

УДК 539.261, 620.187, 691.75

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-35-43>

Научная статья

Research article



Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg

В.Д. Ситдигов^{1,2}, Э.Д. Хафизова^{2,3}, М.В.Поленок^{2,3}¹ ООО «РН-БашНИПНефть»

450006, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Ленина, 86/1

² Институт физики молекул и кристаллов

Уфимского научного центра Российской академии наук

450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр-т Октября, 151

³ Уфимский университет науки и технологий

450076, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

✉ Виль Даянович Ситдигов (svil@ugatu.su, SitdikovVD@bnipti.rosneft.ru)

Аннотация: Путем оптимизации параметров процессинга (давление, температура, степень деформации) найден режим интенсивной пластической деформации кручения (ИПДК), позволяющий сформировать в биоразлагаемом сплаве Zn–1%Li–2%Mg необычную микроструктуру, проявляющую уникальные физико-механические свойства. Так, после 10 оборотов ИПДК (степень накопленной деформации $\gamma = 571$), реализованной при температуре 150 °С и приложенном давлении 6 ГПа, сплав Zn–1%Li–2%Mg при испытаниях на растяжение продемонстрировал высокие показатели предела текучести (~385 МПа), предела прочности (~490 МПа) и пластичности (44 %). Для объяснения причин уникальных механических характеристик данного материала проанализирована его микроструктура методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Показано, что в сплаве в результате ИПДК формируется особая микроструктура, состоящая из чередующихся полос α -фазы Zn, смеси фаз Zn и \sim LiZn₃, а также α -фазы Zn, содержащей частицы Mg₂Zn₁₁. Установлено, что при обработке ИПДК также реализуется процесс динамического старения, в результате которого в фазе \sim LiZn₃ выпадают частицы Zn, а в фазе Zn – Mg₂Zn₁₁ и β -LiZn₄. При этом показано, что эти частицы по форме близки к сфере. Методом РФА также установлено, что при обработке ИПДК основной становится фаза Zn, в которой, по данным микроскопии, формируется ультрамелкозернистая (УМЗ) структура. Анализ механизмов упрочнения, основанный на полученных новых сведениях о микроструктуре, показал, что основными причинами повышения прочности и пластичности УМЗ-сплава Zn–1%Li–2%Mg являются воздействия дисперсионного, зернограничного и гетеродеформационного типов упрочнения, включая дислокационный тип.

Ключевые слова: цинковый сплав, интенсивная пластическая деформация, прочность, пластичность, микроструктура, фазовый состав, рентгеноструктурный анализ, механизмы упрочнения.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00667,

<https://rscf.ru/project/23-29-00667>

Для цитирования: Ситдигов В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(6):35–43.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-35-43>

Effect of severe plastic deformation on the structure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy

V.D. Sitdikov^{1,2}, E.D. Khafizova^{2,3}, M.V. Polenok^{2,3}

¹ LLC RN-BashNIPIneft

86/1 Lenina Str., Ufa 450006, Russia

² Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Research Center of the Russian Academy of Sciences

151 Oktyabrya Prosp., Ufa 450075, Russia

³ Ufa University of Science and Technologies

32 Zaki Validi Str., Ufa 450076, Russia

✉ Vil' D. Sitdikov (svil@ugatu.su, SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru)

