

INFLUENCE OF HIGH PRESSURE TORSION ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIOSOLUBLE ZINC ALLOY ZN-0.8%LI

Olga Borisovna Kulyasova^{1, 2a}, *Il'ya Andreevich Danilov*¹, *Anastasiya Rinatovna Khasanova*¹,
Julia Vladimirovna Bazhenova^{1, 2}

¹ Ufa State Aviation Technical University, Karl Marx str. 12, Ufa, 450008, Russia

² Bashkir State University, Z. Validy str. 32, Ufa, 450076, Russia

^a elokbox@mail.ru

ABSTRACT

A study on the formation of a grain structure in the zinc alloy Zn-0.8% Li by the method of high pressure torsion (HPT) has been made. It has been shown that the use of HPT leads to a significant refinement of the average grain size to 850 nm (compared to the homogenized state). Tensile tests have been carried out. As a result of the studies, it has been found that the refinement of the grain structure during HPT contributed to an increase in microhardness by 15% compared to the homogenized state. HPT specimens showed high strength values at room temperature. The maximum tensile strength of 745 MPa was obtained on HPT specimens at a tensile rate of 10^{-2}s^{-1} . We also analyzed the change in the value of the velocity sensitivity m of the samples after the formation of a grain structure during HPT. As follows from the results of the experiment, the maximum speed sensitivity coefficient $m = 0.41$ indicates signs of grain boundary slippage and manifestation of the superplasticity effect at strain rates of $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$. The maximum plasticity value of 125% was achieved at a strain rate of 10^{-4} . The obtained values of mechanical characteristics are 2 times higher than required for use as medical implants.

KEYWORDS

Ultrafine-grained structure; severe plastic deformation by torsion; strength; thermal annealing; superplasticity.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРАСТВОРИМОГО ЦИНКОВОГО СПЛАВА ZN-0,8%LI

Ольга Борисовна Кулясова^{1, 2a}, *Илья Андреевич Данилов*¹, *Анастасия Ринатовна Хасанова*¹,
Юлия Владимировна Баженова^{1, 2}

¹ Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия, 450008, Уфа, ул. Карла Маркса, 12

² Башкирский государственный университет, Россия, 450076, Уфа, ул. 3. Валиди, 32

^a elokbox@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Было проведено исследование формирования зеренной структуры в цинковом сплаве Zn-0,8%Li методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Было показано, что применение ИПДК ведет к значительному измельчению среднего размера зерна до 850 нм (по сравнению с гомогенизированным состоянием). Проведены испытания на растяжение. В результате проведенных исследований установлено, что измельчение зеренной структуры в процессе ИПДК способствовало увеличению микротвердости на 15% по сравнению с гомогенизированным состоянием. ИПДК образцы продемонстрировали высокие значения прочности при комнатной температуре. Максимальный предел прочности 745 МПа был получен на ИПДК образцах при скорости растяжения 10^{-2}с^{-1} . Также было проанализировано изменение величины скоростной чувствительности m образцов после формирования в процессе ИПДК зеренной структуры. Как следует из результатов эксперимента, максимальный коэффициент скоростной чувствительности $m = 0,41$ свидетельствует о признаках зернограничного проскальзывания и проявления эффекта сверхпластичности при скоростях деформации $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4}\text{с}^{-1}$. Максимальное значение пластичности 125% было достигнуто при скорости деформации 10^{-4} . Полученные значения механических характеристик в 2 раза выше, чем требуется для применения в качестве медицинских имплантатов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Ультрамелкозернистая структура; интенсивная пластическая деформация кручением; прочность; термический отжиг; сверхпластичность.

Введение

В современной костной имплантологии и сердечно-сосудистой хирургии все чаще используются биоразлагаемые имплантаты, которые постепенно растворяются и замещаются тканями организма [1, 2]. Такой подход помогает минимизировать вызванное имплантатом воспаление окружающей ткани и устраняет необходимость в операции по удалению имплантата [3]. Преимущества использования таких имплантатов особенно заметны в детской ортопедии, так как в растущем организме постоянные имплантаты могут ограничивать развитие костей.

