

Изменение структуры, механических и коррозионных свойств сплава системы Mg–Zn–Zr, подвергнутого равноканальному угловому прессованию

© 2024

Аксенов Денис Алексеевич*^{1,2,3}, младший научный сотрудник
Фахретдинова Эльвира Илдаровна^{1,2}, кандидат технических наук, научный сотрудник
Асфандияров Рашид Наилевич^{1,2,4}, кандидат технических наук, научный сотрудник
Рааб Арсений Георгиевич^{2,5}, кандидат технических наук, научный сотрудник
Шарипов Арсений Елисеевич², магистрант
Шишкунова Мария Андреевна², аспирант
Сементеева Юлия Рамилевна², магистрант

¹Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа (Россия)

²Уфимский университет науки и технологий, Уфа (Россия)

*E-mail: aksyonovda@mail.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2652-2646>

⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5522-4314>

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1993-413X>

Поступила в редакцию 05.06.2023

Принята к публикации 25.08.2023

Аннотация: Магниевого сплавы считаются перспективными материалами для изготовления биорезорбируемых имплантатов. Их основные недостатки – низкая прочность и коррозионная стойкость в биологических средах. В работе изучалось влияние интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования (РКУП) на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость магниевого сплава Mg–8,6Zn–1,2Zr. Установлено, что 1 цикл РКУП при 400 °C ведет к заметному упрочнению сплава Mg–8,6Zn–1,2Zr на ~10 %, до 330 МПа. Структурные исследования показали, что в трансформации структуры существенную роль играет динамическая рекристаллизация. РКУП ведет к формированию структуры бимодального вида с крупными деформированными зернами со средним поперечным размером 20±4 мкм и рекристаллизованными зернами со средним поперечным размером 6±2 мкм. Установлено, что с понижением температуры деформации до 250 °C происходит процесс деформационно-индуцированного распада пересыщенного твердого раствора. Электропроводность образца после РКУП при 400 °C составляла 29±2 % согласно International Annealed Copper Standard (IACS), в то время как 2 цикла РКУП при 250 °C ведут к повышению электропроводности до 32±2 % IACS. Методом электрохимической коррозии установлено, что 1 цикл РКУП при 400 °C приводит к незначительному снижению коррозионной стойкости исследуемого сплава по сравнению с исходным состоянием. Показано, что ток коррозии увеличивается с 24 до 32 мкА/см², в то время как последующий цикл РКУП при 250 °C увеличивает ток коррозии более чем в 2 раза (до 57 мкА/см²).

Ключевые слова: сплавы системы Mg–Zn–Zr; Mg–8,6Zn–1,2Zr; магниевого сплавы; высокая прочность магниевого сплава; РКУП; коррозионная стойкость; электропроводность; динамическая рекристаллизация при РКУП.

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10325, <https://www.rscf.ru/project/22-79-10325/>).

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

Для цитирования: Аксенов Д.А., Фахретдинова Э.И., Асфандияров Р.Н., Рааб А.Г., Шарипов А.Е., Шишкунова М.А., Сементеева Ю.Р. Изменение структуры, механических и коррозионных свойств сплава системы Mg–Zn–Zr, подвергнутого равноканальному угловому прессованию // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 1. С. 9–17. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-1-67-1.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время магниевого сплавы рассматриваются в качестве перспективных материалов для разработки и изготовления биодеградируемых имплантатов с целью использования в травматологии и хирургии [1–3]. Внимание на эти сплавы обратили неслучайно: магний обладает близким к человеческой кости модулем упругости, нетоксичен и биосовместим с организмом человека [4]. Однако для полноценного использования

данных материалов необходимо устранить ряд их недостатков, в первую очередь – увеличить прочностные характеристики. Одним из путей решения данной проблемы является легирование. Сам по себе магний имеет низкую способность к деформационному упрочнению, однако легирование позволяет повысить эффект упрочнения в процессе термомеханической обработки. В частности, можно выделить широко распространенные магниевого системы с цинком и цирконием. За счет твердорастворного упрочнения в системах Mg–Zn возрастает

прочность, а дополнительное легирование цирконием позволяет повысить пластичность [5–7]. Для магниевых сплавов широко распространены процессы многоциклового прокатки с понижением температуры [8]. В результате такой обработки получают изделия с высокой прочностью за счет формирования строчечной и частично рекристаллизованной структуры. Стоит заметить, что высокая протяженность границ деформированных зерен и высокая плотность дислокаций в этом случае могут негативно влиять на коррозионную стойкость магниевых сплавов [9–11].

Исследователи также обращали внимание на методы, основанные на принципах интенсивной пластической деформации. В [12–14] показано, что кручение под высоким давлением может приводить к более эффективному измельчению структуры магниевых материалов по сравнению с прокаткой, однако данный метод деформации не масштабируемый. Другим подходом является равноканальное угловое прессование (РКУП). Как правило, для достижения прочности выше 300 МПа проводится от 2 до 4 циклов деформационной обработки [15–17]. При этом установлен эффект проскальзывания по основной базисной плоскости, что снижает эффективность РКУП, а в ряде случаев даже приводит к разупрочнению материала при увеличении количества циклов деформации [18–20]. Однако термомеханическая обработка, включающая РКУП и проведенная по специальным технологическим режимам, может позволить достичь необходимого комплекса свойств.