Abstract: Through the optimization of processing parameters, including pressure, temperature, and deformation degree, a high pressure torsion (HPT) regime was identified. This regime allows for the creation of a unique microstructure in the biodegradable Zn–1%Li–2%Mg alloy, which exhibits exceptional physical and mechanical properties. Following 10 revolutions of HPT treatment (resulting in an accumulated deformation degree, $\gamma = 571$) at the temperature of 150 °C and an applied pressure of 6 GPa, the Zn–1%Li–2%Mg alloy displayed notable mechanical characteristics, including a high yield strength (~385 MPa), ultimate tensile strength (~490 MPa), and ductility (44 %) during tensile tests. To elucidate the underlying reasons for these remarkable mechanical properties, an examination of the alloy's microstructure was conducted employing electron microscopy and X-ray phase analysis (XPA). The study revealed the formation of a distinct microstructure characterized by alternating bands of the α -phase Zn, a mixture of Zn and \sim LiZn₃ phases, as well as the α -phase Zn containing Mg₂Zn₁₁ particles, as a consequence of HPT treatment. Additionally, it was observed that HPT treatment induced a dynamic strain aging process, leading to the precipitation of Zn particles in the LiZn₃ phase and the precipitation of Mg₂Zn₁₁ and β -LiZn₄ particles in the Zn phase. These precipitated particles exhibited a nearly spherical shape. The application of the XPA method helped to confirm that the Zn phase becomes the predominant phase during HPT treatment, and microscopy data showed the formation of an ultra-fine grained (UFG) structure within this phase. A comprehensive analysis of the hardening mechanisms, based on the newly acquired microstructural insights, revealed that enhanced strength and ductility of the Zn–1%Li–2%Mg UFG alloy can be attributed primarily to the effects of dispersion, grain boundary, and hetero-deformation-induced hardening, including dislocation strengthening.

Keywords: zinc alloy, severe plastic deformation, strength, ductility, microstructure, phase composition, X-ray diffraction analysis, hardening mechanisms.

Acknowledgments: The research was conducted with the support of the Russian Science Foundation Grant No. 23-29-00667, <https://rscf.ru/project/23-29-00667>

For citation: Sitdikov V.D., Khafizova E.D., Polenok M.V. Effect of severe plastic deformation on the structure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(6):35–43. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-6-35-43>

Введение

В последние годы все большее внимание специалистов уделяется исследованиям, которые направлены на разработку и оптимизацию физико-механических свойств новых биоразлагаемых сплавов на основе цинка для применения в медицине [1–5]. Такие материалы полностью растворяются в организме, что исключает повторное хирургическое вмешательство для удаления установленного имплантата [6; 7].

Как известно [8], цинк характеризуется относительно низким значением предела прочности $\sigma_B \sim 34$ МПа и малой пластичностью $\delta \sim 1,2$ %. В этой связи его необходимо значительно упрочнить, чтобы материал соответствовал требуемым критериям клинических испытаний для био-

разлагаемых стентов, у которых предел прочности должен превышать 300 МПа, а пластичность должна быть не менее 15 % [6]. Как правило, для улучшения физико-механических свойств цинка обычно используют методы легирования различными примесными элементами (Li, Mg, Mn, Ca, Cu), подвергают термической обработке и применяют различные схемы пластической деформации [9–11].

В частности, в работе [10] продемонстрировано, что легированием цинка атомами Li до 0,8 мас.% можно значительно повысить предел прочности (до 213 МПа). При этом авторы показали, что, совмещая процессы легирования и экструзии, можно добиться увеличения предела прочности того же

сплава (Zn—0,8мас.%Li¹) до ~500 МПа, а это соответствует уровню прочности нержавеющей стали. Кроме того, в данной работе также установлено, что дополнительное легирование Zn—Li-сплава атомами Mg и применение для полученного сплава 4 циклов горячей экструзии позволяют увеличить предел прочности до 647 МПа [10], что является рекордным для цинковых сплавов в настоящее время.

С другой стороны, в работе [12] выявлено, что повышение степени легирования цинка литием до 6 ат.% и реализация другой схемы деформации (теплая прокатка) также позволяют получить образцы с повышенным пределом прочности (560 МПа). Однако во всех этих исследованиях [10; 12] пластичность цинковых сплавов была крайне низка (не более 5 %), и данный факт существенно ограничивает область их применения.

