

**STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE ZN-AG-CU ZINC ALLOY
AFTER HIGH PRESSURE TORSION**

*Elvira Dinifovna Khafizova **, *Milena Vladislavovna Polenok*,
Artur Ildarovich Salikhov, *Rinat Kadykhanovich Islamgaliev*

Ufa State Aviation Technical University, Karl Marx str. 12, Ufa, 450008, Russia

^a el.a.90@mail.ru

ABSTRACT

Development of new high strength biodegradable materials is one of the hot topics of world science. Recently, interest in zinc alloys for medicine has increased due to compliance with the clinical requirements for the degradation of the material in the body and the participation of zinc in a large number of processes in the body. The microstructure and mechanical properties of the Zn-4Ag-1Cu zinc alloy (wt.%) after high pressure torsion at temperatures 20 °C and 200 °C have been investigated in this paper. An ultrafine-grained structure with a size from 250 nm to 1.5 μm was produced as a result of dynamic recrystallization at HPT processing at 200 °C, in addition dispersed particles were observed throughout the HPT sample. The HPT samples processed at temperature of 200 °C demonstrated the ultimate tensile strength of 293 MPa with enhanced ductility of 30%.

KEYWORDS

Biodegradable zinc alloys; microstructure; strength; plasticity.

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЦИНКОВОГО СПЛАВА ZN-AG-CU
ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ**

*Эльвира Динифовна Хафизова **, *Милена Владиславовна Поленок*,
Артур Ильдарович Салихов, *Ринат Кадыханович Исламгалиев*

Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия, 450008, Уфа, ул. Карла Маркса, 12

^a el.a.90@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Создание новых биодegradуемых материалов с высокими механическими свойствами – одна из актуальных тем мировой науки. В последнее время значительно вырос интерес к цинковым сплавам для медицины за счет соответствия клиническим требованиям по деградации материала и участия цинка в большом количестве процессов в организме. В настоящей работе представлены результаты исследований микроструктуры и механических свойств цинкового

сплава Zn-4Ag-1Cu (вес.%) после интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при температурах 20 и 200 °С. Анализ микроструктуры показал, что в результате деформации произошла динамическая рекристаллизация с образованием ультрамелкозернистой структуры с размером зерен от 250 нм до 1,5 мкм. После ИПДК при 200 °С по всему объему образца дополнительно выделились дисперсные частицы. Образцы, подвергнутые ИПДК при температуре 200 °С, продемонстрировали повышенный предел прочности на растяжение 293 МПа с одновременным повышением пластичности до 30%.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Биоразлагаемые цинковые сплавы; микроструктура; прочность; пластичность.

Введение

Спрос на биоразлагаемые имплантаты постоянно растет и основной причиной является достижения высоких стандартов качества медицинской помощи и комфорта пациента [1]. Биодegradуемые материалы имеют свойство постепенно растворяться в организме человека, выполнив свои соединительные и опорные функции. При этом они должны соответствовать основным требованиям для клинического применения в медицине, это высокие механические свойства, нетоксичное поведение, оптимальная скорость коррозии в организме человека [2–4].

Сплавы на основе цинка привлекают все большее внимание в последние два десятилетия, поскольку эти сплавы не только обладают хорошими механическими и технологическими свойствами в качестве металлических материалов, но и усваиваются организмом человека [5–7]. При этом они демонстрируют подходящие скорости деградации, которые обычно ниже, чем скорости, наблюдаемые для сплавов на основе Mg [8–11], но выше, чем у сплавов на основе Fe [12–16]. Однако механические свойства чистого Zn [17, 18] далеки от показателей для

клинических применений, таких как сосудистые стенты, требующие предел прочности примерно 300 МПа и удлинение более 20% [19].

Как известно, повышение механических свойств металлических материалов возможно путем применения интенсивной пластической деформации [20], которая способствует формированию ультрамелкозернистой структуры (УМЗ), ведущей к повышению функциональных свойств.

