

**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**

*Vil Dayanovich Sitdikov*<sup>1, 2a</sup>, *Elvira Dinifovna Khafizova*<sup>2, 3</sup>,  
*Milena Vladislavovna Polenok*<sup>2, 3</sup>, *Elmira Damirovna Abdrakhmanova*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LLC RN-BashNIPIneft 86/1 Lenina Str., Ufa 450006, Russia

<sup>2</sup> Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Research Center of the Russian Academy of Sciences  
151 Oktyabrya Prosp., Ufa 450075, Russia

<sup>3</sup> Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St., 450076, Ufa, Russia

<sup>a</sup> SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru

**ABSTRACT**

The corrosion resistance and biocompatibility of the ultrafine-grained (UFG) Zn-1%Li-2%Mg and Zn-1%Mg-1%Fe zinc alloys, which exhibit unique mechanical properties as a result of severe plastic deformation (SPD) processing, were investigated. The corrosion rate in the UFG Zn-1%Li-2%Mg alloy was found to be 0.0891 mm/year and in the UFG Zn-1%Mg-1%Fe alloy – 0.061 mm/year. The conducted comparative tests with their coarse-grained (CG) analogues showed that corrosion processes proceed most intensively at the periphery of the UFG samples, which are characterized by a larger accumulated strain, strong refinement of structural elements, intensive phase transitions and completeness of dynamic ageing. The increase of corrosion rate in the UFG Zn-1%Li-2%Mg alloy in comparison with its CG analogue is explained by the presence of the  $Mg_2Zn_{11}$  phase of a high content, an increased weight fraction of the Zn phase alloyed with Li and Mg atoms, the precipitation of the  $Mg_2Zn_{11}$  particles in it and a decrease of  $\sim LiZn_3$  fraction. The growth of corrosion rate in the UFG Zn-1%Mg-1%Fe alloy is also explained by an increase in the alloyed Zn phase and the precipitation of precipitates in the Zn and  $Mg_2Zn_{11}$  phases. In addition, the phase transition of  $FeZn_{13}$  into its  $FeZn_{10.98}$  modification ( $FeZn_{13} \rightarrow FeZn_{10.98}$ ), which is uncharacteristic for the CG state, was found in the near-surface layers of the UFG sample when exposed in Ringer's solution. The results of the Alamar Blue metabolic test demonstrated the biocompatibility of the MG-63 cells for 7 days (more than 30%) when incubated with 12.5% extracts of the UFG Zn-1%Mg-1%Fe and Zn-1%Li-2%Mg alloy samples.

**KEYWORDS**

Zn-1%Li-2%Mg alloy; Zn-1%Mg-1%Fe alloy; biocompatibility; corrosion resistance; phase transitions; severe plastic deformation; X-ray scattering; electron microscopy.

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВОВ ZN-1%LI-2%Mg И ZN-1% MG-1%FE,  
ПОЛУЧЕННЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ**

*Виль Даянович Ситдиков*<sup>1, 2a</sup>, *Эльвира Динифовна Хафизова*<sup>2, 3</sup>,  
*Милена Владиславовна Поленок*<sup>2, 3</sup>, *Эльмира Дамировна Абдрахманова*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ООО «РН-БашНИПИнефть», ул. Ленина, 86/1, 450006, Уфа, Россия

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 151, 450075, Уфа, Россия

<sup>3</sup> Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия

<sup>a</sup> SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru

## АННОТАЦИЯ

Проведены исследования коррозионной стойкости и биосовместимости ультрамелкозернистых (УМЗ) цинковых сплавов Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe, демонстрирующих уникальные механические свойства в результате обработки методом интенсивной пластической деформации (ИПД). Установлено, что скорость коррозии в УМЗ сплаве Zn-1%Li-2%Mg равна 0,0891 мм/год, а в сплаве УМЗ Zn-1%Mg-1%Fe – 0,061 мм/год. Проведенные сравнительные испытания с их крупнозернистыми (КЗ) аналогами показали, что процессы коррозии наиболее интенсивно протекают на периферии УМЗ образцов, которые характеризуются большей степенью накопленной деформации, сильным измельчением структурных элементов, интенсивными фазовыми переходами и полнотой протекания динамического старения. Повышение скорости коррозии в УМЗ сплаве Zn-1%Li-2%Mg по сравнению с его КЗ аналогом объясняется наличием фазы  $Mg_2Zn_{11}$  высокого содержания, возросшей весовой долей фазы Zn, легированной атомами Li и Mg, выпадением в ней частиц  $Mg_2Zn_{11}$  и понижением доли  $\sim LiZn_3$ . Рост скорости коррозии в УМЗ сплаве Zn-1%Mg-1%Fe также объясняется повышением легированной фазы Zn и выпадением преципитатов в фазах Zn и  $Mg_2Zn_{11}$ . Кроме того, в приповерхностных слоях УМЗ образца при выдержке в растворе Рингера обнаружен нехарактерный для КЗ состояния фазовый переход  $FeZn_{13}$  в его  $FeZn_{10,98}$  модификацию ( $FeZn_{13} \rightarrow FeZn_{10,98}$ ). Результаты метаболического теста Alamar Blue продемонстрировали биосовместимость клеток MG-63 в течение 7 суток (более 30%) при инкубировании с 12,5% экстрактами образцов УМЗ сплавов Zn-1%Mg-1%Fe и Zn-1%Li-2%Mg.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Сплав Zn-1%Li-2%Mg; сплав Zn-1%Mg-1%Fe; биосовместимость; коррозионная стойкость; фазовые переходы; интенсивная пластическая деформация; рентгеновское рассеяние; электронная микроскопия.

### Введение

В последнее время благодаря высокой биосовместимости и устойчивости к коррозии цинк и его сплавы стали рассматриваться как перспективные материалы для медицинских биорезорбируемых имплантатов [1–3]. Одним из важнейших показателей являются их механические и физические характеристики. В частности, цинковые сплавы должны отвечать следующим требованиям, предъявляемым к ортопедическим имплантатам для внутренней фиксации костей: предел текучести  $\sigma_T > 230$  МПа, предел прочности на растяжение  $\sigma_B > 300$  МПа, пластичность

$\epsilon > 15\%$  и скорость коррозии  $> 0,5$  мм/год [4, 5]. При использовании цинковых сплавов в качестве стентов в сердечно-сосудистой хирургии критерии этих свойств изменяются, особенно в отношении скорости коррозии: предел текучести  $\sigma_T > 200$  МПа, предел прочности  $\sigma_B > 300$  МПа, пластичность  $\epsilon > 15\%$  и скорость коррозии  $> 0,02$  мм/год [4, 5].

Для достижения таких высоких показателей, нетипичных для чистого Zn (предел текучести  $\sim 34$  МПа, предел прочности  $\sim 35$  МПа, пластичность 1,5%, скорость коррозии 0,046 мм/год [6]), его необходимо упрочнить путем проведения легирования

и дальнейшей реализацией термомеханической обработки. Предварительные исследования показали, что легирование чистого Zn атомами Li, Fe и Mg с различными сочетаниями позволяет оптимизировать его прочность и пластичность, сохраняя скорость коррозии [6–11]. В частности, в [6] было показано, что предел прочности сплава Zn-Li можно повысить от 60 МПа до 195 МПа путем увеличения в нем содержания Li от 0,1 вес.% до 0,8 вес.%. При этом авторы обнаружили, что пластичность полученного сплава понижается (менее 0,5%), а скорость коррозии уменьшается более чем в два раза [6]. При добавлении к сплаву Zn-0,8%Li даже небольшого содержания Mg (0,2 вес.%) последующее проведение термической обработки приводит к повышению предела прочности (до 341 МПа) и росту пластичности (до 31%) [7].

Максимальная прочность цинковых сплавов системы Zn-Mg может быть повышена от 104 МПа до 265 МПа путем увеличения концентрации Mg с 0,1 до 1,5% и последующего отжига полученных сплавов [8]. Однако пластичность оптимизированных таким способом сплавов не превышает 1,5%. С другой стороны, авторы показали, что скорость коррозии значительно возрастает при легировании Zn атомами Mg (с 0,088 мм/г до 0,0165 мм/г) [8]. Результаты легирования чистого цинка 0,4% атомами Fe также показали увеличение пластичности примерно до 30% и предела прочности при растяжении до 135 МПа [9]. И наоборот, авторы [9] обнаружили обратный эффект: механические характеристики (предел прочности 125 МПа, пластичность ~7%) снизились при дальнейшем увеличении содержания Fe в Zn до 2,5%. Тем не менее, сплав системы Zn-Fe продемонстрировал удовлетворительную скорость коррозии (~0,045 мм/год) [9].

Попытки повысить прочность цинка только путем легирования различными элементами [10, 11] иногда отрицательно сказыва-

ются на скорости коррозии [12]. С другой стороны, применение дополнительных термомеханических обработок цинковых сплавов позволяет улучшить их механические характеристики и коррозионную стойкость. В частности, применение прокатки при температуре 250 °С со степенью обжатия 50% к сплаву Zn-0,4%Mg повышает предел прочности до 243 МПа, пластичность возрастает до 4%, а скорость коррозии не превышает 0,048 мм/год [13]. Понижением температуры прокатки до 150 °С и уменьшением содержания Mg до 0,1% авторам удалось повысить пластичность до 20% и даже понизить скорость коррозии до 0,045 мм/год [13]. Однако полученный сплав продемонстрировал ухудшение прочностных свойств [13]. Рассмотренные в [10–13] примеры показывают, что в цинковых сплавах можно сформировать не только высокопрочные состояния, но и существенно увеличить их пластичность. В этой связи получение цинковых сплавов с оптимальным сочетанием примесных элементов, а также проведение в них дополнительных термомеханических обработок для того, чтобы соответствовать требуемым критериям для имплантатов, являются актуальной задачей.