Несмотря на высокие показатели прочностных свойств цинковых сплавов, полученных традиционными методами, до сих пор ведется активный поиск новых схем и режимов термомеханической обработки, например с привлечением методов интенсивной пластической деформации, таких как равноканальное угловое прессование (РКУП) и интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) [13; 14]. В первую очередь данные схемы деформаций направлены на улучшение пластичности этих сплавов наряду с формированием в них высокопрочных состояний путем измельчения зеренной структуры до нанометрического уровня. Например, в работе [15] показано, что применение обработки ИПДК даже к чистому Zn приводит к повышению предела прочности до 140 МПа и достижению в нем 40 %-ной пластичности. В то же время авторами [14] установлено, что используя РКУП (12 проходов) легированного цинкового сплава Zn—0,6Mg—0,1Ca, можно увеличить его предел прочности до 300 МПа, а пластичность до 20 %.

В работе [13] в результате реализации 4 циклов РКУП сплава Zn—1Cu—0,5Mg авторам удалось сформировать высокопрочное состояние, характеризующееся пределом прочности 318 МПа и пластичностью 34 %. Они также показали, что увеличение в сплаве степени легирования Cu до 3 % и применение тех же режимов обработки приводят к росту значений σ_B до 358 МПа, а δ до 51 %.

Проведенный краткий обзор показал, что в цинковых сплавах можно не только сформировать высокопрочные состояния, но и существенно увеличить пластичность, варьируя степень легирования сплава примесными элементами и оптимизируя режимы и схемы ИПД. В этой связи данная статья посвящена поиску режимов (давление, температура, степень деформации) метода интенсивной пластической деформации кручением для формирования в сплаве Zn—1Li—2Mg уникальной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, обеспечивающей материалу высокую прочность и необычно повышенную пластичность.

Методика исследований

Для проведения исследований отливали слитки биорезорбируемого цинкового сплава Zn—1Li—2Mg из высокочистых металлов. Для получения оптимальных механических свойств их подвергли ИПДК при давлении 6 ГПа со скоростью вращения верхнего бойка 1 об/мин и в результате получали дискообразные образцы радиусом 10 мм и толщиной 1,1 мм. При этом варьировали степень деформации путем изменения числа оборотов ИПДК от 0,5 до 10 и температуры от 27 до 150 °С. Величину степени накопленной деформации рассчитывали с помощью формулы [16]

$$\gamma = 2\pi Nr/h,$$

где h и r — толщина и радиус образца соответственно, мм; N — число оборотов.

Для определения механических свойств сплава проводили испытания малых плоских образцов (длина рабочей части 4 мм, толщина 1,0 мм, ширина 1,0 мм) на растяжение с использованием специализированной испытательной машины Instron 8801 (Великобритания). Для оценки пластичности сплава определяли относительное удлинение образца при растяжении с использованием формулы

$$\delta = \Delta l \cdot 100 \% / l,$$

где l — длина рабочей части образца, мм; Δl — ее приращение после разрушения образца, мм.

Шаг приращения при растяжении сплава задавали равным 10^{-4} мм, скорость деформации составляла $4 \cdot 10^{-4}$ мм/с. Для каждого структурного состояния сплава механические испытания образцов проводили не менее 3 раз.

Анализ микроструктуры сплава осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки Q250 («Thermo Fisher Scientific»,

¹ Здесь и далее содержание компонентов сплавов указано в мас.%.

США) при ускоряющем напряжении электронов 25 кВ. Диаметр пучка электронов варьировали от 1 до 5 мкм, фокусное расстояние изменяли в пределах 8–10 мм, давление в камере при съемках поддерживали не превышающим 10^{-3} Па.

Для оценки параметров тонкой структуры сплава анализировали дифрактограммы, снятые на дифрактометре D8 Advance («Bruker», Германия), в котором реализовали схему Брэгга—Брентано. Съемку дифрактограмм проводили в непрерывном режиме со скоростью 1 °/мин при углах $2\theta = 15^\circ\div 155^\circ$ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, сгенерированного на широкофокусной рентгеновской трубке при $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА.

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили в программе EVAplus (www.bruker.com) со ссылкой на базу дифрактометрических данных PDF-2, а количественный — по оценке соотношения выявленных фаз в программе TOPAS v. 4.2 (www.bruker.com) методом Ритвельда [17].