Цель работы – установление влияния режима деформирования при равноканальном угловом прессовании (РКУП) на особенности формирования структурного состояния, коррозионную стойкость и механические характеристики сплава системы Mg–Zn–Zr.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала исследования был выбран магниевый сплав Mg–8,6Zn–1,2Zr (вес. %). Химический анализ проводился на рентгеновском флуоресцентном спектрометре Thermo Scientific ARL Optim'X. Материал в состоянии поставки – полоса толщиной 20 мм, из которой на искорезном стане АРТА-120 были вырезаны образцы диаметром 20 мм и длиной 100 мм вдоль направления прокатки.

За исходное принято состояние после длительного отжига при 400 °С в течение 24 ч. Режим был выбран исходя из литературных данных [21–23] и диаграмм состояния систем Mg–Zn и Mg–Zr. Отжиг проводился в воздушной среде в печи Snol 8.2/1000 с охлаждением на воздухе.

Деформационная обработка методом РКУП проводилась по 2 режимам.

1. Начальная температура оснастки и заготовок 400 °С, угол пересечения каналов 120°, скорость деформирования 1 мм/с, 1 цикл.

2. Обработка по режиму 1, далее 1 цикл РКУП по маршруту Вс (заготовка была повернута на 90° относительно продольной оси) при начальной температуре оснастки и заготовок в 250 °С, угол пересечения каналов 90°, скорость деформирования 1 мм/с, в медной оболочке толщиной 1,5 мм.

Структурные исследования выполнялись при помощи светового микроскопа Olympus GX51 и растрового электронного микроскопа JSM6490.

Механические испытания проводились в соответствии с ГОСТ 1497-84. Для испытаний на растяжение использовали пропорциональные цилиндрические образцы с диаметром рабочей части 3 мм и начальной расчетной длиной 15 мм. Испытания проводились на электромеханической измерительной системе для проведения статических испытаний Instron 5982 при комнатной температуре со скоростью 1 мм/мин.

Электропроводность определяли с помощью вихретокового измерителя ВЭ-27НЦ, переводя полученные значения в IACS (International Annealed Copper Standard).

Электрохимические коррозионные испытания проводились с помощью потенциостата-гальваностата-импедансметра Элинс Р-5Х в растворе Рингера с pH=7,4 в трехэлектродной ячейке объемом 80 мл с хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым противозлектродом. Испытания проводили при температуре 37 °С в течение 12 ч, при этом в течение первых 2 ч измерялся электродный потенциал свободной коррозии до установления стационарного состояния на поверхности образца. Для получения поляризационных кривых после установления стационарного состояния выполнялась развертка потенциала в диапазоне от –300 до +300 мВ относительно установившегося значения электродного потенциала со скоростью сканирования 0,25 мВ/с. Ток и потенциал коррозии вычислялись из поляризационных кривых по тафелевским участкам [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В исходном термообработанном состоянии образец сплава Mg–8,6Zn–1,2Zr имеет крупнозернистое состояние с бимодальным распределением по размеру зерна (рис. 1). Наблюдаются крупные зерна со средним поперечным размером 30±10 мкм и мелкие рекристаллизованные зерна со средним поперечным размером 4±2 мкм. Дополнительно охарактеризовать исходное состояние позволяет такая структурно-чувствительная характеристика, как электропроводность, которая помогает косвенно оценить изменение концентрации твердого раствора в сплаве в процессе дальнейшей деформационной обработки. В исходном состоянии электропроводность составила 29±2 % IACS.

В результате проведенной деформационной обработки по режимам 1 и 2 установлено, что в образцах сохраняется бимодальный вид структуры (рис. 2). После 1 цикла РКУП ярко выражена текстура деформации, крупные зерна развернуты по направлению действия сдвига в очаге РКУП, их средний поперечный размер уменьшился до 20±4 мкм, рекристаллизованные зерна имеют средний поперечный размер 6±2 мкм и располагаются преимущественно вдоль границ больших деформированных зерен. Это свидетельствует о реализации процессов как трансформации зерен, так и динамической рекристаллизации. Второй цикл по режиму 2 не вносит существенных изменений в характер структуры. Наблюдаются крупные деформированные

