

**INFLUENCE OF HPT ON MECHANICAL PROPERTIES
AND CORROSION BEHAVIOR OF Mg-1Zn ALLOY**

*Ganjina Dastambuevna Khudododova ^a, Guzel Mansurovna Ishmukhametova,
Rinat Kadykhanovich Islamgaliev*

Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia

^a khudododova.gd@gmail.com

ABSTRACT

This paper examines a binary magnesium alloy, Mg–Zn, which is considered as a biodegradable medical implant material. Particular attention is paid to its mechanical and corrosion properties. The effect of high pressure torsion (HPT) and annealing on the corrosion rate and strength of the Mg–1Zn alloy is analyzed. The homogenized condition, a HPT sample, and a condition after HPT followed by heat treatment at 300 °C, which provides an optimal combination of strength and ductility, were selected for testing. It was found that homogenized samples exhibit the highest corrosion resistance (0.7 mm/year) due to the absence of secondary phases that create galvanic couples with the matrix. After HPT, the corrosion rate increases to 2.1 mm/year, while subsequent heat treatment leads to its decrease to 1.2 mm/year. Metallographic studies confirmed that the surface of homogenized samples exhibited greater corrosion resistance, while severe corrosion pits formed on the surface after HPT. The HPT + 300 °C heat treatment exhibited intermediate corrosion resistance, as well as increased strength (198 MPa) and ductility (24%), compared to the initial homogenized condition, which had a strength of 138 MPa and ductility of 12%.

KEYWORDS

Magnesium alloy; corrosion; strength; ductility; severe plastic deformation; heat treatment.

**ВЛИЯНИЕ ИПДК НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Mg-1Zn**

*Ганджина Дастамбueвна Худододова ^a, Гузель Мансуровна Ишмухаметова,
Ринат Кадыханович Исламгалиев*

Уфимский университет науки и технологий, Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди 32

^a khudododova.gd@gmail.com

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследован бинарный магниевый сплав Mg–Zn, который рассматривается в качестве биорастворимого медицинского материала для имплантатов. Особое внимание уделено его механическим и коррозионным свойствам. Проведен анализ влияния интенсивной

пластической деформации кручением (ИПДК) и отжига на скорость коррозии и прочность сплава Mg–1Zn. Для испытаний выбраны гомогенизированное состояние, ИПДК образец, и состояние после ИПДК с последующей термической обработкой при 300 °C (ИПДК + ТО 300 °C), обеспечивающее оптимальное сочетание прочности и пластичности. Установлено, что гомогенизированные образцы обладают наибольшей коррозионной стойкостью (0,7 мм/год) за счет отсутствия вторичных фаз, создающих гальванические пары с матрицей. После ИПДК скорость коррозии увеличивается до 2,1 мм/год, тогда как последующая термическая обработка приводит к ее снижению до 1,2 мм/год. Металлографические исследования подтвердили, что поверхность гомогенизированных образцов характеризуются большей коррозионной стойкостью, в то время как после ИПДК на поверхности формируются выраженные коррозионные язвы. Состояние ИПДК + ТО 300 °C характеризуется промежуточной коррозионной стойкостью, а также повышенной прочностью 198 МПа и пластичностью 24% по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием, имеющем прочность 139 МПа и пластичность 12%.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Магнийевый сплав; коррозия; прочность; пластичность; интенсивная пластическая деформация кручения; термический отжиг.

Введение

Магний имеет плотность, близкую к плотности кортикальной кости человека, низкий модуль Юнга и является биосовместимым [1]. Однако магниевые сплавы чрезвычайно подвержены коррозии, что приводит к потере прочности и ударной вязкости, что ограничивает их практическое применение в качестве медицинских имплантатов [2]. Легирование элементами является одним из наиболее эффективных методов регулирования коррозионной стойкости и повышения механических свойств магния. На сегодняшний день большинство используемых биомедицинских магниевых сплавов содержат алюминий и/или редкоземельные элементы (РЗЭ), которые могут вызывать скрытые токсические и вредные воздействия на организм человека [3–5]. Поэтому много внимания уделяется разработке новых биоразлагаемых магниевых сплавов, не содержащих вредные для человеческого организма элементы. В работе [6] исследована *in vitro* скорость коррозии нескольких магниевых сплавов, и указано, что Ca, Mn и Zn могут быть биосовместимыми легирующими элементами. Также обнаружено, что цинк является

одним из самых распространенных незаменимых питательных элементов в организме человека и безопасен для биомедицинских применений [7]. Кроме того, добавление Zn может помочь снизить вредное воздействие металлических примесей, таких как Fe и Ni [8]. Поэтому сплавы Mg, содержащие Zn, стали объектом повышенного внимания и разрабатываются в качестве перспективных материалов для медицинских применений.

