

**INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF ZN-FE-MG ALLOY
AFTER HIGH PRESSURE TORSION**

*Milena Vladislavovna Polenok^a, Elvira Dinifovna Khafizova^b,
Elmira Damirovna Abdrakhmanova, Rinat Kadykhanovich Islamgaliev*

Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi str. 32, Ufa, 450076, Russia

^a renaweiwei.179@mail.ru, ^b Ela.1990@mail.ru

ABSTRACT

Biomaterials for medicine at the moment attract a huge attention of the scientific community all over the world. Of particular interest are biodegradable materials that with potential application in the form of implants, namely bone plates and vascular stents, since they can completely dissolve within a certain time, which disappears, excluding the necessity of the repeated surgery. In the present work, a study was made of the high-pressure torsion (HPT) of the mechanical properties of a zinc alloy of the Zn-Fe-Mg system. Studies show that severe plastic deformation (SPD) leads to a significant increase in mechanical properties, namely, the value of yield strength, tensile strength grows by 41% and 31%, respectively, compared with size, homogenization annealing and hardening. Increase in strength is accompanied by plasticity growth (relative stretch increased to 17%). At the same time, solid particles of FeZn₁₃ do not change shape during plastic deformation. The research results allow to conclude that plastic deformation is a promising way for improving mechanical properties of the of the Zn-Fe-Mg zinc alloy system.

KEYWORDS

Zinc alloys; high pressure torsion (HPT); strength; ductility.

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА ZN-FE-MG
ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

*Милена Владиславовна Поленок^а, Эльвира Динифовна Хафизова^б,
Эльмира Дамировна Абдрахманова, Ринат Кадыханович Исламгалиев*

Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

^а renaweiwei.179@mail.ru, ^б Ela.1990@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В настоящее время большое внимание уделяется биоматериалам для медицины. Особый интерес представляют биodeградируемые материалы, которые применимы в виде имплантатов, а именно, костных пластин и сосудистых стентов, они полностью растворяются в организме

в течение определенного времени, вследствие чего исчезает необходимость в повторной операции. В настоящей работе было проведено исследование влияния кручения под высоким давлением (КВД) на механические свойства цинкового сплава системы Zn-Fe-Mg. Исследования показали, что интенсивная пластическая деформация (ИПД) приводит к существенному изменению механических свойств, а именно, повышению значения предела текучести, предела прочности (временное сопротивление разрыву) на 41%, 31%, соответственно, по сравнению с образцом, подвергнутом гомогенизационному отжигу и закалке. Повышение прочности сопровождается с увеличением пластичности (относительное удлинение увеличилось до 17%). При этом твердыми частицами $FeZn_{13}$ не меняют свои формы во время интенсивной пластической деформации. Результаты исследований позволяют сделать вывод о перспективности интенсивной пластической деформации для улучшения механических свойств цинкового сплава системы Zn-Fe-Mg.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Цинковый сплав; кручение под высоким давлением; прочность; пластичность.

Введение

В настоящее время ведутся разработки нового класса биоматериалов – биодеградируемых металлов, которые являются хорошей альтернативой материалам существующих временных имплантатов в медицине [1, 2]. Биодеградируемые материалы должны равномерно разрушаться до восстановления поврежденных тканей, при этом сохраняя механическую целостность устройства. Химический состав материала не должен негативно воздействовать на организм. К таким биодеградируемым металлам относят Mg, Zn, Fe и сплавы на их основе [1, 3].

Большой интерес возникает к сплавам Mg за счет биологических свойств, но существуют некоторые недостатки в виде невысоких механических свойств, быстрой скорости разложения [4–7] в физиологических условиях, что сопровождается значительным образованием водорода в процессе коррозии [8–10].

Считается, что среди трех видов вышеупомянутых металлов сплавы на основе железа обладают некоторыми преимуществами из-за их регулируемых механических свойств, общей биосовместимости и гибкости в обработке [11], но низкая скорость коррозии ограничивает их применение. Для ускорения процессов и регулирования ско-

рости коррозии в физиологических условиях предложено перейти на композиты с железной матрицей. Авторами статьи [12] были предложены композиты на основе Fe, армированные частицами Mg_2Si . Исходные порошки были приготовлены с помощью различных комбинаций процессов смешивания и измельчения, а также уплотнены горячей прокаткой. Исследования влияния микроструктуры на механические и коррозионные свойства показали, что образцы с меньшим размером частиц Mg_2Si имеют более однородное распределение по объему, что привело к увеличению предела прочности до 523 МПа по сравнению с чистым Fe 416 МПа. Добавление Mg_2Si увеличивает скорость коррозии в 2 раза.