Особый интерес ученых в качестве биоразлагаемых материалов для изготовления имплантатов вызывают магниевые сплавы и цинковые сплавы из-за их высокой биосовместимости, достаточно высокой механической прочности и приемлемой скорости биодеградации [4–8].

Цинковые сплавы являются перспективными материалами для создания биорезорбируемых имплантатов, основное преимуществ

ство которых – способность разлагаться в физиологической среде после имплантации в организме пациента [9–11]. Постепенная деградация таких изделий позволяет тканям человека замещать материал имплантата одновременно с его растворением. Однако применение цинка в медицине ограничено из-за его низких механических характеристик [12, 13]. Для повышения последних цинк легируют элементами, которые, улучшая механические свойства, не должны ухудшать биосовместимость конечного медицинского изделия. Однако одного легирования часто бывает недостаточно, чтобы достичь механических свойств нужного уровня, поэтому возникает потребность в деформационной обработке сплава. С этой точки зрения перспективным является применение интенсивной пластической деформации, которая позволяет упрочнять металлы и сплавы за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [14–17]. Таким образом, разработка новых УМЗ медицинских материалов на основе цинка представляет значитель-

ный практический интерес для применения в клинической практике, в том числе и в онкоортопедии.

1. Материалы и методики

В качестве материала для исследований был выбран сплав Zn-0,8%Li в литом состоянии. Химический состав указан в табл. 1. С целью выравнивания химического состава по объему образца и устранения последствий дендритной ликвации литые образцы были термически обработаны в муфельной печи Nabertherm при температуре 300 °С в течение 72 часов с охлаждением в воду. Это состояние было принято за исходное.

Образцы были деформированы методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на оригинальной установке СТРУДЖ-200 под нагрузкой 150 кгс/м, при температуре $T = 20$ °С со скоростью 1 об/мин. Исходные заготовки диаметром 20 мм и толщиной 1,6 мм деформировали 10 оборотов, в результате получили образцы диаметром 20 мм и толщиной 0,8 мм.

Исследования микроструктуры проводили на оптическом микроскопе Olympus

GX51 и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390 с ускоряющим напряжением 30 кВ. Для выявления структуры образцы травили в растворе, содержащем 4% хлорной кислоты в этаноле. Травление проводили от 10 сек до нескольких минут.

Микротвердость измеряли методом Виккерса с напряжением 0,1 кгс, временем вдавливания 10 секунд, по диаметру образцов через интервал 1 мм на микротвердомере EMCO-Test DuraScan 50.

Испытания на растяжение малых образцов с рабочей базой $4 \times 1 \times 0,6$ мм³ проводили на универсальной машине для механических испытаний Instron 5982, со скоростями деформации $10^{-4} - 10^{-2} \text{с}^{-1}$, при температуре $T = 20$ °С.

2. Результаты исследований

2.1. Исследование структуры сплава

По диаграмме состояния Zn-Li видно, что сплав Zn-0,8Li при гомогенизационном отжиге при температуре 300 °С состоит из двух фаз: твердый раствор Zn (33,3%) и β -LiZn₄ (66,7%) (рис. 1). Zn находится в эвтектике $E = \text{Zn} + \text{LiZn}_4$ (61,5%) и LiZn₄, как отдельная фаза, 38,5%.

Таблица 1. Химический состав исходного материала

Table 1. Chemical composition of the initial material

Zn	Li	Fe	Cu	Sn	Al	Si	Pb	Cd
Основа	0,82	0,0019	0,0011	0,0015	0,0020	0,0028	0,0019	0,0014