Результаты и их обсуждение

Результаты механических испытаний на растяжение показали, что исходный сплав $\text{Zn}-1\text{Li}-2\text{Mg}$ характеризуется пределом текучести $\sigma_T \sim 150$ МПа, пределом прочности $\sigma_B \sim 155$ МПа и пластичностью $\delta \leq 0,5$ % (см. таблицу). В то же время применение к сплаву обработки ИПДК (комнатная температура (27 °С), 10 об., $\gamma = 571$) позволило увеличить значения σ_T до 330 МПа, а σ_B до 409 МПа. При этом пластичность достигла 47 %.

При дальнейшем варьировании температуры и степени ИПДК подобрали режим (150 °С, 10 об., $\gamma = 571$), при котором сплав продемонстрировал уникальные механические свойства: $\sigma_T \sim 385$ МПа, $\sigma_B \sim 490$ МПа и $\delta = 44$ %. Отметим, что на начальных этапах ИПДК (до 0,5–1,0 об., $\gamma = 28,5\div 57,1$) у образцов также наблюдалось увели-

Механические свойства сплава $\text{Zn}-1\text{Li}-2\text{Mg}$ в исходном состоянии и после обработки

Mechanical properties of the $\text{Zn}-\text{Li}-2\text{Mg}$ alloy in the initial state and after HPT treatment

Состояние	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %
Исходное	149	155	0,4
ИПДК 10 об., $\gamma = 571, t = 27$ °С	330	409	47
ИПДК 10 об., $\gamma = 571, t = 150$ °С	385	490	44

чение прочности до 500 МПа, однако их пластичность не превышала 7 %.

Для объяснения причин одновременного повышения прочности и пластичности исследуемого сплава был проведен анализ микроструктуры методами РЭМ и РФА.

Микроструктура сплава в исходном (литом) состоянии характеризуется светлыми и темными участками (рис. 1, а, б). С учетом фазовой диаграммы системы $\text{Zn}-\text{Li}$ [18] и особенностей проведения РЭМ и РФА можно утверждать, что светлые области (овальной формы и слоистой структуры) относятся к смеси фаз Zn и $\beta\text{-LiZn}_4$ эвтектики, а темные участки можно идентифицировать как первичную фазу $\beta\text{-LiZn}_4$. На границе раздела этих фаз местами наблюдались яркие участки (вставка на рис. 1, б), относящиеся, по данным элементного картирования, к фазе MgZn_2 . Кроме того, для детального анализа распределения примесных атомов было проведено линейное картирование на участке вдоль желтой линии (рис. 1, в). Полученные результаты, т.е. массовое распределение атомов Mg и Zn вдоль выбранной линии, показаны на рис. 1, г. Из графика видно, что при пересечении темных областей слегка возрастает содержание атомов Mg на этих участках. Согласно фазовой диаграмме $\text{Zn}-\text{Mg}$ при 2 мас.% Mg в Zn при комнатной температуре смесь состоит из фаз Zn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ [19]. Однако, по данным РФА, представленным ниже, фаза $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ в исходном состоянии сплава не обнаружена. Данный факт, скорее всего, свидетельствует о том, что атомы Mg присутствуют не только в фазе MgZn_2 , но и еще в первичной фазе $\beta\text{-LiZn}_4$ в виде примесей.

