

## **Synergiczny wpływ dodatku magnezu i wyciskania hydrostatycznego na mikrostrukturę i właściwości biodegradowalnego materiału na bazie cynku**

## **Synergistic effect of magnesium addition and hydrostatic extrusion on microstructure and properties of biodegradable zinc-based material**

**Mgr inż. Anna Jarzebska**

### **Streszczenie**

Biodegradowalne metale to materiały, które wykazują zdolność do rozpuszczania w środowisku fizjologicznym. Dzięki temu zyskują przewagę nad metalami odpornymi korozyjnie i mogą zostać zastosowane do wytwarzania tymczasowych wszczepów. Przykładem implantu, który nie wymaga stałej obecności w organizmie człowieka jest stent, czyli mała siateczkowa rurka, którą wprowadza się w zwężony odcinek naczynia krwionośnego. Jego zadaniem jest mechaniczne podparcie ścian tkanki oraz zapewnienie światła w czasie jej regeneracji. Po około 6 miesiącach, gdy naczynie wyleczy się, obecność stentu nie jest konieczna, a wręcz niepożądana i może prowadzić do szkodliwych powikłań. Istotnym staje się zatem poszukiwanie materiału, który będzie degradował z odpowiednią prędkością, nie wytwarzając szkodliwych dla ludzkiego organizmu

produktów korozji. Jednym z najbardziej obiecujących kandydatów posiadający wyżej wymienione cechy jest cynk. Ma on jednak jedną wadę, która uniemożliwia takie zastosowanie, a mianowicie zbyt niskie właściwości wytrzymałościowe. Dlatego też w pracy podjęto działania, które wpłyną na poprawę tych właściwości.

W tym celu zastosowano kombinację wyciskania hydrostatycznego (HE) oraz stopowania cynku magnezem. Odlano trzy różne stopy o zawartości 0,5, 1 oraz 1,5% wag. magnezu oraz czysty cynk, które następnie wyciśnięto na gorąco w temperaturze 250°C. Tak przygotowane materiały traktowano jako materiał wyjściowy, który porównywano ze stopami odkształconymi skumulowanie w czterech etapach za pomocą HE w temperaturze pokojowej. Następnie materiały te poddano szczegółowej charakterystyce mikrostrukturalnej przy pomocy metody EBSD przeprowadzonej na skaningowym mikroskopie elektronowym FEI Quanta 3D oraz obserwacjom wykonanym na transmisyjnym mikroskopie elektronowym Tecnai G2 Super TWIN FEG 200 kV. Dokonano również analizy tekstur przy zastosowaniu promieniowania synchrotronowego. Obserwacje mikrostrukturalne powiązano

z właściwościami mechanicznymi uzyskanymi na podstawie statycznej próby rozciągania przeprowadzonej na maszynie Zwic/Roell Z250kN, jak również odniesiono je do prędkości korozyjnej wyznaczonej na podstawie testów potencjodynamicznego i zanurzeniowego.

Wyniki badań wykazały, że HE spowodowało silne rozdrobnienie ziarna. Mechanizmem odpowiedzialnym za zmniejszenie wielkości

ziarna była ciągła rekrytalizacja dynamiczna. Wygenerowane w początkowym stadium odkształcenia plastycznego liczne dyslokacje tworzyły sploty dyslokacji, które stopniowo z kolejnymi etapami przekształcały się w strukturę podziarnową, aż do momentu wytworzenia nowych, równoosiowych ziaren otoczonych granicami dużego kąta. Wzrost dodatku magnezu powodował, że ilość tych defektów była mniejsza, a sama średnia wielkość ziarna nieznacznie większa. Ma to związek z tym, że materiał wyjściowy, który zawiera więcej magnezu posiada wyższą wytrzymałość, co powoduje, że do przetworzenia go za pomocą HE niezbędne jest wyższe ciśnienie, co tym samym generuje większe ciepło w trakcie odkształcenia ułatwiając procesy rekrytalizacji oraz rozrost ziarna. Uzyskane rozdrobnienie ziarna w wyniku HE oraz stopowania przyczyniło się do umocnienia stopów cynku z magnezem. Dla wszystkich badanych materiałów odnotowano wyższą wytrzymałość jak i plastyczność. Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie uzyskano dla stopu ZnMg0,5 i wynosiła ona 517 MPa. Największe wydłużenie równe 61% uzyskano dla czystego cynku. Otrzymane rezultaty wykazały również, że HE nie pogarsza właściwości korozyjnych, a wręcz powoduje, że degradacja tych materiałów jest bardziej jednorodna.

