

**STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES AND CORROSION RESISTANCE
OF PURE ZN AFTER HIGH PRESSURE TORSION**

*Natalia Sergeevna Martynenko *, Olga Vladislavovna Rybalchenko,
Diana Rivovna Temralieva, Dmitriy Viktorovich Prosvirnin,
Sergey Vladimirovich Dobatkin*

A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, Leninsky pr. 49, Moscow, 119334, Russia

* nataliasmartynenko@gmail.com

ABSTRACT

A study of the effect of high pressure torsion (HPT) on the structure, mechanical properties and corrosion resistance of pure Zn was conducted in this work. The studies have shown that HPT leads to a significant refinement of the microstructure of pure Zn: from 100–150 μm in the as-cast state to 700–800 nm after deformation. This grain refinement leads to an increase in the ultimate tensile strength of pure Zn from 89 ± 6 MPa to 260 ± 21 MPa. In addition to an increase in strength, the growth in ductility is observed (the elongation increased from $5.0 \pm 1.0\%$ in the as-cast state to $58.1 \pm 21.1\%$ after HPT). It should also be noted that the increase in mechanical characteristics is not accompanied by a deterioration in the corrosion resistance of pure Zn. Thus, the corrosion potential is -1005 ± 14 and -1016 ± 30 mV, the current density is 14.26 ± 4.77 and 8.37 ± 5.32 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, and the degradation rate is 0.27 ± 0.09 and 0.16 ± 0.10 mm/y for as-cast and HPT-treated Zn, respectively. The data obtained allow us to conclude that HPT is promising for improving the strength characteristics of pure Zn without losing its corrosion resistance.

KEYWORDS

Zinc alloys; high pressure torsion (HPT); ultrafine grained (UFG) structure; strength; ductility; corrosion resistance.

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
ЧИСТОГО ZN ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

*Наталья Сергеевна Мартыненко *, Ольга Владиславовна Рыбальченко,
Диана Ривовна Темралиева, Дмитрий Викторович Просвирнин,
Сергей Владимирович Добаткин*

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр., 49

* nataliasmartynenko@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Проведено исследование влияния кручения под высоким давлением (КВД) на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость чистого Zn. Исследования показали, что КВД приводит к существенному измельчению микроструктуры чистого Zn: со 100–150 мкм в литом состоянии до 700–800 нм после деформации. Такое измельчение зерна приводит к росту предела прочности чистого Zn с 89 ± 6 МПа до 260 ± 21 МПа. Дополнительно к росту прочности наблюдается рост пластичности (относительное удлинение увеличилось с $5,0 \pm 1,0\%$ в литом состоянии до $58,1 \pm 21,1\%$ после КВД). Стоит также отметить, что рост механических характеристик не сопровождается ухудшением коррозионной стойкости чистого Zn. Так потенциал коррозии составляет -1005 ± 14 и -1016 ± 30 мВ, плотность тока коррозии – $14,26 \pm 4,77$ и $8,37 \pm 5,32$ мкА/см², а скорость деградации – $0,27 \pm 0,09$ и $0,16 \pm 0,10$ мм/год для литого и деформированного Zn соответственно. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности применения КВД для улучшения прочностных характеристик чистого Zn без потери его коррозионной стойкости.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Цинковые сплавы; кручение под высоким давлением (КВД); ультрамелкозернистая (УМЗ) структура; прочность; пластичность; коррозионная стойкость.

Введение

Цинк и его сплавы в последнее время стали все чаще рассматриваться как потенциальные материалы медицинского назначения [1–4]. Благодаря хорошей биосовместимости и способности к биорезорбции с приемлемой скоростью из них можно создавать биодеградируемые имплантаты – материалы нового поколения для остеосинтеза. Такие имплантаты постепенно деградируют в теле пациента и одновременно переносят нагрузку с имплантата на кость. Благодаря этому отпадает потребность в проведении повторной операции, что способствует скорейшему выздоровлению пациента. Однако, несмотря на преимущества, основным недостатком цинка являются его низкие механические характеристики. Известно, что в литом состоянии предел прочности чистого цинка составляет около 50 МПа [5, 6]. Поэтому повышение механических характеристик чистого цинка является актуальной задачей. Первым способом улучшения механических свойств цинка является его легирование [7, 8]. Однако количество легирующих элементов, которые можно добавить в чистый Zn без ухудшения