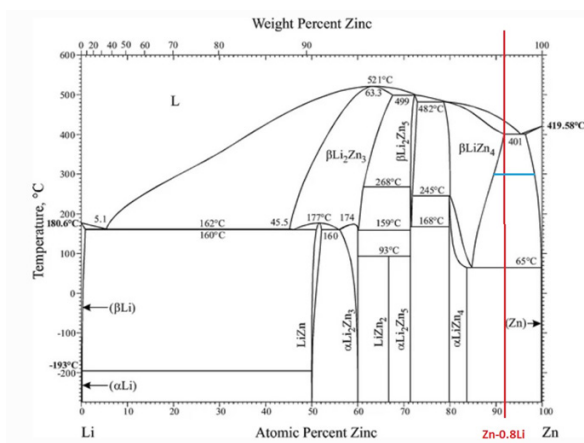


Рис. 1. Фазовая диаграмма Zn-Li

Fig. 1. Phase diagram of Zn-Li

Структура сплава Zn-Li состоит из двух явно отличающихся фаз (рис. 2). На рис. 2, б отмечены фазы (1)- LiZn_4 и (2)-Эвтектика. Количественный фазовый анализ, выполненный по фотографиям структуры методом произвольных секущих, указывает на то, что доля фазы 1 (светлая)- LiZn_4 составила 34 %. Доля эвтектики $\text{Zn} + \text{LiZn}_4$ составила 65%, что согласуется с расчетами по фазовой диаграмме. На рис. 2, в, г представлена структура, исследованная методом РЭМ. Установлено,

что в фазе темного цвета (LiZn_4) наблюдается «игольчатая» структура (рис. 2, е), которую также наблюдали ранее [18].

В результате ИПДК структура сплава претерпела значительные изменения (рис. 3). Структура обрела зеренный тип со средним размером зерен 850 нм. Следует отметить, что внутри зерен практически отсутствуют дислокации, что говорит о возможном протекании динамического возврата в процессе ИПДК.