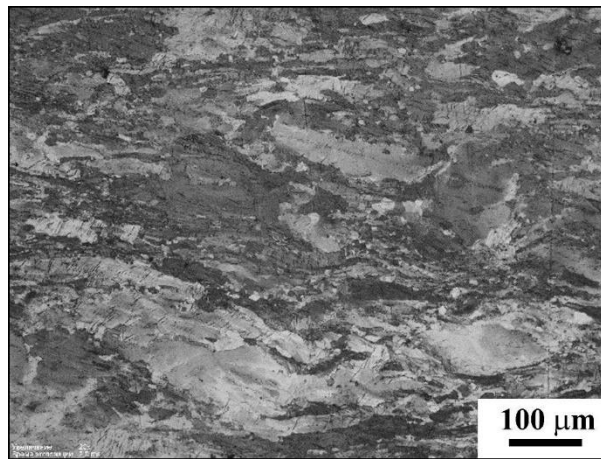
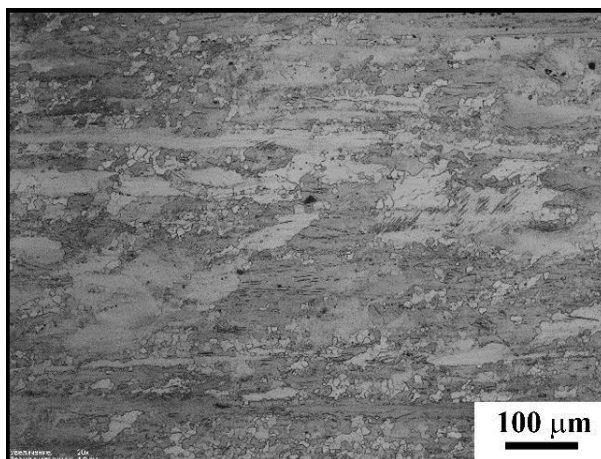
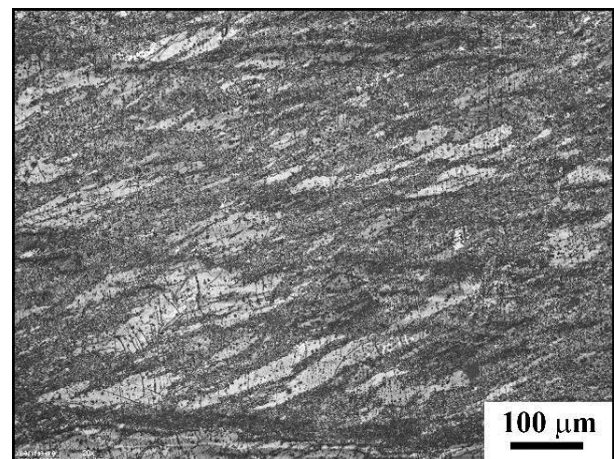


Рис. 1. Структура сплава системы Mg–Zn–Zr после отжига при 400 °С в течение 24 ч. Световая микроскопия
Fig. 1. The structure of the Mg–Zn–Zr system alloy after annealing at 400 °C for 24 h. Light microscopy



a



b

Рис. 2. Структура сплава системы Mg–Zn–Zr после РКУП по режиму 1 (а) и 2 (б)
Fig. 2. The structure of the Mg–Zn–Zr system alloy after ECAP according to regimes 1 (a) and 2 (b)

зерна со средним поперечным размером 18 ± 4 мкм и рекристаллизованные со средним поперечным размером 5 ± 2 мкм.

После деформации по режиму 1 электропроводность сохранилась на уровне 29 ± 2 % IACS. После деформации по режиму 2 она составила 32 ± 2 % IACS. Данное изменение, скорее всего, объясняется температурным режимом.

Результаты механических испытаний на растяжение свидетельствуют о повышении прочности сплава Mg–8,6Zn–1,2Zr после РКУП (рис. 3). После 1 цикла РКУП предел прочности увеличился с 300 ± 7 до 330 ± 5 МПа, 2-й цикл не привел к увеличению прочности.

Следующей важной характеристикой материала для изготовления имплантатов является его коррозионная стойкость. Из анализа полученных результатов коррозионных испытаний, представленных в виде поляризационных кривых, были получены значения тока коррозии (i_{corr}) и потенциала свободной корро-

зии (E_{corr}) (таблица 1). На рис. 4 видно, что тафелевские участки наблюдаются на катодных ветвях образцов. В результате обработки РКУП по режимам 1 и 2 поверхности образцов пассивируются, о чем свидетельствует меньшее значение потенциала свободной коррозии E_{corr} . На основе результатов, представленных в таблице 1, наилучшие коррозионные свойства имеет исходный образец с минимальным показателем тока коррозии i_{corr} . Смещение катодных ветвей указывает на изменение площади поверхности, доступной для катодной реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прочностные свойства и коррозионная стойкость магниевого сплава тесно связаны с его структурным состоянием. Измельчение структуры может двояко влиять на коррозионную стойкость магниевых сплавов. В случае системы Mg–Al измельчение будет приводить

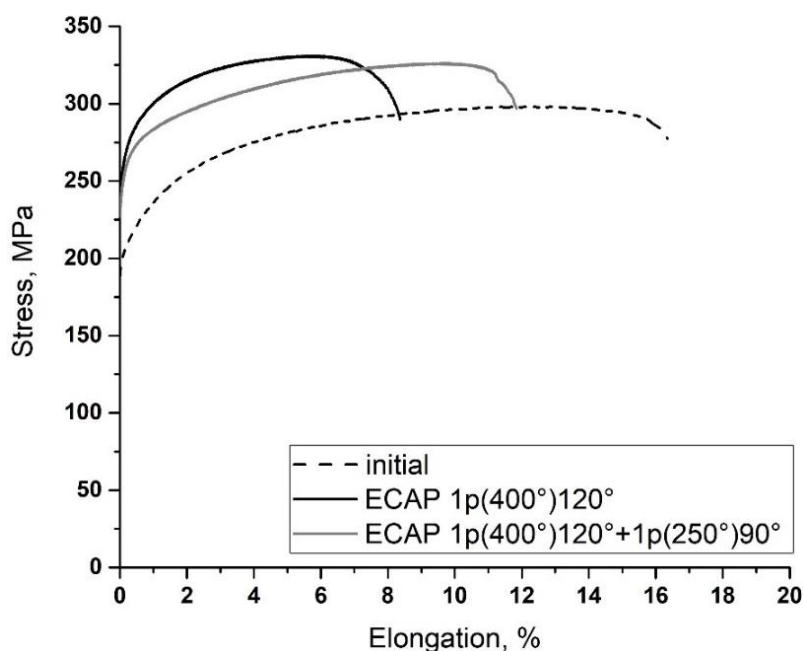


Рис. 3. Кривые механических испытаний сплава системы Mg–Zn–Zr после отжига при 400 °С, РКУП по режимам 1 и 2

