

УДК 669.55:621.785.3:621.785.784

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ НА СТРУКТУРУ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЧИСТОГО ЦИНКА И СПЛАВА Zn-1% Mg-0,1% Dy¹

©2024 г. Н.С. Мартыненко^{1*}, Д.Р. Темралиева^{1*}, О.В. Рыбальченко^{1*},
Е.А. Лукьянова^{1*}, Н.Ю. Анисимова^{1*,2*,3*}, М.В. Шинкарева^{1*,3*},
В.С. Юсупов^{1*}, М.В. Киселевский^{1*,3*}, С.В. Добаткин^{1*}

^{1*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: nmartynenko@imet.ac.ru

^{2*}Национальный медицинский исследовательский центр онкологии имени Н.Н. Блохина
Минздрава России, Москва

^{3*}Университет науки и технологий МИСИС, Москва

Поступила в редакцию 29 февраля 2024 г.

После доработки 25 апреля 2024 г. принята к публикации 25 апреля 2024 г.

Проведено исследование микроструктуры, механических свойств, коррозионной стойкости и биосовместимости *in vitro* чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy (мас.%) до и после ротационнойковки (РК). После РК при 200 °С в чистом цинке формируется частично рекристаллизованная структура с размером зерна ~20 мкм, а в сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy в структуре образуются зерна α -Zn, вытянутые вдоль направленияковки, а также глобулярные частицы фаз Mg_2Zn_{11} и $MgZn_2$. Формирование частично рекристаллизованной микроструктуры обеспечило повышение прочности σ_B чистого цинка с 44 ± 7 до 96 ± 1 МПа и одновременно пластичности δ с $6,2\pm 1,3$ до $20,2\pm 2,8\%$. Для сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК также отмечено увеличение предела прочности (с 132 ± 18 до 223 ± 16 МПа) и относительного удлинения (с $0,8\pm 0,5$ до $5,8\pm 1,1\%$). При этом РК не приводит к изменению потенциала коррозии исследуемых материалов, но ускоряет коррозию чистого цинка и замедляет коррозию сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy. Биосовместимость сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК не ухудшалась, а биосовместимость чистого цинка после обработки стала лучше, что снижает риск его цитопатогенного воздействия при длительном контакте образцов с кровью. В целом комбинация легирования чистого цинка магнием и диспрозием с ротационнойковкой позволяет существенно повысить его прочность и коррозионную стойкость без ухудшения биосовместимости.

Ключевые слова: биорезорбируемые материалы; ротационнаяковка; микроструктура; прочность; пластичность; коррозионная стойкость, биосовместимость *in vitro*.

В последние годы цинковые сплавы рассматриваются как перспективные материалы для создания биорезорбируемых имплантатов из-за их хорошей биосовместимости и приемлемой скорости деградации [1–3]. По скорости деградации цинк занимает место между быстро деградируемым магнием и медленно деградируемым железом, которые также рассматриваются как многообещающие биорезорбируемые металлы. При этом скоростью деградации цинка можно легко управлять, в первую очередь путем его легирования, а также модификацией микро-

структуры. Как показано в работе [4], скорость деградации может варьироваться от 0,02–0,19 мм/год для чистого цинка до 1,628 мм/год для сплава² Zn-1% Cu-0,1% Ti. Такой диапазон скоростей деградации существенно расширяет возможности использования цинковых сплавов в медицине. Однако, несмотря на многообещающую скорость деградации, весомым недостатком цинка как материала для остеосинтеза являются его низкие механические характеристики, которые не соответствуют качеству изделий такого типа. Так, по данным [5] предел проч-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 22-13-00024).

²Содержание элементов в сплавах здесь и далее в статье в мас.%

ности чистого цинка в литом состоянии составляет всего 33,6 МПа при относительном удлинении 1,2%. Легирование частично решает данную проблему, однако уровень прочности все еще остается критически низким [4]. К тому же литые медицинские сплавы на основе цинка обычно практически не имеют запаса пластичности из-за формирования хрупких фаз. Поэтому существует необходимость в улучшении механических характеристик чистого цинка и его сплавов путем деформации.

Ротационная ковка (РК) — перспективный способ улучшения механических свойств медицинских сплавов [6—8]. Она используется для упрочнения магниевых и титановых сплавов, однако данных о ее влиянии на цинковые сплавы крайне мало [9, 10]. В то же время проведенные исследования показали, что РК позволяет существенно повысить как прочность, так и пластичность медицинских цинковых сплавов. Для сплава Zn-0,45%Li после РК со степенью деформации 75,7% достигнут предел прочности $426,1 \pm 4,7$ МПа при относительном удлинении $139,2 \pm 18,6\%$ [10]. Такие значения прочности и пластичности после РК — результат сочетания дислокационного упрочнения, измельчения зерна, формирования особой конфигурации зерен α -Zn и фазовой составляющей сплава. Благодаря измельчению зерна и благоприятному расположению включений фазы увеличены прочность и пластичность также сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Ca в 1,6 и в 35—50 раз соответственно [9].

В настоящей работе исследовано совместное влияние добавки магния и диспрозия (1 и 0,1% соответственно), а также РК на структуру и свойства чистого цинка. Легирование магнием использовалось для повышения прочности чистого сплава за счет формирования упрочняющих богатых магнием фаз. Добавка диспрозия дополнительно упрочняет чистый цинк из-за формирования интерметаллида Du_2Zn_{17} , а также влияет на биологические свойства чистого цинка. Ранее было показано, что ионы Du^{3+} ингибируют пролиферацию опухолевых клеток разного генеза [11, 12]. Данный эффект позволит сделать сплав Zn-Mg-Du перспективным материалом для онкологической ортопедии. При этом ожидается, что деформация методом РК и добавки магния и диспрозия по-

высят прочностные характеристики благодаря формированию фаз Mg_2Zn_{11} , $MgZn_2$, Du_2Zn_{17} и модификации микроструктуры чистого цинка [13].