Поэтому, цель настоящего исследования – исследовать взаимосвязь структуры и механических свойств цинкового сплава Zn-4Ag-1Cu после ИПДК.

1. Материал и методы исследований

Плавка сплава Zn-Ag-Cu велась в камерной печи в графитовом тигле с крышкой. Температура в печи составляла 580 °С. Шихта загружалась в тигель одновременно. После полного растворения и перед заливкой металл перемешивался. Заливка металла производилась в металлическую разъемную изложницу, нагретую до 150 °С. Химический состав определяли рентгеновским флуоресцентным спектрометром ARL Optim'X. Химический состав представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав литого цинкового сплава

Table 1. Chemical composition of cast zinc alloy

	Содержание химических элементов, вес.% / The content of chemical elements, wt.%				
	Zn	Ag	Cu	Ni	Mg
Сплав / Alloy	92,68 ± 0,12	4,08 ± 0,1	1,06 ± 0,05	0,83 ± 0,08	0,35 ± 0,014

Гомогенезационный отжиг с последующей закалкой в воду проводили при 400 °С в течение 24 часов. Термическая обработка образцов проводилась в муфельной печи Nabertherm.

Закаленный материал нарезали на диски диаметром 20 мм и толщиной 2,2 мм на электроэрозионной машине с последующей механической полировкой. Подготовленные образцы обрабатывали методом ИПДК на установке, конструкция которой является развитием известной идеи наковаляни Бриджмена. При этом, образец помещали между бойками и сжимали под приложенным давлением 5 ГПа и в результате возникающей силы поверхностного трения при вращении нижнего бойка, образец деформировался сдвигом в условиях гидростатического сжатия под действием приложенного давления. ИПДК проводили как при комнатной температуре, так и при температуре 200 °С с количеством оборотов равным 1.

Для исследования микроструктуры УМЗ образцов были получены тонкие фольги методом двухсторонней струйной электрополировки на установке Tecipol-5 при температуре –35 °С и напряжением 20 В с использованием электролита, который состоял из 95% этанола и 5% хлорной кислоты. Фольги промывали в этиловом спирте.

Исследование структуры УМЗ образцов проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ и сканирующего электронного микроскопа Thermo Scientific Q250.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IVc в Cu-K α излучении с длиной волны $\lambda = 1,54418 \text{ \AA}$. Методом РСА были определены параметры кристаллической решетки (a/c), величины среднеквадратичной микродеформации ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$) и размеры областей когерентного рассеивания (D). Общий вид рентгенограмм был снят с шагом сканирования 0,05 град и временем экспозиции 5 сек в каждой точке.

Микротвердость H_v определяли по методу Виккерса, согласно ГОСТ 9450-60, на приборе Buehler «Micromet 5101» с пирамидальным алмазным индентором при нагрузке 0,1 кг и длительности выдержки под нагрузкой 10 секунд.

Испытания на растяжение осуществлялись на электромеханической измерительной системе для проведения статических испытаний Instron 5982 при комнатной температуре со скоростью растяжения 10^{-3} с^{-1} на малых образцах с рабочей базой $0,8 \times 1 \times 4 \text{ мм}$.

Механические характеристики, такие как предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел прочности при растяжении (σ_{UTS}) и удлинение до разрушения (δ), были оценены путем испытаний 3 образцов на состояние для обеспечения воспроизводимости результатов.

2. Результаты исследований

Цинковый сплав после отливки и гомогенизационного отжига состоит из первичных кристаллов и эвтектики (рис. 1.). При этом в эвтектике наблюдается повышенная концентрация серебра.

Исследования методом РЭМ и ПЭМ показали, что размер зерна после ИПДК при 20 °С варьируется от 250 до 600 нм, при этом наблюдаются также дисперсные частицы размером от 25 нм до 100 нм (рис. 2, а, рис. 3).