Повышение прочностных характеристик может быть достигнуто также путем уменьшения среднего размера зерна методами ИПД [14], быстрой кристаллизации [15], осаждения из паровой фазы [16]. Среди указанных методов особый интерес вызывает формирование УМЗ структуры методами ИПД [14], в основе которых лежит применение больших пластических деформаций при повышенном давлении и относительно низкой температуре [17, 18]. В частности, чистый цинк, полученный компактированием порошков шаровой мельницей, показал, что его предел текучести и предел прочности при растяжении может достигнуть 170 МПа при формировании наноструктуры с разме-

ром зерна в 20 нм [19]. Методом экструзии чистого цинка с вращающей фильерой были получены высокие прочностные свойства, а именно предел текучести и предел прочности 150 МПа и 250 МПа соответственно, хотя измельчения зерна в структуре не наблюдалось [20].

В недавних работах авторов [21, 22] путем оптимизации режимов ИПД кручением (ИПДК) (степень деформации 571, температура 150 °С, давление 6 ГПа) была сформирована уникальная УМЗ структура в сплаве Zn-1%Li-2%Mg, демонстрирующая высокий предел текучести ~385 МПа, предел прочности ~490 МПа и пластичность до 44%. Кроме того, был получен УМЗ сплав Zn-1%Mg-1%Fe с относительно высокими прочностными свойствами ( $\sigma_b$  ~415 МПа,  $\epsilon$  около 82%) путем легирования и формирования УМЗ структуры в результате ИПДК (3 оборота, 150 °С) [23]. Путем анализа механизмов упрочнения был сделан вывод о том, что основными причинами повышения прочности и пластичности в полученных УМЗ цинковых сплавах являются действия дисперсионного, зернограничного и гетеродеформационного типов упрочнения, включающего дислокационный тип [21–23].

Вместе с тем, применение полученных УМЗ сплавов Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe в качестве имплантатов в медицине требует проведения дополнительных исследований на коррозионную стойкость и биосовместимость. Как известно [24], биологическое действие различных имплантатов определяется путем цитотоксического исследования активности пролиферации клеток с образцами анализируемых сплавов и их экстрактами. Среди различных методов определения цитотоксичности в настоящее время широко применяются *in vitro* исследования с помощью метаболического теста Alamar Blue [25, 26]. Данный метод основан на флуорометрических и окислительно- восстано-

вительных свойствах резазурина и нефлуоресцентного соединения голубого цвета [25]. В данном тесте окисленный резазурин после внутриклеточного поглощения восстанавливается до флуоресцентного резорурфина. При облучении резорурфина в области ~600 нм он флуоресцирует в ярко-красном цвете, а относительная интенсивность флуоресценции (ОИФ) используется в качестве меры оценки жизнеспособности клеток. Данным методом авторы [27, 28] исследовали широкий круг цинковых сплавов на биосовместимость. В частности, для Zn и сплавов Zn-3Ag, Zn-3Ag-0,5Mg данным методом было продемонстрировано отсутствие цитотоксичности по отношению к клеткам MG-63 при концентрации  $\leq 12,5\%$  [27]. Кроме того, авторы [28] доказали биосовместимость и для УМЗ сплава Zn-1%Mg.

Целью данной работы является установление соответствия полученных УМЗ цинковых сплавов Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe к требованиям имплантатов по результатам исследований коррозионной стойкости и биосовместимости.

## 1. Методика проведения исследований

Исследования биосовместимости и коррозионных процессов проводили на образцах УМЗ цинковых сплавов Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe, демонстрирующих уникальные механические свойства [21–23]. Особенности и режимы получения УМЗ состояний в исследуемых цинковых сплавах приведены в наших предыдущих работах [15–18]. Коррозионные испытания проводили гравиметрическим методом в растворе Рингера (8,6 г/л – NaCl; 0,3 г/л – KCl; 0,25 г/л – CaCl<sub>2</sub>, pH = 7) в течение 90 дней. Для улучшения статистики исследования провели на двух одинаковых по форме образцах. Испытания проводили при постоянной температуре 38 °С. Образцы через каждые 48 часов доставали из коррозионной

среды, затем взвешивали и фотографировали (до и после удаления продуктов коррозии от поверхности образца). Очистку образцов от продуктов коррозии проводили согласно ASTM G1-03-E. При этом сначала образцы выдерживали в ультразвуковой ванне в растворе оксида хрома VI (200 г реагента на 1000 мл дистиллированной воды), а затем подвергали очистке в дистиллированной воде с применением ультразвуковой ванны KAISI-105. После очистки образцы сушили и взвешивали на весах с абсолютной погрешностью измерения 0,01 мг. Далее образцы снова подвергали выдержке в обновленной коррозионной среде. Скорость коррозии рассчитывали согласно методике ASTM G3-63592. Поверхность очищенных цинковых образцов после определенного промежутка времени исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Детали проведения РФА и РЭМ приведены в наших предыдущих работах [21, 22].

Оценку жизнеспособности клеток MG-63 цинковых сплавов проводили вплоть до семи суток согласно [29]. ОИФ и морфологические особенности клеток исследовали с помощью флуоресцентного микроскопа Axio Observer с использованием фазового контраста и системы светофильтров.

Для проведения сравнительного анализа аналогичные исследования были выполнены в КЗ цинковых сплавах Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe.

## 2. Результаты исследований

*Результаты исследования скорости коррозии, микроструктуры и фазовых превращений в цинковых сплавах Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe при коррозионных испытаниях.*

В табл. 1 приведены фотографии внешнего вида КЗ и УМЗ образцов Zn-1%Li-2%Mg

(после удаления продуктов коррозии) и измеренные значения скорости потери массы в зависимости от времени выдержки в коррозионной среде. После 7 суток выдержки в растворе Рингера на поверхности как КЗ, так и УМЗ образцов сплава Zn-1%Li-2%Mg видны остатки продуктов коррозии (табл. 1). В КЗ сплаве наблюдается равномерное затемнение поверхности сплава, что свидетельствует о протекании фронтальной коррозии по всей поверхности образца. В случае выдержки в растворе Рингера УМЗ сплава наблюдается существенное затемнение периферии дискообразного образца (табл. 1). Данный факт свидетельствует о том, что на краю УМЗ образца процессы коррозии протекают интенсивнее. Центральная область УМЗ образца имеет практически такой же цвет, что и его КЗ аналог (табл. 1).

Значение скорости потери массы после 7 суток выдержки составило 0,33% для КЗ сплава, а для УМЗ сплава – 0,51%. После 15 суток погружения КЗ и УМЗ образцов цинкового сплава в коррозионную среду на исследуемых поверхностях образцов появились видимые следы язвенной и питтинговой коррозии, а значения скорости потери массы растут (табл. 1). При этом УМЗ сплав Zn-1%Li-2%Mg, по сравнению с его КЗ аналогом, больше теряет свою массу. При дальнейшем увеличении времени выдержки образцов в растворе Рингера вплоть до 90 суток на поверхности сплавов наблюдается образование большего количества продуктов коррозии, а коррозионные язвы и питтинги продолжают расти. При этом скорости потери масс КЗ и УМЗ сплавов также увеличиваются (табл. 1). В результате проведенных исследований установили, что средняя скорость коррозии КЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg равна 0,0769 мм/год. В то же время УМЗ цинковый сплав Zn-1%Li-2%Mg показал повышение значения скорости коррозии до 0,0891 мм/год.

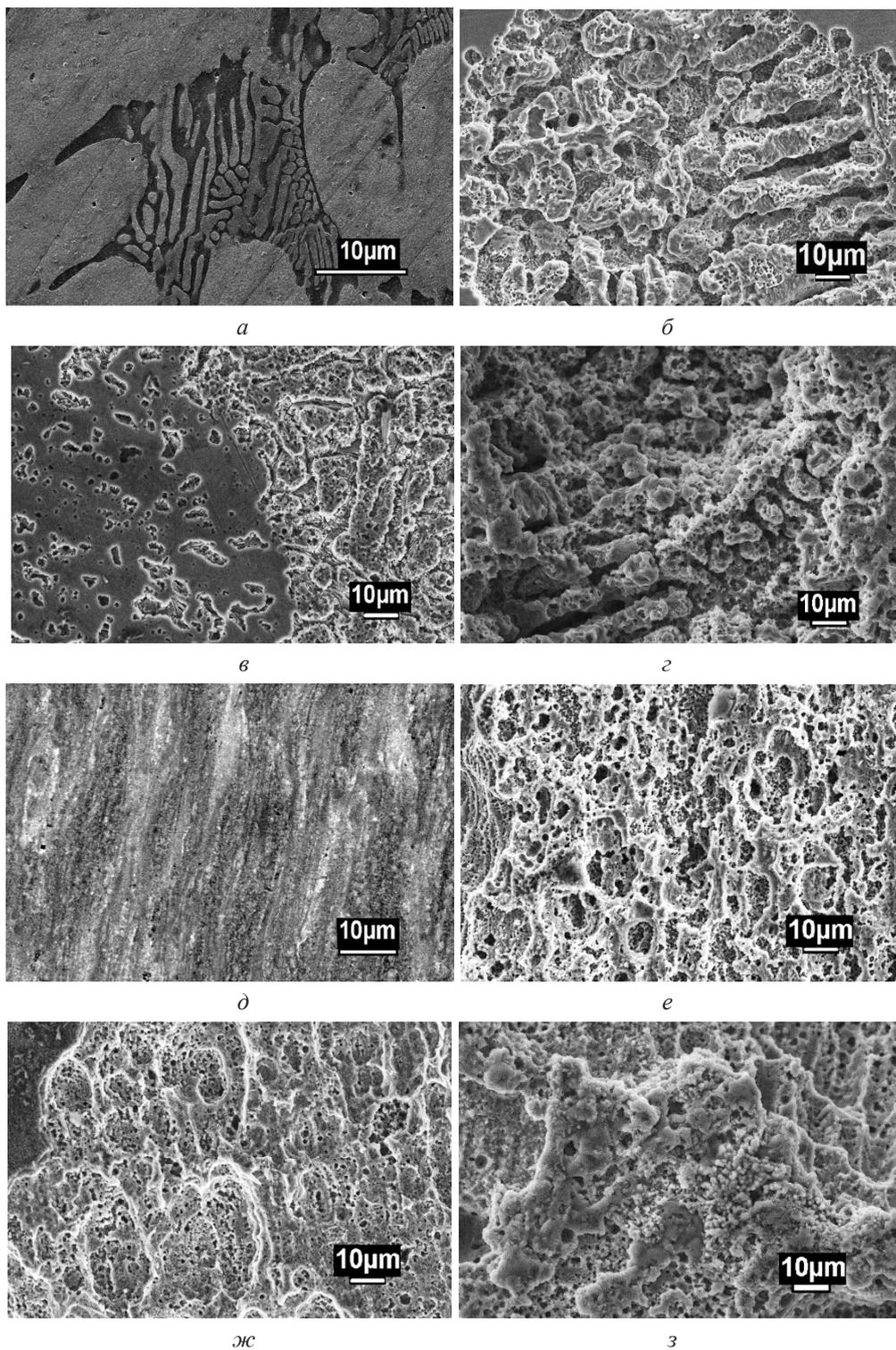
**Таблица 1.** Общий вид образцов КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Li-2%Mg и соответствующие им значения скорости потери массы при коррозионных испытаниях

