистого Zn и сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr до и после РКУП (электрод сравнения – Ag/AgCl)**Fig. 3.** Dependence of corrosion potential on corrosion current density for pure Zn and Zn-1.7%Mg-0.2%Zr alloy before and after ECAP (reference electrode – Ag/AgCl)

Таблица 2. Результаты анализа коррозионной стойкости чистого Zn и сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr в различных состояниях в 0,9% растворе NaCl (электрод сравнения – Ag/AgCl). $E_{\text{корр}}$ – потенциал коррозии; $I_{\text{корр}}$ – плотность тока коррозии; DR – скорость деградации в растворе, имитирующем кровь

Table 2. Results of corrosion resistance analysis of pure Zn and Zn-1.7% Mg-0.2% Zr alloy in various states in a 0.9% NaCl solution (reference electrode: Ag/AgCl). E_{corr} is the corrosion potential; I_{corr} is the corrosion current density; DR – is the degradation rate in a blood-simulating solution

Сплав / Alloy	$E_{\text{корр}}$, мВ / E_{corr} , mV	$I_{\text{корр}}$, мкА/см ² / I_{corr} , μА/см ²	DR, мм/год / DR, mm/year
Zn (литое состояние) / Zn (as-cast state)	-1005 ± 14	9,8 ± 4,1	0,16 ± 0,08
Zn-1,7%Mg-0,2%Zr (отжиг) / Zn-1,7%Mg-0,2%Zr (annealing)	-995 ± 27	5,0 ± 2,6	0,09 ± 0,05
Zn-1,7%Mg-0,2%Zr (РКУП) / Zn-1,7%Mg-0,2%Zr (ECAP)	-1036 ± 20	9,2 ± 3,3	0,15 ± 0,05

Результаты иммерсионных испытаний материалов до и после РКУП хорошо коррелируют с результатами проведенных электрохимических исследований (табл. 2). В данном случае средняя скорость деградации (DR) чистого Zn после 7 дней инкубации также не зависит ни от легирования, ни от обработки. Так, скорость деградации чистого Zn в литом состоянии составляла $0,16 \pm 0,08$ мм/год. В то же время скорость деградации отожженного сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr составила $0,09 \pm 0,05$ мм/год. После РКУП сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr наблюдается небольшая тенденция к ускорению процесса коррозии ($DR = 0,15 \pm 0,05$ мм/год), однако она статистически не значима. Такое коррозионное поведение сплава в целом объясняется несколькими процессами, идущими параллельно, но действующими с разным знаком. С одной стороны, измельчение микроструктуры часто повышает скорость коррозии металлов и сплавов за счет уменьшения зерен и, как следствие, увеличения протяженности их границ. Например, для чистого Zn, полученного разными методами литья, было показано, что уменьшение размера его дендритов приводит к снижению коррозионной стойкости [33]. К ускорению процесса коррозии часто также приводит и легирование, провоцирующее выпадение избыточных фаз. В этом случае между матрицей и фазой возникает гальваническая пара, ускоряющая растворение участка, выступающего в роли анода.

В сплавах Zn-Mg матрица является катодом, а богатые магнием фазы – анодом, так как они имеют более низкий потенциал коррозии по отношению к матрице [30]. Однако снижение коррозионной стойкости из-за описанных процессов часто нивелируется благодаря формированию слоя продуктов деградации, частично защищающего поверхность образца от воздействия агрессивной среды. При этом ускорение процесса коррозии из-за легирования и измельчения микроструктуры часто способствует более быстрому росту данного слоя. Prosek и др. исследовали атмосферную коррозию чистого Zn и сплавов Zn-Mg и показали, что добавка Mg улучшает коррозионную стойкость за счет образования защитного слоя на основе соединений Zn, в частности гидроцинкита $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ и симонколлеита $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ [34]. В процессе коррозии сплава Zn-Mg в хлор содержащем растворе было обнаружено формирование симонколлеита и гидроксикарбоната магния ($Mg_2(OH)_2CO_3$) [30]. В сплавах Zn-Mg и Zn-Cu на поверхности образцов после инкубации в растворе Хэнкса были обнаружены симонколлеит, гидроцинцит ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) и скорпионит ($Ca_3Zn_2(PO_4)_2CO_3(OH)_2 \cdot H_2O$) [35]. Формирование этих фаз замедляет коррозионный процесс, что в нашем случае компенсирует рост скорости коррозии из-за измельчения зерна и формирования анодных фаз.

