

RHEOLOGICAL STUDIES OF THE MA14 ALLOY

Rashid Nailevich Asfandiyarov^{1, 2a}, *Elvira Ildarovna Fakhretdinova*^{1, 2}, *Denis Alekseevich Aksenov*^{1, 2},
*Yulia Ramilevna Sementeeva*¹, *Maria Andreevna Shishkunova*¹

¹ Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi str. 32, Ufa, 450076, Russia

² Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ural Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054, Russia

^a a.r.n@list.ru

ABSTRACT

The developing direction of the use of magnesium and alloys based on it is their use in medicine. This application is due to their good biocompatibility with living tissues and physiological environments, as well as the ability to gradually degrade during the operation of the product with the release of non-toxic corrosion products. In this work, rheological studies of magnesium alloy MA-14 of the Mg-Zn-Zr system were carried out to identify the dependence of temperature-speed processing conditions on structural changes in the alloy. The experiments were carried out at temperatures of 200, 300, 400 °C and deformation rates of 1, 60, 600 mm/min by hot precipitation between flat strikers using an electromechanical measuring system for testing Instron 5982. It was found that deformation at low speeds and a temperature of 200 °C gives a greater effect of hardening of the material and such a deformation mode should be considered as a basis for subsequent experimental studies.

KEYWORDS

Magnesium alloys; mechanical properties; temperature-velocity parameters.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВА МА14

Рашид Наилевич Асфандияров^{1, 2a}, *Эльвира Илдаровна Фахретдинова*^{1, 2},
Денис Алексеевич Аксенов^{1, 2}, *Юлия Рамилевна Сементеева*¹, *Мария Андреевна Шишкунова*¹

¹ Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

² Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Россия, 450054, Уфа, пр. Октября, 71

^a a.r.n@list.ru

АННОТАЦИЯ

Развивающимся направлением использования магния и сплавов на его основе является их применение в медицине. Это применение обусловлено их хорошей биосовместимостью с живыми тканями и физиологическими средами, а также способностью постепенно деградировать в процессе эксплуатации изделия с выделением нетоксичных продуктов коррозии. В дан-

ной работе были проведены реологические исследования магниевого сплава МА-14 системы Mg-Zn-Zr для выявления зависимости температурно-скоростных условий обработки на структурные изменения в сплаве. Эксперименты проводились при температурах 200, 300, 400 °С и скоростях деформирования 1, 60, 600 мм/мин горячей осадкой между плоскими бойками с использованием электромеханической измерительной системы для проведения испытаний Instron 5982. Было установлено, что деформирование при малых скоростях и температуре 200 °С дает больший эффект упрочнения материала и такой режим деформации стоит рассматривать как основу для последующих экспериментальных исследований.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Магниевые сплавы; механические свойства; температурно-скоростные параметры.

Введение

Магниевые сплавы активно применяются в различных областях промышленности, благодаря своей высокой удельной прочности и малому весу [1, 2]. Также в настоящее время они рассматриваются в качестве биорезорбируемых магниевых материалов с целью их применения в медицине из-за их механических свойств, схожих со свойствами натуральной кости, хорошей биоразлагаемости и биосовместимости [3–7]. К таким сплавам относятся сплавы систем Mg-Zn-Zr, Mg-Ca и др. Недостатком магниевых сплавов является низкая прочность и быстрая биорезорбация, что сдерживает их активное использование [8, 9].

Одной из важных задач для магния и его сплавов является выбор технологических условий деформационной обработки, т.к. они имеют гексагональную плотноупакованную решетку, в силу особенностей данного типа кристаллической решетки, а именно ограниченного количества плоскостей скольжения, зависящих от условий обработки [10–12]. Минимальная температура деформационной обработки магниевых сплавов начинается с 200 °С [9], а максимальная температура достигает 400–450 °С согласно литературным данным [3, 4]. Таким образом, в исследовании был выбран температурно-скоростной диапазон обработки, позволяющий получить сведения о магниевом сплаве марки МА14.

1. Материалы и методика исследования

В качестве материала для исследования был выбран магниевый сплав системы Mg-Zn-Zr состава Mg-6,5Zn-1,3Zr (вес.%).

Структурный анализ проводился при помощи РЭМ JEOL JSM-6490LV и светового микроскопа Olympus на увеличениях $\times 5$ – $\times 100$.

Химический анализ проводился при помощи дополнительной приставки энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии к растровому электронному микроскопу JEOL JSM-6490LV (Центр коллективного пользования «НАНОТЕХ», Уфимский университет науки и технологий).

