

Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка

© 2022

Поленок Милена Владиславовна^{*1}, студент кафедры материаловедения и физики металлов*Хафизова Эльвира Динифовна*², кандидат технических наук,

доцент кафедры материаловедения и физики металлов

*Исламгалиев Ринат Кадыханович*³, доктор физико-математических наук, профессор,

профессор кафедры материаловедения и физики металлов

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)****E-mail:** renaweiwei.179@mail.ru¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

Поступила в редакцию 14.07.2021

Принята к публикации 27.07.2022

Аннотация: Новыми и весьма перспективными материалами для изготовления медицинских имплантатов являются биодegradуемые металлы, которые имеют свойство растворяться в организме. В настоящее время исследования ведутся по трем направлениям: Mg, Fe и Zn сплавам. Сплавы на основе цинка и цинк имеют хорошую растворимость в организме, что соответствует клиническим требованиям имплантатов. Вместе с тем чистый цинк имеет невысокие механические свойства, в том числе твердости и временного сопротивления материала (предела прочности). Поэтому в настоящее время ведутся активные поиски методов повышения прочностных свойств чистого цинка, в частности путем легирования. Другим известным подходом является формирование ультрамелкозернистой структуры методами интенсивной пластической деформации, в основе которых лежит применение больших пластических деформаций в условиях повышенных давлений и относительно низких гомологических температур. В настоящей работе изучено влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) чистого цинка с различным количеством оборотов. Приведены расчеты сдвиговой деформации после ИПДК. Исследована зависимость механических свойств и микроструктуры от степени деформации. Проведены испытания на растяжение при комнатной температуре, а также измерение микротвердости. Структура изучена методом растровой электронной микроскопии и оптики. Установлено, что применение ИПДК приводит к повышению предела прочности чистого цинка до 140 МПа и пластичности до 40 % в результате динамической рекристаллизации.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК); цинк; микротвердость; повышение предела прочности.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ТУБИТАК в рамках научного проекта № 21-53-46017.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Поленок М.В., Хафизова Э.Д., Исламгалиев Р.К. Влияние интенсивной пластической деформации на механические свойства чистого цинка // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 3. С. 25–31. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-25-31.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в медицине все больше внимания уделяется проблеме травматических повреждений костных и мягкой тканей, что увеличивает потребность в биосовместимом материале, который не токсичен при длительном нахождении в организме человека. Актуальным научным направлением является разработка новых биодegradуемых материалов, которые имеют свойство полностью растворяться в организме в течение определенного времени, вследствие чего исчезает необходимость в повторной операции [1; 2].

Огромный интерес вызывают биорастворимые металлы на основе Mg, Fe и Zn. В частности, новыми и весьма перспективными биорастворимыми материалами для изготовления медицинских имплантатов являются сплавы на основе цинка [3; 4]. Они обладают идеальной скоростью коррозии среди биорастворимых

сплавов. В 2013 году была опубликована работа [5], где проволоку из чистого Zn имплантировали в брюшную аорту взрослых самцов крыс на срок до 6 месяцев. В результате исследований установили, что в Zn первые 3 месяца происходит равномерная коррозия, а через 4,5 и 6 месяцев *in vivo* наблюдается относительно интенсивная и локальная коррозия. Последующие исследования [6] показали, что цинковые проволоки, имплантированные в мышиную артерию, продемонстрировали относительно устойчивую коррозию со скоростью проникновения $0,25 \pm 0,10$ мм/год без местной токсичности в течение как минимум 20 месяцев после имплантации.

Применение цинка в роли материала для имплантатов обоснованно, ведь Zn играет огромную роль в жизни организмов. Zn является важным элементом в питании человека и вторым наиболее распространенным переходным металлом в его организме. Цинк способствует

размножению клеток делением и незаменим в иммунной и нервной системах. Служит кофактором (присоединяется к функциональному участку белка и активизирует биологическую деятельность) во всех шести классах ферментов, а также в нескольких классах регуляторных белков. Рекомендуемая суточная доза Zn – от 2–3 мг/сут для младенцев и до 8–11 мг/сут для взрослых [7]. Zn также поддерживает нормальный рост, заживление ран и правильное чувство вкуса и запаха.