Цинковые сплавы демонстрируют привлекательные прочностные и коррозионные свойства, что делает их потенциальными кандидатами биоматериалов, однако механические свойства Zn все еще нуждаются в дальнейшем улучшении [13–15]. Для клинического применения материала в виде сосудистых стентов, он должен соответствовать характеристикам: временное сопротивление разрыву от 300 МПа, а относительное удлинение более 20% [16]. Недавно было проведено исследование для изучения влияния добавки Fe на микроструктуру, механи-

ческие и коррозионные свойства сплавов Zn-3,0Cu-xFe (где $x = 0,5$ и 1 мас.%) [17]. Было установлено, что добавка Fe не способствует однородности микроструктуры, наблюдались крупные частицы FeZn_{13} (20–80 мкм) и CuZn_5 . Добавление Fe не повышает предел прочности в тройных сплавах Zn-Cu-Fe.

Известно, что повышение механических свойств металлических материалов возможно путем применения интенсивной пластической деформации [18], которая способствует формированию ультрамелкозернистой структуры (УМЗ), ведущей к повышению функциональных свойств, что также продемонстрировано на чистом цинке [19, 20] и на сплаве Zn-4Ag-Fe [21].

В цинковых сплавах Zn-Mg после экструзии при температуре 250°C формируется мелкозернистая равноосная структура из Zn и эвтектики $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, которые распределены вдоль направления экструзии неравномерно. Полученная деформация не разрушила фазу $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, что привело к довольно широкому диапазону их размеров (1–20 мкм). Увеличение содержания Mg до 0,5 мас.% приводит к наименьшему измельчению зерна, так и к увеличению объемной доли твердой интерметаллидной фазы $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, что сопровождается улучшением механических свойств. В сплаве Zn-0,5Mg после обработки были получены повышенные прочностные свойства до 297 МПа и относительное удлинение 13% [19].

Исследования соединений трех биометаллов Zn, Mg и Fe практически отсутствуют и поэтому целью настоящей работы является определение механических свойств нового цинкового сплава после кручения под высоким давлением.

1. Материалы и методики исследования

В качестве материала для исследования был выбран сплав системы Zn-Mg-Fe. Плавка сплава Zn-Mg-Fe осуществлялась в камерной печи KS 600/25 в графитовом тигле диаметром 20 мм с крышкой. Температура

в печи составляла 580°C . Заливка металла производилась в металлическую разъемную изложницу, нагретую до 150°C . Для отливки сплава использовался чистый цинк ЦО, железо марки АРМКО. Чистый магний вводился в конце плавки. Время плавки составляло 3 часа с периодическим перемешиванием и отбором шлаков. Химический состав определяли оптико-эмиссионным спектрометром Bruker Q4 TASMEN (см. в табл. 1).

Таблица 1. Химический состав исследуемого материала, вес.%

Table 1. Chemical composition of the material under the study, wt.%

Доля химических элементов, вес.% / The content of chemical elements, wt.%		
Zn	Mg	Fe
88,52±0,16	9,67±0,15	1,41±0,06

После отливки проводили гомогенизационный отжиг с последующей закалкой в воду. Закаленный материал нарезали на электро-эрозионном станке с ЧПУ «АРТА 120» в виде дисков диаметром 20 мм с толщиной 1,8 мм с последующей механической полировкой. Подготовленные образцы подвергались кручению под высоким давлением на установке, конструкция которой является развитием известной идеи наковальни 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. Кручение проводили при комнатной температуре с количеством оборотов 1, 5 и 10.

Механические испытания проводились на малых образцах (рис. 1) в условиях их статического растяжения осевой силой с использованием сервогидравлической измерительной системы Instron 8801. Механические испытания проводили при комнатной температуре со скоростью 10^{-3}c^{-1} .