Таблица 1. Химический состав магниевого сплава МА14

Table 1. Chemical composition of magnesium alloy MA14

Спектр / Spectrum	Mg	Zn	Zr	Итого / Total
Спектр 1 / Spectrum 1	92,31	6,32	1,37	100,00
Спектр 2 / Spectrum 2	92,01	6,25	1,74	100,00
Спектр 3 / Spectrum 3	92,46	6,76	0,78	100,00
Спектр 4 / Spectrum 4	92,29	6,28	1,43	100,00
Среднее / Average	92,17	6,50	1,33	100,00
Станд. отклонение / Standard deviation	0,19	0,24	0,40	
Макс. / Max	92,46	6,76	1,74	
Мин. / Min	92,01	6,25	0,78	

В качестве метода экспериментального исследования была выбрана горячая осадка между плоскими бойками. Выбранная методика проведения эксперимента позволяет достичь высоких степеней деформации.

Исследования реологических свойств сплава МА14 были проведены с использованием электромеханической измерительной системы для проведения испытаний Instron 5982. Максимальное усилие, прикладываемое к образцу, составляло 10 т, при этом скорость перемещения подвижного захвата составляла от 1 до 600 мм/мин. Таким образом, возможности системы позволяют реализовать испытания в широком температурно-скоростном диапазоне обработки. Проводимые исследования реологического поведения сплава МА14 лежат в определенном температурно-скоростном диапазоне обработки [1, 2]. Исходили из следующих соображений:

1. Согласно литературным данным [3, 4, 14, 15] температура деформационной обработки сплавов подобного класса достигает 400–450 °С. В исследовании в качестве максимальной выбрана температура 400 °С.

2. Для магния и его сплавов, имеющих гексагональную плотноупакованную решетку, в силу особенностей данного типа кристаллической решетки, а именно ограниченного количества плоскостей скольжения, зависящих от условий обработки минимальная температура деформационной обработки начинается примерно с 200 °С [5, 13–19]. В исследовании выбрана температура 200 °С.

3. Для проведения сравнительного анализа и получения более полной картины реологического поведения изучаемого материала были проведены исследования и для температуры 300 °С.

4. Максимальная скорость деформирования в исследовании, исходя из возможностей имеющегося испытательного оборудования (Instron 5982) составила 600 мм/мин.

5. Минимальная скорость деформирования в исследовании составляла 1 мм/мин. Такое значение выбрано исходя из предпосылки к возможности создания условий сверхпластичности [6, 7].

6. Для проведения сравнительного анализа и получения более полной картины реологического поведения изучаемого материала были проведены исследования и для скорости деформирования 60 мм/мин.

Таким образом, варьировали следующими параметрами:

– начальная температура проведения деформационной обработки 200 °С, 300 °С, 400 °С;

– скорость деформирования 1 мм/мин, 60 мм/мин, 600 мм/мин.

Геометрия образцов выбиралась для обеспечения наибольшей устойчивости образцов во время деформирования, поскольку в работах [16] показано, что при соотношении $l/d > 2$ возможна потеря устойчивости.

При этом изотермическая деформация сжатием осуществлялась с истинной логарифмической степенью деформации 1,1, определяемой по формуле:

$$\varepsilon = 2 * \ln \left(\frac{d_0 + \Delta d}{d_0} \right).$$

Для каждого режима термомеханической обработки была проведена серия экспериментов, состоящая из трех повторений.

Температурный режим для всех режимов деформации заключался в нагреве образца до температуры деформации (200, 300, 400 °С) и последующей выдержкой при данной температуре в течении 20 минут, для выравнивания температуры по объему образца.

Режимы экспериментального исследования показаны в табл. 2.

Таблица 2. Режимы экспериментального исследования

Table 2. Modes of experimental research

Температура деформации, °С / Deformation temperature, °C	Скорость деформирования, мм/мин / Deformation velocity, mm/min	Логарифмическая степень деформации / Logarithmic degree of deformation	Диаметр образца, мм / Sample diameter, mm	Длина образца, мм / Sample length, mm
200	1	1,1	10	14
200	60	1,1	10	14
200	600	1,1	10	14
300	1	1,1	10	14
300	60	1,1	10	14
300	600	1,1	10	14
400	1	1,1	10	14
400	60	1,1	10	14
400	600	1,1	10	14

2. Результаты и обсуждение

Структура исходного состояния сплава МА-14 характеризуется крупными, вытянутыми в направлении прокатки зернами со средним поперечным размером 21 ± 7 мкм, а также равноосными рекристаллизованными зернами средним размером 5 ± 2 мкм (рис. 1).