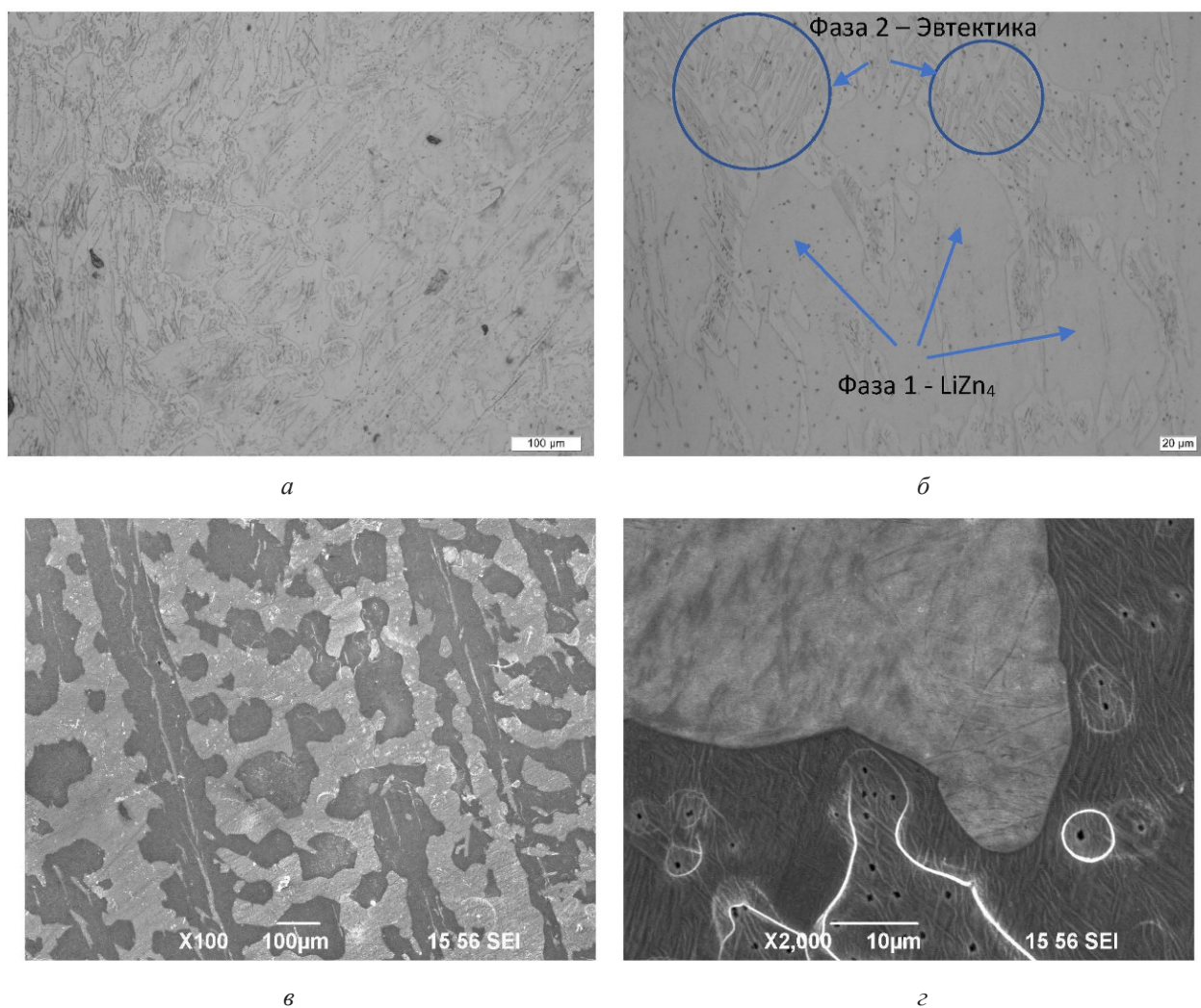


Рис. 2. Микроструктура сплава Zn-0,8%Li после гомогенизации

Fig. 2. Microstructure of Zn-0.8%Li alloy after homogenization

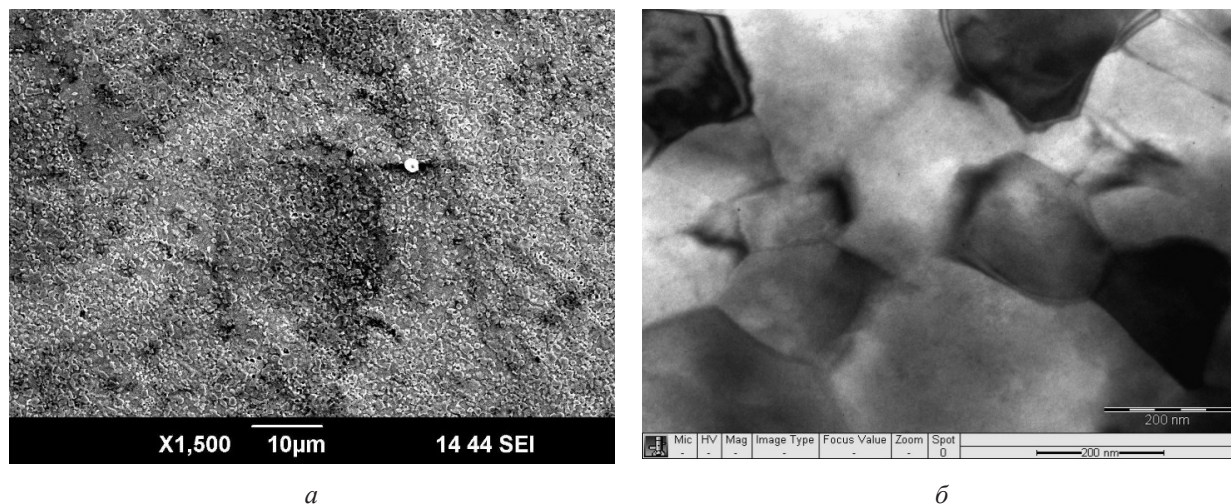


Рис. 3. Микроструктура сплава Zn-0,8%Li после ИПДК:
a – РЭМ; *б* – ПЭМ

Fig. 3. Microstructure of the Zn-0.8%Li alloy after HPT:
a – SEM; *б* – TEM

2.2. Результаты механических испытаний.