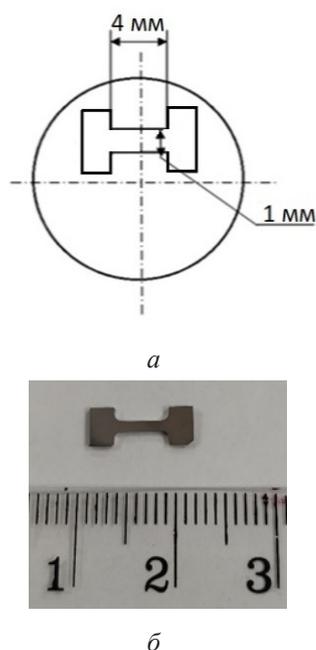


Рис. 1. Форма малых образцов для испытаний на статическое растяжение:
а – чертёж; б – вид образца

Fig. 1. The appearance of small specimens for the static tension tests:
а – drawing; б – specimen view

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. За микротвердость сплава принималась величина, усреднен-

ная по 60 точкам измерения. Для получения графического изображения распределения микротвердости измерения проводили с шагом 2 мм. Полученные данные представили в виде прямоугольной координационной сетки и затем уже в виде цветных карт изолиний.

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Olympus GX51 и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV.

Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УУНиТ».

2. Результаты и обсуждения

Микроструктура образцов сплава Zn-Fe-Mg состоит из матрицы и интерметаллических соединений (крупные темные области на рис. 2, а) угловатой формы с размером от 20 до 100 мкм. На рис. 3 представлен EDS анализ в виде индивидуальных карт распределения элементов на выбранном участке образца, где наблюдается скопление содержания Fe в крупных структурных частях, что соответствует ранним работам [17, 23] и указывает на частицы $FeZn_{13}$.

После 10 оборотов кручения под высоким давлением размеры частиц $FeZn_{13}$ остались преимущественно неизменными, однако большая пластическая деформация повлияла на их целостность, частицы не полностью раздробились на более мелкие (рис. 2, б).

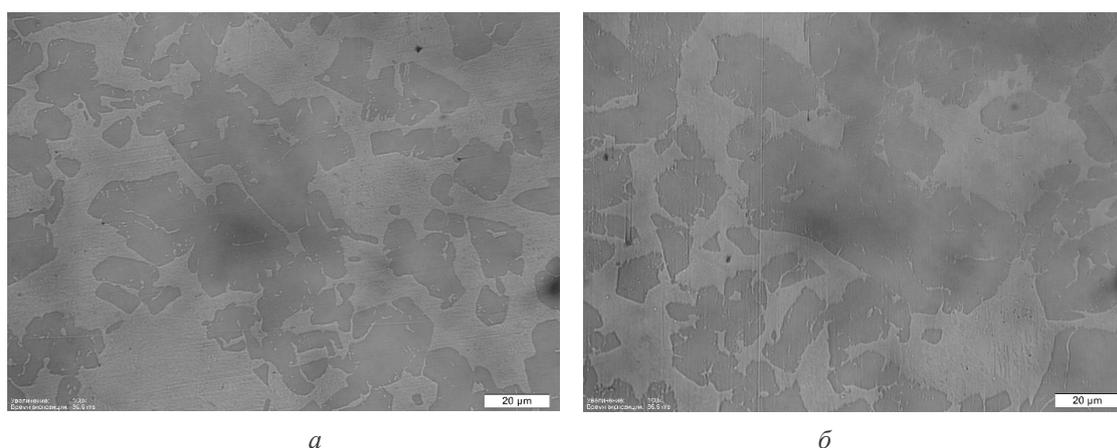


Рис. 2. Структура сплава Zn-Fe-Mg:
а – исходного сплава; б – после КВД 10 оборотов

Fig. 2. The structure of the Zn-Fe-Mg alloy:
а – original alloy; б – after HPT 10 turns