коррозионной стойкости и охрупчивания, ограничено [9]. Поэтому легирование необходимо сочетать с деформационной обработкой. Ранее было показано, что применение горячей экструзии позволяет повысить предел прочности чистого цинка до 110 МПа при росте пластичности до 14% [10]. Также в работе [11] было показано, что горячая прокатка приводит к росту прочности и пластичности чистого цинка до 118 МПа и $\varepsilon \sim 26,8\%$ соответственно. Однако такой уровень прочности все еще недостаточно высок для рассматриваемого применения. Поэтому целесообразно рассматривать методы деформации, которые позволяют существенно упрочнить металлы и сплавы, например, за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктуры. Для получения УМЗ структуры чаще всего применяют интенсивную пластическую деформацию (ИПД) [12]. Так было показано, что равноканальное угловое прессование (РКУП) сплава Zn-0,1%Mg приводит к росту его предела прочности до 383 МПа при значении относительного удлинения равном 45,6% [13]. Также было показано, что кручение под высоким дав-

лением (КВД) приводит к существенному упрочнению чистого Zn [14] и сплавов Zn-0,5%Cu [15] и Zn-0,8%Ag [16]. То есть можно сделать вывод, что ИПД является перспективным методом обработки сплавов на основе цинка для медицинского применения. Учитывая вышеизложенное, цель настоящего исследования заключалась в исследовании микроструктуры, механических свойств и коррозионной стойкости чистого Zn после кручения под высоким давлением. Применение КВД позволяет существенно повысить прочность цинковых сплавов за счет сильного измельчения их микроструктуры, что является очередным шагом на пути к разработке конечного медицинского изделия.

1. Материалы и методы

Материалом исследования в данной работе послужил чистый цинк марки Ц0 (99,975 масс.%Zn). Прутки для исследования получали путем выплавки в индукционной печи с использованием в графитошамотном тигле на воздухе без применения защитных флюсов. Полученный расплав отливали в стальную изложницу наполнительного литья диаметром 35 и высотой 150 мм и охлаждали на воздухе. Затем из полученного слитка вырезали диски диаметром 20 мм и высотой 1,5 мм для проведения КВД. КВД проводили на наковальне Бриджмена при комнатной температуре под давлением 4 ГПа. Деформация проводилась со скоростью 1 оборот в минуту в лунке глубиной 0,9 мм. Общее количество оборотов составляло 10, что соответствует истинной степени деформации равной 5,7.

Исследование микроструктуры Zn в исходном состоянии проводилось с использованием оптического микроскопа Axio Observer D1m Carl Zeiss. Микроструктуру сплавов после КВД исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) на электронном микроскопе а JEM-2100 (JEOL), работающем под напряжением 200 кВ.

Оценку коррозионной стойкости проводили электрохимическим методом на потенциостате SP-300 (Bio-Logic SAS). Исследования проводили в 0,9% растворе NaCl (pH = 7) при комнатной температуре с использованием плоской ячейки PAR (Ametek Instruments, Oak Ridge, TN, USA) с «трехэлектродной конфигурацией» (рабочий электрод, Ag/AgCl электрод сравнения и противозлектрод из Pt-сетки). Площадь рабочей поверхности составляла 0,8 см². Сканирование проводилось со скоростью 1 мВ/с. Диапазон сканирования составлял от 150 мВ ниже потенциала разомкнутой цепи до 500 мВ выше потенциала разомкнутой цепи. Время определения потенциала разомкнутой цепи составляло 10 минут. Для каждого тестового образца было проведено как минимум шесть сканирований. Потенциал коррозии, плотность тока коррозии, а также скорость деградации (DR) рассчитывались с помощью программы EC-Lab (BioLogic, Франция). Расчет DR осуществляли, исходя из значений плотности тока коррозии (1) [17]:

$$DR = \frac{3,27 \cdot 10^{-3} \cdot i_{\text{corr}} \cdot EW}{\rho \cdot S}, \quad (1)$$

где DR – скорость коррозии (мм/год), i_{corr} – плотность тока коррозии, мкА/см²; EW – эквивалентная масса, г/экв; ρ – плотность сплавов, г/см³.

Механические свойства сплавов определяли на испытательной машине Instron 3382 при комнатной температуре со скоростью деформирования 1 мм/мин. Испытания проводились на плоских образцах с площадью поперечного сечения 2 мм × 1 мм и рабочей длиной равной 5,75 мм.

2. Результаты и их обсуждение

Исследование микроструктуры чистого Zn до и после КВД представлено на рис. 1.