Среднее значение микротвердости Zn-0,8Li, измеренной на автоматическом микротвердомере EMCO-Test DuraScan составило $122,4 \pm 6,5$ HV. После ИПДК микротвердость увеличилась до $140,1 \pm 7,2$ HV. В исходном состоянии сплав Zn-0,8Li демонстрирует предел прочности 205 МПа и относительное удлинение 0,3% при скорости испытания 10^{-4}с^{-1} [18]. Механические испытания на растяжение образцов после ИПДК при комнатной температуре представлены на рис. 4. Видно, что с уменьшением скорости деформации пластичность материала увеличивается, тогда как прочностные характеристики падают. Установлено, что при минимальной скорости деформации 10^{-4}с^{-1} ИПДК образцы продемонстрировали увеличение предела прочности до 270 МПа, что на 30% выше исходного состояния. Наиболее интересным результатом является то, что максимальная пластичность

с формированием структуры зеренного типа в ИПДК образцах при скорости деформации 10^{-4}с^{-1} , увеличилась до 175%.

На рис. 5 показаны кривые зависимости относительного удлинения и предела текучести от скорости деформации. Из рис. 5, *a* видно, что с увеличением скорости деформации относительное удлинение ИПДК образцов снижается, однако, даже при высоких скоростях деформации (10^{-2}с^{-1}) относительное удлинение составило 15%. Полученные значения механических свойств ИПДК образцов удовлетворяют требованиям для изготовления из этого материала имплантатов [13]. На рис. 5, *б* было проанализировано изменение величины скоростной чувствительности m образцов после формирования в процессе ИПДК УМЗ структуры. Как следует из результатов максимальный коэффициент скоростной чувствительности $m = 0,41$ свидетельствует о признаках зернограничного проскальзывания и проявления эффекта низкотемпературной сверхпластичности при скоростях деформации $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4}\text{с}^{-1}$.

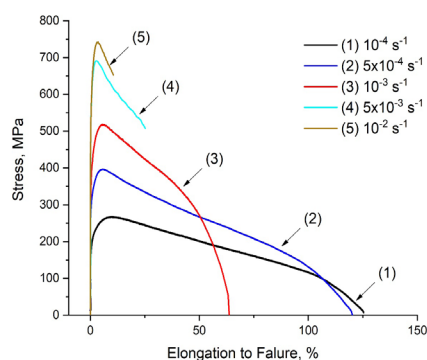


Рис. 4. Механические испытания сплава Zn-0,8Li

Fig. 4. Mechanical testing of Zn-0.8Li alloy

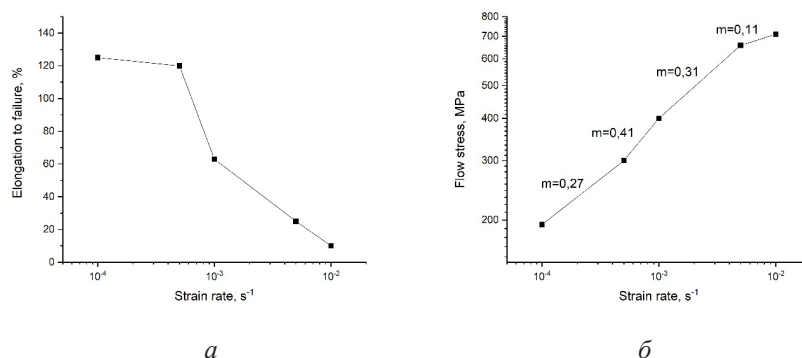


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения (а) и предела текучести (б) от скорости деформации

Fig. 5. Dependence of elongation (a) and flow stress (b) on the results of strain rate

Заключение

Формирование зеренной структуры со средним размером зерен 850 нм в цинковом сплаве Zn-0,8Li методом ИПДК ведет к увеличению микротвердости до 140 МПа, что выше на 15% по сравнению с гомогенизированным состоянием.

В ИПДК образцах с сформированной зеренной структурой наблюдаются высокие значения прочности (максимальное значение предела прочности 745 МПа было достигнуто при скорости деформации 10^{-2}) и пластичности (максимальное значение пластичности 125% было достигнуто при скорости деформации 10^{-4}).