Материал и методики исследования. Для проведения исследования выбраны чистый цинк (чистота 99,997% Zn) и сплав Zn-1%Mg-0,1%Du (фактический состав: Zn-0,99%Mg-0,11%Du). В качестве сырья использовали цинк ЦВ00 (чистота 99,997% Zn), магний МГ95 (чистота 99,95% Mg) и диспрозий ДиМ-1 (чистота 99,9% Du). Выплавку проводили в индукционной печи РЭЛТЕК (Екатеринбург, Россия). Процесс выплавки осуществлялся без использования защитной среды и флюса. Далее расплав разливали в стальную форму диаметром 35 и высотой 150 мм и охлаждали на воздухе. Количественный анализ выполняли на серийном рентгенофлуоресцентном волноводисперсионном спектрометре BRUKER S8 Tiger (серия 2; Bruker, Германия). Обработку чистого цинка проводили в литом состоянии, тогда как сплав Zn-1%Mg-0,1%Du предварительно отжигали при 340 °С в течение 20 ч с последующей закалкой в воде.

Процесс РК осуществляли на ротационно-ковочной машине РКМ 2129.02 с частотой и ходом бойка соответственно 1920 мин^{-1} и 3 мм. Для этого из исходных слитков вырезали заготовки диаметром 19 мм и длиной 15 см. Деформацию проводили по ступенчатому режиму с понижением температуры с 300 до 200 °С. Перед первым проходом РК прутки нагревали при температуре 300 °С в течение 45 мин, а перед дальнейшими проходами РК длительность нагрева прутков составляла 15 мин перед каждой заменой бойков. При этом деформацию при температуре 300 °С проводили до логарифмической степени деформации $\varepsilon = 0,92$ (промежуточный диаметр 12 мм), а затем температуру постепенно понижали до 200 °С. Суммарная логарифмическая степень деформации составила 2,31, что соответствовало конечному диаметру, равному 6 мм. Все дальнейшие исследования проводились на материалах в исходном состоянии и после РК при $\varepsilon = 2,31$.

Микроструктуру чистого цинка и сплава Zn-1%Mg-0,1%Du до и после РК исследовали методом оптической микроскопии (микроскоп ADF I350 (ADF OPTICS CO. LTD, Ханчжоу, Китай). Структуру деформированных образцов изучали в направлении, параллель-

ном направлению РК. Размер структурных элементов рассчитывали с использованием программного обеспечения Image Expert Professional 3 (Nexsys, Москва).

Механические характеристики определяли в испытаниях на одноосное растяжение плоских образцов при комнатной температуре на электромеханической разрывной машине Instron 3382 (Instron, Великобритания). Рабочая длина образца 5,75 мм, поперечное сечение 1×2 мм. Из деформированных прутков образцы вырезали в продольном направлении. Для материалов в каждом из исследуемых состояний проводили по три измерения механических свойств, после чего рассчитывали среднее значение и среднеквадратичное отклонение.

Коррозионную стойкость определяли по построенным потенциодинамическим кривым. Исследование проводили при комнатной температуре в растворе 0,9% NaCl на потенциостате SP-300 (Bio-Logic SAS) с использованием плоской ячейки PAR (Ametek Instruments, Oak Ridge, TN, USA). Ячейка с трехэлектродной конфигурацией состоит из рабочего электрода (образец), электрода сравнения Ag/AgCl и противоиэлектрода в виде платиновой сетки. Сканирование проводили со скоростью 1 мВ/с в диапазоне от ОСП –150 мВ (нижняя граница) до ОСП + 550 мВ (верхняя граница), где ОСП — потенциал разомкнутой цепи. Время определения ОСП составляло 10 мин. Параметры коррозии рассчитывали с использованием программы ECLab (BioLogic, Франция) в соответствии со стандартом ASTM G59–97. При расчете параметров коррозии определяли потенциал коррозии E_{cor} , мВ, плотность тока коррозии j_{cor} , мкА/см², а также скорость коррозии CR , мм/год. Для определения среднего значения параметров проводилось сканирование не менее шести образцов для одного состояния каждого материала. Для расчета скорости коррозии, мм/год, использовали формулу [14]:

$$CR = 3,27 \cdot 10^{-3} j_{cor} EW / \rho S,$$

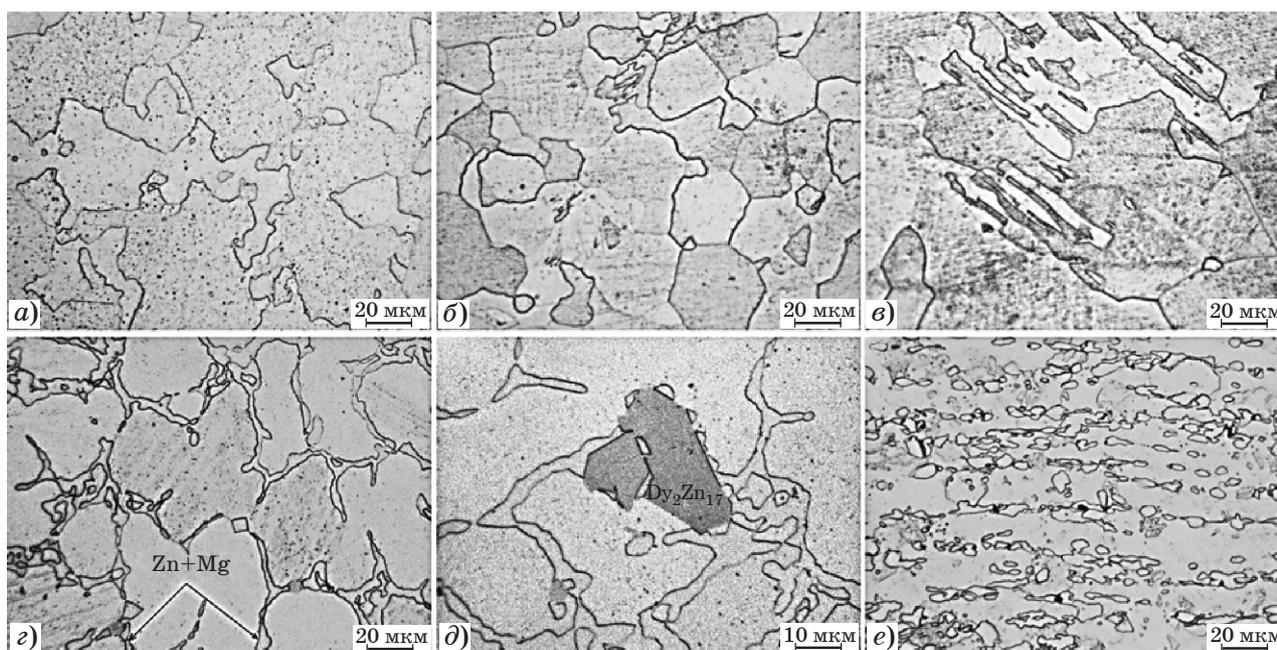
где EW — эквивалентная масса, г-экв; ρ — плотность сплавов, г/см³; S — площадь, см².

Исследования биосовместимости сплава проводили в условиях *in vitro*. Использовали образцы квадратной формы размером 5×5 мм и толщиной ~2 мм. Перед началом исследований образцы погружали на 1 ч в 70% -ный

этанол, после чего сушили в стерильной атмосфере. Подготовленные таким образом образцы далее инкубировали в 1 мл суспензий эритроцитов и лейкоцитов, отделяемых от крови здорового донора в течение 1 сут при 37 °С в среде с 5% углекислого газа. В контроле клетки инкубировали без образцов в таких же условиях. Количество эритроцитов и живых лейкоцитов подсчитывали через 2 ч инкубации с использованием клеточного анализатора ADAM II (NanoEntek, Юж. Корея). Гемолиз учитывали через 2, 4 и 24 ч инкубации по изложенной ранее методике [15] путем измерения адсорбции при длине волны 540 нм с использованием планшетного ридера Spark (Tecan, Швейцария). Цитотоксичность оценивали путем исследования релиза лактатдегидрогеназы во внеклеточную среду согласно методике [15]. Для этого использовали набор реактивов CytoTox 96® Non-Radioactive Cytotoxicity Assay (Promega, USA). Измерение проводили путем оценки адсорбции при длине волны 490 против 620 нм планшетного ридера Spark (Tecan, Швейцария) в соответствии с инструкцией производителя. В каждом тесте использовали не менее трех образцов одного типа. Все измерения выполняли в триплетах. Полученные результаты представляли как среднее значение ± среднеквадратичное отклонение. Для сравнительного анализа полученных результатов с контролем использовали t -критерий. Различия считали достоверными при вероятности $p < 0,05$.

Результаты исследования. Как видно на приведенных на фиг. 1 микроструктурах чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy в исходном (литом) состоянии и после РК, структура литого цинка состоит из дендритов произвольных формы и размера. Встречаются дендриты размером как 15—20, так и 80—100 мкм (фиг.1, а). В процессе РК чистого цинка развитие получают рекристаллизационные процессы с формированием зерен размером ~20 мкм. Кроме того, в структуре присутствуют мелкие зерна размером ~5 мкм, расположенные на границах и в тройных стыках больших зерен (фиг.1, б), встречаются отдельные двойники деформации шириной 3—5 мкм (фиг.1, в).

В сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy изменения структуры в процессе РК происходят несколько иначе. В исходном состоянии его структура состоит из дендритов α -Zn разме-



Фиг. 1. Микроструктура чистого цинка в литом состоянии (а) и после РК до 6 мм (б, в), а также сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy после отжига (г, д) и РК до 6 мм (е)

ром 25—30 мкм, окруженных сплошной сеткой нерастворившейся фазы, богатой магнием (фиг. 1, г). В ранее проведенных исследованиях [13] состав данной фазы был определен как смесь двух богатых магнием фаз: Mg_2Zn_{11} и $MgZn_2$. Также в структуре сплава после отжига методом оптической микроскопии выявлено наличие частиц фазы Dy_2Zn_{17} размером ~10 мкм (фиг. 1, д) [13]. Процесс РК приводит к вытягиванию зерна вдоль направления деформации. При этом формируется полосчатая структура, состоящая из зерен шириной ~10 и длиной 100—150 мкм. Кроме того, происходит измельчение богатой магнием фазы, которая из сплошной сетки по границам исходных дендритов трансформируется в строчки отдельных глобулярных частиц размером 3—5 мкм, вытянутых вдоль направления РК (фиг. 1, е).