После ИПДК при 200 °С отчетливо наблюдаются две фазы: с темным контрастом размеры варьируются от 500 нм до 1,5 мкм, в фазе со светлым контрастом – от 250 до 900 нм (рис. 2, б, рис. 4).

Рентгеноструктурный анализ цинкового сплава Zn-4Ag-1Cu после ИПДК показал, что с повышением температуры размер ОКР увеличивается, микроискажения кристаллической решетки с повышением температуры уменьшаются, что соответствует структурным исследованиям методом ПЭМ и РЭМ (табл. 2).

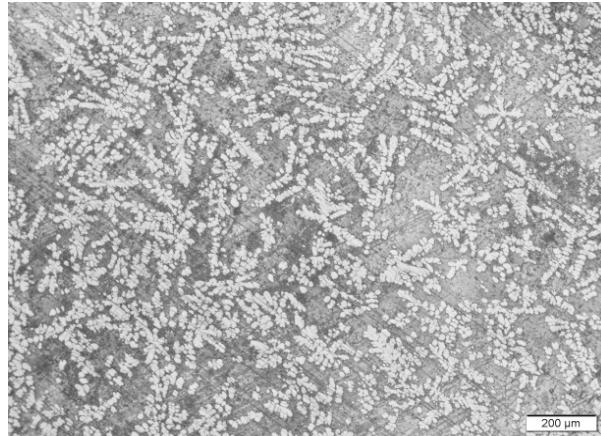
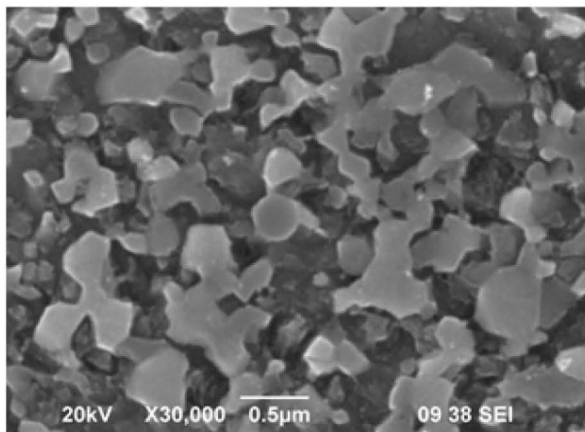
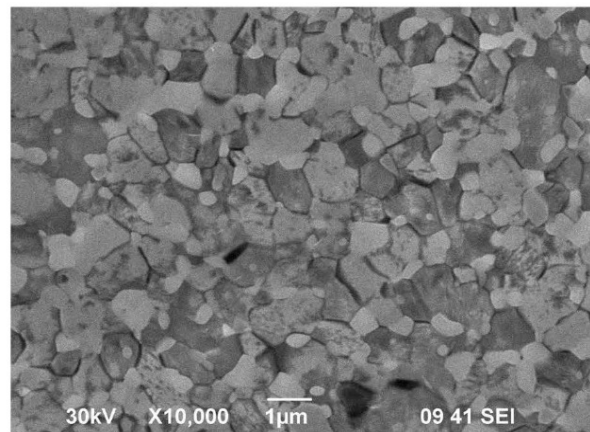


Рис. 1. Структура исходного сплава Zn-4Ag-1Cu

Fig. 1. Structure of the original alloy Zn-4Ag-1Cu



a



б

Рис. 2. Микроструктура сплава Zn-4Ag-1Cu после ИПДК 1 оборота, наблюдаемая методом РЭМ:
a – при 20 °С; *б* – при 200 °С

Fig. 2. The microstructure of the Zn-4Ag-1Cu alloy after HPT 1 turn, observed by SEM:
a – at 20 °С; *б* – at 200 °С