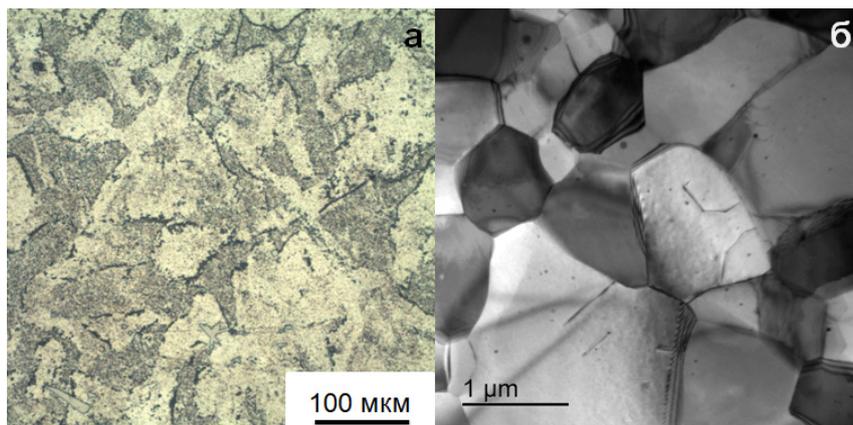


Рис. 1. Микроструктура чистого Zn в литом состоянии (а) и после КВД (б)

Fig. 1. Microstructure of pure Zn in as-cast state (a) and after HPT (b)

В исходном состоянии структура чистого цинка состоит из дендритов неправильной формы размером порядка 100–150 мкм. В процессе КВД происходит существенное измельчение микроструктуры с образованием зерен размером 700–800 нм. Зерна после КВД имеют четкие ровные границы, что говорит о частичной рекристаллизации, прошедшей в процессе деформации. Кроме того, следует отметить наличие контуров экстинкции по границам некоторых зерен, чистого Zn после КВД. Наличие контуров экстинкции свидетельствует о процессах релаксации накопленных напряжений по границам.

Для биорезорбируемых материалов одной из основных коррозионных характеристик является коррозионная стойкость. В данной работе исследования коррозионной стойкости проводили потенциодинамическим методом в растворе, имитирующем кровь (0,9% NaCl в дистиллированной воде). По результатам испытаний были определены потенциал коррозии, отвечающий за стойкость к электрохимической коррозии, и плотность тока коррозии, отвечающая за скорость электрохимической коррозии. Кроме того, были проведены расчеты скорости деградации. Результаты исследования коррозионной стойкости чистого Zn до и после КВД представлены на рис. 2.

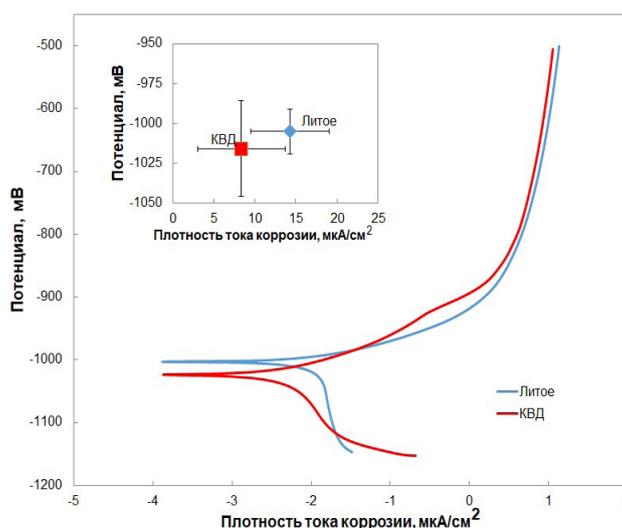


Рис. 2. Вольтамперограммы в тафельских координатах чистого Zn до и после КВД (электрод сравнения – Ag/AgCl)

Fig. 2. Tafel's voltammograms of pure Zn before and after HPT (reference electrode – Ag/AgCl)

Исследования показали, что структура, сформировавшаяся после КВД, не приводит к ухудшению коррозионной стойкости чистого Zn. Потенциал коррозии изменяется в пределах погрешности эксперимента и составляет -1005 ± 14 мВ и -1016 ± 30 мВ для Zn до и после КВД, соответственно. Плотность тока коррозии также остается неизменной в пределах ошибки и составляет $14,26 \pm 4,77$ мкА/см² и $8,37 \pm 5,32$ мкА/см² для Zn до и после КВД соответственно. При этом скорость деградации Zn до и после КВД составляет $0,27 \pm 0,09$ мм/год и $0,16 \pm 0,10$ мм/год соответственно.