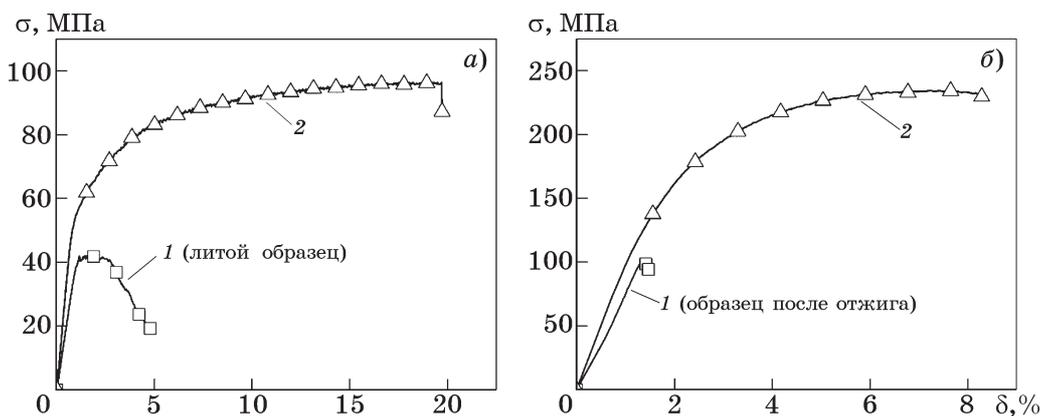
На фиг. 2 и в табл. 1 представлены результаты исследования механических свойств чистого цинка и сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до и после РК.

В результате РК существенно упрочняются как чистый цинк, так и сплав Zn-1%Mg-0,1%Dy, одновременно возрастает их пластичность. Для чистого цинка отмечается увеличение условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ почти в полтора раза (от 41 ± 8 до 60 ± 8 МПа) и предела прочности σ_B более чем в 2 раза (с 44 ± 7 до 96 ± 1 МПа). Относительное удлинение δ чистого цинка при этом увеличива-

ется в 3 раза (с $6,2 \pm 1,3$ до $20,2 \pm 2,8\%$). В случае сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy также наблюдается рост $\sigma_{0,2}$ (в 1,5 раза, от 124 ± 18 до 175 ± 21 МПа), предела прочности σ_B (в 1,7 раза, от 132 ± 18 до 223 ± 16 МПа) и относительного удлинения δ (от $0,8 \pm 0,5$ до $5,8 \pm 1,1\%$).

На фиг. 3 и в табл. 2 представлены результаты исследования коррозионной стойкости чистого цинка и сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до и после РК. Выявлено, что чистый цинк и сплав Zn-1%Mg-0,1%Dy после РК ведут себя по-разному. Стойкость к коррозии чистого цинка после РК не снижается: потенциал коррозии чистого цинка практически не изменяется и составляет соответственно -1005 ± 14 и -1012 ± 10 мВ для литого и деформированного состояний. Однако после РК отмечается существенное увеличение плотности тока коррозии j_{cor} и скорости коррозии CR чистого цинка. Так плотность тока коррозии после РК увеличилась с $14,0 \pm 1,9$ до $19,4 \pm 2,7$ мкА/см². Это соответствует росту скорости электрохимической коррозии с $0,28 \pm 0,09$ мм/год в литом состоянии до $0,49 \pm 0,16$ мм/год после РК.

В случае сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy ситуация прямо противоположная. С одной стороны, как и в случае чистого цинка, практически не изменяется потенциал коррозии (-1001 ± 34 и -1038 ± 14 мВ для сплава до и после РК соответственно), что говорит о том, что стойкость сплава к коррозии остается не-

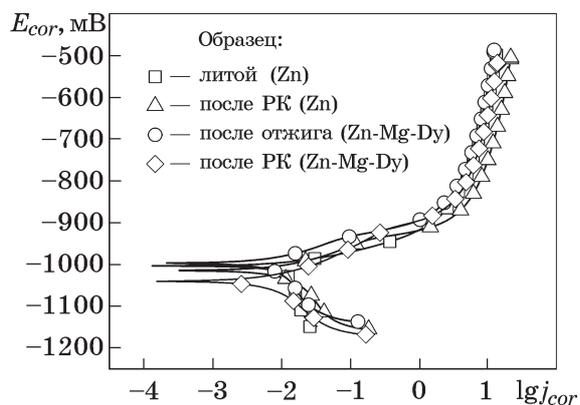


Фиг. 2. Диаграммы деформации чистого цинка (а) и сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до (1) и после (2) РК

Таблица 1

Характеристики механических свойств чистого цинка и сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до и после РК

Материал, состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Чистый цинк: литое	41±8	44±7	6,2±1,3
после РК	60±8	96±1	20,2±2,8
Сплав Zn-1% Mg-0,1%Dy: после отжига	124±18	132±18	0,8±0,5
после РК	175±21	223±16	5,8±1,1



Фиг. 3. Вольтамперограммы в тафельских координатах чистого цинка и сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до и после РК (электрод сравнения — Ag/AgCl)

изменной. С другой стороны, после РК происходит замедление скорости коррозии сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy. Плотность тока коррозии сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy уменьшилась с $13,7 \pm 3,4$ мкА/см² в отожженном состоянии до $4,5 \pm 2,5$ мкА/см² после РК. При этом скорость коррозии уменьшилась с $0,26 \pm 0,06$ мм/год в отожженном состоянии до $0,11 \pm 0,05$ мм/год после РК.

Учитывая назначение разрабатываемых материалов для медицинского применения, необходимо дать характеристику их биосовместимости. Биосовместимость исследовали в условиях *in vitro*, путем оценки влияния чистого цинка и сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до и после РК на состояние эритроцитов и лей-

Таблица 2

Коррозионная стойкость* чистого цинка и сплава Zn-1%Mg-0,1%Dy до и после РК (электрод сравнения — Ag/AgCl)

Материал, состояние	E_{cor} , мВ	j_{cor} , мкА/см ²	CR, мм/год
Чистый цинк: литое	-1005±14	14,0±1,9	0,28±0,09
после РК	-1012±10	19,4±2,7	0,49±0,16
Сплав Zn-1% Mg-0,1%Dy: после отжига	-1001±34	13,7±3,4	0,26±0,06
после РК	-1038±14	4,5±2,5	0,11±0,05

* E_{cor} — потенциал коррозии; j_{cor} — плотность тока коррозии; CR — скорость коррозии.