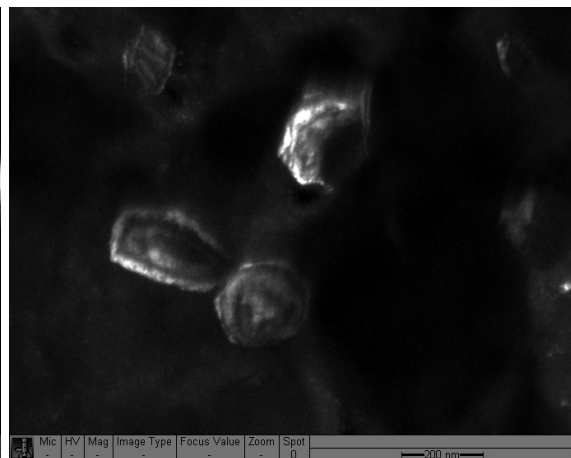
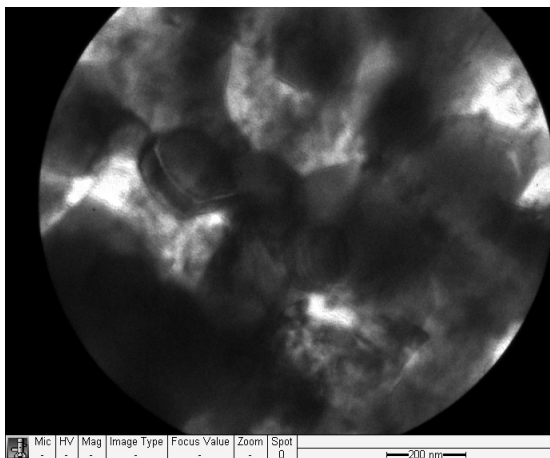


Рис. 3. Микроструктура сплава Zn-4Ag-1Cu после ИПДК 1 оборота при 20 °С, наблюдаемая методом ПЭМ

Fig. 3. The microstructure of the Zn-4Ag-1Cu alloy after HPT 1 turn at 20 °С observed by TEM

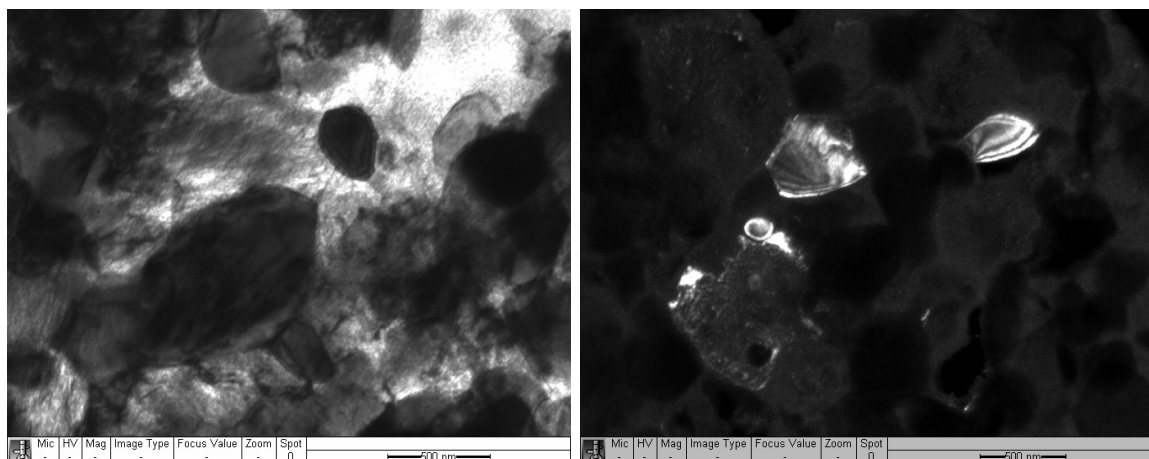


Рис. 4. Микроструктура сплава Zn-4Ag-1Cu после ИПДК 1 оборота при 200 °С, наблюдаемая методом ПЭМ

Fig. 4. The microstructure of the Zn-4Ag-1Cu alloy after HPT 1 turn at 200 °C observed by TEM

В табл. 3 представлены результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре ИПДК образцов, из которых следует, что наивысшие значения предела прочности и предела текучести наблюдаются после обработки ИПДК при температуре 200 °С, при этом относительное удлинение составляет 30%.