**Table 1.** General view of the CG and UFG specimens of the Zn-1%Li-2%Mg alloys and their corresponding mass loss rate values in corrosion tests

	7 сут. / 7 days	15 сут. / 15 days	30 сут. / 30 days	45 сут. / 45 days	60 сут. / 60 days	90 сут. / 90 days
Общий вид КЗ образца / General view of the CG specimen						
Потеря массы КЗ образца, % / Mass loss of the CG specimen, %	0,33	1,01	1,51	1,79	2,24	2,91
Общий вид УМЗ образца / General view of the UFG specimen						
Потеря массы УМЗ образца, % / Mass loss of the UFG specimen, %	0,51	1,88	2,66	3,29	4,07	5,49

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения микроструктуры сплава Zn-1%Li-2%Mg, соответствующие КЗ и УМЗ состояниям, а также состояниям после их выдержки в коррозионной среде. В микроструктуре сплава Zn-1%Li-2%Mg, соответствующей КЗ состоянию, присутствуют фазы Zn+β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики (светлые участки), первичная β-LiZn<sub>4</sub> фаза (темные участки), а также фаза MgZn<sub>2</sub> (рис. 1, а). Наиболее подробно эти фазы проанализированы в наших предыдущих исследованиях [21, 22]. Анализ показал, что после выдержки КЗ цинкового сплава в агрессивной среде в течение 15 суток наиболее глубокие следы поражения пластинчатой формы характерны для первичной β-LiZn<sub>4</sub> фазы (рис. 1, б). Данный факт свидетельствует о том, что фаза β-LiZn<sub>4</sub> в первую очередь подвержена коррозии. На поверхности Zn+β-LiZn<sub>4</sub> структуры видны многочисленные очаги коррозии в виде язв и пустот (рис. 1, в).

Продукты коррозии по данным энергодисперсионного спектрального (ЭДС) анализа образованы из атомов Zn, Mg, O и Cl. Возможно, в продуктах коррозии также присутствуют атомы Li и H, однако метод ЭДС не позволяет обнаружить эти легкие элементы. При увеличении времени выдержки сплава в растворе Рингера до 45 суток интенсивность протекания коррозионных процессов усиливается (рис. 1, в). Об этом свидетельствует вовлечение в процесс коррозии все большей и большей поверхности КЗ образца. В частности, на поверхности КЗ сплава можно увидеть участки фронтальной, язвенной и питтинговой коррозии. Размеры коррозионных язв и глубина питтингов в результате выдержки до 45 суток возрастают. После выдержки сплава в коррозионной среде в течение 90 суток практически вся поверхность анализируемого образца поражена коррозией, а следы остатков продуктов коррозии наблюдаются по всей поверхности (рис. 1, г, табл. 1).



**Рис. 1.** РЭМ-изображения микроструктуры КЗ (а-г) и УМЗ (д-з) Zn-1%Li-2%Mg сплавов, подвергнутых коррозии в растворе Рингера.  
 а – КЗ состояние; б – КЗ + 15 сут.; в – КЗ + 45 сут.; г – КЗ + 90 сут.; д – УМЗ состояние; е – УМЗ + 15 сут.; ж – УМЗ + 45 сут.; з – УМЗ + 90 сут.

**Fig. 1.** SEM images of the microstructure of the CG (a-g) and UFG (d-z) Zn-1%Li-2%Mg alloys corroded in Ringer's solution.  
 a – CG condition; б – CG + 15 days; в – CG + 45 days; г – CG + 90 days; д – UFG condition; е – UFG + 15 days; ж – UFG + 45 days; з – UFG + 90 days

Микроструктура УМЗ Zn-1%Li-2%Mg сплава, сформированная в результате ИПДК обработки, приведена на рис. 1, д. Видно, что в УМЗ сплаве сформирована совершенно иная структура, состоящая из фаз Zn, Zn +  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> и Zn + Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, имеющих форму полос. В отличие от КЗ состояния, в УМЗ цинковом сплаве при ИПДК помимо измельчения зеренной структуры в этих фазах (полосах) реализуется процесс динамического старения. В частности, в результате динамического старения в фазе Zn выпадают частицы  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> и Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, а в фазе  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> возникают частицы Zn. Эти фазовые превращения подробно изучены в работах [21, 22]. После 15 суток выдержки УМЗ сплава в растворе Рингера коррозионным процессам подвержены все фазы: Zn, Zn +  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> и Zn + Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (рис. 1, е). Продукты коррозии на поверхности УМЗ сплава имеют как сферическую, так и удлиненную форму.

В данном состоянии помимо фронтальной коррозии также видны очаги язвенной и питтинговой коррозии. Как и в случае КЗ сплава, продукты коррозии УМЗ сплава также образованы из атомов Zn, Mg, O и Cl. При увеличении времени выдержки УМЗ сплава до 45 суток наблюдается увеличение не только продуктов коррозии, но и рост коррозионных язв и питтингов. При этом размеры кристаллитов в продуктах коррозии также растут. После 90 суток выдержки УМЗ сплава в растворе Рингера и удаления продуктов коррозии обнаружили, что вся поверхность образца поражена коррозией, т.е. коррозия становится наиболее серьезной (рис. 1, з, табл. 1).

Для установления фазового состава продуктов коррозии провели РФА. Соответствующие дифрактограммы КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Li-2%Mg после выдержки в агрессивной среде в течение 15, 45 и 90 суток приведены на рис. 2.

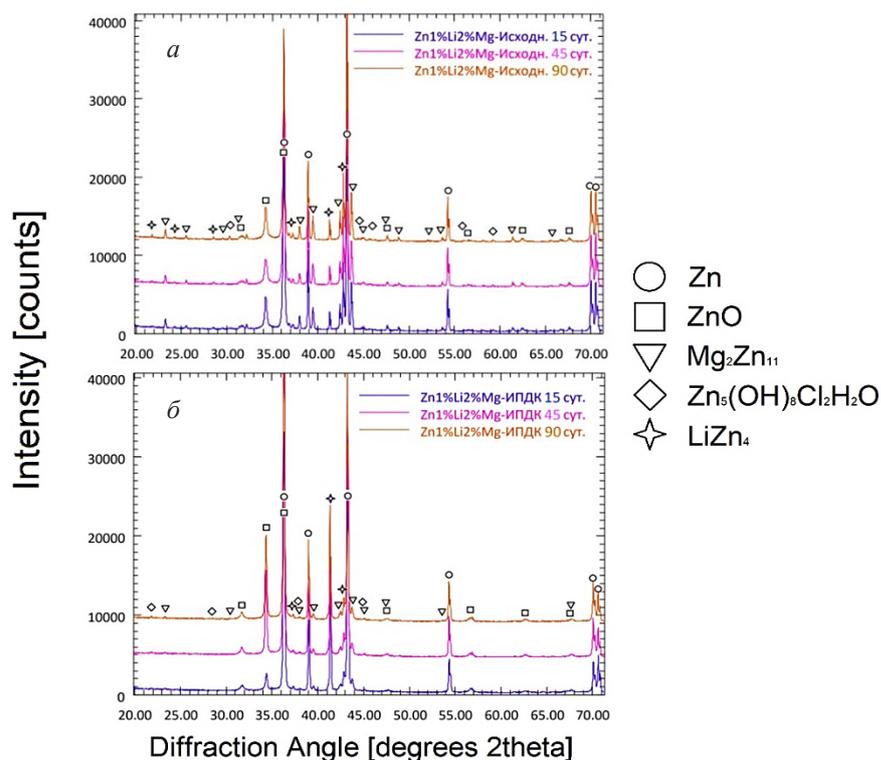


Рис. 2. Дифрактограммы Zn-1%Li-2%Mg сплавов после различных этапов выдержки в коррозионной среде: а – КЗ состояние; б – УМЗ состояние

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the Zn-1%Li-2%Mg alloys after different stages of exposure in the corrosive medium: а – CG state; б – UFG state

После 15 суток выдержки КЗ сплава в растворе Рингера на поверхности образца выявляются продукты коррозии, преимущественно состоящие из цинкита  $ZnO$  (рис. 2, а). Помимо фазы цинкита на дифрактограмме можно идентифицировать фазы  $Zn$ ,  $\beta-LiZn_4$  и  $Mg_2Zn_{11}$ , типичные для исходного КЗ сплава  $Zn-1\%Li-2\%Mg$ . По мере увеличения времени выдержки сплава в коррозионной среде (45 суток) интенсивности рефлексов цинкита на дифрактограмме растут, что свидетельствует о росте массовой доли цинкита и расширении площади поражения образца при коррозии (рис. 2, а). В данном состоянии в продуктах коррозии помимо цинкита еще обнаруживается симонколеит ( $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ ) (рис. 2, а). При

дальнейшем увеличении времени выдержки до 90 суток наблюдается последующий рост весовых долей цинкита и симонколеита. При выдержке в коррозионной среде УМЗ сплава  $Zn-1\%Li-2\%Mg$  в течение 15 суток, как и в случае КЗ сплава, продукты коррозии в основном состоят из фазы цинкита (рис. 2, б). Однако в отличие от КЗ состояния, на поверхности УМЗ сплава содержание симонколеита гораздо больше. При увеличении времени выдержки УМЗ образца в агрессивной среде наблюдается усиление рефлексов, соответствующих цинкиту и симонколеиту (рис. 2, б). Это связано с увеличением весовых долей цинкита и симонколеита на поверхности сплава, а также с ростом площади поражения в результате коррозии.