коцитов человеческой крови. Потенциальное негативное воздействие изучаемых материалов на целостность эритроцитов крови оценивали, измеряя уровень гемолиза, обусловленного высвобождением гемоглобина во внеклеточную среду. Измерения, проведенные через 2, 4 и 24 ч после начала инкубации, показали, что образцы чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy как в исходном состоянии, так и после РК не индуцировали статистически достоверное повышение уровня гемолиза в сравнении со спонтанным уровнем в контроле ($p>0,05$) (табл. 3).

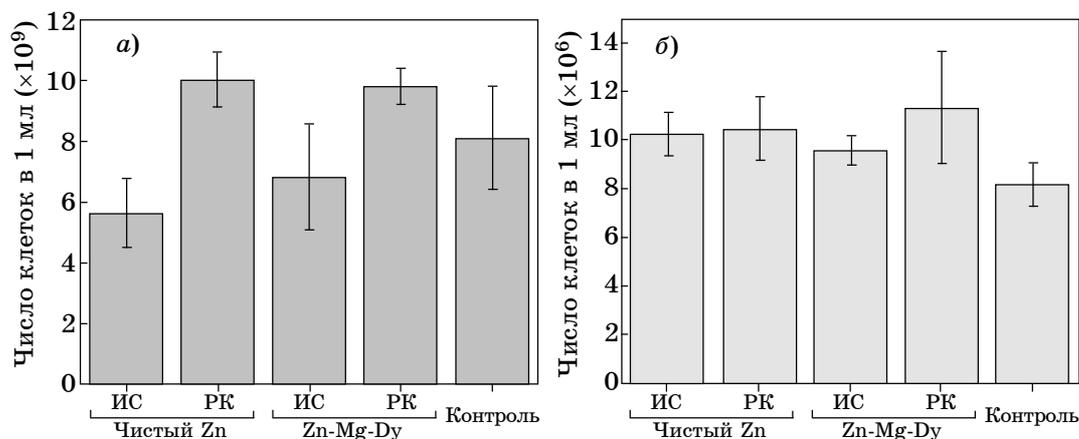
личения релиза лактатдегидрогеназы в сравнении с контролем (см. табл. 3). Однако можно отметить наличие тенденции нарастания релиза лактатдегидрогеназы после инкубации лейкоцитов с образцами литого цинка в сравнении с контролем ($p>0,05$), тогда как РК нивелирует этот негативный эффект.

Для дополнительной оценки цитолитического воздействия изучаемых образцов исследовалось изменение количества клеток крови после окончания периода коинкубации методом прямого подсчета (фиг. 4).

Таблица 3

Параметры биосовместимости чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy в исходном состоянии (ИС) и после РК

Параметр	Длительность инкубации, ч	Чистый цинк		Zn-1% Mg-0,1% Dy		Контроль
		ИС	РК	ИС	РК	
Гемолиз, %	2	0±0,1	0±0,1	0±0,1	0±0,6	0±0,1
	4	1±0,4	0±0,2	0±0,1	0±0,6	0±0,2
	24	2±1,4	0±0,6	0±0,1	0±0,3	0±0,6
Цитотоксичность, %	24	6,6±6,5	1,5±1,3	1,3±2,3	2,0±2,6	0±2,0



Фиг. 4. Изменение количества эритроцитов (а) и лейкоцитов (б) крови в процессе инкубации с образцами чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy в исходном состоянии (ИС) и после РК в сравнении с контролем

Для изучения цитотоксического воздействия опытных образцов чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy на ядерные клетки определяли релиз в среду инкубации внутриклеточного фермента лактатдегидрогеназы, ассоциированного с повреждением клеточной мембраны и гибелью клеток. В качестве клеточной модели использовали лейкоциты крови. Согласно полученным результатам инкубация со всеми изученными образцами не стимулировала достоверного уве-

Эти данные подтверждают выводы, полученные при изучении биологических эффектов другими методами. В частности, подтверждено, что образцы сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy не индуцировали повреждение клеточных мембран, приводящее к релизу гемоглобина и лактатдегидрогеназы во внеклеточную среду, поскольку не было отмечено снижения количества эритроцитов и лейкоцитов в процессе инкубации. Это позволяет заключить, что РК не ухудшает биосовместимость спла-

ва Zn-1% Mg-0,1% Dy *in vitro*. При этом после инкубации с образцами чистого цинка в литом состоянии концентрация эритроцитов к концу периода инкубации была значительно меньше, чем после контакта с образцами чистого цинка после РК. Это также коррелирует с результатами исследования гемолиза и цитотоксичности, где именно цинк в литом состоянии индуцировал их наиболее высокий уровень.