Najlepszą kombinacją właściwości mechanicznych i korozyjnych odznaczały się stopy ZnMg1 oraz ZnMg1,5 po HE. Świadczy to o tym, że odpowiednie stopowanie cynku magnezem oraz HE pozwala na uzyskanie materiału, który spełnia wymagania stawiane biodegradowalnym stentom i stanowi obiecującą metodę do wytwarzania stopów na tego typu zastosowanie.

## **Abstract**

Biodegradable metals and their alloys are those that possess an ability to dissolve in a human body. They have an advantage over corrosion-resistant metals and can be used to manufacture temporary implants. The example of temporary implants are stents. This small meshed tube is implanted in narrow portion of vein. Its mission is to support the veins walls mechanically and keep lumen open during the healing process. After a period of about 6 months, when the vessel has been healed, the presence of the stent is not necessary, and may lead to dangerous complications. Therefore, there is a strong need for creating the material that will degrade at a proper rate without producing corrosive products harmful to a human body. One of the most promising candidate with the above-mentioned features is zinc. However, it possesses one drawback that prevents it from such application, namely not sufficient mechanical properties. Consequently, it is a matter of great importance to improve these properties.

For this purpose, a combination of a hydrostatic extrusion and magnesium addition was used. Three different alloys containing 0.5, 1, and 1.5 wt. % of magnesium as well as pure zinc were casted and subsequently hot extruded at 250 °C. The materials prepared in this way were treated as initial material, and was compared with deformed alloys in four stages by means of hydrostatic extrusion at room temperature. Afterwards, these materials were subjected to detailed microstructural characterization using the EBSD technique performed in the Quanta 3D FEGSEM scanning electron microscope and observations conducted in the Tecnai G2 Super TWIN FEG 200 kV transmission electron microscope. Moreover, the changes in texture were also analyzed using synchrotron radiation. Microstructural

observations were related to the mechanical properties obtained on the basis of the static tensile test performed on the Zwick/Roell Z250 kN machine, as well as related to the corrosion rate determined by means of potentiodynamic and immersion tests.

The results revealed that the HE led to a significant grain refinement. The mechanism responsible for reducing the grain size was continuous dynamic recrystallization. Numerous crystal defects generated in the initial stage of plastic deformation created dislocation piles. Subsequently, they gradually transformed into subgrains with an increasing number of HE passes. Finally, they formed new, equiaxed grains surrounded by high angle grain boundaries. The increase in magnesium content caused the annihilation of defects and the average grain size was slightly larger. This is due to the fact, that the initial material, which contains more magnesium, possesses higher strength. As a consequence, it requires higher pressure to process it with HE, and thus generates more heat during deformation leading to recrystallization and grain growth. The obtained grain refinement by HE and alloying contributed to the strengthening of ZnMg alloys. Improvement in strength and plasticity was reported for all investigated materials. The highest tensile strength equal 517 MPa was achieved for the ZnMg0.5 alloy. The highest elongation of 61% was observed for pure Zn. The results also showed that HE did not deteriorate the corrosion rate and even caused more homogeneous degradation of these materials.

The best combination of mechanical and corrosion properties was achieved for the ZnMg1 and ZnMg1,5 alloys processed by HE. This proves, that both proper zinc alloying with magnesium and applying to HE allows to obtain a material that meets the requirements for

biodegradable stents, and thus is a promising method for the fabrication of alloys for such an application.

[Recenzja - Prof. K. Braszczyńska-Malik](#)

[Recenzja - Prof. P. Bała](#)