После обработки ИПДК как при комнатной температуре, так и при 150 °С (рис. 2, а, б) существенно изменяется микроструктура анализируемого сплава: формируется полосовая структура, которая, по данным РФА и литературных источников, образована фазами Zn , а также смесями $\alpha\text{-Zn} + \sim\text{LiZn}_3$ и $\alpha\text{-Zn} + \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ [13, 20]. Увеличенные изображения обнаруженных фаз в состояниях после ИПДК показаны на рис. 2, в, г. Видно, что после ИПДК при $t = 150$ °С в ярких полосах, относящихся к фазе $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, выпадают частицы фазы $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (темные области) сферической формы (правая верхняя вставка на рис. 2, г), что согласуется с данными, полученными в работах [7; 13]. После ИПДК, реализованной при комнатной температуре, в структуре присутствуют остатки пластинчатой эвтектики, состоящие из чередующихся светлых пластин Zn и темных — $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$

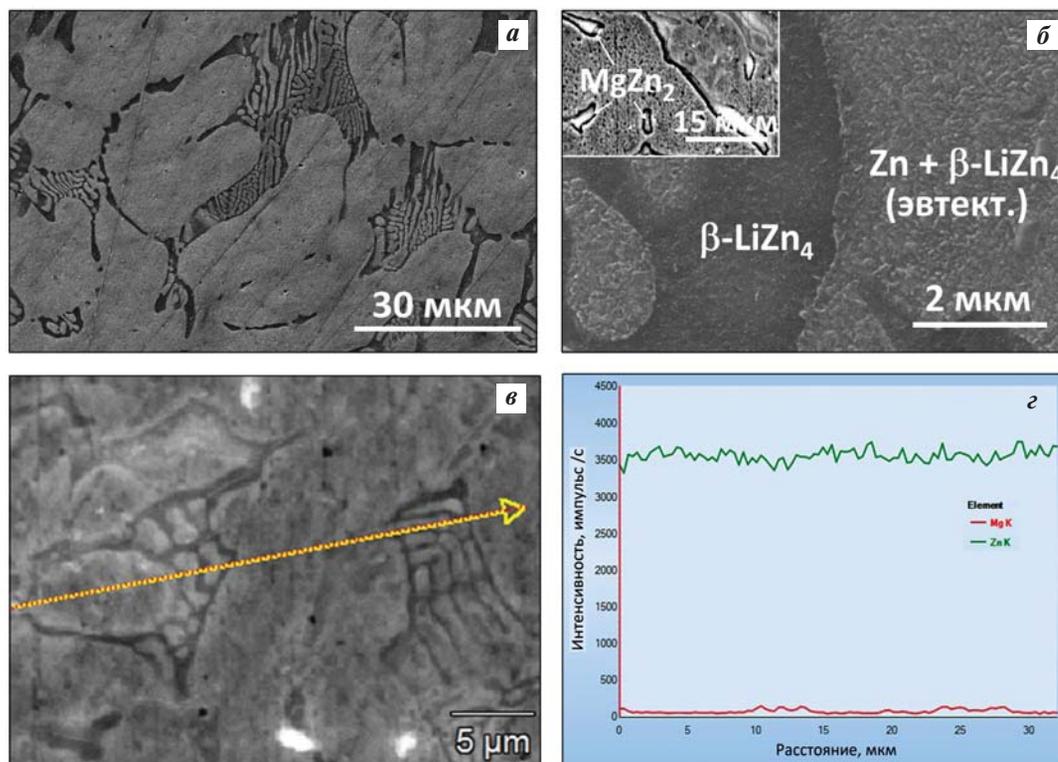


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры Zn–1Li–2Mg исходного сплава

a – увеличение 4000 \times , *б* – 50000 \times , *в* – участок проведения линейного картирования, *г* – распределение атомов Mg и Zn вдоль выделенной на рис. *в* линии

Fig. 1. SEM images of the Zn–1Li–2Mg initial alloy microstructure

a – magnification 4000 \times , *б* – 50000 \times , *в* – linear mapping region, *г* – distribution of Mg and Zn atoms along the line highlighted in Fig. *в*

(вставка на рис. 2, *в*), средняя толщина которых составляет 360 и 140 нм соответственно (рис. 2, *в*). В то же время диаметр сферических частиц Mg_2Zn_{11} в фазе Zn составил ~ 300 нм.