Обсуждение результатов. Исследование влияния РК на механические свойства, коррозионную стойкость и биосовместимость чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy показало, что РК приводит к одновременному росту прочности и пластичности обоих изученных материалов (прочностные характеристики возрастают в 1,5—2 раза, а пластичность — в 3—5 раз). В чистом цинке после РК формируется частично рекристаллизованная структура в результате деформации при температуре 200 °С, составляющей примерно половину температуры плавления. В данном случае следует ожидать протекания как динамической рекристаллизации во время теплой деформации, так и статической рекристаллизации в ходе промежуточных подогревов. При этом уменьшение размера зерна после РК приводит к росту прочности чистого цинка. Также не стоит забывать и о наклепе, который возникает в зернах в результате продолжающейся деформации, который также способствует росту прочности. Кроме того, процессы возврата и рекристаллизации в ходе деформации при 200 °С увеличивают почти в 3 раза пластичность чистого цинка. По данным [16] динамическая рекристаллизация, протекающая в процессе сжатия, играет огромную роль в повышении пластичности чистого цинка. Причем динамическая рекристаллизация в этом случае протекает уже при комнатной температуре. М.В. Поленок и др. также установили протекание динамической рекристаллизации чистого цинка в процессе кручения под высоким давлением при комнатной температуре [17]. В этом случае измельчение зерна и протекание динамической рекристаллизации позволили повысить как прочность (до 140 МПа), так и пластичность (до 40 %) чистого цинка.

В сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК также наблюдается рост прочности и пластичности. В данном случае наличие рекристал-

лизации после РК не было установлено: структура состоит из вытянутых вдоль оси деформации зерен шириной ~10 мкм. При этом происходит трансформация богатой магнием фазы от плотной сетки по границам дендритов α -Zn до глобулярных частиц, расположенных вдоль оси РК. Повышение прочности сплава, по-видимому, связано с уменьшением размера зерна в процессе деформации. В то же время рост пластичности может быть обусловлен разными факторами, такими как изменение текстуры или трансформация фазы. Цинк — металл с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой. В ГПУ металлах формирование благоприятной текстуры часто вызывает повышение пластичности. Например, в сплаве Zn-0,2% Mg-0,8% Mn формирование благоприятной текстуры после экструзии привело к росту удлинения с 12 до 33% [18], а в сплаве Zn-2,5% Ag-0,08% Mg высокая пластичность (56,3%) достигнута благодаря подавлению деформационного двойникования, активации пирамидального скольжения $\langle c+a \rangle$ и низкой плотности дислокаций [19]. При этом в нашем предыдущем исследовании показано, что РК по схожему режиму сплавов Zn-1% Mg и Zn-1% Mg-0,1% Ca не вызывает существенных изменений в их текстуре [9].

Поэтому в данном случае повышение пластичности может быть обусловлено в большей мере структурными трансформациями, а именно переориентацией и дроблением фазы. Известно, что эвтектическая фаза Mg_2Zn_{11} имеет высокие твердость и хрупкость [20]. Формирование хрупкой фазовой сетки приводит к ухудшению пластичности, что и наблюдается в отожженном сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy. При этом формирование мелких глобулярных частиц твердой фазы обычно более благоприятно сказывается на пластичности. Например, по данным [21] измельчение частиц фазы Mg_2Zn_{11} в процессе РКУП (равноканальное угловое прессование), препятствуя движению микротрещин, замедлило разрушение и значительно улучшило пластичность сплавов Zn-1% Cu-0,5% Mg и Zn-3% Cu-0,5% Mg. Дробление эвтектической фазы Mg_2Zn_{11} наряду с совместным воздействием динамической рекристаллизации и формированием наноразмерных частиц $MgZn_2$ явилось также одной из причин повышения пластичности сплава Zn-1,6% Mg после РКУП [22].

В то же время улучшение механических свойств сопровождается небольшим увеличением скорости коррозии чистого цинка и замедлением процесса коррозии сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy. Для чистого цинка формирование структуры с высокой долей мелких зерен после РК способствовало увеличению протяженности границ зерен и росту плотности дислокаций по сравнению с литым состоянием, что, как известно, может приводить к ускорению процессов коррозии. Например, скорость коррозии чистого магния после РКУП увеличивается из-за роста плотности дислокаций и дефектов кристаллической решетки [23]. Схожая картина наблюдалась и в чистом цинке, в котором после КОВО-экструзии выросла скорость коррозии [24]. В этом случае дефекты решетки, особенно дислокации, могут действовать как анодные участки по отношению к металлической матрице и приводить к локализации коррозии [25, 26].

Однако в сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy, микроструктура в котором после РК также измельчается, роста скорости коррозии не наблюдается. Вероятно, в данном случае большее влияние оказывает наличие частиц второй фазы в структуре сплава. Известно, что при этом ускоряются коррозионные процессы в результате образования микрогальванических эффектов, возникающих из-за разности потенциалов между матрицей и фазой [27], но следует учитывать, что при этом огромную роль играет конфигурация частиц фазы. В литом сплаве Zn-1% Mg-0,1% Dy фаза располагается в виде сплошной сетки по границе зерен α -Zn. Такое расположение может приводить к локализации процесса коррозии и его сильному ускорению на протяжении всей границы матрица/фаза, в то время как в случае мелких глобулярных частиц процесс коррозии более равномерный. Так, в работе [24] в сплаве Zn-1,7% Mg-1% Ca после КОВО-экструзии отмечено снижение скорости коррозии на 2,5%. В этом случае формируется структура с однородно распределенными внутри Zn-матрицы фазами, богатыми магнием и кальцием, что обеспечивает более равномерный процесс коррозии и соответственно более низкую ее скорость. Стоит также отметить минимальные значения скорости коррозии образцов сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК по сравнению с его образцами в исходно литом состоянии и об-

разцами чистого цинка после РК. Это может быть объяснено пассивацией из-за наличия на поверхности деформированного сплава равномерной пленки, состоящей из продуктов коррозии. Ранее С. Лю и др. [28] при исследовании этого процесса на сплавах Zn-Mg показали, что наличие фазы Mg_2Zn_{11} благоприятно сказывается на коррозии из-за ускоренного формирования оксидной пленки.