В некоторых недавних работах обсуждались механические свойства и коррозионное поведение бинарных сплавов Mg–Zn [9–11]. В [9] изучали бинарный сплав Mg–1Zn и сообщили о его улучшенных механических свойствах и коррозионной стойкости благодаря добавлению Zn в качестве легирующего элемента. Бинарный сплав Mg–6Zn продемонстрировал прочность и удлинение достаточные для применения в имплантатах, а также сниженную скорость деградации *in vitro* и хорошую биосовместимость *in vivo* [10, 11]. Кроме того, результаты исследований сплава Mg–3Zn, полученных при различных термических обработках, показали, что обработка T4 повышает коррозионную стойкость, тогда как обработка T6, ведущая к старению, снижает коррозионную стойкость [12].

Известно, что магний и его сплавы подвержены растворению в водных растворах, особенно в тех, которые содержат электролиты с ионами хлора [13, 14]. Поэтому в последние годы возрос интерес к разработке биорастворимых медицинских устройств на их основе [15–20]. Например, в работе [15] продемонстрирована перспективность сплава Mg-1Ca в качестве ортопедического биосовместимого материала в виде штифтов, которые были имплантированы в левые и правые бедренные кости кроликов и наблюдались в течение 1, 2 и 3 месяцев.

Вместе с тем скорость коррозии и прочностные свойства магниевых сплавов могут также существенно зависеть от среднего размера зерна, поскольку скорость диффузии на границах зерен существенно выше, чем решеточная диффузия атомов. В настоящее время имеются единичные работы, в которых бы одновременно изучались влияние ультрамелкозернистого состояния на прочность и коррозионные свойства биорастворимых магниевых сплавов. Так, известна работа [21], в которой проводилось сравнение коррозионных свойств магниевых сплавов Mg-1Zn и Mg-1Zn-0,2Ca, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК), но в ней не рассмотрены механические свойства этих сплавов. Поэтому в данной работе изучены прочность и коррозионная стойкость ультрамелкозернистых образцов на примере магниевых сплавов Mg-1Zn, подвергнутого ИПДК, которое является известным методом измельчения зеренной структуры в металлических материалах [22].

1. Материалы и методы

В качестве материала исследования использовался литой сплав Mg-1%Zn. Для выравнивания химического состава по объему образцов и устранения последствий дендритной ликвации исходные литые заготовки подвергали гомогенизационному отжигу в муфельной печи Nabertherm при температу-

ре 450 °С в течение 24 часов с последующим охлаждением в воде.

Ультрамелкозернистое состояние формировали методом ИПДК на оригинальной установке СКРУДЖ-200 при комнатной температуре. Для этого диски диаметром 20 мм и толщиной 2 мм подвергались кручению под давлением 6 ГПа со скоростью 1 об/мин. Количество оборотов при обработке составляло 10 [22].

Механические испытания на растяжение осуществляли на испытательной машине INSTRON при комнатной температуре со скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} . Использовались плоские образцы с рабочей частью длиной 4 мм, шириной 1 мм и толщиной 0,5 мм. Для обеспечения статистической достоверности результатов испытывали не менее трех образцов для каждого исследуемого состояния.

Исследование коррозионных свойств проводили гравиметрическим методом, основанным на изменении массы образцов. Для измерений использовались аналитические весы с точностью до 0,001 мг. Перед началом эксперимента каждый образец взвешивали, после чего полностью погружали в раствор Рингера (состав: 8,6 г/л NaCl, 0,3 г/л KCl, 0,25 г/л CaCl_2 ; pH ≈ 7) и выдерживали при температуре 36 °С в течение одного месяца. Для каждого исследуемого состояния анализировали по три образца. Изменения массы и внешний вид фиксировали ежедневно, при этом раствор Рингера заменяли один раз в неделю (рис. 1).