Выводы

1. Легирование цинка Mg и Zr приводит к формированию в сплаве двухфазного состояния, состоящего из дендритов α -Zn неправильной формы и эвтектики, состоящей из ламелей α -Zn и смеси фаз Zn_2Mg и $Zn_{11}Mg_2$ и расположенной вдоль границ зерен α -Zn в виде практически сплошной сетки. После отжига сплава данная прослойка эвтектической фазы становится тоньше и состоит исключительно из богатых магнием фаз. Структура отожженного сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr состоит из зерен α -Zn со средним размером ~ 20 – 30 мкм, окруженных непрерывной прослойкой эвтектической магниевой фазы шириной до 5 мкм. После РКУП в сплаве Zn-1,7%Mg-0,2%Zr формируются вытянутые зерна α -Zn шириной от 10 до 30 мкм, а эвтектическая магниевая фаза трансформируется в сферические частицы размером от 3 до 10 мкм.

2. Добавка Mg и Zr повысила прочностные характеристики чистого магния в 3 раза и снизила пластичность практически до нулевого уровня. Однако после РКУП в сплаве Zn-1,7%Mg-0,2%Zr наблюдается рост $\sigma_{0,2}$, σ_B и δ до 245 ± 2 МПа, 295 ± 5 МПа и $2,3 \pm 0,4\%$ соответственно.

3. Ни легирование, ни РКУП не оказывают статистически значимого эффекта на стойкость чистого Zn к электрохимической коррозии, а также не повышают скорость электрохимической коррозии.

4. Скорости деградации чистого Zn, а также сплава Zn-1,7%Mg-0,2%Zr до и после РКУП значимо не различаются и не превышают 0,25 мм/год соответственно.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена в рамках государственного задания номер №075-00320-26-00. Авторы выражают благодарность к.т.н. А. Г. Раабу за помощь в обработке материала исследования.

The work was carried out within a support of the state assignment of IMET RAS (Theme

No. 075-00320-26-00). The authors express their gratitude to PhD A. G. Raab for assistance in processing the research material.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan A.R., Grewal N.S., Zhou C., et al. Recent advances in biodegradable metals for implant applications: Exploring in vivo and in vitro responses // RINENG. 20, 101526 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101526>.
2. Chen K., Gu X., Zheng Y. Feasibility, challenges and future prospects of biodegradable zinc alloys as orthopedic internal fixation implants // Smart Materials in Manufacturing. 2, 100042 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.smmf.2023.100042>.
3. Wang Z., Song J., Peng Y. New insights and perspectives into biodegradable metals in cardiovascular stents: A mini review // Journal of Alloys and Compounds. 1002, 175313 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175313>.
4. Hassna E., Huang Y., Yan T. Biodegradable metals for cardiovascular and orthopaedic implants: A comparative review of magnesium, iron and zinc // Metals Advances. 39, 68–82 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.metadv.2025.12.001>.
5. Deng B., Zhang D., Dai Y., et al. A biodegradable Fe–0.6Se alloy with superior strength and effective antibacterial and antitumor capabilities for orthopedic applications // Acta Biomaterialia. 189, 633–650 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2024.10.012>.
6. Mousavian S.M.H., Bautin V.A., Tabaian S.H. Advanced strategies for Mg-based biodegradable implants: Alloying, heat treatment, and coatings // J. Alloys Compd., 1040, 183575 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.183575>
7. Li Z., Shi Z.-Z., Yan Y., et al. Suppression mechanism of initial pitting corrosion of pure Zn by Li alloying // Corrosion Science. 189, 109564 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109564>.
8. Venezuela J., Dargusch M.S. The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review // Acta Biomaterialia. 87, 1–40 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.035>.
9. Tong X., Zhang D., Zhang X., et al. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn–5Ge alloy for biodegradable implant materials // Acta Biomaterialia. 82, 197–204 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.10.015>.
10. Zhao H., Yang B., Ren Y., Qin G. Decreased strength and increased ductility of high-purity polycrystalline zinc extruded at low temperatures //