Fig. 3. Curves of mechanical tests of the Mg–Zn–Zr system alloy after annealing at 400 °С, ECAP according to regimes 1 and 2

Таблица 1. Значения тока коррозии и потенциала свободной коррозии
Table 1. Values of corrosion current and free corrosion potential

Состояние	I_{corr} , мкА/см ²	E_{corr} , В
Исходное состояние (400 °С, 24 ч)	24,05±5,46	-1,428±0,013
РКУП по режиму 1	32,06±16,20	-1,382±0,030
РКУП по режиму 2	57,00±6,22	-1,391±0,085

к увеличению коррозионной стойкости [25], однако для сплава системы Mg–Zn–Zr характер коррозионного поведения может быть иным из-за типа и распределения дисперсных частиц вторых фаз по границам зерен, в связи с чем возможно увеличение скорости коррозии [26]. Об изменении концентрации твердого раствора и процессе выделения частиц вторых фаз можно косвенно судить по результатам измерения электропроводности. Известно, что при температуре выше 300 °С растворимость как Zn, так и Zr повышается. Таким образом, РКУП при 250 °С приводит к распаду твердого раствора легирующих элементов. Установлено, что при режиме 1, когда температура составляла 400 °С, электропроводность соответствовала значению отожженного состояния 29 % IACS. Режим 2 при температуре 250 °С ведет к повышению электропроводности материала до 32 % IACS. Таким образом, понижение температуры деформационной обработки до 250 °С будет приводить к деформационно-стимулированному распаду твердого раствора.

Электрохимические испытания на коррозионную стойкость свидетельствуют, что наибольшее значение имеет образец магниевого сплава в отожженном состоянии, что обусловлено равновесным состоянием границ зерен [27]. Уменьшение среднего поперечного размера крупных и рекристаллизованных зерен, текстурирование и возможное увеличение количества дефектов кристаллической решетки, а также изменение состояния твердого раствора приводят к увеличению токов коррозии. При этом после высокотемпературной деформационной обработки по режиму 1 увеличение составляет ~25 %, а после 2-го цикла деформации при более низкой температуре (250 °С) в соответствии с режимом 2 ток коррозии относительно исходного состояния увеличивается более чем в 2 раза.

Стоит отметить, что на сплаве Mg–8,6Zn–1,2Zr удалось достичь высоких показателей предела прочности и условного предела текучести уже за 1 цикл РКУП. В таблице 2 представлено сравнение достигнутых прочностных характеристик с результатами других исследований на сплавах близкого химического состава.

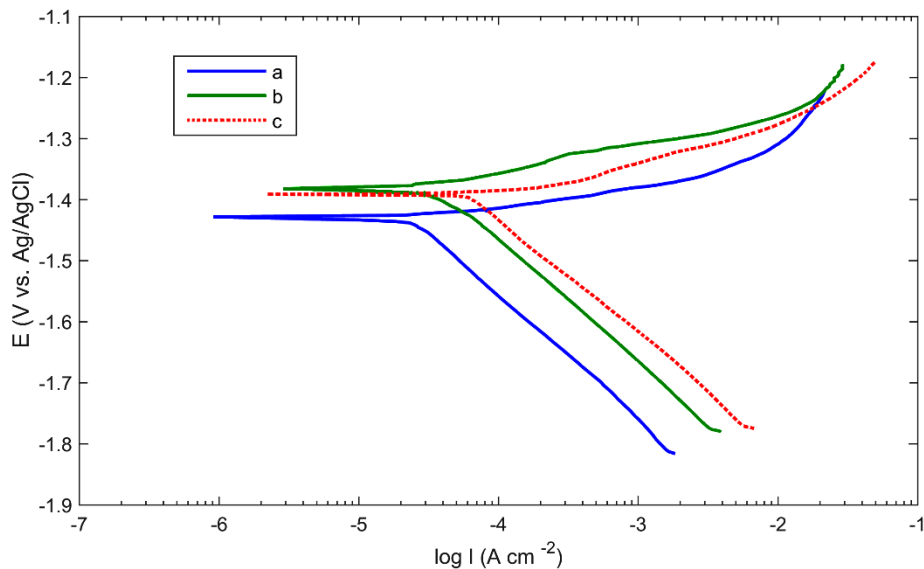


Рис. 4. Поляризационные кривые: a – исходное состояние; b – режим 1; c – режим 2
 Fig. 4. Polarization curves: a – initial state; b – regime 1; c – regime 2

Таблица 2. Механические характеристики сплава системы Mg–Zn–Zr после РКУП
 Table 2. Mechanical characteristics of the Mg–Zn–Zr system alloy after ECAP

Работа	Режим	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	Относительное удлинение, %
Данная работа	РКУП по режиму 1	330	267	8
	РКУП по режиму 2	325	245	12
[16]	4 цикла РКУП по маршруту Вс, 220 °С, угол пересечения каналов 90°	290	231	27
[28]	2 цикла РКУП по маршруту Вс, угол пересечения каналов 90°	341	264	23
	4 цикла РКУП по маршруту Вс, угол пересечения каналов 90°	334	277	21
[29]	2 цикла РКУП, 250 °С, угол пересечения каналов 90°	326	175	25

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Установлено, что при деформационной обработке методом РКУП сплава Mg–8,6Zn–1,2Zr значительную роль играет температура. Так, при 400 °С основным механизмом формирования структуры при деформации является динамическая рекристаллизация, при этом сохраняется состояние твердого раствора.