При скоростях деформации 1×10^{-3} – $5 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$ установлен максимальный ко-

эффициент скоростной чувствительности $m = 0,41$, который свидетельствует о признаках зернограничного проскальзывания и проявления эффекта низкотемпературной сверхпластичности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biodegradable magnesium implants for orthopedic applications / H. Waizy et al. // J. Mater. Sci. 2012. V. 48. P. 39–50. DOI: 10.1007/s10853-012- 6572-2.
2. Iron and iron-based alloys for temporary cardiovascular applications / A. Francis et al. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2015. V. 26. Article number 138. DOI: 10.1007/s10856-015-5473-8.
3. 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.
4. Wenjiang D. Opportunities and challenges for the biodegradable magnesium alloys as next-generation

biomaterials // *Regenerative Biomaterials*. 2016. V. 3, Iss. 2. P. 79–86. DOI: 10.1093/rb/rbw003.

5. Heiden M., Walker E., Stanciu L. Magnesium, iron and zinc alloys, the trifecta of bioresorbable orthopaedic and vascular implantation – A Review // *Biotechnol. Biomater.* 2015. V. 5, Iss. 2. Article number 1000178. DOI: 10.4172/2155-952X.1000178.

6. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation / D. Vojtěch et al. // *Acta Biomater.* 2011. V. 7, Iss. 9. P. 3515–3522. DOI: 10.1016/j.actbio.2011.05.008.

7. Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn–Mg alloy / C. Yao et al. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 602. P. 101–107. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.03.025.

8. Mechanical strengthening mechanism of Zn–Li alloy and its mini tube as potential absorbable stent material / Y. Dai et al. // *Materials Letters*. 2018. V. 235. P. 220–223. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.10.001.

9. Tapiero H., Tew K. D. Trace elements in human physiology and pathology: zinc and metallothioneins // *Biomed. Pharmacother.* 2003. V. 57, Iss. 9. P. 399–411. DOI: /10.1016/S0753-3322(03)00081-7.

10. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications / H. Yang et al. // *Nat Commun.* 2020. V. 11. Article number 401. DOI: 10.1038/s41467-019-14153-7.

11. Tubek S. Role of zinc in regulation of arterial blood pressure and in the etiopathogenesis of arterial hypertension // *Biol. Trace Elem. Res.* 2007. V. 117. P. 39–51. DOI: 10.1007/BF02698082.

12. Rink L., Gabriel P. Extracellular and immunological actions of zinc // *Biometals*. 2001. V. 14. P. 367–383. DOI: 10.1007/978-94-017-3728-9_11.

13. Bowen P. K., Drelich J., Goldman J. Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents // *Adv Mater.* 2013. V. 25, Iss. 18. P. 2577–2582. DOI: 10.1002/adma.201300226.

14. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Progress in Materials Science*. 2000. V. 45, Iss. 2. P. 103–189. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00007-9.

15. Валиев Р. З. Создание наноструктурных металлов и сплавов с уникальными свойствами, используя интенсивные пластические деформации // *Российские Нанотехнологии*. 2006. Т. 1, № 1–2. С. 208–216.

16. Valiev R. Z., Straumal B., Langdon T. G. Using severe plastic deformation to produce nanostructured materials with superior properties // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2022. V. 52. P. 357–382. DOI: 10.1146/annurev-matsci-081720-123248.

17. Lowe T. C., Valiev R. Z. Frontiers of bulk nanostructured metals in biomedical applications // *Advanced Biomaterials and Biodevices*. Beverly: Wiley-Scrivener Publ., 2014. P. 1–52. DOI: 10.1002/9781118774052.ch1.

18. Li Zh., Shi Zh.-Zhi, Yu H. Insight into role and mechanism of Li on the key aspects of biodegradable Zn–Li alloys: Microstructure evolution, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity // *Mat. Sci. and Eng. C*. 2020. V. 114. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111049.

19. P.K. Bowen, J. Drelich, J. Goldman, Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents // *Adv. Mater.*, 25, 2577–2582 (2013). DOI: 10.1002/adma.201300226.