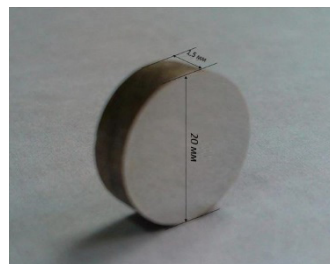


Рис. 1. Внешний вид образца для исследований коррозионной стойкости

Fig. 1. External appearance of the sample for corrosion resistance testing

Скорость коррозии рассчитывали по формуле 1 [23]:

$$CR = \frac{87,6(M_0 - M_1)}{St\rho}, \quad (1)$$

где CR – скорость коррозии (мм/год); S – площадь поверхности образца (см²); M₀ – исходная масса (мг); M₁ – масса после погружения (мг); t – время выдержки (ч); ρ – плотность металла, (г/см³).

2. Результаты

Согласно диаграмме состояния (рис. 2) [24], структура представлена твердым рас-

твором α-Mg, поскольку при температуре гомогенизации 450 °С растворимость цинка в магнии составляет 7 вес.%.

Механические испытания на растяжение показали, что в исходном гомогенизированном состоянии образцы бинарного сплава Mg–1%Zn продемонстрировали предел прочности 139 МПа и относительное удлинение 12% (табл. 1).

Исходя из результатов механических испытаний можно отметить, что ИПДК с последующей термической обработкой (ТО) при 300 °С привела к наилучшему сочетанию прочности и пластичности среди исследованных образцов.

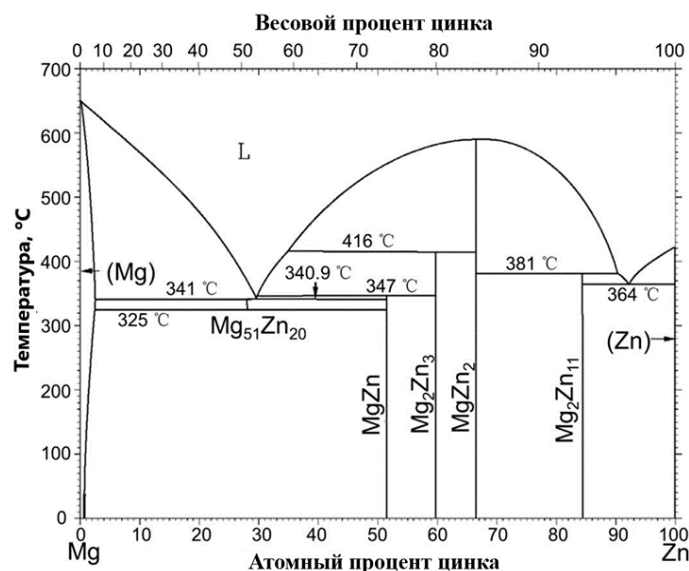


Рис. 2. Диаграмма равновесия системы Mg-Zn

Fig. 2. Equilibrium diagram of the Mg-Zn system

Таблица 1. Механические свойства сплава Mg–1%Zn

Table 1. Mechanical properties of Mg–1%Zn alloy

№	Состояние / State	$s_{0,2}$, МПа / $s_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа / σ_B , МПа	δ , %
1	Гомогенизированное / Homogenized	29	139	12
2	ИПДК / НРТ	–	–	Хрупкое разрушение / Brittle fracture
3	ИПДК + ТО 300 °С / НРТ + НТ 300 °С	112	198	24

Результаты исследований сплава Mg–1Zn показали, что наибольшую коррозионную стойкость после выдержки 28 дней в растворе Рингера имеет гомогенизированное состояние с крупнозернистой структурой, для которого скорость коррозии составила 0,8 мм/год (рис. 3). Вероятной причиной такого поведения является отсутствие частиц вторичных фаз, способных образовывать коррозионные гальванические пары с матрицей.

После обработки методом ИПДК в сплаве Mg–1Zn произошло существенное измельчение зеренной структуры до 250 нм [21], что привело к увеличению скорости коррозии до 2,2 мм/год. Последующая термическая обработка ИПДК образцов при температуре 300 °С вызвала частичный возврат структуры, вследствие чего скорость коррозии снизилась по сравнению с ИПДК-состоянием и составила 1,2 мм/год (табл. 2).