Деформационная обработка сплава Mg–8,6Zn–1,2Zr методом РКУП, 1 цикл, угол пересечения каналов 120°, 400 °С (режим 1), ведет к формированию структуры с рекристаллизованными зёрнами со средним поперечным размером 6±2 мкм и более крупными деформированными зёрнами, направленными вдоль направления сдвига, со средним поперечным размером 20±4 мкм.

Такое структурное состояние обеспечивает повышение предела прочности относительно исходного отожженного на ~10 %, до 330 МПа.

Измерения электропроводности косвенно свидетельствуют о том, что понижение температуры деформационной обработки методом РКУП до 250 °С ведет к протеканию деформационно-индуцированного распада пересыщенного твердого раствора. Электропроводность после деформации по режиму 1 составила 29±2 % IACS, в то время как итоговая электропроводность после деформации сплава Mg–8,6Zn–1,2Zr по режиму 2 отличается от исходного состояния на 3 % и составляет 32±2 % IACS.

Результаты испытаний по электрохимической коррозии свидетельствуют о том, что наибольшей стойкостью

к коррозии обладает образец магниевое сплава в исходном отожженном состоянии. 1 цикл РКУП при 400 °C приводит к повышению тока коррозии на 25 % ($32,06 \pm 16,20$ мкА/см²), в то время как последующая деформация при 250 °C ведет к увеличению тока коррозии более чем в 2 раза ($57,00 \pm 6,22$ мкА/см²).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li N., Zheng Y. Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review // *Journal of Materials Science and Technology*. 2013. Vol. 29. № 6. P. 489–502. DOI: [10.1016/j.jmst.2013.02.005](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.005).
- Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10. № 11. P. 4561–4573. DOI: [10.1016/j.actbio.2014.07.005](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.07.005).
- Gu X.-N., Zheng Y.-F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials // *Frontiers of Materials Science in China*. 2010. Vol. 4. P. 111–115. DOI: [10.1007/s11706-010-0024-1](https://doi.org/10.1007/s11706-010-0024-1).
- Saris N.-E.L., Mervaala E., Karppanen H., Khawaja J.A., Lewenstam A. Magnesium: An update on physiological, clinical and analytical aspects // *Clinica Chimica Acta*. 2000. Vol. 294. № 1-2. P. 1–26. DOI: [10.1016/S0009-8981\(99\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0009-8981(99)00258-2).
- Yin D., Zhang E., Zeng S. Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg-Zn-Mn alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008. Vol. 18. № 4. P. 763–768. DOI: [10.1016/S1003-6326\(08\)60131-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60131-4).
- Cai S., Lei T., Li N., Feng F. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg-Zn alloys // *Materials Science and Engineering: C*. 2012. Vol. 32. № 8. P. 2570–2577. DOI: [10.1016/j.msec.2012.07.042](https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.042).
- Zhao T., Hu Y., Pan F., He B., Guan M., Yuan Y., Tang A. Effect of Zn Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Al-Sn-Mn Alloys // *Materials*. 2019. Vol. 12. № 19. Article number 3102. DOI: [10.3390/ma12193102](https://doi.org/10.3390/ma12193102).
- Bohlen J., Kurz G., Yi S., Letzig D. Rolling of magnesium alloys // *Advances in Wrought Magnesium Alloys*. Sawston: Woodhead Publishing Limited, 2012. P. 346–375.
- Xin R., Li B., Li L., Liu Q. Influence of texture on corrosion rate of AZ31 Mg alloy in 3.5wt.% NaCl // *Materials & Design*. 2011. Vol. 32. № 8-9. P. 4548–4552.
- Zheng F., Chen H., Zhang Y., Wang W., Nie H. Microstructure evolution and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy tube by stagger spinning // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2022. Vol. 29. P. 1361–1372. DOI: [10.1007/s12613-021-2396-x](https://doi.org/10.1007/s12613-021-2396-x).
- Sun J., Zhao W., Yan P., Chen K., Jiao L., Qiu T., Wang X. Effect of Corrosive Medium and Surface Defect-Energy on Corrosion Behavior of Rolled ZK61M Alloy // *Materials*. 2022. Vol. 15. № 12. Article number 4091. DOI: [10.3390/ma15124091](https://doi.org/10.3390/ma15124091).
- Li W., Liu X., Zheng Y. et al. In vitro and in vivo studies on ultrafine-grained biodegradable pure Mg, Mg-Ca alloy and Mg-Sr alloy processed by high-pressure torsion // *Biomaterials Science*. 2020. № 18. P. 5071–5078. DOI: [10.1039/D0BM00805B](https://doi.org/10.1039/D0BM00805B).
- Medeiros M.P., Carvalho A.P., Isaac A., Afonso C.R.M., Janeček M., Minárik P., Celis M.M., Figueiredo R.B. Using high pressure torsion to process magnesium alloys for biological applications // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 22. P. 3075–3084. DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.12.127](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.127).
- Yan Z., Zhu J., Zhang Z., Wang Q., Xue Y. The microstructural, textural, and mechanical effects of high-pressure torsion processing on Mg alloys: A review // *Frontiers in Materials*. 2022. Vol. 9. Article number 964992. DOI: [10.3389/fmats.2022.964992](https://doi.org/10.3389/fmats.2022.964992).
- Merson D., Brilevsky A., Myagkikh P., Tarkova A., Prokhorikhin A., Kretov E., Frolova T., Vinogradov A. The Functional Properties of Mg-Zn-X Biodegradable Magnesium Alloys // *Materials*. 2020. Vol. 13. № 3. Article number 544. DOI: [10.3390/ma13030544](https://doi.org/10.3390/ma13030544).
- Yin D.L., Cui H.L., Qiao J., Zhang J.F. Enhancement of mechanical properties in a Mg-Zn-Zr alloy by equal channel angular pressing at warm temperature // *Materials Research Innovations*. 2015. Vol. 19. № 9. P. 9–28. DOI: [10.1179/1432891715Z.0000000001912](https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001912).
- Vinogradov A., Vasilev E., Kopylov V.I., Linderov M., Brilevsky A., Merson D. High Performance Fine-Grained Biodegradable Mg-Zn-Ca Alloys Processed by Severe Plastic Deformation // *Metals*. 2019. Vol. 9. № 2. Article number 186. DOI: [10.3390/met9020186](https://doi.org/10.3390/met9020186).
- Jahadi R., Sedighi M., Jahed H. ECAP effect on the micro-structure and mechanical properties of AM30 magnesium alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 593. P. 178–184. DOI: [10.1016/j.msea.2013.11.042](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.042).
- Straumal B., Martynenko N., Temralieva D. et al. The Effect of Equal-Channel Angular Pressing on Microstructure, Mechanical Properties, and Biodegradation Behavior of Magnesium Alloyed with Silver and Gadolinium // *Crystals*. 2020. Vol. 10. № 10. Article number 918. DOI: [10.3390/cryst10100918](https://doi.org/10.3390/cryst10100918).
- Gopi K.R., Shivananda Nayaka H. Microstructure and mechanical properties of magnesium alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP) // *Materials Today: Proceedings*. 2017. Vol. 4. № 9. P. 10288–10292. DOI: [10.1016/j.matpr.2017.06.366](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.366).
- Chen M., Ma C., Liu Q., Cheng M., Wang H., Hu X. Plastic Deformation Mechanism of High Strength and Toughness ZK61 Magnesium Alloy Plate by Multipass Horizontal Continuous Rolling // *Materials*. 2023. Vol. 16. № 3. Article number 1320. DOI: [10.3390/ma16031320](https://doi.org/10.3390/ma16031320).
- Alawad M.O., Alateyah A.I., El-Garaihy W.H., BaQais A., Elkhatny S., Kouta H., Kamel M., El-Sanabary S. Optimizing the ECAP Parameters of Biodegradable Mg-Zn-Zr Alloy Based on Experimental, Mathematical Empirical, and Response Surface Methodology // *Materials*. 2022. Vol. 15. № 21. Article number 7719. DOI: [10.3390/ma15217719](https://doi.org/10.3390/ma15217719).
- Choi H.Y., Kim W.J. Effect of thermal treatment on the bio-corrosion and mechanical properties of ultrafine-grained ZK60 magnesium alloy // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2015. Vol. 51. P. 291–301. DOI: [10.1016/j.jmbbm.2015.07.019](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.07.019).
- Scully J.R. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates // *Corrosion*. 2000. Vol. 56. № 2. P. 199–218. DOI: [10.5006/1.3280536](https://doi.org/10.5006/1.3280536).