Цинк имеет стандартный потенциал коррозии $-0,76$ В, что является промежуточным между Fe ($-0,44$ В) и Mg ($-2,37$ В). Zn имеет более низкий предел токсичности (100–150 мг/сут), чем Mg (375–500 мг/сут), но это не ограничивает использование Zn в качестве биодеградируемого имплантата. Главное условие – при корродировании ионы металла не должны превышать предел токсичности в сутки. Кроме того, наряду с хорошей биосовместимостью и соответствующей скоростью растворения, Zn имеет низкую температуру плавления (420 °С), а также, в отличие от Mg, позволяет осуществлять плавление и горячую обработку на воздухе. Также цинк играет важную роль в метаболизме костей и стимулирует образование костной ткани – остеобластов.

Чистый Zn является мягким и хрупким материалом и нуждается в дальнейшем совершенствовании для того чтобы соответствовать клиническим требованиям. Известно, что для повышения механических свойств металлических материалов часто используются различные научно-технические подходы, которые базируются на принципах твердорастворного, дисперсионного и зернограничного упрочнения. Вместе с тем попытки повысить прочность цинка путем легирования различными элементами [8; 9] отрицательно сказываются на скорости коррозии [10], а также способствуют образованию соединений, вредных для человеческого организма. Повышение прочности может быть достигнуто также путем уменьшения среднего размера зерна методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [11], быстрой кристаллизации [12], осаждения из паровой фазы [13] или порошковой металлургии.

Среди указанных методов особый интерес вызывает формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами ИПД [11], в основе которых лежит применение больших пластических деформаций при повышенном давлении и относительно низкой температуре фазового перехода [14; 15]. Применение данной деформации не изучено в цинке и цинковых сплавах.

Чистый цинк, полученный компактированием порошков шаровой мельницы, показал, что его предел текучести и предел прочности при растяжении может достигнуть 160 и 170 МПа соответственно при формировании наноструктуры с размером зерна в 20–60 нм [16]. Методом экструзии чистого цинка с вращающей фильерой вперед-назад были получены высокие прочностные свойства, а именно: предел текучести и предел прочности до 150 МПа и 250 МПа соответственно, хотя измельчения зерна в структуре не наблюдалось [17].

Цель работы – определение влияния интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при комнатной температуре на прочностные свойства чистого цинка.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследования был выбран чистый цинк, химический состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исследуемого материала, вес. %
Table 1. Chemical composition of the material under the study, wt. %

Zn	Mn	Остальное
99,300	0,318	0,382

Заготовки для деформации вырезались на электроэрозионном станке с ЧПУ «АРТА 120» в виде дисков диаметром 20 мм с толщиной 1,8 мм.

При проведении интенсивной пластической деформации кручением заготовку помещали между бойками и сжимали под приложенным давлением в 2 ГПа, вращая нижний боек. ИПДК проводили при комнатной температуре. При вращении нижнего бойка возникают силы поверхностного трения, и образец деформируется сдвигом в условиях гидростатического сжатия под действием приложенного давления. Число оборотов подвижного бойка для всех образцов была разной: образец 1 – осадка на 50 %, образец 2 – 1 оборот под давлением 2 ГПа, образец 3 – 2 оборота под давлением 2 ГПа, образец 4 – 10 оборотов под давлением 2 ГПа.

Величину сдвиговой деформации при ИПДК рассчитывали, используя формулу [20]:

$$\gamma = 2\pi R \frac{N}{l}, \quad (1)$$

где N – количество оборотов наковальни;
 l – толщина образца.

Для сравнения степени сдвиговой деформации при кручении со степенью деформации при других схемах деформирования значение, полученное по формуле (1), преобразовывали в эквивалентную деформацию ($e_{ЭКВ}$). Согласно критерию Мизеса:

$$e_{ЭКВ} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}.$$

Оба уравнения лишь примерно соответствуют реальным степеням деформации, так как формирование УМЗ структур при ИПД происходит под действием не только внешних, но и внутренних напряжений.

Из полученных образцов изготавливали микрошлифы по процедуре, включающей несколько этапов. Шлифовку проводили на водостойчивой шлифовальной бумаге различной зернистости с постепенным переходом от грубого Р100 к более мелкому абразиву Р2000. При переходе к следующему номеру круга со шлифа тщательно удаляли металлическую пыль, а направление шлифовки меняли на 90°. При этом добивались полного устранения рисков от предыдущего более грубого круга.