Таблица 2. Скорость коррозии сплава Mg–1%Zn в растворе Рингера

Table 2. Corrosion rate of Mg–1%Zn alloy during corrosion tests in Ringer’s solution

Время выдержки, (день) / Exposure time (day)	Скорость коррозии, (мм/г) / corrosion rate (mm/year)		
	Гомоген. / Homogen.	ИПДК / НРТ	ИПДК + ТО 300 / НРТ + НТ 300
1	2,74	4,20	3,24
5	1,39	3,67	2,20
14	1,25	2,87	1,95
20	0,96	2,56	1,65
28	0,82	2,1	1,22

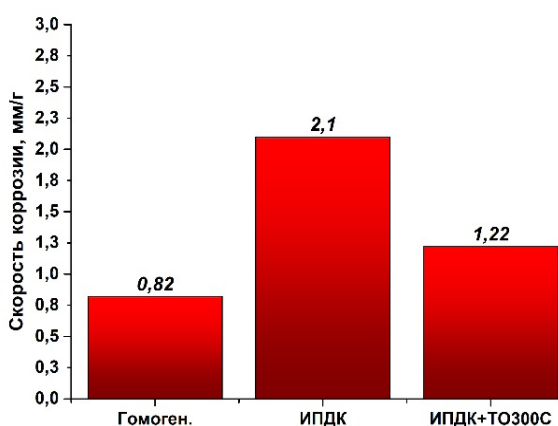


Рис. 3. Скорость коррозии образцов сплава Mg–1%Zn при выдержке в растворе Рингера

Fig. 3. Corrosion rate of Mg–1%Zn alloy samples when exposed to Ringer’s solution

С целью более глубокого понимания механизмов коррозии были проведены металлографические исследования поверхности сплавов после коррозионных испытаний для оценки влияния микроструктуры на коррозионное поведение образцов.

Результаты исследования поверхности образцов Mg–1%Zn при коррозии хорошо согласуются с результатами гравиметрических исследований коррозии (рис. 4). В исследуемом сплаве отсутствовали дисперсные частицы, которые могли бы образовывать гальванические пары с матрицей. Поэтому в гомогенизированных образцах наблюдались два механизма коррозии: питтинговая коррозия в виде отдельных точек и углублений на поверхности зерен (рис. 4, *а*, справа-сверху) и коррозия по границам зерен в виде удлиненных язв и ручейков произвольной формы (рис. 4, *а*, слева-снизу). На поверхности

ИПДК образцов также наблюдали эти оба механизма коррозии (рис. 4, *б*), но поскольку количество границ зерен в ИПДК образцах было намного больше, то скорость коррозии в них (2,1 мм/год) была намного выше по сравнению с гомогенизированным образцом (0,82 мм/год). Поверхность образцов после ИПДК + ТО 300 °С (рис. 4, *в*) была больше подвержена коррозионным изменениям по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием, но меньше, чем в ИПДК образцах. Это можно объяснить уменьшением количества дефектов кристаллической решетки вблизи границ зерен в результате прохождения процессов возврата и начала рекристаллизации после отжига при температуре 300 °С. Следует отметить, что отсутствие улучшения коррозионной стойкости после применения ИПДК наблюдали также в работе [25] на примере чистого магния.