25. Aung N.N., Zhou W. Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52. № 2. P. 589–594. DOI: [10.1016/j.corsci.2009.10.018](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.018).
26. Zeng R., Kainer K.U., Blawert C., Dietzel W. Corrosion of an extruded magnesium alloy ZK60 component – The role of microstructural features // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. № 13. P. 4462–4469. DOI: [10.1016/j.jallcom.2011.01.116](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.116).
27. Shang B., Lei L., Wang X., He P., Yuan X., Dai W., Li J., Jiang Y., Sun Y. Effects of grain boundary characteristics changing with cold rolling deformation on intergranular corrosion resistance of 443 ultra-pure ferritic stainless steel // *Corrosion Communications*. 2022. Vol. 8. P. 27–39. DOI: [10.1016/j.corcom.2022.07.002](https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.07.002).
28. Yan J., Qin Z., Yan K. Mechanical properties and microstructure evolution of Mg-6 wt%Zn alloy during equal-channel angular pressing // *Metals*. 2018. Vol. 8. № 10. Article number 841. DOI: [10.3390/met8100841](https://doi.org/10.3390/met8100841).
29. Dumitru F.-D., Higuera-Cobos O.F., Cabrera J.M. ZK60 alloy processed by ECAP: Microstructural, physical and mechanical characterization // *Materials Science and Engineering: A*. 2014. Vol. 594. P. 32–39. DOI: [10.1016/j.msea.2013.11.050](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.050).
9. Xin R., Li B., Li L., Liu Q. Influence of texture on corrosion rate of AZ31 Mg alloy in 3.5wt.% NaCl. *Materials & Design*, 2011, vol. 32, no. 8-9, pp. 4548–4552.
10. Zheng F., Chen H., Zhang Y., Wang W., Nie H. Microstructure evolution and corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy tube by stagger spinning. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, vol. 29, pp. 1361–1372. DOI: [10.1007/s12613-021-2396-x](https://doi.org/10.1007/s12613-021-2396-x).
11. Sun J., Zhao W., Yan P., Chen K., Jiao L., Qiu T., Wang X. Effect of Corrosive Medium and Surface Defect-Energy on Corrosion Behavior of Rolled ZK61M Alloy. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 12, article number 4091. DOI: [10.3390/ma15124091](https://doi.org/10.3390/ma15124091).
12. Li W., Liu X., Zheng Y. et al. In vitro and in vivo studies on ultrafine-grained biodegradable pure Mg, Mg-Ca alloy and Mg-Sr alloy processed by high-pressure torsion. *Biomaterials Science*, 2020, no. 18, pp. 5071–5078. DOI: [10.1039/D0BM00805B](https://doi.org/10.1039/D0BM00805B).
13. Medeiros M.P., Carvalho A.P., Isaac A., Afonso C.R.M., Janeček M., Minárik P., Celis M.M., Figueiredo R.B. Using high pressure torsion to process magnesium alloys for biological applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 22, pp. 3075–3084. DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.12.127](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.127).
14. Yan Z., Zhu J., Zhang Z., Wang Q., Xue Y. The microstructural, textural, and mechanical effects of high-pressure torsion processing on Mg alloys: A review. *Frontiers in Materials*, 2022, vol. 9, article number 964992. DOI: [10.3389/fmats.2022.964992](https://doi.org/10.3389/fmats.2022.964992).
15. Merson D., Brilevsky A., Myagkikh P., Tarkova A., Prokhorikhin A., Kretov E., Frolova T., Vinogradov A. The Functional Properties of Mg–Zn–X Biodegradable Magnesium Alloys. *Materials*, 2020, vol. 13, no. 3, article number 544. DOI: [10.3390/ma13030544](https://doi.org/10.3390/ma13030544).
16. Yin D.L., Cui H.L., Qiao J., Zhang J.F. Enhancement of mechanical properties in a Mg–Zn–Zr alloy by equal channel angular pressing at warm temperature. *Materials Research Innovations*, 2015, vol. 19, no. 9, pp. 9–28. DOI: [10.1179/1432891715Z.0000000001912](https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001912).
17. Vinogradov A., Vasilev E., Kopylov V.I., Linderov M., Brilevsky A., Merson D. High Performance Fine-Grained Biodegradable Mg–Zn–Ca Alloys Processed by Severe Plastic Deformation. *Metals*, 2019, vol. 9, no. 2, article number 186. DOI: [10.3390/met9020186](https://doi.org/10.3390/met9020186).
18. Jahadi R., Sedighi M., Jahed H. ECAP effect on the micro-structure and mechanical properties of AM30 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 593, pp. 178–184. DOI: [10.1016/j.msea.2013.11.042](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.042).
19. Straumal B., Martynenko N., Temralieva D. et al. The Effect of Equal-Channel Angular Pressing on Microstructure, Mechanical Properties, and Biodegradation Behavior of Magnesium Alloyed with Silver and Gadolinium. *Crystals*, 2020, vol. 10, no. 10, article number 918. DOI: [10.3390/cryst10100918](https://doi.org/10.3390/cryst10100918).
20. Gopi K.R., Shivananda Nayaka H. Microstructure and mechanical properties of magnesium alloy processed by equal channel angular pressing (ECAP). *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4, no. 9, pp. 10288–10292. DOI: [10.1016/j.matpr.2017.06.366](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.366).
8. Bohlen J., Kurz G., Yi S., Letzig D. Rolling of magnesium alloys. *Advances in Wrought Magnesium Alloys*. Sawston, Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 346–375.