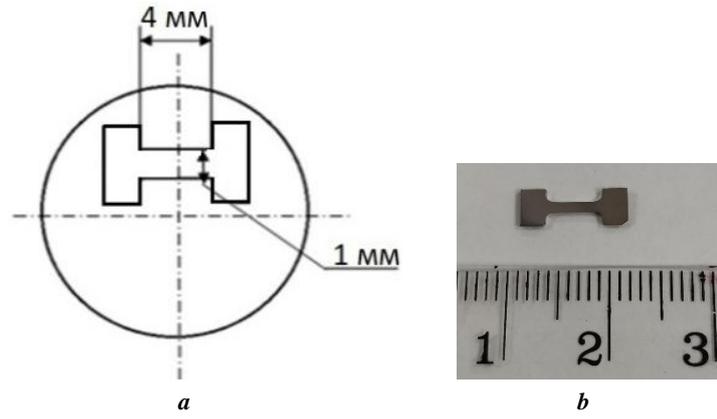


Рис. 1. Форма малых образцов для испытаний на статическое растяжение:
a – чертеж; *b* – вид образца
Fig. 1. The appearance of small specimens for the static tension tests:
a – drawing; *b* – specimen view

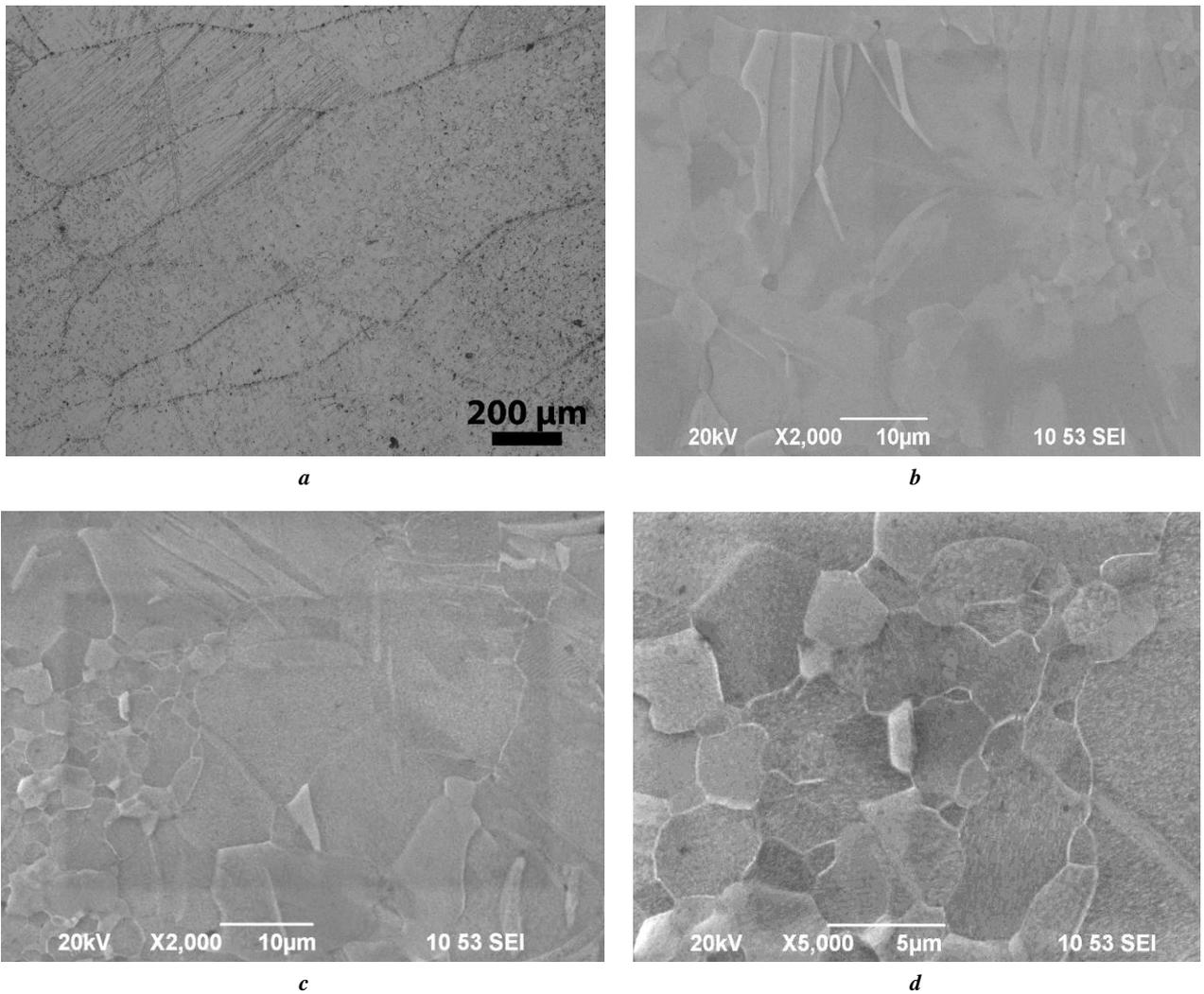


Рис. 2. Микроструктура чистого цинка:
a – исходный; *b* – после осадки; *c*, *d* – после ИПДК на 1 оборот
Fig. 2. Zinc microstructure:
a – initial; *b* – after upset; *c*, *d* – after SPD by torsion for 1 revolution

Полировка осуществлялась на алмазных пастах, нанесенных на фильтровальную бумагу, с постепенным уменьшением ее зернистости от 7/5 до 2/0. При переходе к последующему номеру пасты со шлифа тщательно удаляли остатки пасты при помощи ацетона, а направление полировки меняли на 90°.

Для создания оптического контраста поверхность механически полированных образцов подвергали химическому травлению в 15%-м растворе серной кислоты в течение 15 с.

Микроструктурные исследования проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6390 с ускоряющим напряжением 30 кВ в ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УГАТУ».

Микротвердость определяли по методу Виккерса согласно ГОСТ 9450-60 на приборе Buehler Micromet 5101 при нагрузке 0,1 кг и длительности выдержки под нагрузкой 10 с. За микротвердость сплава принималась величина, усредненная по 20 точкам измерения.

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 $0,8 \times 1 \times 4 \text{ мм}$ (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходная структура исследуемого металла представлена в виде длинных столбчатых зерен с угловатыми границами (рис. 2 а), что соответствует структуре цинка в чистом состоянии, представляющей собой кристаллическую решетку – гексагональную кристаллическую сингонию. Микроструктура после осадки характеризуется полиэдрической структурой, состоящей из кристаллитов (зерен), имеющих форму многогранников с двойниками (рис. 2 б). Размер зерен варьируется от 3 до 20 мкм. После ИПДК на 1 оборот происходит частичная динамическая рекристаллизация, что характеризуется участками мелких равноосных зерен (рис. 2 с, 2 д). Средний размер зерна составил 2,5 мкм. После ИПДК на 2 оборота структурные элементы сохраняются, но уменьшаются в размерах. После 10 оборотов структура значительно уменьшилась – до наноразмеров; разрешение РЭМ не позволило измерить размеры наноструктуры.