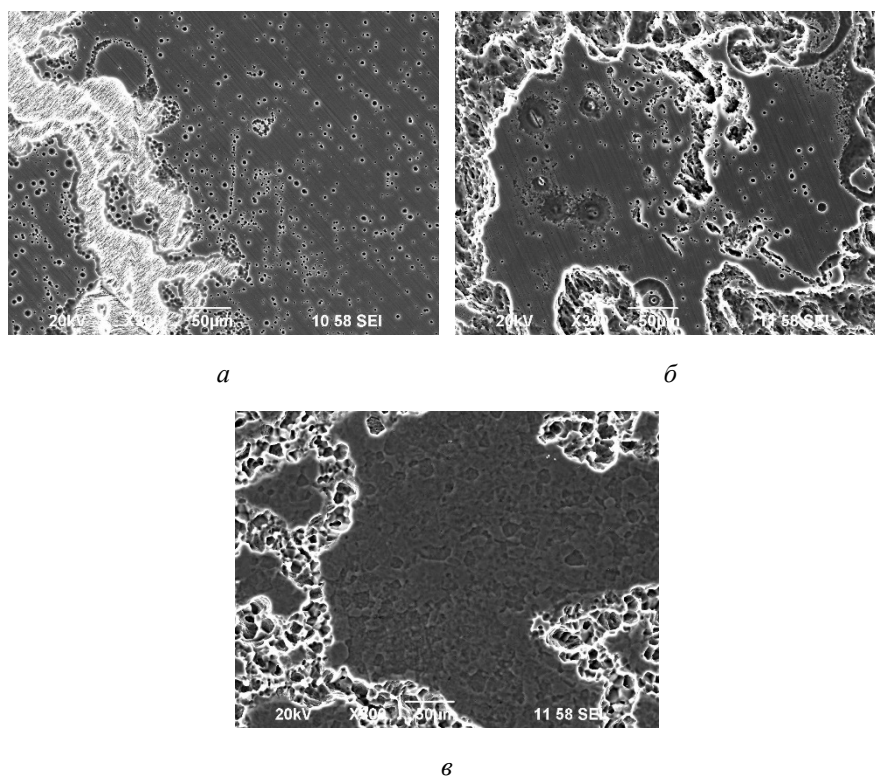


Рис. 4. Морфология поверхности сплава Mg–1%Zn после 1 суток выдержки в растворе Рингера: *а* – гомогенизированное состояние; *б* – после ИПДК; *в* – после ИПДК + ТО 300 °С

Fig. 4. Surface morphology of Mg–1%Zn alloy after 1 day of exposure to Ringer's solution: *а* – homogenized state; *б* – after HPT; *в* – after HPT + HT 300 °С

Выводы

На основании проведенных исследований установлено, среди рассмотренных вариантов обработки наибольшей коррозионной стойкостью характеризуется гомогенизированное состояние, для которого скорость коррозии составила 0,8 мм/год. Высокая стойкость данного состояния обусловлена отсутствием вторичных фаз, способных образовывать гальванические пары с матрицей. Применение интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК), ведущее к значительному измельчению зеренной структуры, сопровождается увеличением скорости коррозии до 2,2 мм/год. Проведение последующей термической обработки при 300 °С способствует возврату структуры в ИПДК образцах и снижению скорости коррозии до 1,2 мм/год. Образцы, подвергнутые ИПДК + ТО 300 °С, демонстрируют также высокий предел текучести 112 МПа, который в 3,8 раза превышает значение для исходного гомогенизированного состояния 29 МПа.

Металлографический анализ поверхности гомогенизированных образцов выявил развитие двух механизмов коррозии: питтинговой по поверхности зерен и коррозии по границам зерен. После ИПДК наблюдалось усиление зернограницной составляющей коррозии. Образцы, прошедшие ИПДК + ТО 300 °С, проявили промежуточное поведение – их коррозионная стойкость была выше, чем у состояния после ИПДК, но ниже, чем у гомогенизированных образцов. Таким образом, установлено, что оптимальное сочетание прочности 198 МПа, пластичности 24% и коррозионной стойкости до 1,2 мм/год достигается в состоянии ИПДК с последующей термической обработкой при 300 °С.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке РНФ № 24-43-20015.

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УУНУТ».

The work was supported by Russian Science Foundation Grant No. 24-43-20015.

The experimental portion of the work was performed using the equipment of the Center for Collective Use “Nanotech”, Ufa University of Science and Technology.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yin D., Zhang E., Zeng S. Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2008. Vol. 18. PP. 763–768.
2. Song G., Atrons A. Understanding magnesium corrosion: A framework for improved alloy performance // Advanced Engineering Materials. 2003. Vol. 5. P. 837–858. DOI: 10.1002/adem.200310405.
3. El-Rahman S.S.A. Neuropathology of aluminum toxicity in rats (glutamate and GABA impairment) // Pharmacological Research. 2003. Vol. 47(3). P. 189–194. DOI: 10.1016/S1043-6618(02)00336-5.
4. Ku C.H., Pioletti D.P., Browne M., Gregson P.J. Effect of different Ti–6Al–4V surface treatments on osteoblasts behavior // Biomaterials. 2002. Vol. 23(6). P. 1447–1454.
5. Yumiko N., Yukari T., Yasuhide T., Tadashi S., Yoshio I. Differences in Behavior among the Chlorides of Seven Rare Earth Elements Administered Intravenously to Rats // Fundamental and Applied Toxicology. 1997. Vol. 37. P. 106–116. DOI:10.1093/toxsci/37.2.106.
6. Song G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys // Corrosion Science. 2007. Vol. 49(4). P. 1696–1701. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.01.001.
7. Tapiero H., Tew K.D. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins // Biomedicine and Pharmacotherapy. 2003. Vol. 57(9). P. 399–411. DOI: 10.1016/s0753-3322(03)00081-7.
8. Li G.Q., Wu G.H., Fan Y., Ding W.J. Effect of the main alloying elements on microstructure and corrosion resistance of magnesium alloys // Foundry Technology. 2006. Vol. 27. P. 81–82.
9. Gu X.N., Zheng Y.F., Cheng Y., Zhong S.P., Xi T.F. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys // Biomaterials. 2009. Vol. 30. P. 484–498. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.10.021.
10. Zhang S.X., Zhang X.N., Zhao C.L., Li J.N., Song Y., Xie C.Y., et al. Research on an Mg-Zn alloy as a degradable biomaterial // Acta Biomaterialia. 2010. Vol. 6. P. 6626–6640.
11. Zhang S.X., Li J.N., Song Y., Zhao C.L., Zhang X.N., Xie C.Y., et al. In vitro degradation, hemolysis and MC3T3-E1 cell adhesion of biodegradable Mg–Zn