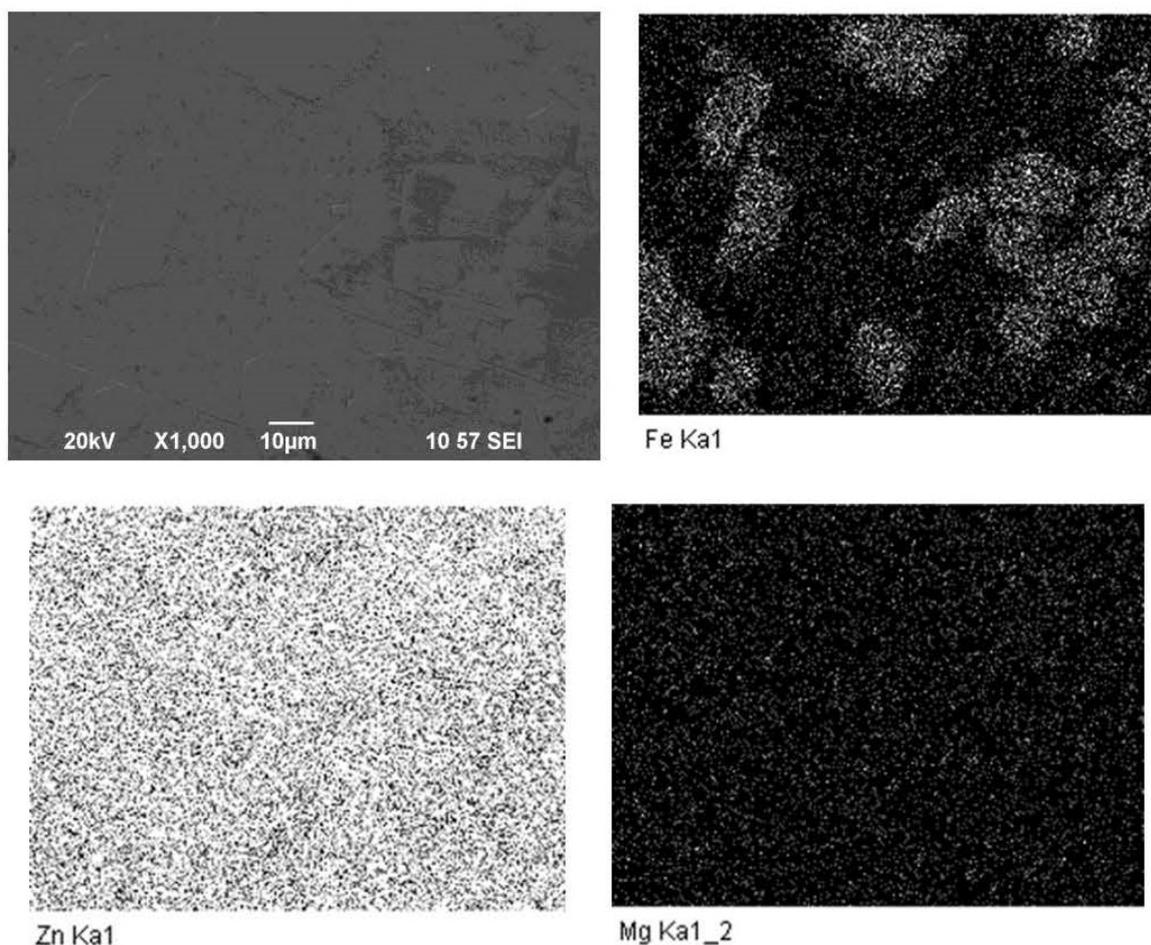


Рис. 3. Микроструктура исходного сплава Zn-Fe-Mg на растровом электронном микроскопе и данные EDS анализа

Fig. 3 Microstructure of original Zn-Fe-Mg alloy on a scanning electron microscope and EDS analysis

Распределения микротвердости представлены в виде цветной шкалы (рис. 4), где наблюдается анизотропия прочностных свойств, вероятнее из-за попадания индентора микротвердомера в крупные частицы $FeZn_{13}$. Для образца, подвергнутого ИПДК 5 оборотов, степень однородности увеличилась, однако последующее увеличение деформации привело к уменьшению микротвердости.

В табл. 2 и на рис. 5 представлены результаты механических испытаний на растяжение при комнатной температуре КВД образцов, из которых следует, что наивысшие значения предела прочности и предела текучести наблюдаются после обработки ИПДК в 1 оборот и достигает 145 МПа и 185 МПа соответственно, при этом относительное удлинение составляет 17,5%.