Materials Characterization. 228, 115378 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2025.115378>.

11. Su Y., Fu J., Du S., et al. Biodegradable Zn–Sr alloys with enhanced mechanical and biocompatibility for biomedical applications // *Smart Materials in Medicine*. 3, 117–127 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.smaim.2021.12.004>.

12. Bryzgalov V., Kistanov A.A., Khafizova E., et al. Experimental study of corrosion rate supplied with an ab-initio elucidation of corrosion mechanism of biodegradable implants based on Ag-doped Zn alloys // *Applied Surface Science*. 652, 159300 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159300>.

13. Zhang J., Zhu X., Guo P., et al. Effects of Li addition on the properties of biodegradable Zn–Fe–Li alloy: Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior, and cytocompatibility // *Materials Today Communications*. 39, 108661 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108661>.

14. Riaz M., Shahzadi S., Imtiaz H., Hussain T. Effects of Ag, Cu or Fe addition on microstructure and comprehensive properties of biodegradable Zn–Mg alloy // *Materials Today Communications*. 38, 108513 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108513>.

15. Hashemizarandi S., Riazat A., Emami M., Taghiabadi R. Effect of multi-pass multidirectional forging on microstructure and corrosion behavior of Zn–1Fe biodegradable alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 1038, 182810 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182810>.

16. Jia B., Yang H., Han Y., et al. In vitro and in vivo studies of Zn–Mn biodegradable metals designed for orthopedic applications // *Acta Biomaterialia*. 108, 358–372 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.03.009>.

17. Zhou H., Hou R., Yang J., et al. Influence of Zirconium (Zr) on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of biodegradable zinc–magnesium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 840, 155792 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155792>.

18. Martynenko N., Anisimova N., Rybalchenko O., et al. Structure, biodegradation and in vitro bioactivity of Zn–1%Mg alloy strengthened by high pressure torsion // *Materials*. 15(24), 9073 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15249073>.

19. Sitdikov V.D., Khafizova E.D., Polenok M.V., Abdrakhmanova E.D. Corrosion resistance and biocompatibility of the ultrafine-grained Zn–1%Li–2%Mg and Zn–1.0% Mg–1.0%Fe alloys produced by severe plastic deformation // *Materials. Technologies. Design*. 6(2(17)), 109–128 (2024). (In Russian) [Ситдиков В.Д., Хафизова, Э.Д., Поленок М.В., Абдрахманова Э.Д. Коррозионная стойкость и биосовместимость ультрамелкозернистых сплавов Zn–1%Li–2%Mg и Zn–

1% Mg–1%Fe, полученных интенсивной пластической деформацией // *Materials. Technologies. Design*, 2(17), 109–128 (2024)]. https://doi.org/10.54708/26587572_2024_6217109.

20. Abdrakhmanova E.D., Khafizova E.D., Polenok M.V., Islamgaliev R.K., Yilmazer H. Effect of the test regimes on the corrosion resistance of the Zn–1Fe–1Mg alloy // *Materials. Technologies. Design*. 1(16), 80–90 (2024). https://doi.org/10.54708/26587572_2024_611680.

21. Hua X., Wang K., Tong X., Lin J. Microstructure, mechanical and corrosion properties of biodegradable Zn–Mg–Zr alloys for biomedical applications // *Materials Letters*. 323, 132516 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132516>.