alloy // *Material Science and Engineering: C*. 2009. Vol. 29. P. 1907–1912.

12. Liu X.B., Shan D.Y., Song Y.W., Han E.H. Effects of heat treatment on corrosion behaviors of Mg-3Zn magnesium alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010. Vol. 20. P. 1345–1350.

13. Song G., Atrens A., StJohn D., Nairn J., Li Y. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl // *Corrosion Science*. 1997. Vol. 39(5). P. 855–75. DOI: 10.1016/S0010-938X(96)00172-2.

14. Song G., Atrens A., StJohn D., Wu X., Nairn J. The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions // *Corrosion Science*. 1997. Vol. 39(10–11). P. 1981–2004. DOI: 10.1016/S0010-938X(97)00090-5.

15. Li Z., Gu X., Lou S., Zheng Y. The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone // *Biomaterials*. 2008. Vol. 29(10). P. 1329–1344. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.12.021.

16. Zhang E., He W., Du H., Yang K. Microstructure, mechanical properties and corrosion properties of Mg–Zn–Y alloys with low Zn content // *Material Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 488(1–2). P. 102–111.

17. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27(9). P. 1728–1734. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.10.003.

18. Levesque J., Hermawan H., Dub D., Mantovani D. Design of a pseudophysiological test bench specific to the development of biodegradable metallic biomaterials // *Acta Biomaterialia*. 2008. Vol. 4(2). P. 284–295. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.10.003.

19. Xu L.P., Yu G.N., Zhang E., Pan F., Yang K. In vivo corrosion behavior of Mg–Mn–Zn alloy for bone implant application // *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*. 2007. Vol. 83(3). P. 703–711. DOI: 10.1002/jbm.a.31273.

20. Wan Y., Xiong G., Luo H., He F., Huang Y., Zhou X. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy // *Materials & Design*. 2008. Vol. 29(10). P. 2034–2037. DOI: 10.1016/j.matdes.2008.04.017.

21. Худододова Г.Д., Ишмухаметова Г.М., Кулясова О.Б., Парфенов Е.В., Исламгалиев Р.К., Валиев Р.З. Коррозионная стойкость магниевых сплавов Mg-1Zn и Mg-1Zn-0,2Ca, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением // *Materials. Technologies. Design*. 2024. Vol. 6. No. 4. P. 21–28. (In Russian) [Khudododova G.D., Ishmukhametova G.M., Kulyasova O.B., Parfenov E.V., Islamgaliev R.K., Valiev R.Z. Corrosion resistance of ultrafine-grained Mg-1Zn and Mg-1Zn-0.2Ca magnesium alloys subjected to high pressure torsion // *Materials. Technologies. Design*. 2024. T. 6. № 4. С. 21–28].

22. Валиев Р.З., Жилыев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. СПб, 2017. (In Russian). [Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.J. Bulk nanostructured materials: fundamental principles and applications. St. Petersburg, 2017].

23. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. Russel, Ohio: American Society for Metals, 1986.

24. 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.

25. Ahmadkhaniha D., Huang Y., Jaskari M., Jarvenpaa A., Sohi M.H., Zanella C., Karjalainen L.P., Langdon T.G. Effect of high-pressure torsion on microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of cast pure Mg. // *Journal of Material Science*. 2018. Vol. 53–54. P. 16585–16597. DOI: 10.1007/s10853-018-2779-1.