Согласно литературным данным [21; 22] при теплой прокатке Zn–Li-сплава в фазе Zn выпадают нитевидные частицы β -LiZn₄, образующие некую пространственную сетку, а в фазе β -LiZn₄ выделяются частицы Zn игольчатой морфологии. Данные нашего исследования показали, что в случае ИПДК сплава в фазе Zn выпадают частицы β -LiZn₄ сферической формы (вставки на рис. 2, *а, б*).

Кроме того, в фазе β -LiZn₄ помимо крупных частиц Zn, имеющих цилиндрическую форму, выпадают еще и мелкие сферические частицы Zn, (нижняя вставка на рис. 2, *в*), диаметр которых составил ~ 80 нм. Аналогичные по форме выделения ранее были обнаружены нами в слабелегированном сплаве Zn–0,8Li–0,1Mg, подвергнутом ИПДК [23], а также авторами работ [13; 14; 24]. Детальный анализ показал, что ИПДК при комнатной температуре по сравнению реализованной при

150 °C обеспечивает более эффективное измельчение зеренной структуры фазы цинка (см. рис. 2, *а, б* и вставки). При этом фаза Zn состоит из равноосных зерен наноразмерного уровня. Их усредненный размер после ИПДК при $t = 27$ °C равен 360 нм, а при 150 °C – 610 нм.

На рис. 3 показаны дифрактограммы исследуемого сплава, снятые в исходном (литом) состоянии и после ИПДК (10 об., $\gamma = 571$) при различных температурах. Качественный РФА показал, что дифрактограммы цинкового сплава характеризуются набором рефлексов, относящихся к фазам Zn, \sim LiZn₃, β -LiZn₄, Mg_2Zn_{11} и $MgZn_2$. Количественный РФА выявил, что в исходном состоянии доля фазы Zn составляет 31,3 %, а содержания фаз \sim LiZn₃, β -LiZn₄ и $MgZn_2$ – 45, 11,8 и 11,9 % соответственно. После ИПДК (10 об., $\gamma = 571$), реализованной при $t = 27$ °C, резко возрастает содержание Zn (до 52,4%), а доля фазы \sim LiZn₃ снижается (21,7 %). Кроме того, количества фаз β -LiZn₄ и $MgZn_2$ уменьшаются до 7,2 и 0,5 % соответственно. Наряду с этим, в отличие от исходного сплава, при данной температуре ИПДК в сплаве формируется