Выше было показано, что ИПДК уже при одном обороте приводит к трансформации крупнозернистой структуры в ультрамелкозернистую. При этом образцы, подвергнутые ИПДК при температуре 200 °С, характеризуется большими размерами структурных

элементов, чем после ИПДК при комнатной температуре. Во время деформации происходит динамическое старение, ведущее к выделению частиц упрочняющих фаз уже при комнатной температуре. Поскольку при ИПДК 200 °С температура обработки близка температуре старения, то в данном случае происходит наложение таких процессов как старение (распад пересыщенного цинкового твердого раствора и дисперсионное твердение), возврат и рекристаллизация фрагментированной структуры, что, возможно, и увеличивает количество источников выделения дисперсных частиц, которые повышают прочность материала.

Таблица 2. Результаты рентгеноструктурного анализа цинкового сплава Zn-4Ag-1Cu после ИПДК

Table 2. Results of X-Ray diffraction analysis of Zn-4Ag-1Cu Zinc alloy after HPT

Condition	a/c, angstrom	D, nm	$\langle e^2 \rangle^{1/2}$, %
Cast	2,681639 4,858156	123	—
HPT 20 °C	2,674293 4,933763	38	0,109
HPT 200 °C	2,677943 4,941076	49	0,079

Таблица 3. Микротвердость и прочность ИПДК образцов**Table 3.** Microhardness and strength of HPT specimens

Condition	Микротвердость Hv _{0,1} / Microhardness, Hv _{0,1}	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{UTS} , МПа	δ , %
Cast	100	76 ± 10	149 ± 15	5 ± 2
HPT 20 °С	100	165 ± 10	236 ± 15	50 ± 2
HPT 200 °С	108	249 ± 10	293 ± 15	30 ± 2

Выводы

После проведения сравнительного анализа микроструктуры и механических свойств, цинкового сплава, подвергнутого ИПДК, можно сделать следующие выводы:

1. Применение ИПДК приводит к динамической рекристаллизации с образованием УМЗ структуры в цинковом сплаве Zn-4Ag-Cu. Образцы, подвергнутые ИПДК при комнатной температуре, характеризуются размером зерна от 250 до 600 нм, при этом в структуре наблюдаются также дисперсные частицы размером от 25 нм до 100 нм. После обработки методом ИПДК при температуре 200 °С размеры структурных элементов увеличиваются и варьированы от 500 нм до 1,5 мкм

2. Максимальные значения предела прочности 293 МПа при повышенной пластичности 30% достигнуты за счет дополнительного выделения дисперсных частиц после обработки методом ИПДК при температуре 200 °С.

3. Полученные результаты являются перспективными для применения цинкового сплава Zn-4Ag-Cu в медицине в качестве материала для изготовления биodeградируемых имплантатов.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «УГАТУ» (соглашение № 075-03-2022-318/1) «Молодежная научно-

исследовательская лаборатория НОЦ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях»

Исследование прочностных свойств ИПДК образцов выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ТУБИТАК в рамках научного проекта № 21-53-46017.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for USATU (contract No. 075-03-2022-318/1)) youth research laboratory REC "Metals and Alloys under Extreme Impacts".