Известно, что степень деформации при КВД зависит от удаленности от центра образца [18]. С увеличением расстояния

от центра образца степень деформации растет, что приводит к формированию неоднородности структуры и свойств в пределах образца. Поэтому однородность свойств исследовали путем изучения распределения микротвердости по поверхности образца (рис. 3).

Исследования показали, что микротвердость после КВД имеет довольно однородное распределение по сечению образца. Небольшое снижение наблюдается только в центре, где степень деформации имеет меньшее значение. При этом рост микротвердости после КВД растет незначительно с 553 ± 18 МПа до 587 ± 26 МПа (измерено на середине радиуса образца после КВД). В то же время КВД приводит к заметному росту механических характеристик чистого Zn (табл. 1).

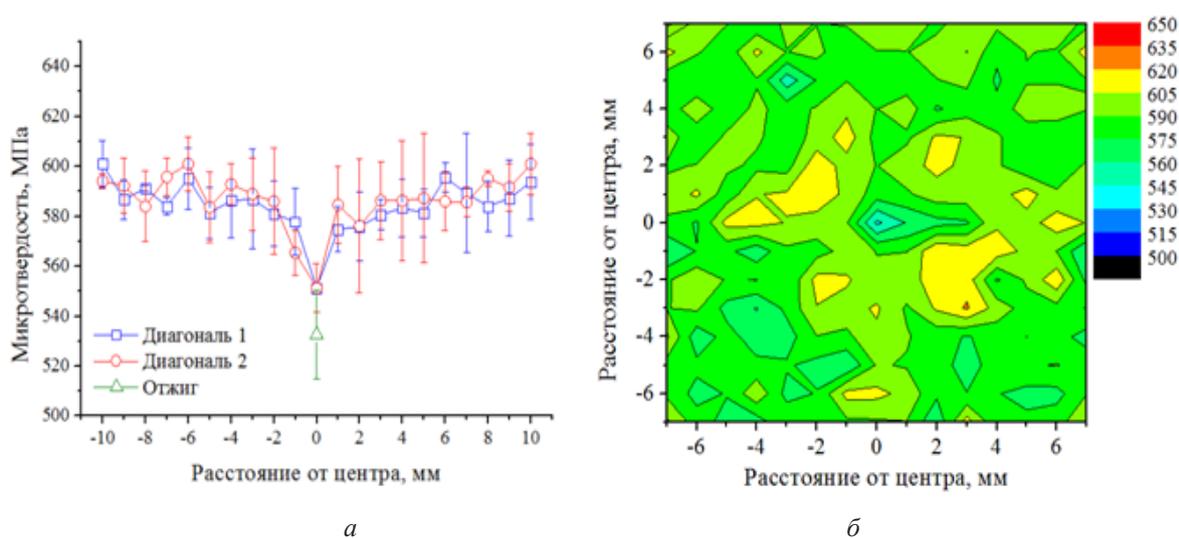


Рис. 3. Распределение микротвердости чистого Zn по диаметру образца после КВД (а), а также карта распределения микротвердости по поверхности образца после КВД (б)

Fig. 3. Distribution of microhardness of pure Zn over the sample diameter after HPT (a) and microhardness distribution over the sample surface after HPT (b)

Таблица 1. Механические свойства и коррозионная стойкость чистого Zn до и после КВД

Table 1. Mechanical properties and corrosion resistance of pure Zn before and after HPT

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	ϵ , %	CR, мм/год
Литое	67 ± 4	89 ± 6	$5,0 \pm 1,0$	$0,27 \pm 0,09$
КВД	204 ± 30	260 ± 21	$58,1 \pm 21,1$	$0,16 \pm 0,10$

В литом состоянии условный предел текучести чистого Zn составляет 67 ± 4 МПа, а предел прочности – 89 ± 6 МПа. Измельчение зерна после КВД приводит к росту этих характеристик до 204 ± 30 МПа и 260 ± 21 МПа соответственно. Интересно отметить, что наряду с ростом прочности после КВД наблюдается также увеличение пластичности с $5,0 \pm 1,0\%$ до $58,1 \pm 21,1\%$. Вероятной причиной роста пластичности после КВД является формирование благоприятного типа текстуры. Ранее было показано, что РКУП приводит к росту прочности и пластичности сплава Zn–1%Cu из-за измельчения зерна и формирования благоприятной текстуры [19].

Выводы

1. КВД чистого Zn приводит к измельчению зерна с 100–150 мкм в литом состоянии до 700–800 нм.

2. КВД не приводит к ухудшению коррозионной стойкости чистого Zn, измеренной методом потенциодинамической поляризации.