Исследуемые материалы разрабатываются для создания медицинских изделий различного назначения. Важно, чтобы такие материалы не оказывали токсического эффекта на клетки крови. В данной работе исследовано влияние образцов чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy до и после РК на эритроциты и лейкоциты крови. Анализируя данные о биологической активности всех исследуемых образцов, можно констатировать, что инкубация с ними не приводила к достоверно выраженному снижению числа как ядерных, так и безъядерных клеток в сравнении с контролем. Этот факт в сочетании с приведенными ранее данными об отсутствии достоверно установленного повреждения клеток, проявляющимся повышением гемолиза и внеклеточным релизом лактатдегидрогеназы, позволяет охарактеризовать образцы на основе чистого цинка как биосовместимые. Отдельно следует отметить, что обработка образцов чистого цинка РК не только способствовала снижению уровня внеклеточной лактатдегидрогеназы, но и стабилизировала концентрацию живых клеток в среде инкубации к концу эксперимента. Это позволяет сделать вывод об улучшении биосовместимости чистого цинка после РК и расширении перспектив его применения в медицине, например, для создания систем локального высвобождения лекарственных средств. Однако уровень прочностных характеристик как чистого цинка до и после РК, так и отожженного сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy недостаточен для применения в лечении заболеваний опорно-двигательной системы. Таким образом, только сплав Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК можно считать перспективным материалом для изготовления изделий для ортопедии.

Выводы. 1. Ротационнаяковка (РК) приводит к формированию частично рекристаллизованной структуры с размером зерна ~20 мкм. В случае сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy после РК формируется структура, состоящая

из вытянутых вдоль оси деформации зерен и глобулярных частиц фаз, богатых магнием.

2. После РК прочность чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy увеличивается соответственно в 2,2 и 1,7 раз. Относительное удлинение образцов данных материалов возрастает от 6,2±1,3 до 20,2±2,8 % и от 0,8±0,5 до 5,8±1,1% соответственно.

3. Обработка РК не приводит к изменению потенциала коррозии чистого цинка и сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy. При этом после РК процесс коррозии чистого цинка ускоряется, тогда как скорость коррозии сплава Zn-1% Mg-0,1% Dy снижается.

4. Чистый цинк и сплав Zn-1% Mg-0,1% Dy в исходном состоянии и после РК не оказывали статистически достоверного гемолитического и цитотоксического воздействия при инкубации с клетками *in vitro*, что соответствует требованиям, предъявляемым к биосовместимости материалов медицинского назначения, перспективных для разработки инновационных изделий и средств для целей здравоохранения. Процесс РК способствует улучшению биосовместимости чистого цинка, снижая риск цитопатогенного воздействия при длительном контакте.

5. Комбинация легирования чистого цинка магнием и диспрозием с последующей РК позволила повысить прочность и коррозионную стойкость чистого цинка без ухудшения его пластичности и биосовместимости *in vitro*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan, W. A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals / W. Yuan, D. Xia, S. Wu, Y. Zheng, Z. Guan, J.V. Rau // *Bioactive Mater.* 2022. V.7. P.192—216.
2. Chen, K. Feasibility, challenges and future prospects of biodegradable zinc alloys as orthopedic internal fixation implants / K. Chen, X. Gu, Y. Zheng // *Smart Materials in Manufacturing.* 2024. V.2. Art.100042.
3. Luqman, M. Grain refinement mechanism and its effect on mechanical properties and biodegradation behaviors of Zn alloys : A review / M. Luqman, Y. Ali, M.M.Y. Zaghoul, F.A. Sheikh, V. Chan, A. Abdalhay // *J. Mater. Res. Techn.* 2023. V.24. P.7338—7365.
4. Kabir, H. Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications : Biomechanical and biocorrosion perspectives / H. Kabir, K. Munir, C. Wen, Y. Li // *Bioactive Mater.* 2021. V.6. Is.3. P.836—879.
5. Tong, X. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and *in vitro* corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials / X. Tong, D. Zhang, X. Zhang [et al.] // *Acta Biomaterialia.* 2018. V.82. P.197—204.
6. Huang, Z. Achieving high-strength nanocrystalline WE43 Mg alloy by a combination of cold rotary swaging and aging treatment / Z. Huang, C. Liu, S. Jiang, H. Xiao, X. Chen, Y. Wan, G. Zeng // *Vacuum.* 2022. V.197. Art.110840.
7. Naydenkin, E.V. Structural-phase state and mechanical properties of β -titanium alloy produced by rotary swaging with subsequent aging / E.V. Naydenkin, I.P. Mishin, O.V. Zabudchenko, O.N. Lykova, A.I. Manisheva // *J. Alloys Comp.* 2023. V.935. №1. Art.167973.
8. Kunčická, L. Structural phenomena introduced by rotary swaging : A review / L. Kunčická // *Materials.* 2024. V.17. Art.466.
9. Martynenko, N. Effect of rotary swaging on mechanical and operational properties of Zn-1% Mg and Zn-1% Mg-0,1% Ca alloys / N. Martynenko, N. Anisimova, G. Rybalchenko, O. Rybalchenko, V. Serebryany, M. Zheleznyi, M. Shinkareva, A. Gorbenko, D. Temralieva, E. Lukyanova, A. Sannikov, A. Koltygin, M. Kiselevskiy, V. Yusupov, S. Dobatkin // *Metals.* 2023. V.13. Art.31386.
10. Ding, F. Strengthening mechanism of rotary-forged deformable biodegradable Zn-0,45Li alloys / Y. Zhang, X. Zhu, P. Guo, L. Yang, Q. Zhang, C. Xu, W. Sun, Z. Song // *Materials.* 2023. V.16. Art.3003.
11. Kostova, I. Synthesis, characterization and cytotoxic/cytostatic activity of La(III) and Dy(III) complexes / I. Kostova, T. Stefanova // *J. Trace Elements in Medicine and Biology.* 2010. V.24. Is.1. P.7—13.
12. Feyerabend, F. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines / F. Feyerabend, J. Fischer, J. Holtz, F. Witte, R. Willumeit, H. Dr̈ucker, C. Vogt, N. Hort // *Acta Biomaterialia.* 2010. V.6. Is.5. P.1834—1842.
13. Martynenko, N. Bioactivity features of a Zn-1% Mg-0,1% Dy alloy strengthened by equal-channel angular pressing / N. Martynenko, N. Anisimova, M. Shinkareva, O. Rybalchenko, G. Rybalchenko, M. Zheleznyi, E. Lukyanova, D. Temralieva, A. Gorbenko, A. Raab, N. Pashintseva, G. Babayeva, M. Kiselevskiy, Sergey Dobatkin // *Biomimetics.* 2023. V.8. Art.408.
14. ASTM G59—97(2003) ; Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. — [S.l.] : ASTM International : West Conshohocken, PA, USA, 2006.
15. Martynenko, N. Improved mechanical properties of biocompatible Zn-1,7% Mg and Zn-1,7% Mg-0,2% Zr alloys deformed with high-pressure torsion / N. Martynenko, N. Anisimova, N. Tabachkova, G. Rybalchenko, I.Shchetinin, O. Rybalchenko, M. Shinkareva, D. Prosvirnin, E. Lukyanova, D. Temralieva, A. Koltygin, M. Kiselevskiy, S. Dobatkin // *Metals.* 2023. V.13. Is.11. Art.1817.
16. Liu, S. Dynamic recrystallization of pure zinc during high strain-rate compression at ambient temperature / D. Kent, H. Zhan, N. Doan, M. Dargusch, G. Wang // *Mater. Sci. Eng. : A.* 2020. V.784. Art.139325.
17. Поленок, М.В. Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка / М.В. Поленок, Э.Д. Хафизова, Р.К. Исламгалиев // *Frontier Mater. Techn.* 2022. Т.3—2. С.25—31
18. Lou, D. Textural evolution and improved ductility in Zn-0,2Mg-0,8Mn (wt%) alloys at different extrusion temperatures / D. Lou, L. Wang, Y. Ren, H. Li, G. Qin // *J. Alloys Comp.* 2021. V.860. Art.158530.