**Таблица 2.** Общий вид образцов КЗ и УМЗ сплавов  $Zn-1\%Mg-1\%Fe$  и соответствующие им значения скорости потери массы при коррозионных испытаниях

**Table 2.** General view of the CG and UFG specimens of the  $Zn-1\%Mg-1\%Fe$  alloys and their corresponding values of mass loss rate in corrosion tests

	1 сут. / 1 day	10 сут. / 10 days	25 сут. / 25 days	40 сут. / 40 days	60 сут. / 60 days	90 сут. / 90 days
Общий вид КЗ образца / General view of the CG specimen						
Потеря массы КЗ образца, % / Mass loss of the CG specimen, %	0,06%	0,31%	0,7%	1%	1,5%	2,3%
Общий вид УМЗ образца / General view of the UFG specimen						
Потеря массы УМЗ образца, % / Mass loss of the UFG specimen, %	0,08%	0,88%	1,78%	2%	2,9%	4,25%

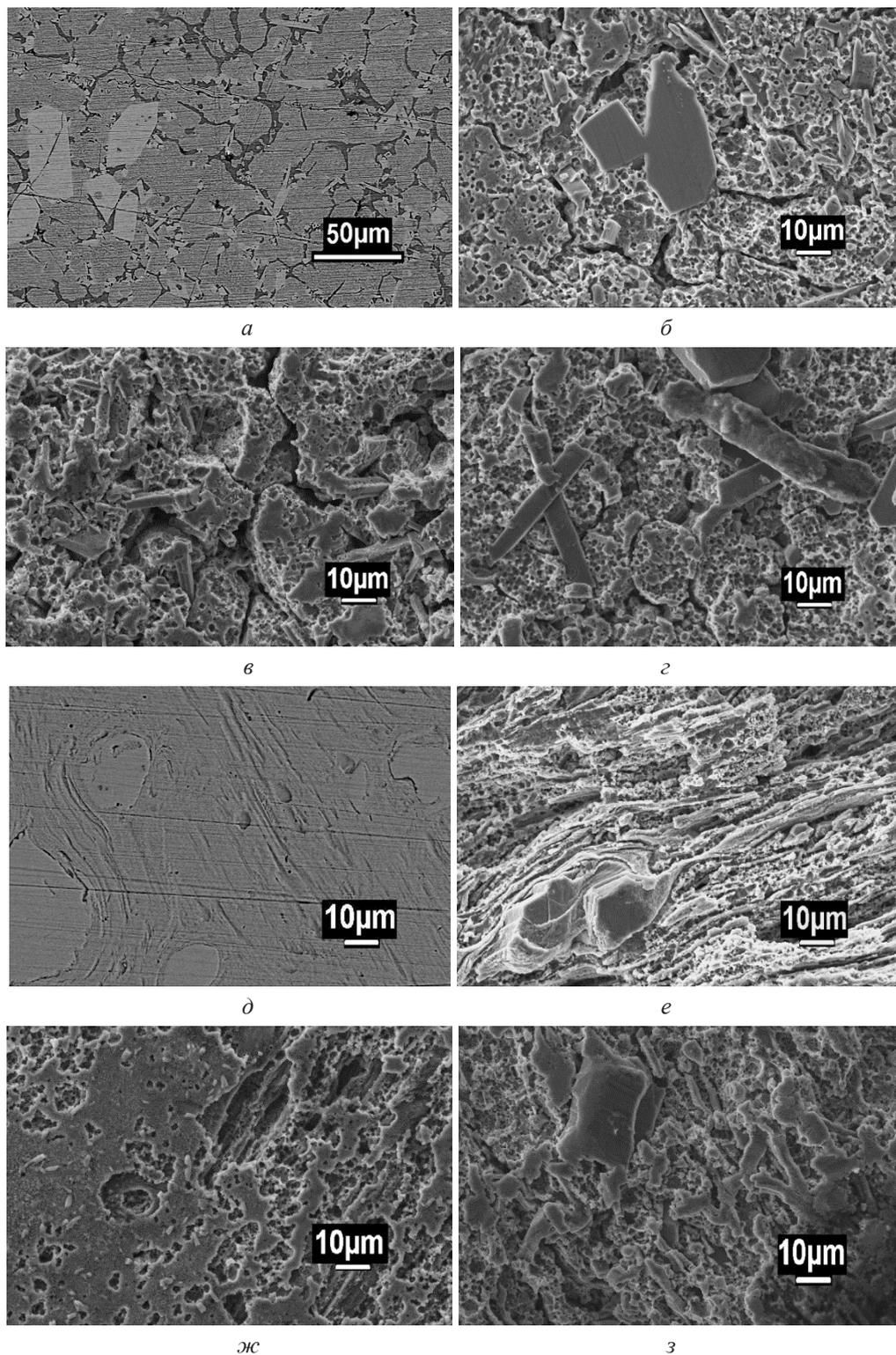
В табл. 2 приведены фотографии внешне-го вида КЗ и УМЗ Zn-1%Mg-1%Fe сплавов, а также образцов, подвергнутых коррозии после различных интервалов выдержки в растворе Рингера. Кроме того, в табл. 2 сведены значения скорости потери масс в зависимости от времени выдержки в агрессивной среде. Видно, что уже после 1 суток выдержки КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Mg-1%Fe в растворе Рингера поверхности образцов покрыты продуктами коррозии. Потери массы КЗ и УМЗ образцов цинкового сплава существенно не отличаются (табл. 2).

После 10 суток выдержки поверхности КЗ и УМЗ сплавов стали более темными, а следы остатков продуктов коррозии увеличились (табл. 2). При этом потеря массы в УМЗ сплаве по сравнению с его КЗ аналогом резко возрастает. Как и в случае УМЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg, периферия образца УМЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe, по сравнению с его центральной областью, имеет более темный цвет. Это свидетельствует о том, что на начальных этапах выдержки периферия образца УМЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe больше подвержена коррозии. При дальнейшем увеличении времени выдержки (25 суток) на поверхностях КЗ и УМЗ сплавов наблюдаются видимые коррозионные язвы и питтинги (табл. 2). При этом поверхности образцов становятся еще темнее, что связано с увеличением содержания продуктов коррозии в язвах и питтингах (табл. 2). После 90 суток выдержки потеря массы в КЗ сплаве равна 2,3%, а в УМЗ сплаве – 4,25%. Данный факт свидетельствует о том, что в УМЗ сплаве Zn-1%Mg-1%Fe процессы коррозии протекают интенсивнее. По результатам исследований, выполненных в течение 90 суток, установили, что средняя скорость коррозии КЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe равна 0,045 мм/год, а для УМЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe – 0,061 мм/год.

На рис. 3 приведены РЭМ-изображения микроструктуры исходных КЗ и УМЗ Fe цинковых сплавов Zn-1%Mg-1%, а также снимки анализируемых сплавов после различных этапов выдержки в коррозионной среде.

Микроструктура исходного КЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe состоит из фаз Zn, FeZn<sub>13</sub> и Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (рис. 3, а). Относительно светлые области овальной формы на рис. 3, а соответствуют фазе Zn, а более темная между ними соответствует фазе Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (рис. 1, а) [23]. Фаза FeZn<sub>13</sub> на рис. 3а имеет четкие прямые границы.

РЭМ-изображения КЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe, выдержанного после 10, 40 и 90 суток в коррозионной среде, показаны на рис. 3, б–г. Анализ поверхности показал, что при выдержке КЗ образцов в растворе Рингера процессы коррозии в основном протекают в фазах Zn и Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>. При этом фаза FeZn<sub>13</sub> более устойчива к коррозии, поскольку ее зерна не имеют значительных разрушений (рис. 3, б–г). ЭДС-анализ показал наличие в продуктах коррозии атомов Zn, Fe, Mg, O и Cl. В сплаве УМЗ Zn-1%Mg-1%Fe, полученном в результате ИПДК, сформировалась полосовая структура, состоящая из фаз Zn, Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> и FeZn<sub>13</sub> (рис. 3, д). Помимо измельчения зерен выявленных фаз в сплаве реализуется динамическое старение, при котором в фазе Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> выпадают частицы MgZn<sub>2</sub> и Zn сферической формы, а в фазе Zn зарождаются и растут частицы Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>. При выдержке УМЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe в растворе Рингера в течение 10 суток процессы коррозии протекают по фазам Zn и Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, образуя коррозионные язвы (рис. 3, е). При увеличении времени выдержки до 40 суток площадь поражения поверхности образца увеличивается (рис. 3, ж). В то же время на поверхности образца видны многочисленные зерна фазы FeZn<sub>13</sub>, которые не подвержены коррозии (рис. 3, ж). Размеры кристаллитов в продуктах коррозии с увеличением времени выдержки также растут. После 90 суток нахождения УМЗ образца в растворе Рингера размеры коррозионных язв увеличиваются (рис. 3, з). Содержание продуктов коррозии, сосредоточенных в язвах и питтингах, также растет. Площадь поражения УМЗ сплава становится больше по сравнению с его КЗ аналогом. Как и в случае КЗ образца, при выдержке УМЗ образца в агрессивной среде продукты коррозии состоят из атомов Zn, Fe, Mg, O и Cl.



**Рис. 3.** РЭМ-изображения микроструктуры КЗ (*a–z*) и УМЗ (*д–з*) сплавов Zn-1%Mg-1%Fe, подвергнутых коррозии в растворе Рингера.  
*a* – КЗ состояние; *б* – КЗ + 10 сут.; *в* – КЗ + 40 сут.; *г* – КЗ + 90 сут., *д* – УМЗ состояние, *е* – УМЗ + 10 сут., *ж* – УМЗ + 40 сут.; *з* – УМЗ + 90 сут

**Fig. 3.** SEM images of the microstructure of the CG (*a–z*) and UFG (*д–з*) Zn-1%Mg-1%Fe alloys corroded in Ringer's solution.  
*a* – CG condition; *б* – CG + 10 days; *в* – CG + 40 days; *г* – CG + 90 days, *д* – UFG condition, *е* – UFG + 10 days, *ж* – UFG + 40 days; *з* – UFG + 90 days

Для идентификации фаз в продуктах коррозии после различных этапов выдержки в агрессивной среде провели РФА. Дифрактограммы КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Mg-1%Fe для исследованных состояний приведены на рис. 4.