Микротвердость исходного образца составила 38 HV0,1. Образцы после осадки под давлением 2 ГПа и ИПДК показали небольшое увеличение микротвердости до 10 % (таблица 2).

Результаты статических испытаний показали, что предел прочности после деформации чистого цинка увеличивается до 2 раз (рис. 3), при этом пластичность материала при ИПДК на 1 оборот также увеличивается в 2 раза и равна 40 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На графике кривых растяжений (рис. 3) при переходе из области упругой деформации в область предела текучести наблюдаются спады и ступени, которые вызваны явлением прерывистой текучести [19], проявляются во многих пластичных материалах и связаны с неустойчивостью и неоднородностью пластической деформации. Такое поведение материала может быть вызвано образованием двойников в локальных местах [19; 20], а также явлением прерывистой текучести, связанного с локализацией пластической деформации в малых объемах в результате коррелированного движения большого числа дислокаций, как правило, у концентратора напряжений [21]. Следует отметить, что ранее в работе [20] наблюдалось снижение прочности в чистом цинке с измельчением зеренной структуры. В работе отмечено, что двойникование является доминирующим механизмом деформации в крупнозернистом материале, а дислокационное скольжение – в микрозернистом. Вследствие этого измельчение зерна ниже 2,7 мкм в чистом цинке привело к обращению эффекта Холла – Петча и уменьшению предела прочности [20].

В ультра- и наноматериале расстояние между границами зерен маленькое, поэтому происходит увеличение плотности дислокаций на стадии деформационного упрочнения, дислокации быстрее достигают противоположной границы зерна и аннигилируют. Этим можно объяснить небольшую стадию деформационного упрочнения в образцах с ультра- или наноструктурой и, соответственно, малую величину однородной деформации (рис. 3).

Результаты данной работы могут быть использованы в дальнейшем для развития фундаментальных основ и опытных технологий получения принципиально новых материалов на основе Zn.