The study of the strength properties of HPT samples was funded by RFBR and TUBITAK, project No. 21-53-46017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Microstructure evolution and mechanical performance of ternary Zn-0.8Mg-0.2Sr (wt. %) alloy processed by equal-channel angular pressing / Jan Pinc et al. // *Materials Science and Engineering: A*. 2021. V. 824. Article number 141809. DOI: 10.1016/j.msea.2021.141809.
2. Comparative in vitro study on pure metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as biodegradable metals / J. Cheng et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2013. V. 29, Iss. 7. P. 619–627. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.03.019.
3. Li H., Zheng Y., Qin L. Progress of biodegradable metals // *Prog. Nat. Sci.: Materials International*. 2014. V. 24, Iss. 5. P. 414–422. DOI: 10.1016/j.pnsc.2014.08.014.
4. Revolutionizing biodegradable metals / Y. Yun et al. // *Mater. Today*. 2009. V. 12, Iss. 10. P. 22–32. DOI: 10.1016/S1369-7021(09)70273-1.
5. Development of a micro-scale method to assess the effect of corrosion on the mechanical properties of a biodegradable Fe-316L stent material / J. Frattolin, et al. //

- J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2021. V. 114. Article number 104173. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2020.104173.
6. Tsakiris V., Tardei C., Clicinschi F. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants – a review // J. Magnes. Alloys. 2021. V. 9, Iss. 6. P. 1884–1905. DOI: 10.1016/j.jma.2021.06.024.
7. Li H., Shi Z., Wang L. Opportunities and challenges of biodegradable Zn-based alloys // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 46. P. 136–138. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.12.014.
8. Li L. C., Gao J. C., Wang Y. Evaluation of cytotoxicity and corrosion behavior of alkaliheat-treated magnesium in simulated body fluid // SurfCoatTech. 2004. V. 185, Iss. 1. P. 92–98. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.01.004.
9. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response / F. Witte et al. // Biomaterials. 2005. V. 26, Iss. 17. P. 3557–3563. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.049.
10. Surface modification of magnesium by NaHCO₃ and corrosion behavior in Hank's solution for new biomaterial applications / Y. Al-Abdullat et al. // Mater. Trans. 2001. V. 42, Iss. 8. P. 1777–1780. DOI: 10.2320/matertrans.42.1777.
11. Surface coating reduces degradation rate of magnesium alloy developed for orthopaedic applications / J. Tang et al. // Journal of Orthopaedic Translation. 2013. V. 1, Iss. 1. P. 41–48. DOI: 10.1016/j.jot.2013.06.003.
12. A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits / M. Peuster et al. // Heart. 2001. V. 86, Iss. 5. P. 563–569. DOI: 10.1136/heart.86.5.563.
13. Hermawan H., Dubé D., Mantovani D. Degradable metallic biomaterials: design and development of Fe–Mn alloys for stents // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. 2010. V. 93 A, Iss.1. P. 1–11. DOI: 10.1002/jbm.a.32224.
14. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications / M. Schinhammer et al. // Acta Biomater. 2010. V. 6, Iss. 5. P. 1705–1713. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.07.039.
15. Cheng J., Zheng Y. In vitro study on newly designed biodegradable Fe-X composites (X = W, CNT) prepared by spark plasma sintering // Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials. 2013. V. 101B, Iss. 4. P. 485–497. DOI: 10.1002/jbm.b.32783.
16. Liu B., Zheng Y. Effects of alloying elements (Mn, Co, Al, W, Sn, B, C and S) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron // Acta Biomater. 2011. V. 7, Iss. 3. P. 1407–1420. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.11.001.
17. Diameter-dependent in vitro performance of biodegradable pure zinc wires for suture application / H. Guo et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35, Iss. 8. P. 1662–1670. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.03.006.
18. Поленок М. В., Хафизова Э. Д., Исламгалиев Р. К. Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3–2. С. 25–31. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-25-31.
19. Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications / E. Mostaed et al. // Acta Biomater. 2018. V. 71. P. 1–23. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.03.005.
20. Валиев Р. З., Жилиев А. П., Лэнгтон Т. Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения / под ред. И. В. Александрова, Р. З. Валиева; пер. с англ. Ю. В. Баженовой, О. Ю. Кураповой, А. А. Мартюшевой. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 479 с.