Анализ показал, что после 10 суток выдержки КЗ сплава в растворе Рингера на поверхности образца образуются продукты коррозии, в основном состоящие из цинкита ZnO (рис. 4, а). При этом фаза  $\text{FeZn}_{13}$ , характерная для КЗ состояния, переходит в его  $\text{FeZn}_{10,98}$  модификацию, т.е. реализуется фазовое превращение  $\text{FeZn}_{13} \rightarrow \text{FeZn}_{10,98}$ . При увеличении времени выдержки КЗ образцов в коррозионной среде до 40 суток доля фазы ZnO растет. При дальнейшем увеличении времени выдержки КЗ образцов в агрессивной среде до 90 суток на поверхности сплава, помимо фазы цинкита, наблюдается фаза симонколеита ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$ ) массовой долей не более 3,5% (рис. 4, а). При этом доля

фазы цинкита на поверхности цинкового сплава растет.

Дифрактограммы сплава УМЗ Zn-1%Mg-1%Fe после различных режимов выдержки в коррозионной среде показаны на рис. 4, б. Как и в случае КЗ сплава, на поверхности УМЗ сплава после 10 суток выдержки в агрессивной среде наблюдаются продукты коррозии, относящиеся к цинкиту. При этом содержание цинкита больше по сравнению с таковым, характерным для КЗ состояния сплава. В данном состоянии (УМЗ+коррозия 10 сут.) также наблюдается фазовый переход  $\text{FeZn}_{13} \rightarrow \text{FeZn}_{10,98}$ . После 40 суток выдержки, помимо фазы цинкита (содержание 33,6%), на поверхности сплава образуется симонколеит весовой долей не более 4,0 % (рис. 4, б). После 90 суток выдержки УМЗ образца в коррозионной среде доля цинкита падает, а содержание симонколеита растет. При этом доля симонколеита гораздо выше по сравнению с аналогичным состоянием КЗ сплава (КЗ + коррозия 90 сут.).

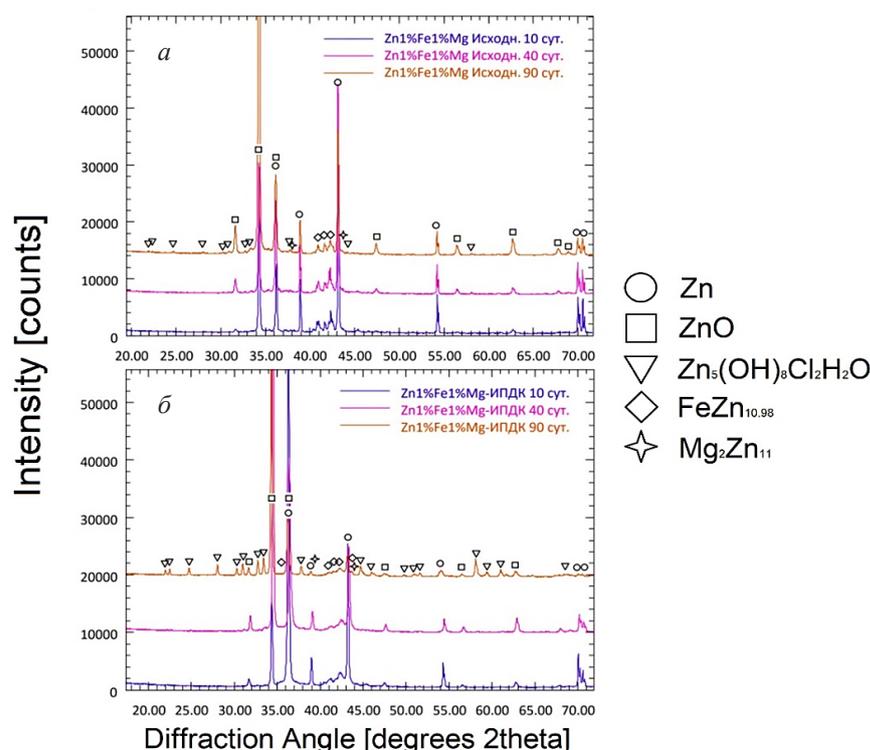


Рис. 4. Дифрактограммы сплавов Zn-1%Mg-1%Fe после различных этапов выдержки в коррозионной среде: а – КЗ состояние; б – УМЗ состояние

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the Zn-1%Mg-1%Fe alloys after different stages of exposure in the corrosive medium: а – CG state; б – UFG state

Результаты исследований жизнеспособности клеток MG-63 в КЗ и УМЗ цинковых сплавах.

На рис. 5 показаны результаты метаболического теста КЗ и УМЗ цинковых сплавов, выполненных на реагенте Alamar Blue. Полученные результаты представлены в виде зависимости относительной интенсивности флуоресценции (ОИФ) от времени инкубации.

Клетки, инкубированные в 25% экстрактах образцов КЗ и УМЗ цинковых сплавов в тесте с Alamar Blue в течение 1 суток, слегка повысили метаболическую активность (ОИФ около 25%). Однако в случае КЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe наблюдается повышение величины ОИФ до 40% (рис. 5). На 3 сутки инкубации видно общее снижение уровня метаболической активности во всех КЗ и УМЗ цинковых сплавах (рис. 5). При этом ОИФ не превышает 15% (рис. 5). Это, по-видимому, связано со снижением активности сыворотки в составе культуральной среды.

На 7 сутки инкубации с 25% экстрактов образцов сплавов в тесте с Alamar Blue уровень метаболической активности клеток во всех образцах вырос, но ОИФ не превышает 20%.

Клетки, инкубированные с 12,5% экстрактов образцов КЗ и УМЗ цинковых сплавов Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe в тесте с Alamar Blue в течение 1 суток, продемонстрировали 50–80% уровень метаболической активности по шкале ОИФ (рис. 1). Особенно повышенное значение величины ОИФ наблюдается в КЗ и УМЗ сплавах Zn-1%Mg-1%Fe (рис. 5). Кроме того, УМЗ сплав Zn-1%Li-2%Mg также демонстрирует высокое значение ОИФ. На 3 сутки инкубации наблюдается общая тенденция понижения уровня метаболической активности во всех исследуемых цинковых сплавах (рис. 1). На седьмые сутки инкубации с 12,5 % экстрактов относительно высокий уровень метаболической активности клеток в КЗ и УМЗ сплавах Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe сохраняется (рис. 5).