3. Измельчение микроструктуры после КВД приводит к росту прочности ($\sigma_{0,2}$ растет с 67 ± 4 до 204 ± 30 МПа, σ_B – с 89 ± 6 до 260 ± 21 МПа) и пластичности (с $5,0 \pm 1,0$ до $58,1 \pm 21,1\%$) чистого Zn.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00097). Авторы выражают благодарность канд. техн. наук В. Е. Баженову, канд. техн. наук А. В. Колтыгину и д-ру техн. наук, проф. В. Д. Белову, а также Кафедре литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС» за помощь в выплавке материалов исследования.

This research was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-23-00097). Our thanks go to Cand. of Tech. Sci. V. E. Bazhenov, Cand. of Tech. Sci. A. V. Koltygin and Prof., Dr. of Tech. Sci. V. D. Belov

who supplied the alloys castings used in this work. The assistance of Department of casting technologies and artistic processing of materials of NUST "MISIS" is gratefully acknowledged.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility / G. Li et al. // *Acta Biomaterialia*. 2019. V. 97. P. 23–45. DOI: 10.1016/j.actbio.2019.07.038.

2. Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives / H. Kabir et al. // *Bioactive Materials*. 2021. V. 6, No. 3. P. 836–879. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2020.09.013.

3. 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*. 2019. V. 87. P. 1–40. DOI: 10.1016/j.actbio.2019.01.035.

4. Micro-alloying with Mn in Zn–Mg alloy for future biodegradable metals application / X. Liu et al. // *Materials & Design*. 2016. V. 94. P. 95–104. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.01.135.

5. Levy G. K., Goldman J., Aghion E. The Prospects of Zinc as a Structural Material for Biodegradable Implants – A Review Paper // *Metals*. 2017. V. 7, Iss. 10. Article number 402. DOI: 10.3390/met7100402.

6. The suitability of Zn-1.3% Fe alloy as a biodegradable implant material / A. Kafri et al. // *Metals*. 2018. V. 8, Iss. 3. Article number 153. DOI: 10.3390/met8030153.

7. Effect of grain size and volume fraction of eutectic structure on mechanical properties and corrosion behavior of as-cast Zn–Mg binary alloys / L. Ye et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 16. P. 1673–1685. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.12.101.

8. Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: design, development and in vitro degradation / E. Mostaed et al. // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2016. V. 60. P. 581–602. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.03.018.

9. Structural, mechanical and cytotoxicity characterization of as-cast biodegradable Zn–xMg (x = 0.8–8.3 wt.%) alloys / J. Kubasek et al. // *Materials Technology*. 2014. V. 48. P. 623–629.

10. Indirectly extruded biodegradable Zn-0.05wt%Mg alloy with improved strength and ductility: In vitro and in vivo studies / C. Xiao et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2018. V. 34, Iss. 9. P. 1618–1627. DOI: 10.1016/j.jmst.2018.01.006.

11. Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys / S. Liu et al. // *Bioactive Materials*. 2019. V. 4. P. 8–16. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2018.11.001.
12. Valiev R. Z. 1 – Producing bulk nanostructured metals and alloys by severe plastic deformation (SPD) // *Nanostructured Metals and Alloys*. 2011. P. 3–39. DOI: 10.1533/9780857091123.1.3.
13. Achieving high strength, excellent ductility, and suitable biodegradability in a Zn-0.1Mg alloy using room-temperature ECAP / L. Ye et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Article number 166906. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166906.
14. On the relation between the microstructure and the mechanical behavior of pure Zn processed by high pressure torsion / B. Srinivasarao et al. // *Materials Science and Engineering: A*. 2013. V. 562. P. 196–202. DOI: 10.1016/j.msea.2012.11.027.
15. Microstructure and mechanical properties of a Zn-0.5Cu alloy processed by high-pressure torsion / W. Bednarczyk et al. // *Materials Science and Engineering: A*. 2022. V. 776. Article number 139047. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139047.
16. Abnormal grain growth in a Zn-0.8Ag alloy after processing by high-pressure torsion / W. Bednarczyk et al. // *Acta Materialia*. 2021. V. 207. Article number 116667. DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116667.
17. ASTM G59–97(2003). Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2006.
18. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Progress in Materials Science*. 2008. V. 53, Iss. 6. P. 893–979. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.03.002.
19. Effect of ECAP temperature on formation of triple heterogeneous microstructure and mechanical properties of Zn–1Cu alloy / K. Ren et al. // *Materials Science and Engineering: A*. 2021. V. 826. Article number 141990.