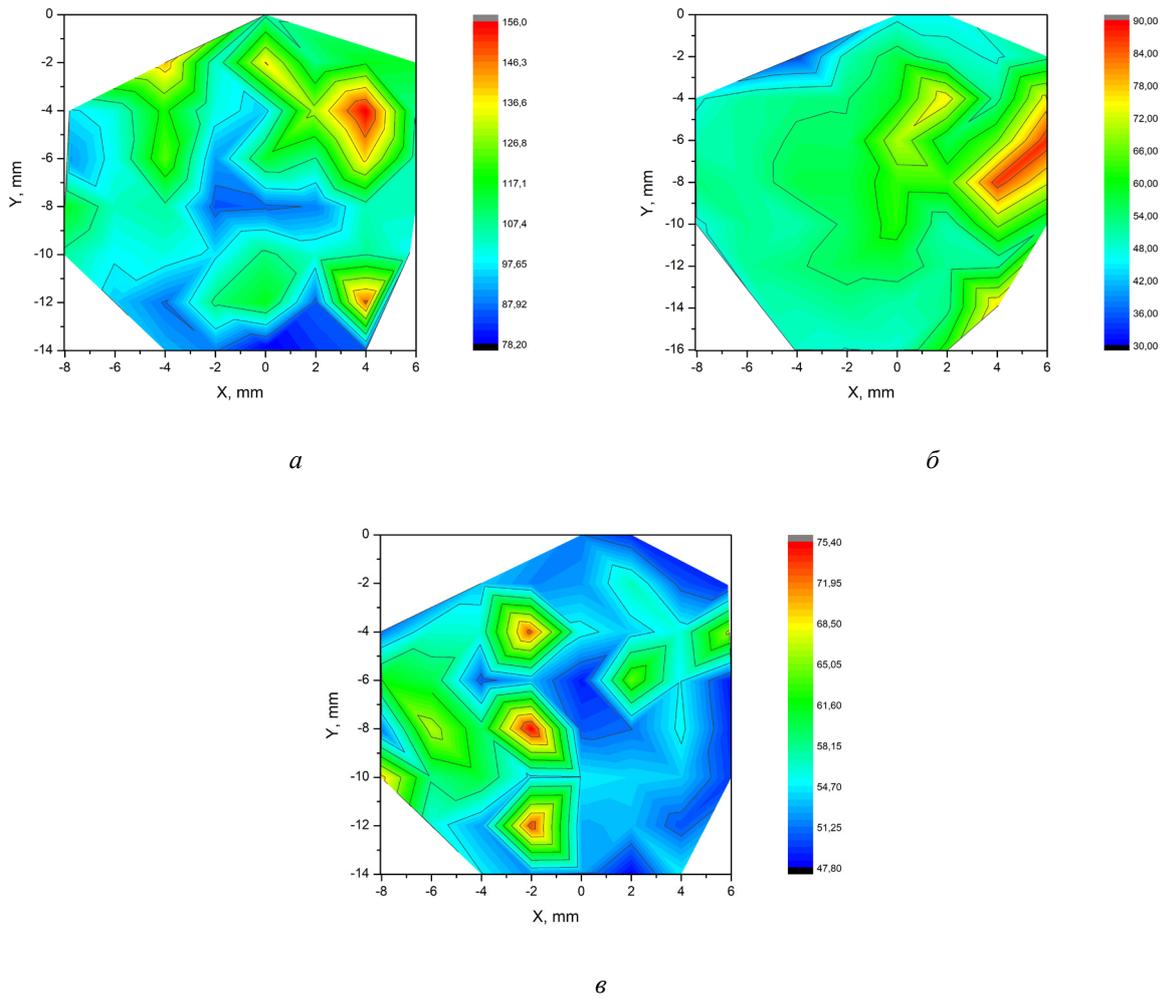


Рис. 4. Распределение микротвердости по Виккерсу на поверхности дисков, подвергнутых ИПДК:
a – КВД 1 об.; *б* – КВД 5 об.; *в* – КВД 10 об.

Fig. 4. Distribution of Vickers microhardness on the surface of disks subjected to HPT:
a – HPT 1 vol.; *б* – HPT 5 vol.; *в* – HPT 10 vol.