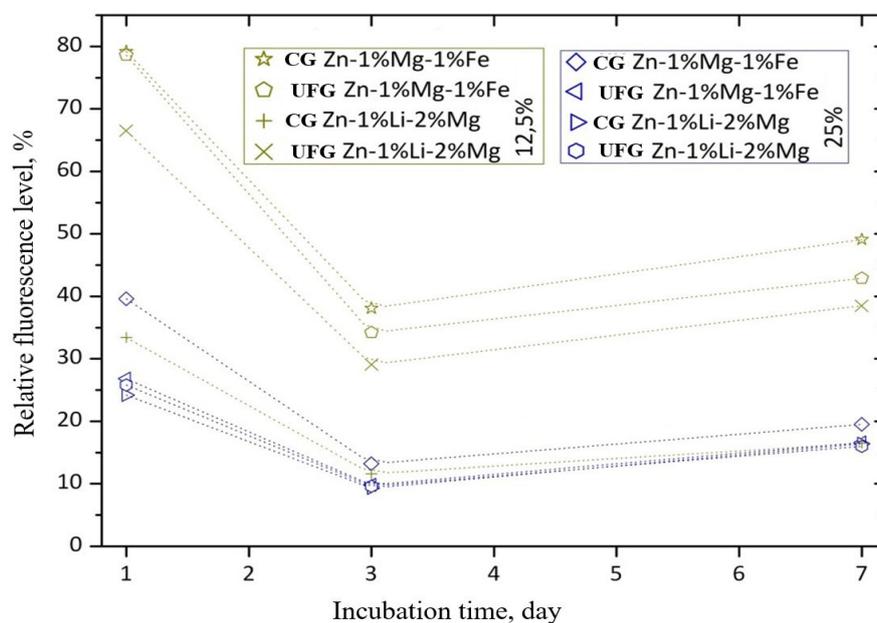


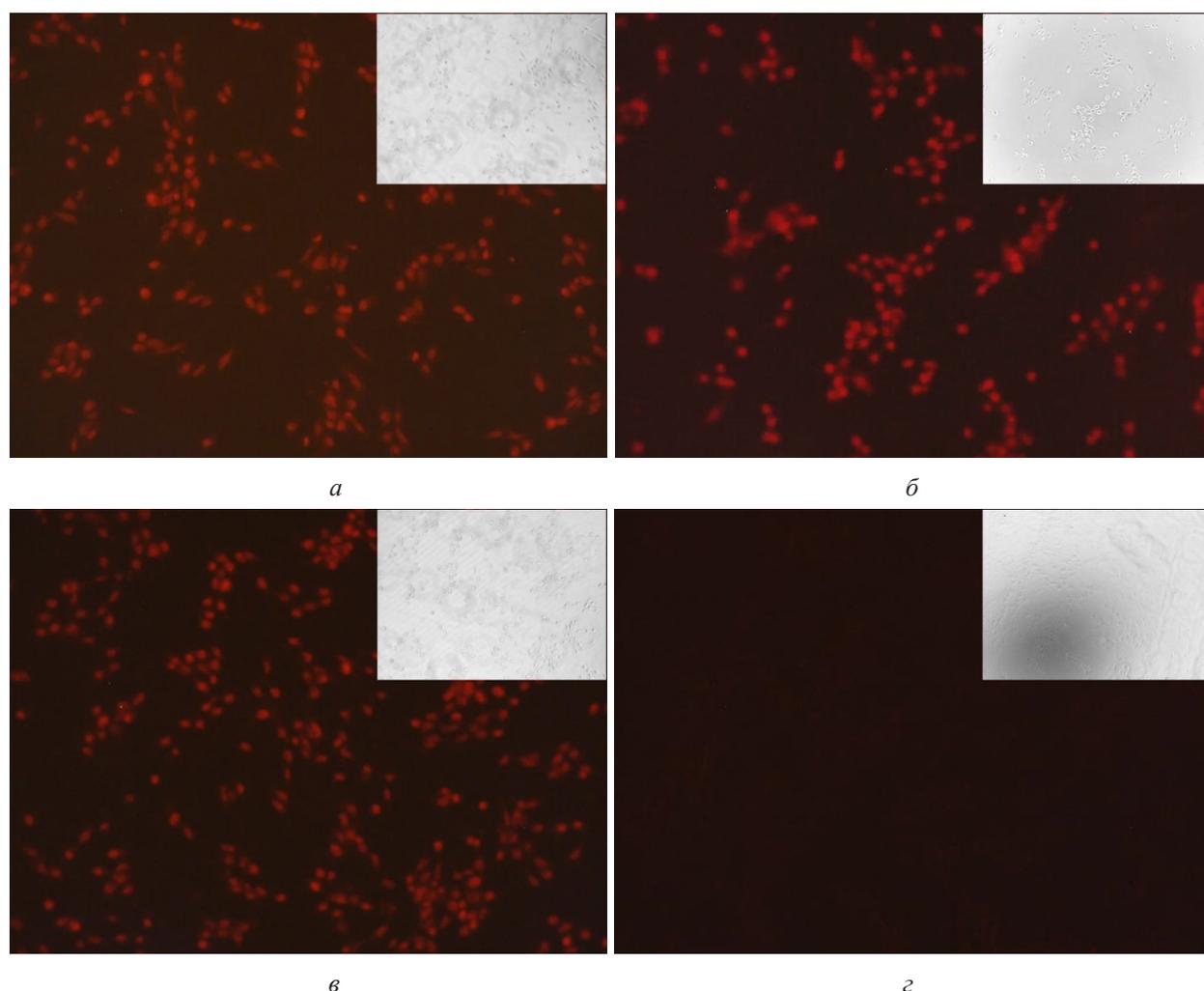
Рис. 5. Относительный уровень флуоресценции в тесте с Alamar Blue на цитотоксичность 12,5% и 25% экстрактов образцов цинковых сплавов в зависимости от времени инкубации

Fig. 5. Relative fluorescence levels in the test with Alamar Blue for cytotoxicity of 12.5% and 25% extracts of the zinc alloy samples as a function of incubation time

Результаты анализа морфологических особенностей клеток MG-63 в КЗ и УМЗ цинковых сплавах.

Фотографии, демонстрирующие морфологические особенности клеток MG-63 в КЗ и УМЗ сплавах Zn-1%Li-2%Mg, приведены на рис. 6. Для выявления доли мертвых клеток проводили окрашивание клеток MG-63 йодистым пропидием. Микроскопический анализ проводили после 7 су-

ток инкубации с 25% и 12,5% экстрактами образцов цинковых сплавов. В лунках с 25% и 12,5% экстрактами образцов КЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg в основном наблюдаются округлые клетки без отростков (рис. 6, а, б). В то же время местами выявляются мелкие клетки веретеновидного типа, доля которых больше на поверхности КЗ образца Zn-1Li-2Mg с 25% экстрактом (рис. 6, а).



**Рис. 6.** Фотографии, демонстрирующие морфологические особенности клеток MG-63 в экстрактах КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Li-2%Mg при увеличении в 100 раз:

а – 25% экстракт в КЗ сплаве; б – 12,5% экстракт в КЗ сплаве; в – 25% экстракт в УМЗ сплаве; г – 12,5% экстракт в УМЗ сплаве. Во вставках к рисункам приведены изображения в режиме фазового контраста

**Fig. 6.** Photographs showing the morphological features of the MG-63 cells in the extracts of the CG and UFG Zn-1%Li-2%Mg alloys at 100x magnification:

а – 25% extract in the CG alloy; б – 12.5% extract in the CG alloy; в – 25% extract in the UFG alloy; г – 12.5% extract in the UFG alloy. The insets to the figures show the images in the phase contrast mode

Анализ снимков показывает, что после 7 суток инкубации ядра клеток активно воспринимают йодистый пропидий и окрашиваются красным цветом (рис. 6, а, б). Данный факт указывает на наличие погибших клеток в КЗ сплаве Zn-1%Li-2%Mg. Характер морфологических особенностей клеток MG-63 в УМЗ сплаве Zn-1%Li-2%Mg с 25% экстрактом соответствует таковой, реализованной для КЗ сплава (рис. 6, в). Однако при ре-

ализации данного эксперимента выявляется меньшее количество клеток веретеновидного типа. При уменьшении содержания экстракта до 12,5% на поверхности сплава УМЗ Zn-1%Li-2%Mg не наблюдается реакция красителя (йодистый пропидий) с клетками (рис. 6, г). Данный факт указывает на то, что на поверхности УМЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg с 12,5% экстракта практически все клетки MG-63 выжили после 7 суток инкубации.

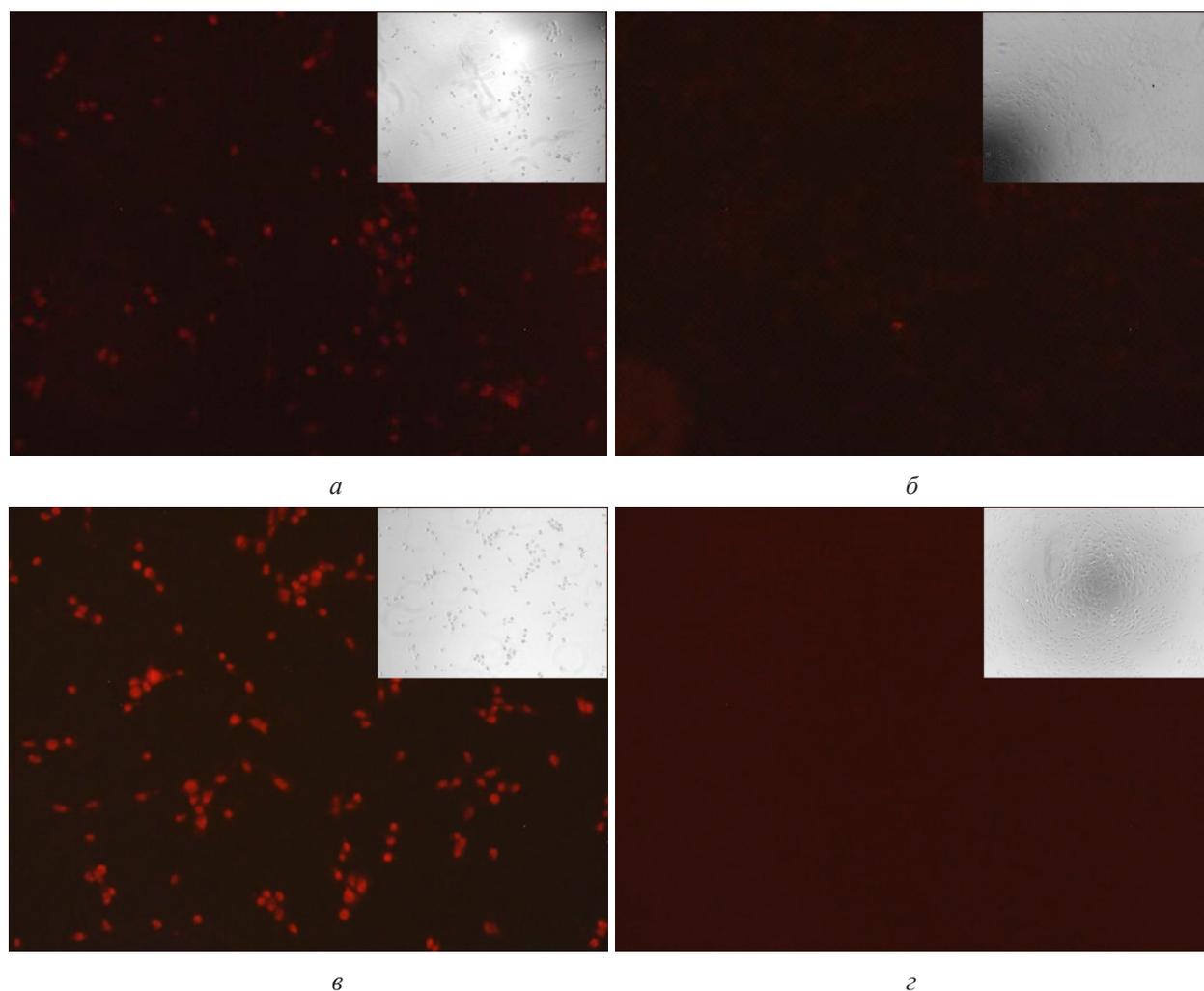


Рис. 7. Фотографии, демонстрирующие морфологические особенности клеток MG-63 в экстрактах образцов КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Mg-1%Fe при увеличении в 100 раз:

*а – 25% экстракт в КЗ сплаве; б – 12,5% экстракт в КЗ сплаве; в – 25% экстракт в УМЗ сплаве; г – 12,5% экстракт в УМЗ сплаве. Во вставках к рисункам приведены изображения в режиме фазового контраста*

**Fig. 7.** Photographs showing the morphological features of the MG-63 cells in the extracts of the CG and UFG Zn-1%Mg-1%Fe alloy samples at 100x magnification:

*а – 25% extract in the CG alloy; б – 12.5% extract in the CG alloy; в – 25% extract in the UFG alloy; г – 12.5% extract in the UFG alloy. The insets to the figures show the images in the phase contrast mode*

Микрофотографии результатов взаимодействия клеток MG-63 с красителем после их выдержки в 25% и 12,5% экстрактах на поверхности КЗ и УМЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe приведены на рис. 7. В отличие от КЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg, на поверхности КЗ Zn-1%Mg-1%Fe сплава, на которую нанесены 25% и 12,5% экстракты, выявляется меньшее количество окрашенных красным цветом клеток (рис. 7, а, б). Данный факт свидетельствует о меньшем количестве мертвых клеток. При нанесении на УМЗ сплав Zn-1%Li-2%Mg 25% экстракта доля окрашенных клеток в результате флуоресценции йодистого пропидия в их ядрах возрастает (рис. 7, в). Морфология клеток соответствуют округленной форме без отростков. Однако при использовании 12,5% экстракта на поверхности УМЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg наблюдается практически полное отсутствие мертвых клеток (рис. 7, г).