Таблица 2. Зависимость микротвердости цинка от степени деформации
Table 2. The dependences of zinc microstructure on the deformation degree

Вид деформации	Сдвиговая деформация	Эквивалентная деформация	Микротвердость, HV0,1
Осадка на 50 %	–	–	41±2,2
ИПДК на 1 оборот, 2 ГПа	31,4	18	41,9±3,2
ИПДК на 2 оборот, 2 ГПа	62	35,8	42,8±2,9
ИПДК на 10 оборотов, 2 ГПа	314	180	41,4±4

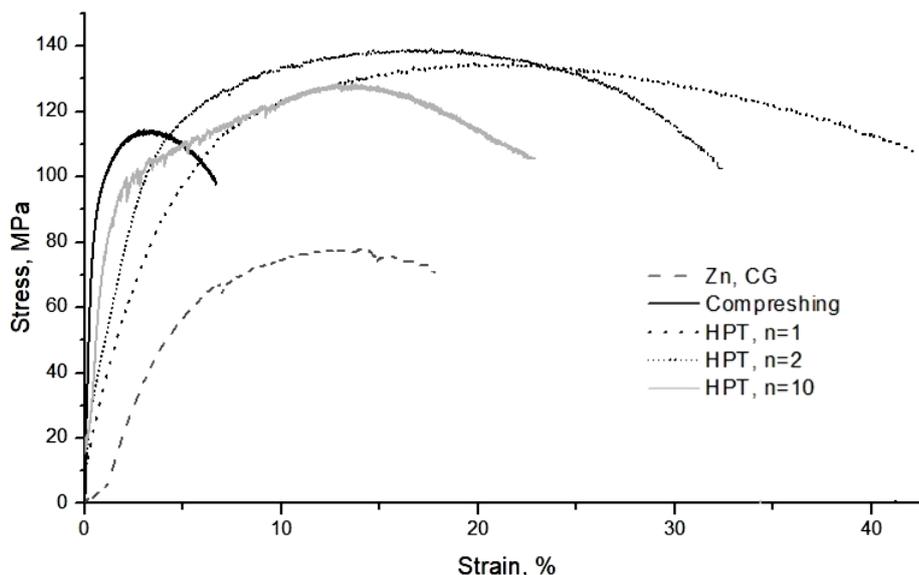


Рис. 3. Графики растяжения малых образцов чистого цинка
 Fig. 3. Tensile tests of small pure zinc specimens

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Применение интенсивной пластической деформации кручением в чистом цинке с эквивалентной деформацией 18 приводит к значительному увеличению предела прочности до 130 МПа и повышению пластичности до 40 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zheng Y., Xu X., Xu Z., Wang J., Cai H. *Metallic Biomaterials. New Directions and Technologies*. Weinheim: Wiley, 2017. 307 p. DOI: [10.1002/9783527342440](https://doi.org/10.1002/9783527342440).
- Valiev R.Z., Khafizova E.D. *Nanometals for next-generation medical implants // Materials. Technologies. Design*. 2021. Vol. 3. № 3. P. 6–10. DOI: [10.54708/26587572_2021_3356](https://doi.org/10.54708/26587572_2021_3356).
- Li G., Yang H., Zhen Y., Chen X.-H., Yang J.-A., Zhu D., Ruan L., Takashima K. *Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility // Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 97. P. 23–45. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038).
- Yang H., Jia B., Zhang Z., Qu X., Li G., Lin W., Zhu D., Dai K., Zheng Y. *Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications // Nature Communications*. 2020. Vol. 11. № 1. Article number 401. DOI: [10.1038/s41467-019-14153-7](https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7).
- Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. *Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents // Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. № 18. P. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
- Drelich A.J., Zhao S., Guillory R.J., Drelich J.W., Goldman J. *Long-term surveillance of zinc implant in murine artery: Surprisingly steady biocorrosion rate // Acta Biomaterialia*. 2017. Vol. 58. P. 539–549. DOI: [10.1016/j.actbio.2017.05.045](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.05.045).
- Mostaed E., Sikora-Jasinska M., Drelich J.W., Vedani M. *Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications // Acta Biomaterialia*. 2018. Vol. 71. P. 1–23. DOI: [10.1016/j.actbio.2018.03.005](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.005).
- Li H.F., Xie X.H., Zheng Y.F., Cong Y., Zhou F.Y., Qiu K.J., Wang X., Chen S.H., Huang L., Tian L., Qin L. *Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr // Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Article number 10719. DOI: [10.1038/srep10719](https://doi.org/10.1038/srep10719).
- Yao C., Wang Z., Tay S.L., Zhu T., Gao W. *Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn-Mg alloy // Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 602. P. 101–107. DOI: [10.1016/j.jallcom.2014.03.025](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.025).
- Vojtěch D., Kubásek J., Šerák J., Novák P. *Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bonefixation // Acta Biomaterialia*. 2011. Vol. 7. P. 3515–3522. DOI: [10.1016/j.actbio.2011.05.008](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.008).
- Edalati K., Bachmaier A., Beloshenko V., Beygelzimer Y., Blank V., Botta W., Bryła K., Čížek J., Divinski S., Enikev N., Estrin Yu., Faraji G. *Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances // Materials Research Letters*. 2022. Vol. 10. № 4. P. 163–256. DOI: [10.1080/21663831.2022.2029779](https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779).
- Inoue A. *Fabrication and novel properties of nanostructured Al base alloys // Materials Science Engineering A*. 1994. Vol. 179-180. PART 1. P. 57–61. DOI: [10.1016/0921-5093\(94\)90164-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90164-3).
- Li Z.G., Smith D.J., Sickafus K. *Observations of nanocrystals in thin TbFeCo films // Applied Physics Letters*. 1989. Vol. 55. № 9. P. 919–921. DOI: [10.1063/1.101622](https://doi.org/10.1063/1.101622).
- Валиев Р.З., Жилыев А.П., Лэнгдон Т.Дж. *Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения*. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 479 с.