22. Aghajani S., Alizadeh R. Severe plastic deformation of Zn and Zn-based alloys // *Journal of Materials Research and Technology*. 33, 6508–6533 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.10.240>.

23. Kulyasova O.B., Danilov I.A., Khasanova A.R., Bazhenova Ju.V. Influence of high pressure torsion on the microstructure and mechanical properties of biosoluble Zinc alloy Zn–0.8%Li // *Materials. Technologies. Design*. 3(9), 73–79 (2022). Кулясова О.Б., Данилов И.А., Хасанова А.Р., Баженова Ю.В. Влияние интенсивной пластической деформации кручением на микроструктуру и механические свойства биорастворимого цинкового сплава Zn–0,8%Li // *Materials. Technologies. Design*, 3(9), 73–79 (2022). https://doi.org/10.54708/26587572_2022_43973.

24. Ye L., Liu H., Sun C., et al. Achieving high strength, excellent ductility, and suitable biodegradability in a Zn–0.1Mg alloy using room-temperature ECAP // *Journal of Alloys and Compounds*. 926, 166906 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166906>.

25. Duan J., Li L., Cao F., et al. An in vitro and in vivo study of biodegradable Zn–Cu–Li alloy with high strength and ductility fabricated by hot extrusion combined with room-temperature ECAP // *Journal of Materials Research and Technology*. 33, 4226–4242 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.10.110>.

26. Zhang W., Sun X., Liu D., Liang G., Gao J. Microstructure and properties of biodegradable Zn–0.8Mn–0.5Cu–0.2Sr alloys processed by ECAP // *Materials Today Communications*. 39, 108630 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108630>.

27. Atif M., Liu H., Zhou J., et al. Influence of rolling and equal channel angular pressing (ECAP) on the microstructural evolution and mechanical properties of Zn–0.5Li–0.3Mn alloy // *Materials Science and Engineering A*. 953, 149757 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2026.149757>.

28. Liang H., Wu H., Yin D., et al. Potential of biodegradable Zn alloys with fine grains for orthopedic

and antibacterial applications // *Materials Advances*. 6(11), 3495–3511 (2025). <https://doi.org/10.1039/d4ma01094a>.

29. Martynenko N., Anisimova N., Tabachkova N., et al. Improved mechanical properties of biocompatible Zn-1.7%Mg and Zn-1.7%Mg-0.2%Zr alloys deformed with high-pressure torsion // *Metals*. 13(11), 1817 (2023). <https://doi.org/10.3390/met13111817>.

30. Yao C., Wang Z., Tay S.L., Zhu T., Gao W. Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn–Mg alloy // *J. Alloys Compd.*, 602, 101–107 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.025>.

31. Ji C., Ma A., Jiang J., et al. Research status and future prospects of biodegradable Zn-Mg alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 993, 174669 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174669>.

32. Huang H., Liu H., Wang L.S., Li Y.-H., Agbedor S.-O., Bai J., Xue F., Jiang J.-H. A High-Strength and Biodegradable Zn–Mg Alloy with Refined Ternary

Eutectic Structure Processed by ECAP // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 33, 1191–1200 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01027-x>.

33. Osório W.R., Spinelli J.E., Freire C.M., Garcia A. The role of macrostructural and microstructural morphologies on the corrosion resistance of Zn and a Zn-4% Al alloy // *Materials and Manufacturing Processes*. 3, 341–345 (2007). <https://doi.org/10.1080/10426910701190386>.

34. Prosek T., Nazarov A., Bexell U., Thierry D., Serak J. Corrosion mechanism of model zinc–magnesium alloys in atmospheric conditions // *Corr. Sci.*, 50, 8, 2008, 2216–2231 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.008>

35. García-Mintegui C., Córdoba L.C., Buxadera-Palomero J., et al. Zn-Mg and Zn-Cu alloys for stenting applications: From nanoscale mechanical characterization to in vitro degradation and biocompatibility // *Bioactive Materials*. 12, 4430–4446 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.015>.