19. *Zhuo, X.* A high-strength and high-ductility Zn-Ag alloy achieved through trace Mg addition and ECAP / X. Zhuo, L. Zhao, H. Liu, Y. Qiao, J. Jiang, A. Ma // *Mater. Sci. Eng. : A.* 2023. V.881. Art.145381.
20. *Liu, S.* Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys / S. Liu, D. Kent, N. Doan, M. Dargusch, G. Wang // *Bioactive Mater.* 2019. V.4. P.8—16.
21. *Liu, H.* Evolutions of CuZn₅ and Mg₂Zn₁₁ phases during ECAP and their impact on mechanical properties of Zn-Cu-Mg alloys / H. Liu, L. Ye, K. Ren, C. Sun, X. Zhuo, K. Yan, J. Ju, J. Jiang, F. Xue, J. Bai // *J. Mater. Res. Techn.* 2022. V.21. P.5032—5044.
22. *Liu, H.* Evolution of Mg-Zn second phases during ECAP at different processing temperatures and its impact on mechanical properties of Zn-1,6Mg (wt.%) alloys / H. Liu, H. Huang, Y. Zhang, Y. Xu, C. Wang, J. Sun, J. Jiang, A. Ma, F. Xue, J. Bai // *J. Alloys Comp.* 2019. V.811. Art.151987.
23. *Song, D.* Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed pure magnesium in NaCl aqueous solution / D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, J. Fan // *Corros. Sci.* 2010. V.52. Is.2. P.481—490.
24. *Kalhor, A.* Microstructure, mechanical properties, and corrosion behavior of a biodegradable Zn-1,7Mg-1Ca alloy processed by KoBo extrusion / A. Kalhor, K. Rodak, M. Tkocz, H. Myalska-Glowacka, B. Chmiela, M. Watroba, S. Boczkal, G. Junak // *Mater. Sci. Eng. : A.* 2023. V.887. Art.145771.
25. *Bahmani, A.* Corrosion behavior of severely plastically deformed Mg and Mg alloys / A. Bahmani, M. Lotfpour, M. Taghizadeh, W.-J. Kim // *J. Magnesium and Alloys.* 2022. V.10. Is.10. P.2607—2648.
26. *Guo, P.* Ultrafine- and uniform-grained biodegradable Zn-0,5Mn alloy : grain refinement mechanism, corrosion behavior, and biocompatibility in vivo / P. Guo, X. Zhu, L. Yang, L. Deng, Q. Zhang, B.Q. Li, K. Cho, W. Sun, T. Ren, Z. Song // *Mater. Sci. Eng. : C.* 2021. V.118. Art.111391.
27. *Bahmani, A.* Formulation of corrosion rate of magnesium alloys using microstructural parameters / A. Bahmani, S. Arthanari, S.K. Seon // *J. Magnesium and Alloys.* 2020. V.8. Is.1. P.134—149.
28. *Liu, S.* Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn-Mg alloys / S. Liu, D. Kent, N. Doan, M. Dargusch, G. Wang // *Bioactive Mater.* 2019. V.4. P.8—16.