На рис. 2 показан внешний вид образцов до и после проведенной осадки на величину логарифмической деформации 1,1 (~60%).

Проведены исследования структурных изменений при различных скоростях и температурах осадки (табл. 3). Установлено, что при 200 °С формируется смешанная структура для скоростей 1 и 60 мм/мин, состоящая из деформированных зерен средним размером 19 ± 17 и 15 ± 14 мкм, соответственно, с коэффициентом вытянутости формы зерна 1:3, а также мелких рекристаллизованных зерен размером 4–7 мкм.

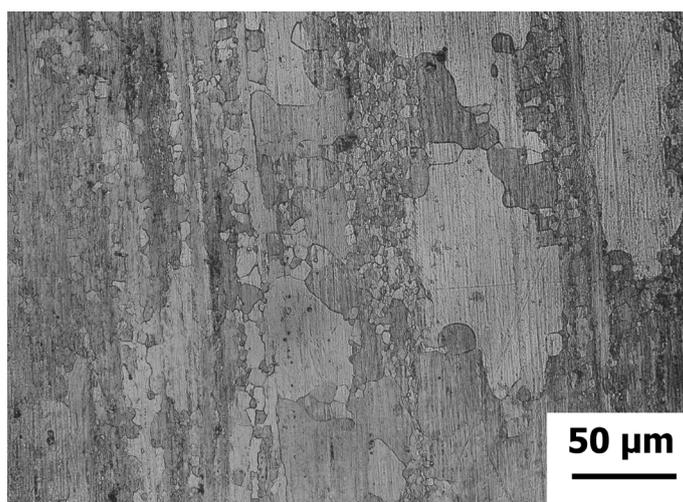


Рис. 1. Структура образцов магниевого сплава МА14 в состоянии поставки

Fig. 1. Structure of samples of magnesium alloy MA14 in the state of delivery



Рис. 2. Внешний вид образцов:
a – до осадки; *б* – после осадки

Fig. 2. Appearance of samples:
a – before compression; *б* – after compression

В случае деформации при температуре 300 °С в структуре при всех скоростях деформирования наблюдаются рекристаллизованные зерна. Средний размер зерен для скоростей 1 и 60 мм/мин практически не отличается и составляет 7 ± 2 мкм, для скорости 600 мм/мин средний размер зерна несколько ниже – $5,4 \pm 1,5$ мкм. Еще более высокая

температура деформации 400 °С, приводит к рекристаллизации с образованием зерен большего размера. Так для скоростей 1 и 60 мм/мин средний размер рекристаллизованных зерен составляет 15 ± 7 мкм и 17 ± 8 мкм, соответственно, а при скорости 600 мм/мин средний размер зерна составляет 11 ± 4 мкм.

Таблица 3. Структура сплава МА14 при различных скоростях и температурах осадки

Table 3. Structure of the MA14 alloy at different precipitation rates and temperatures

T, °C	1 мм/мин / 1 mm/min	60 мм/мин / 60 mm/min	600 мм/мин / 600 mm/min
200			Образец был разрушен / Crack of the sample
300			
400			

Таким образом видно, что при температуре 200 °С происходит деформирование зерен и их пластическое преобразование, в то время как при температурах 300 и 400 °С преимущественным процессом структурообразования является динамическая рекристаллизация. При этом наблюдаются зависимости размера рекристаллизованных зерен от температуры и от скорости деформирования. Так размер рекристаллизованных зерен тем больше, чем больше температура и меньше скорость деформирования. Установленные зависимости находят отражение в механическом поведении образцов в процессе осадки (рис. 3). В ходе анализа полученных данных, установлено, что температура деформирования оказывает существенное влия-

ние на максимальную величину напряжения при осадке. Так для всех рассмотренных скоростей увеличение температуры с 200 до 400 °С приводит к снижению напряжения в несколько раз, например, с 400 МПа до 70 МПа при скорости осадки 1 мм/мин. Одновременно с этим наблюдается зависимость максимального напряжения от скорости деформирования. Согласно этой зависимости, повышение скорости деформирования, ведет к увеличению напряжения, однако стоит отметить, что увеличение скорости на порядок, например с 60 до 600 мм/мин ведет к увеличению напряжения на величину 20–30%. Например, с при температуре 300 °С напряжения увеличиваются с 235 до 295 МПа.