При проведении прецизионных исследований обнаружили большое количество прикрепленных и распластанных клеток. При этом эти клетки практически не воспринимали краситель йодистого пропидия.

### 3. Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что в УМЗ сплаве Zn-1%Li-2%Mg, по сравнению с его КЗ аналогом, коррозионные процессы протекают более интенсивно. Заметную разницу в скорости потери массы наблюдали уже на начальных этапах (до 15 суток) выдержки УМЗ цинкового сплава в коррозионной среде (табл. 1). Причиной тому явилось ускорение процессов коррозии на периферии дискообразного образца, где появились области значительного затемнения (табл. 1). При увеличении времени выдержки КЗ и УМЗ образцов в растворе Рингера на их поверхности наблюдали видимые следы язвенной и питтинговой коррозии, а значения скорости потери массы выросли (табл. 1). На конечных этапах выдержки образцов в коррозионной среде фиксировали образование большего количества продуктов кор-

розии на поверхности образцов КЗ и УМЗ. Данный факт, очевидно, связан с образованием больших очагов коррозии в сплавах и втягиванием в процесс коррозии большего приповерхностного объема КЗ и УМЗ образцов (табл. 1). Результаты визуального осмотра показали, что на периферии УМЗ цинкового сплава процессы коррозии реализуются интенсивнее. Как известно [21, 22], при ИПДК формируется неоднородная структура в результате неравномерной деформации: центральная область дискообразного образца практически не деформируется, а периферия образца характеризуется сильным измельчением структурных элементов, интенсивными фазовыми переходами и полнотой протекания динамического старения. В этой связи можно утверждать, что коррозионные процессы в рассмотренных цинковых сплавах интенсивнее протекают в области большей деформации при ИПДК обработке.

РФА показал, что продукты коррозии в КЗ и УМЗ сплавах преимущественно состоят из цинкита ZnO (рис. 2). В то же время после 45 суток выдержки сплава в коррозионной среде помимо цинкита еще обнаружили симонколеит. При этом на поверхности УМЗ сплава, по сравнению с его КЗ аналогом, симонколеит выпадал больше. На последних этапах выдержки образцов в агрессивной среде наблюдали увеличение содержания цинкита и симонколеита. Это, по-видимому, связано с ростом площади поражения сплава при коррозионных испытаниях. При этом образование симонколеита авторы [30] связали с активизацией питтинговой коррозии. Анализ показал, что в КЗ сплаве Zn-1%Li-2%Mg процессы коррозии в первую очередь протекают в первичной фазе  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>, а далее реализуются в фазе Zn +  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики (рис. 1, б-г). В то же время для УМЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg характерно протекание преимущественно фронтальной коррозии (рис. 1, ж, з). Исследования показали, что скорость коррозии для КЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg равна 0,0769 мм/год, а для сплава в УМЗ состоянии – 0,0891 мм/год. Полученное

значение для КЗ сплава хорошо согласуется с таковыми, полученными в работах [6, 31]. Причинами повышения скорости коррозии в УМЗ сплаве Zn-1%Li-2%Mg можно считать высокое содержание фазы  $Mg_2Zn_{11}$ , возросшую весовую долю легированной фазы Zn, выпадение в нем частиц  $Mg_2Zn_{11}$ , понижение доли фазы  $\sim LiZn_3$  и повышение доли фазы  $Mg_2Zn_{11}$ . Стандартные электродные потенциалы для Zn, Li и Mg равны соответственно  $-0,76$  В,  $-3,04$  В и  $-2,37$  В. Замещение атомов Zn атомами Li и Mg понижает электродный потенциал фазы цинка, т.е. делает его большим по модулю. В этой связи легированная атомами Li и Mg фаза Zn в УМЗ сплаве (также фаза  $\sim LiZn_3$ ) корродирует быстрее, чем чистая фаза Zn (нелегированная) в его КЗ аналоге. Наличие атомов Li и Mg в фазе цинка подтверждает повышенное значение его периода решетки [21], а также выпадение частиц при динамическом старении [22]. В то же время понижение весовой доли фазы  $\sim LiZn_3$  по сравнению с КЗ состоянием также способствует росту скорости коррозии сплава в целом. Тем не менее, найденная величина скорости коррозии удовлетворяет требованиям к биосовместимым цинковым сплавам, используемым в качестве стентов сердечно-сосудистой хирургии (менее  $0,020$  мм/год) [4, 5].

В отличие от сплава Zn-1%Li-2%Mg, в сплаве Zn-1%Mg-1%Fe процессы коррозии протекают менее интенсивно. Как и в случае УМЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg, УМЗ сплав Zn-1%Mg-1%Fe также демонстрирует большую потерю массы при коррозионных испытаниях по сравнению с его КЗ аналогом. На поверхности как КЗ, так и УМЗ сплавов на начальных этапах выдержки наблюдали видимые коррозионные язвы и питтинги (табл. 2). При промежуточных этапах выдержки образцов в растворе Рингера (40, 60 суток) толщина продуктов коррозии увеличивается, и это свидетельствует о том, что большая часть КЗ и УМЗ образцов поражена коррозией. На последних этапах выдержки образцов (90 сут.) вся поверхность КЗ и УМЗ

образцов поражена в результате коррозии. РФА показал, что на поверхности КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Mg-1%Fe образуются продукты коррозии, состоящие из цинкита ZnO (рис. 4). В то же время на последних этапах (90 сут.) выдержки сплава в растворе Рингера на поверхности образцов, помимо фазы цинкита, наблюдали фазу симонколеита. При этом на поверхности УМЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe после 90 суток выдержки формируется большее количество симонколеита по сравнению с аналогичным состоянием КЗ сплава. Более того, РФА показал, что как в КЗ, так и в УМЗ сплаве Zn-1%Mg-1%Fe при выдержке в коррозионной среде реализуется фазовый переход  $FeZn_{13} \rightarrow FeZn_{10,98}$ . По результатам исследований установили, что средняя скорость коррозии для КЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe равна  $0,05$  мм/год, а для его УМЗ состояния –  $0,061$  мм/год. В целом можно сделать вывод о том, что высокие прочностные свойства УМЗ сплава Zn-1%Mg-1%Fe (предел прочности  $\sigma_b = 415$  МПа, пластичность  $e = 82\%$ ) и удовлетворительная коррозионная стойкость демонстрируют соответствие данного сплава критериям биосовместимых цинковых сплавов ( $\sigma_b > 300$  МПа,  $e > 15\%$ , скорость коррозии  $> 0,5$  мм/год). Полученный УМЗ сплав Zn-1%Mg-1%Fe может быть использован в качестве ортопедических имплантатов для внутренней фиксации костей [4, 5]. Однако применение УМЗ сплавов Zn-1%Li-2%Mg и Zn-1%Mg-1%Fe в качестве имплантатов еще требует проведения исследований на биосовместимость.

Результаты метаболического теста продемонстрировали наилучшую выживаемость клеток MG-63 в течение 7 суток (более 30%) при инкубировании с 12,5% экстрактами образцов КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Mg-1%Fe, а также УМЗ сплава Zn-1%Li-2%Mg (рис. 5). При концентрациях экстрактов меньше 12,5% эти сплавы склонны проявлять практически полное отсутствие цитотоксичности. По мере роста концентрации экстракта образцов (клеточную среду меняли на 25%) выживаемость клеток MG-63 падает, что свидетельствует о

росте цитотоксичности этих экстрактов. В частности, при 25% концентрации экстракта образцов выживаемость клеток MG-63 составляет не более 40% (рис. 5). Согласно стандарту ISO 10993–5, когда жизнеспособность клеток образцов превышает 75%, то степень цитотоксичности составляет от 0 до 1, что соответствует отсутствию или незначительной цитотоксичности. Так, КЗ и УМЗ сплавы Zn-1%Mg-1%Fe после 1 суток продемонстрировали отсутствие цитотоксичности в 12,5% экстракте (рис. 5). Даже после 7 суток выдержки КЗ и УМЗ сплавы Zn-1%Mg-1%Fe, а также УМЗ сплав Zn-1%Li-2%Mg показывали умеренную цитотоксичность в 12,5% экстракте (рис. 5). Повышенная выживаемость клеток MG-63 в УМЗ сплаве Zn-1%Mg-1%Fe может быть связана с наличием ионов  $Fe^{2+}$ , стимулирующих их рост и пролиферацию. Действительно, скорость коррозии у сплава Zn-1%Mg-1%Fe меньше, чем у Zn-1%Li-2%Mg. В этой связи при испытаниях ионы Mg должны эффективнее образовываться в сплаве Zn-1%Li-2%Mg, чем в сплаве Zn-1%Mg-1%Fe, поскольку в первом сплаве содержание Mg больше. В этой связи ионы  $Fe^{2+}$  в экстрактах образцов должны больше способствовать выживаемости клеток по сравнению с ионами Li. Активизация процессов пролиферации и ингибирующие эффекты клеток при увеличении концентрации  $Fe^{2+}$  в цинковом сплаве также отмечены в [32].

Анализ морфологии клеток MG-63 для образцов КЗ и УМЗ сплавов Zn-1%Mg-1%Fe и Zn-1%Li-2%Mg также показал хорошую выживаемость (рис. 6, 7). При этом результаты наблюдения морфологии клеток в целом соответствуют результатам метаболического теста с Alamar Blue при добавлении к клеткам 25% и 12,5% экстрактов образцов сплавов. Как известно, основными причинами понижения жизнеспособности клеток является высокая концентрация ионов и условия контакта клеток с поверхностью материала [33]. В цинковых сплавах в процессе метаболических тестов могут выпадать раз-

личные ионы:  $Zn^{2+}$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  и т.д. [8, 34], которые действительно формируют цинкит ( $Zn^{2+}+H_2O \rightarrow ZnO+2H^+$ ) и симонколеит ( $5ZnO+5H_2O+2Cl^- \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O+4OH^-$ ). При этом высокое содержание цинкита и симонколеита свидетельствует о высокой концентрации этих ионов. Повышенные содержания экстракта образцов до 25% приводит к локальному росту концентрации  $Zn^{2+}$  ионов, и данный факт, по-видимому, способствует частичной гибели клеток MG-63. Данное предположение действительно согласуется с результатами роста интенсивности резозурина в культуральной среде и данными морфологических особенностей, представленных на рис. 5 и 6. В то же время понижение концентрации экстракта усиливает жизнеспособность клеток MG-63.