- matsiy* [Nanostructured materials obtained by severe plastic deformation]. Moscow, Logos Publ., 2000. 272 p.
19. Trusov P.V., Chechulina E.A. Serrated yielding: crystal viscoplastic models. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2017, no. 1, pp. 134–163. DOI: [10.15593/perm.mech/2017.1.09](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2017.1.09).
20. Kirillov A.M., Pluzhnikov S.N., Pluzhnikova T.N., Zinger E.V., Fedorov V.A. Twinning on stress-strain diagrams in polycrystals Fe-Si. *Tambov University Reports. Series Natural and Technical Sciences*, 2010, vol. 15, no. 3-1, pp. 937–938. EDN: [MUHXEX](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2017.1.09).
21. Krishtal M.M., Merson D.L. Interrelation between deformation macrolocalization, serrated yielding, and acoustic emission during deformation of aluminum-magnesium alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 1996, vol. 81, no. 1, pp. 104–109. EDN: [LDYDWV](https://doi.org/10.15593/perm.mech/2017.1.09).

The influence of severe plastic deformation on mechanical properties of pure zinc

© 2022

*Milena V. Polenok**¹, a student of Chair of Materials Science and Physics of Metals

*Elvira D. Khafizova*², PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

*Rinat K. Islamgaliev*³, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

*E-mail: renaweiwei.179@mail.ru

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

³ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

Received 14.07.2021

Accepted 27.07.2022

Abstract: Biodegradable materials, which have the ability to resorb in the body, are new and promising materials for medical implants. Currently, scientists carry out the investigations according to three directions: Mg, Fe, and Zn alloys. Zinc-based alloys and zinc have good solubility in the body, which meets the clinical requirements of implants. However, pure zinc has low mechanical properties, including hardness and tensile strength. Therefore, at present, the world scientific community is seeking ways to improve the properties of pure zinc by alloying. Another known approach is the ultrafine-grained (UFG) structure formation by the severe plastic deformation (SPD) methods, which are based on the large plastic deformations under high pressure and relatively low homologous temperatures. In this work, the authors studied the influence of high pressure torsion of pure zinc with various numbers of revolutions. The paper presents calculations of shear deformation after SPD. The authors investigated the dependence of mechanical properties and microstructure on the deformation degree. Tension tests at room temperature were carried out, and microhardness was measured. The authors studied the structure using scanning electron microscopy and optics. The study identified that the use of high pressure torsion leads to an increase in the tensile strength of pure zinc up to 140 MPa and ductility up to 40 % resulting from dynamic recrystallization.

Keywords: severe plastic deformation (SPD); zinc; microhardness; tensile strength increase.

Acknowledgments: The study was funded by the RFBR and TUBITAK, within the scientific project No. 21-53-46017.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Polenok M.V., Khafizova E.D., Islamgaliev R.K. The influence of severe plastic deformation on mechanical properties of pure zinc. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 25–31. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-25-31.