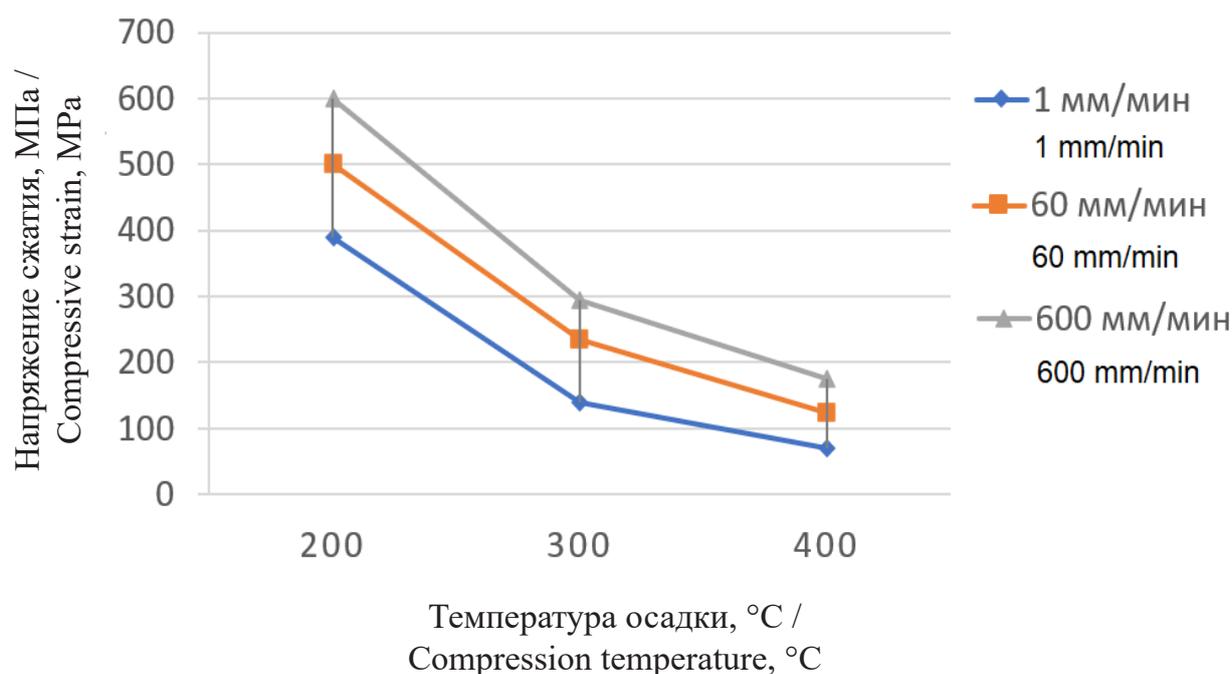


Рис. 3. Зависимость максимального напряжения сжатия от температуры и скорости процесса осадки

Fig. 3. Dependence of the maximum compression stress on the temperature and velocity of compression

На основе полученных данных можно отметить, что деформирование при малых скоростях и температуре 200 °С дает больший эффект упрочнения материала и такой режим деформации стоит рассматривать как основу для последующих экспериментальных исследований.

Выводы

В результате проведенного исследования в предполагаемом температурно-скоростном диапазоне обработки наблюдаем зависимости размера рекристаллизованных зерен от температуры и от скорости деформирования. Так размер рекристаллизованных зерен тем больше, чем больше температура и меньше скорость деформирования. На основе полученных данных можно отметить, что деформирование при малых скоростях и температуре 200 °С дает больший эффект упрочнения материала.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № 075-15-2022-549.