В целом проведенный анализ показал, что полученные УМЗ цинковые сплавы демонстрируют отсутствие цитотоксичности по отношению к клеткам MG-63 при концентрации  $\leq 12,5\%$ .

### Выводы

Повышенные механические свойства и улучшенная коррозионная стойкость образцов УМЗ сплавов Zn-1%Li-2%Mg (0,089 мм/год) и Zn-1%Mg-1%Fe (0,061 мм/год) свидетельствуют о том, что эти материалы перспективны для изготовления имплантатов. Анализ морфологии клеток MG-63 в КЗ и УМЗ образцах двух сплавов показал отсутствие цитотоксичности. Цинковые сплавы Zn-1%Mg-1%Fe и Zn-1%Li-2%Mg могут применяться как в ортопедических имплантатах для восстановления внутренней костной ткани, так и в сердечно-сосудистой хирургии.

### Благодарности / Acknowledgments

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00667, <https://rscf.ru/project/23-29-00667>.*

*The research was supported by grant of the Russian Science Foundation No. 23-29-00667, <https://rscf.ru/project/23-29-00667>.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhuo X., Wu Y., Ju J., Liu H., Jiang J., Hu Z., Bai J., Xue F. Recent progress of novel biodegradable zinc alloys: from the perspective of strengthening and toughening // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 17. P. 244-269. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.01.004
2. Chen S., Du T., Zhang H., Qi J., Zhang Y., Mu Y., Qiao A. Methods for improving the properties of zinc for the application of biodegradable vascular stents // *Biomaterials Advances*. 2024. V. 156. Article number 213693. DOI: 10.1016/j.bioadv.2023.213693.
3. Chen K., Gu X., Zheng Y. Feasibility, challenges and future prospects of biodegradable zinc alloys as orthopedic internal fixation implants // *Smart Materials in Manufacturing*. 2024. V. 2. Article number 100042. DOI: 10.1016/j.smmf.2023.100042.
4. Yuan W., Xia D., Wu S., Zheng Y., Guan, Z., Rau J.V. A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals. *Bioactive Materials*. 2022; (7): 192–216. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.05.018
5. Luqman M., Ali Y., Zaghoul M.M.Y., Sheikh F.A., Chan V., Abdal-hay A. Grain Refinement Mechanism and its effect on Mechanical Properties and Biodegradation Behaviors of Zn Alloys – A Review // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 24. P. 7338-7365. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.04.219
6. Li Z., Shi Z.-Z., Hao Y., Li H., Zhang H., Liu X., Wang L.-N. Insight into role and mechanism of Li on the key aspects of biodegradable Zn-Li alloys: Microstructure evolution, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity // *Materials Science and Engineering C*. 2020. Vol. 114. Article number 111049. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111049
7. Zhang Y., Yan Y., Xu X., Lu Y., Chen L., Li D., Dai Y., Kang Y., Yu K. Investigation on the microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and biocompatibility of newly developed Zn-0.8%Li-(Mg, Ag) alloys for guided bone regeneration// *Materials Science and Engineering: C*. 2019. Vol. 99. P. 1021-1034. DOI: 10.1016/j.msec.2019.01.120
8. Ye L., Huang H., Sun C., Zhuo X., Dong Q., Liu H., Ju J., Xue F., Bai J., Jiang J. Effect of grain size and volume fraction of eutectic structure on mechanical properties and corrosion behavior of as-cast Zn–Mg binary alloys // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. (16). P. 1673-1685. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.101>
9. Su Y., Fu J., Lee W., Du S., Qin Y.-X., Zheng Y., Wang Y., Zhu D. Improved mechanical, degradation, and biological performances of Zn–Fe alloys as bioresorbable implants // *Bioactive Materials*. 2022. V. 17. P. 334-343. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.12.030.
10. Li H.F., Xie X.H., Zheng Y.F., Cong Y., Zhou F.Y., Qiu K.J., Wang X., Chen S.H., Huang L., Tian L., Qin L. Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Article number 10719. DOI: 10.1038/srep10719
11. Yao C., Wang Z., Tay S.L., Zhu T., Gao W. Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 602. P. 101–107. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.025
12. Vojtěch D., Kubásek J., Šerák J., Novák P. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation // *Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7. P. 3515–3522. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.05.008
13. Li C., Huang T., Liu Z. Effects of thermomechanical processing on microstructures, mechanical properties, and biodegradation behaviour of dilute Zn–Mg alloys // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. V. 23. P. 2940-2955. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.01.203.
14. Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V., Beygelzimer Y., Blank V., Botta W., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikev N., Estrin Yu., Faraji G. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // *Materials Research Letters*. 2022. Vol. 10. № 4. P. 163–256. DOI: 10.1080/21663831.2022.2029779
15. Inoue A. Fabrication and novel properties of nanostructured Al base alloys // *Materials Science Engineering A*. 1994. Vol. 179-180. P. 57–61. DOI: 10.1016/0921-5093(94)90164-3
16. Li Z.G., Smith D.J., Sickafus K. Observations of nanocrystals in thin TbFeCo films // *Applied Physics Letters*. 1989. Vol. 55. № 9. P. 919–921. DOI: 10.1063/1.101622
17. Валиев Р.З., Жияев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 479 с.
18. Valiev R.Z., Estrin Y., Horita Z., Langdon T., Zehetbauer M., Zhu Y. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation // *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2016. Vol. 68. № 4. P. 1216–1226. DOI: 10.1007/s11837-016-1820-6
19. Zhang X., Wang H., Scattergood R.O., Narayan J., Koch C.C. Modulated oscillatory hardening and dynamic recrystallization in cryomilled nanocrystalline Zn // *Acta Materialia*. 2002. Vol 50. № 16. P. 3995–4004. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00199-4
20. Korbel A., Pospiech J., Bochniak W., Tarasek A., Ostachowski P., Bonarski J. New structural and mechanical features of hexagonal materials after room temperature

extrusion using the KoBo method // *International Journal of Materials Research*. 2011. Vol. 102. № 4. P. 464–473. DOI: 10.3139/146.110490

21. Ситдииков В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В. Микроструктура и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg, подвергнутого интенсивной пластической деформации. *Frontier Materials & Technologies*. 2023. № 2. С. 117–130. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-7

22. Ситдииков В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg // *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 2023. V. 6. P. 35–43. DOI: 10.17073/0021-3438-2023-6-35-43.

23. Ситдииков В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В. Микроструктура, кристаллографическая текстура и механические свойства сплава Zn–1,0%Mg–1,0%Fe, подвергнутого интенсивной пластической деформации // *Frontier Materials & Technologies*. 2024. № 2. С. 00–00. DOI: (принята в печать).

24. Méry B., Guy J. B., Vallard A., Espenel S., Ardail D., Rodriguez-Lafrasse C., Rancoule C., Magné N. In vitro cell death determination for drug discovery: A landscape review of real issues // *Journal of Cell Death*. 2017. V. 10. P. 1–8. DOI: 10.1177/1179670717691

25. Fields, R., Lancaster, M. Dual-attribute continuous monitoring of cell proliferation/cytotoxicity // *American biotechnology laboratory*. 1993. V. 11. P. 48–50.

26. Longhin E.M., El Yamani N., Rundén-Pran E., Dusinska M. The alamar blue assay in the context of safety testing of nanomaterials // *Front Toxicol*. 2022. V. 4. Article number 981701. DOI: 10.3389/ftox.2022.981701.

27. Wątroba M., Bednarczyk W., Szewczyk P.K., Kawałko J., Mech K., Grünwald A., Unalan I., Taccardi N., Boelter G., Banzhaf M., Hain C., Bała P., Boccaccini A.R. In vitro cytocompatibility and antibacterial studies on biodegradable Zn alloys supplemented by a critical assessment of direct contact cytotoxicity assay // *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2023. V. 111(2). P. 241–260. DOI: 10.1002/jbm.b.35147.

28. Martynenko N., Anisimova N., Tabachkova N., Rybalchenko G., Shchetinin I., Rybalchenko O.,

Shinkareva M., Prosvirnin D., Lukyanova E., Temralieva D., Kolytygin A., Kiselevskiy M., Dobatkin S. Improved Mechanical Properties of Biocompatible Zn–1.7%Mg and Zn–1.7%Mg–0.2%Zr Alloys Deformed with High-Pressure Torsion. *Metals*. 2023. V. 13(11). Article number 1817. DOI: 10.3390/met13111817

29. ГОСТ Р ИСО 10993.5-99 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5. Исследование на цитотоксичность: методы «in vitro» на линии остеобластоподобных клеток MG-63 с использованием метаболического теста с реагентом Alamar Blue.

30. Young J., Reddy R.G. Synthesis, mechanical properties, and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn–Li–Cu alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V.844. Article number 156257. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156257.

31. Li Z., Shi Z.-Z., Yan Y., Zhang D., Yang K., Li, H.-F., Zhang H., Wang, L.-N. Suppression mechanism of initial pitting corrosion of pure Zn by Li alloying. *Corrosion Science*. 2021. V. 189. Article number 109564. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.1095

32. Yue R., Niu J., Li Y., Ke G., Huang H., Pei J., Ding W., Yuan G. In vitro cytocompatibility, hemocompatibility and antibacterial properties of biodegradable Zn–Cu–Fe alloys for cardiovascular stents applications // *Materials Science and Engineering C*. 2020. V. 113. Article number 111007. DOI:10.1016/j.msec.2020.111007

33. Shearier E.R., Bowen P.K., He W., Drelich A., Drelich J., Goldman J., Zhao F. In vitro cytotoxicity, adhesion, and proliferation of human vascular cells exposed to zinc // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016. V. 2(4), P. 634–642. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.6b00035.

34. Huang T., Liu Z., Wu D., Yu H. Microstructure, mechanical properties, and biodegradation response of the grain-refined Zn alloys for potential medical materials // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. V. 15. P. 226–240. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.08.024