REFERENCES

1. Li N., Zheng Y. Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review. *Journal of Materials Science and Technology*, 2013, vol. 29, no. 6, pp. 489–502. DOI: [10.1016/j.jmst.2013.02.005](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.005).
2. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. *Acta Biomaterialia*, 2014, vol. 10, no. 11, pp. 4561–4573. DOI: [10.1016/j.actbio.2014.07.005](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.07.005).
3. Gu X.-N., Zheng Y.-F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Frontiers of Materials Science in China*, 2010, vol. 4, pp. 111–115. DOI: [10.1007/s11706-010-0024-1](https://doi.org/10.1007/s11706-010-0024-1).
4. Saris N.-E.L., Mervaala E., Karppanen H., Khawaja J.A., Lewenstam A. Magnesium: An update on physiological, clinical and analytical aspects. *Clinica Chimica Acta*, 2000, vol. 294, no. 1-2, pp. 1–26. DOI: [10.1016/S0009-8981\(99\)00258-2](https://doi.org/10.1016/S0009-8981(99)00258-2).
5. Yin D., Zhang E., Zeng S. Effect of Zn on mechanical property and corrosion property of extruded Mg–Zn–Mn alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, vol. 18, no. 4, pp. 763–768. DOI: [10.1016/S1003-6326\(08\)60131-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60131-4).
6. Cai S., Lei T., Li N., Feng F. Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, vol. 32, no. 8, pp. 2570–2577. DOI: [10.1016/j.msec.2012.07.042](https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.042).
7. Zhao T., Hu Y., Pan F., He B., Guan M., Yuan Y., Tang A. Effect of Zn Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg–Al–Sn–Mn Alloys. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 19, article number 3102. DOI: [10.3390/ma12193102](https://doi.org/10.3390/ma12193102).