The research was carried out with financial support by the grant of the President of the Russian Federation No. 075-15-2022-549.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulecki M. K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2008. V. 39 (9). P. 851–865. DOI: 10.1007/s00170-007-1279-2.
2. Friedrich H., Schumann S. Research for a ‘new age of magnesium’ in the automotive industry // *J. Mater. Process. Technol.* 2001. V. 117, Iss. 3. P. 276–281. DOI: 10.1016/S0924-0136(01)00780-4.
3. Li N., Zheng Y. Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2013. V. 29, Iss. 6. P. 489–502. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.02.005.
4. Chen Y., Xu Z., Smith C., Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants // *Acta Biomater.* 2014. V. 10, Iss. 11. P. 4561–4573. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.07.005.
5. Gu X.-N., Zheng Y.-F. A review on magnesium alloys as biodegradable materials // *Front. Mater. Sci. China.* 2010. V. 4. P. 111–115. DOI: 10.1007/s11706-010-0024-1.
6. Yamasaki Y., Yoshida Y., Okazaki M., Shimazu A., Kubo T., Akagawa Y., Uchida T. Action of FGMgCO3Ap-collagen composite in promoting bone formation // *Biomaterials.* 2003. V. 24, Iss. 27. P. 4913–4920. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00414-9.
7. Zreiqat H., Howlett C. R., Zannettino A., Evans P., Schulze-Tanzil G., Knabe C., Shakibaei M. Mechanisms of magnesiumstimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants // *J. Biomed. Mater. Res.* 2002. V. 62, Iss. 2. P. 175–184. DOI: 10.1002/jbm.10270.
8. Aikin M. D., Shalomeev V. A., Tsvirko E. I. Biosoluble magnesium-based alloy for medical purposes // *Metalozn. obrobka met.* 2019. V. 25, Iss. 4 (92). P. 38–46.
9. Виноградов А.Ю., Васильев Е.В., Линдеров М.Л., Мерсон Д. Л., Ржевская Е. О. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства магниевых сплавов Mg-Zn-Ca // *Вектор науки ТГУ.* 2015. Т. 4 (34). С. 18–24. DOI: 10.18323/2073-5073-2015-4-18-24.
10. Straumal B., Martynenko N., Temralieva D., Serebryany V., Tabachkova N., Shchetin I., Anisimova N., Kiselevskiy M., Kolyanova A., Raab G., Willumeit R., Dobatkin S., Estrin Y. The Effect of Equal-Channel Angular Pressing on Microstructure, Mechanical Properties, and Biodegradation Behavior of Magnesium Alloyed with Silver and Gadolinium // *Crystals.* 2020. V. 10, Iss. 10. Article number 918. DOI: 10.3390/cryst10100918.
11. Yuan S., Xia Q., Long J. C., Xiao G., Cheng X. Study of the microstructures and mechanical properties of ZK61 magnesium alloy cylindrical parts with inner ribs formed by hot power spinning // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* 2020. V. 111. P. 851–860. DOI: 10.1007/s00170-020-06091-2.
12. Zhang L., Chen W., Zhang W., Wang W., Wang E. Microstructure and mechanical properties of thin ZK61 magnesium alloy sheets by extrusion and multi-pass rolling with lowered temperature // *Journal of Materials Processing Technology.* 2016. V. 237. P. 65–74. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.06.005.
13. Chen W. Z., Yu Y., Wang X., Wang E. D., Liu Z. Y. Optimization of rolling temperature for ZK61 alloy sheets via microstructure uniformity analysis // *Materials Science and Engineering: A.* 2013. V. 575. P. 136–143. DOI: 10.1016/j.msea.2013.03.057.
14. Валиев Р. З., Жиляев А. П., Лэнгдон Т. Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. СанктПетербург: Эко Вектор, 2017. 479 с.

15. Yamashita A., Horita Z., Langdon T. G. Improving the mechanical properties of magnesium and a magnesium alloy through severe plastic deformation // *Mater. Sci. Eng.: A*. 2001. V. 300, Iss. 1–2. P. 142–147. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01660-9.

16. Зюзин В. А. Влияние условий закрепления торцов оболочки на величину критического внешнего давления // Труды VI Всесоюзной конференции по теории оболочек и пластинок. М.: Наука, 1966. 1016 с.

17. Aksenov D. A., Nazarov A. A., Raab G. I., Raab A. G., Fakhretdinova E. I., Asfandiyarov R. N., Shishkunova M. A., Sementeeva Y. R. Effects of Severe Plastic Deformation and Ultrasonic Treatment on the Structure,

Strength, and Corrosion Resistance of Mg-Al-Zn Alloy // *Materials*. 2022. V. 15, Iss. 20. Article number 7200. DOI: 10.3390/ma15207200.

18. Ma H., Liu M., Chen W., Wang C., Chen X., Dong J., Ke W. First-principles study on the effects of twin boundaries on anodic dissolution of Mg // *Phys. Rev. Mater.* 2019. V. 3. Article number 53806. DOI: 10.1103/PHYSREVMATERIALS.3.053806.

19. Jamili A. M., Zarei-Hanzaki A., Abedi H. R., Minárik P. The grain boundary character distribution in thermomechanically processed rare earth bearing magnesium alloy // *J. Alloys. Compd.* 2019. V. 798. P. 158–166. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.306.