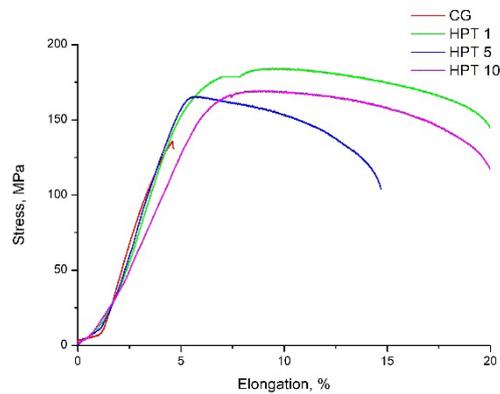


Рис. 5. Графики растяжения малых образцов сплава Zn-Fe-Mg

Fig. 5. Tensile tests of small specimens Zn-Fe-Mg alloy

Таблица 2. Механические свойства сплава Zn-Fe-Mg до и после КВД**Table 2.** Mechanical properties of Zn-Fe-Mg alloy before and after HPT

Состояние / Condition	Микротвердость $Hv_{0,1}$ / Microhardness, $Hv_{0,1}$	σ_{02} , МПа	σ_{UTS} , МПа	δ , %
CG	69,8±12,3	109,61	141,32	–
НРТ 1 °С	105,6±17,1	145,28±10	185,29±10	17,5±2
НРТ 5 °С	55,6±10,1	146,97±10	170,27±10	10±2
НРТ 10	56,2±6,6	156,93±10	174,49±10	12,5±2

В исходном литом состоянии и после гомогенизационного отжига сплав Zn-9,6Mg-1,4Fe непластичен, так как деформационная способность цинка ограничена числом систем скольжения, что приводит к высоким напряжениям и разрушению. После КВД 1 оборота пластичность цинка возрастает благодаря переходу литой структуры в деформированную. При этом происходит рост числа кристаллов, благоприятно ориентированных для деформации.

В данной работе не затронута фаза Mg_2Zn_{11} , так как применяемые методы не позволили их обнаружить, хотя наличие их в структуре не подвергается сомнению. В дальнейшем планируются более детальные исследования микроструктуры другими методами.

Выводы

1. Цинковый сплав Zn-9,6Mg-1,4Fe характеризуется наличием крупных частиц $FeZn_{13}$, где КВД не приводит к их полному раздроблению.

2. Применение кручения под высоким давлением приводит к увеличению предела прочности до 31% и увеличению пластичности до 17%.

3. Распределение микротвердости после КВД цинкового сплава Zn-9,6Mg-1,4Fe неоднородна, что говорит о анизотропии механических свойств.

Благодарности / Acknowledgments

Исследования выполнены за счет средств гранта в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых (НОЦ-ГМУ-2022, Соглашение № 1 от 13.12.2022).

The research was carried out at the expense of a grant in the field of science from the budget of the Republic of Bashkortostan for state support of young scientists (REC-GMU-2022, Agreement No. 1 dated 13/12/2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li H., Zheng Y., Qin L. Progress of biodegradable metals // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2014. V. 24, Iss. 5. P. 414–422. DOI: 10.1016/j.pnsc.2014.08.014.
- Pinc J., Školáková A., Veřtát P., Duchoň J., Kubásek J., Lejček P., Vojtěch D., Čapek J. Microstructure evolution and mechanical performance of ternary Zn-0.8Mg-0.2Sr (wt. %) alloy processed by equal-channel angular pressing // Materials Science and Engineering: A. 2021. V. 824. Article number 141809. DOI: 10.1016/j.msea.2021.141809.
- Zheng Y. F., Gu X. N., Witte F. Biodegradable metals // Mater. Sci. Eng. R. Rep. 2014. V. 77. P. 1–34. DOI: 10.1016/j.mser.2014.01.001.
- 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.
- Witte F., Kaese V., Haferkamp H., Switzer E., Meyer-Linderberg A., Wirth C. J., Windhagen H. In vivo

- corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response // *Biomaterials*. 2005. V. 26, Iss. 17. P. 3557–3563. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.049.
6. Al-Abdullat Y., Tsutsumi S., Nakajima N., Ohta M., Kuwahara H., Ikeuchi K. Surface modification of magnesium by NaHCO₃ and corrosion behavior in Hank's solution for new biomaterial applications // *Mater. Trans.* 2001. V. 42, Iss. 8. P. 1777–1780. DOI: 10.2320/matertrans.42.1777.
7. Tang J., Wang J., Xie X., Zhang P., Lai Y., Li Y., Qin L. Surface coating reduces degradation rate of magnesium alloy developed for orthopaedic applications // *Journal of Orthopaedic Translation*. 2013. V. 1, Iss. 1. P. 41–48. DOI: 10.1016/j.jot.2013.06.003.
8. Qiang G., Mostaed E., Zanella C., Zhentao Y., Vedani M. Ultra-fine grained degradable magnesium for biomedical applications // *Rare Metal Mater. Eng.* 2014. V. 43, Iss. 11. P. 2561–2566. DOI: 10.1016/S1875-5372(15)60001-7.
9. Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: corrosion and biocompatibility // *Mater. Sci. Eng. B*. 2011. V. 176, Iss. 20. P. 1600–1608. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.05.028.
10. Mostaed E., Vedani M., Hashempour M., Bestetti M. Influence of ECAP process on mechanical and corrosion properties of pure Mg and ZK60 magnesium alloy for biodegradable stent applications // *Biomater.* 2014. V. 4, Iss. 1. Article number 28283. DOI: 10.4161/biom.28283.
11. Francis A., Yang Y., Virtanen S., Boccaccini A. R. Iron and iron-based alloys for temporary cardiovascular applications // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2015. V. 26. P. 1–16. DOI: 10.1007/s10856-015-5473-8.
12. Sikora-Jasinska M., Paternoster C., Mostaed E., Tolouei R., Casati R., Vedani M., Mantovani D. Synthesis, mechanical properties and corrosion behavior of powder metallurgy processed Fe/Mg₂Si composites for biodegradable implant applications // *Materials Science & Engineering C*. 2017. V. 81. P. 511–521. DOI: 10.1016/j.msec.2017.07.049.
13. Sikora-Jasinska M., Mostaed E., Mostaed A., Beanland R., Mantovani D., Vedani M. Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed ZnAg alloys for degradable implant applications // *Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 77. P. 1170–1181. DOI: 10.1016/j.msec.2017.04.023.
14. Montani M., Demir A. G., Mostaed E., Vedani M., Previtali B. Processability of pure Zn and pure Fe by SLM for biodegradable metallic implant manufacturing // *Rapid Prototyp. J.* 2017. V. 23, Iss. 3. P. 514–523. DOI: 10.1108/RPJ-08-2015-0100.
15. Mostaed E., Sikora-Jasinska M., Mostaed A., Loffredo S., Demir A. G., Previtali B., Mantovani D., Beanland R., Vedani M. Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: design, development and in vitro degradation // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2016. V. 60. P. 581–602. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.03.018.
16. Mostaed E., Sikora-Jasinska M., Drelich J. W., Vedani M. Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications // *Acta Biomater.* 2018. V. 71. P. 1–23. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.03.005.
17. Yue R., Huang H., Ke G., Zhang H., Pei J., Xue G., Yuan G. Microstructure, mechanical properties and in vitro degradation behavior of novel Zn-Cu-Fe alloys // *Mater. Charact.* 2017. V. 134. P. 114–122. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.10.015.
18. 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.
19. Поленок М. В., Хафизова Э. Д., Исламгалиев Р. К. Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 3–2. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-25-31.
20. Мартыненко Н. С., Рыбальченко О. В., Темралиева Д. Р., Просвирнин Д. В., Добаткин С. В. Изучение механических свойств и коррозионной стойкости чистого Zn после кручения под высоким давлением // *MaTeD*. 2022. Т. 4, № 3 (9). С. 24–30. DOI: 10.54708/26587572_2022_43924.
21. Хафизова Э. Д., Поленок М. В., Салихов А. И., Исламгалиев Р. К. Структура и механические свойства цинкового сплава Zn-Ag-Cu после интенсивной пластической деформации кручением // *MaTeD*. 2022. Т. 4, № 3 (9). DOI: 10.54708/26587572_2022_43966.
22. Mostaed E., Sikora-Jasinska M., Mostaed A., Loffredo S., Demir AG, Previtali B, Mantovani D, Beanland R, Vedani M. Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2016;60:581–602. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.03.018.
23. Xue P., Ma M., Li Y., Li X., Yuan J., Shi G., Wang K., Zhang K. Microstructure, Mechanical Properties, and In Vitro Corrosion Behavior of Biodegradable Zn-1Fe-xMg Alloy // *Materials*. 2020. V. 13, Iss. 21. DOI: 10.3390/ma13214835.