- Toughness ZK61 Magnesium Alloy Plate by Multipass Horizontal Continuous Rolling. *Materials*, 2023, vol. 16, no. 3, article number 1320. DOI: [10.3390/ma16031320](https://doi.org/10.3390/ma16031320).
22. Alawad M.O., Alateyah A.I., El-Garaihy W.H., BaQais A., Elkhatatny S., Kouta H., Kamel M., El-Sanabary S. Optimizing the ECAP Parameters of Biodegradable Mg–Zn–Zr Alloy Based on Experimental, Mathematical Empirical, and Response Surface Methodology. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 21, article number 7719. DOI: [10.3390/ma15217719](https://doi.org/10.3390/ma15217719).
23. Choi H.Y., Kim W.J. Effect of thermal treatment on the bio-corrosion and mechanical properties of ultrafine-grained ZK60 magnesium alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, vol. 51, pp. 291–301. DOI: [10.1016/j.jmbbm.2015.07.019](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.07.019).
24. Scully J.R. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates. *Corrosion*, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199–218. DOI: [10.5006/1.3280536](https://doi.org/10.5006/1.3280536).
25. Aung N.N., Zhou W. Effect of grain size and twins on corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 2, pp. 589–594. DOI: [10.1016/j.corsci.2009.10.018](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.018).
26. Zeng R., Kainer K.U., Blawert C., Dietzel W. Corrosion of an extruded magnesium alloy ZK60 component – The role of microstructural features. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 13, pp. 4462–4469. DOI: [10.1016/j.jallcom.2011.01.116](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.116).
27. Shang B., Lei L., Wang X., He P., Yuan X., Dai W., Li J., Jiang Y., Sun Y. Effects of grain boundary characteristics changing with cold rolling deformation on intergranular corrosion resistance of 443 ultra-pure ferritic stainless steel. *Corrosion Communications*, 2022, vol. 8, pp. 27–39. DOI: [10.1016/j.corcom.2022.07.001](https://doi.org/10.1016/j.corcom.2022.07.001).
28. Yan J., Qin Z., Yan K. Mechanical properties and microstructure evolution of Mg-6 wt%Zn alloy during equal-channel angular pressing. *Metals*, 2018, vol. 8, no. 10, article number 841. DOI: [10.3390/met8100841](https://doi.org/10.3390/met8100841).
29. Dumitru F.-D., Higuera-Cobos O.F., Cabrera J.M. ZK60 alloy processed by ECAP: Microstructural, physical and mechanical characterization. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, vol. 594, pp. 32–39. DOI: [10.1016/j.msea.2013.11.050](https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.050).

Changes in the structure, mechanical and corrosion properties of the Mg–Zn–Zr system alloy subjected to equal channel angular pressing

© 2024

Denis A. Aksenov^{*1,2,3}, junior researcher
 Elvira I. Fakhretdinova^{1,2}, PhD (Engineering), researcher
 Rashid N. Asfandiyarov^{1,2,4}, PhD (Engineering), researcher
 Arseniy G. Raab^{2,5}, PhD (Engineering), researcher
 Arseniy E. Sharipov², graduate student
 Mariya A. Shishkunova², postgraduate student
 Yuliya R. Sementeeva², graduate student

¹Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Federal Research Center of RAS, Ufa (Russia)²Ufa University of Science and Technology, Ufa (Russia)

*E-mail: aksyonovda@mail.ru

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2652-2646>⁴ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5522-4314>⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1993-413X>

Received 05.06.2023

Accepted 25.08.2023

Abstract: Magnesium alloys are considered promising materials for the production of bioresorbable implants. Their main disadvantages are low strength and corrosion resistance in biological environment. In the work, the authors studied the effect of severe plastic deformation using the equal channel angular pressing (ECAP) method on the structure, mechanical properties, and corrosion resistance of the Mg–8.6Zn–1.2Zr magnesium alloy. It was identified that one ECAP cycle at 400 °C leads to a substantial hardening of the Mg–8.6Zn–1.2Zr alloy by ~10 %, up to 330 MPa. Structural studies showed that dynamic recrystallisation plays a significant role in the structure transformation. ECAP leads to the formation of a bimodal structure with large deformed grains with an average transverse size of 20±4 µm and recrystallised grains with an average transverse size of 6±2 µm. It was found that with a decrease in the strain temperature up to 250 °C, the process of deformation-induced decay of the supersaturated solid solution takes place. Electrical conductivity of a sample after ECAP at 400 °C amounted 29±2 % according to the International Annealed Copper Standard (IACS), while second ECAP cycles lead to an increase in the electrical conductivity up to 32±2 % IACS. Using the electrochemical corrosion method, the authors found that one ECAP cycle at 400 °C leads to a slight decrease in the corrosion resistance of the alloy under study compared to the initial state. The study showed that the corrosion current increases from 24 to 32 µA/cm², while the subsequent ECAP cycle at 250 °C increases the corrosion current more than twice (up to 57 µA/cm²).

Keywords: Mg–Zn–Zr system alloys; Mg–8.6Zn–1.2Zr; magnesium alloys; high strength of magnesium alloys; ECAP; corrosion resistance; electrical conductivity; dynamic recrystallisation during ECAP.

Acknowledgments: The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 22-79-10325, <https://www.rscf.ru/project/22-79-10325/>).

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

For citation: Aksenov D.A., Fakhretdinova E.I., Asfandiyarov R.N., Raab A.G., Sharipov A.E., Shishkunova M.A., Sementeeva Yu.R. Changes in the structure, mechanical and corrosion properties of the Mg–Zn–Zr system alloy subjected to equal channel angular pressing. *Frontier Materials & Technologies*, 2024, no. 1, pp. 9–17. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-1-67-1.