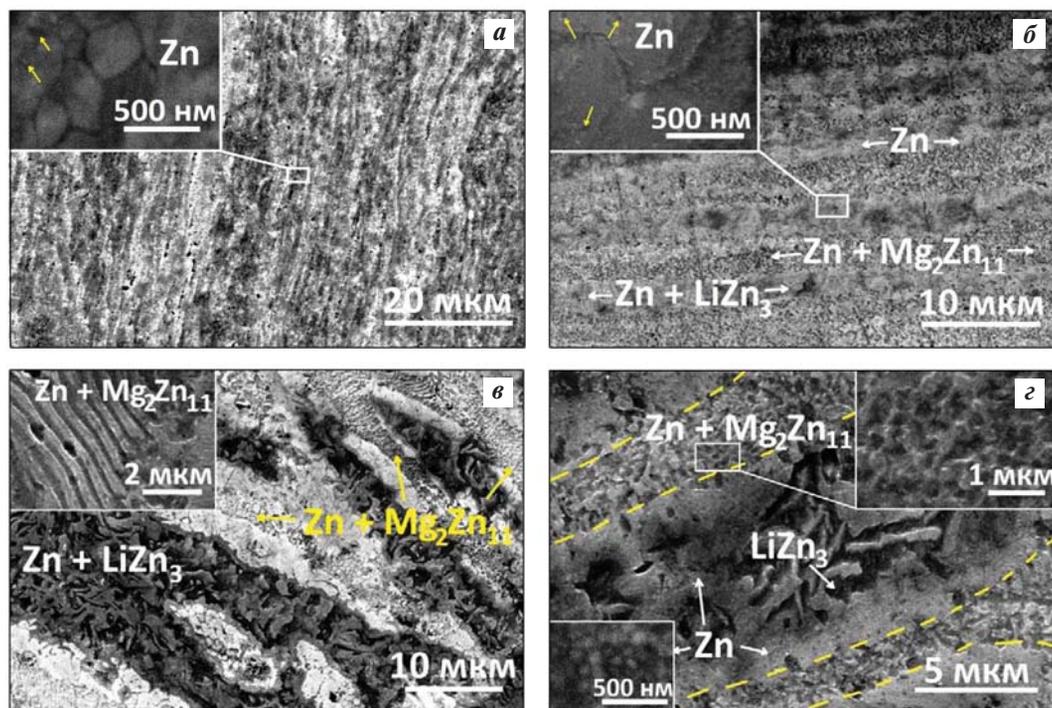


Рис. 2. РЭМ-изображения микроструктуры сплава Zn–1Li–2Mg после обработки

a – ИПДК ($t = 27\text{ }^\circ\text{C}$, 10 об., $\gamma = 571$), увеличение $5000\times$, на вставке – фаза Zn; *б* – ИПДК ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 10 об., $\gamma = 571$), $10000\times$, на вставке – фаза Zn; *в* – ИПДК ($t = 27\text{ }^\circ\text{C}$, 10 об., $\gamma = 571$), $8000\times$, на вставке – пластины фаз Zn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$; *г* – ИПДК ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 10 об., $\gamma = 571$), $20000\times$, на вставках – частицы Zn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$

Fig. 2. SEM images of the Zn–1Li–2Mg alloy microstructure after HPT treatment:

a – HPT ($t = 27\text{ }^\circ\text{C}$, 10 rev., $\gamma = 571$), magnification $5000\times$, the insert shows the Zn phase; *б* – HPT ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 10 rev., $\gamma = 571$), magnification $10000\times$, the insert shows the Zn phase; *в* – HPT ($t = 27\text{ }^\circ\text{C}$, 10 rev., $\gamma = 571$), magnification $8000\times$, the insert shows Zn and $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ phases; *г* – HPT ($150\text{ }^\circ\text{C}$, 10 rev., $\gamma = 571$), magnification $20000\times$, inserts show Zn and $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ particles

фаза $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ с относительно высокой концентрацией (18,2 %).

При увеличении температуры деформации до $150\text{ }^\circ\text{C}$ и реализации ИПДК (10 об., $\gamma = 571$) наблюдается дальнейшее повышение массовых долей фаз Zn и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ до 57,7 и 21,5 % соответственно. При этом содержания остальных фаз продолжают понижаться: $\sim\text{LiZn}_3$ (16,3 %), $\beta\text{-LiZn}_4$ (4,2 %) и MgZn_2 (0,3 %). Сведения о количественном соотношении фаз были получены в результате анализа дифрактограмм методом Ритвельда. Пример обработанного участка дифрактограммы сплава после ИПДК (10 об., $\gamma = 571$, $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$) показан на рис. 3, б.

Уникальные механические свойства образцов, подверженных ИПДК, могут быть объяснены в рамках анализа механизмов упрочнения, которые опираются на полученные выше результаты исследования микроструктуры. Как показали исследования методами РЭМ и РСА, при ИПДК Zn-сплава наблюдается выпадение частиц Zn, $\beta\text{-LiZn}_4$ и $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$. При этом установлено, что повышение

температуры деформации до $150\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается ростом содержания частиц (выделений) и увеличением их размера по сравнению с ведением ИПДК при комнатной температуре. Данный факт указывает на возросшую активность диффузионных процессов при повышении температуры ИПДК, при которой полнее реализуется процесс динамического старения. В целом можно утверждать, что при обработке ИПДК резко возрастает дисперсионный механизм упрочнения сплава, который усиливается при увеличении содержания выпавших выделений [3; 5].

Другой механизм упрочнения, активизирующийся в цинковом сплаве, — зернограничное упрочнение за счет измельчения зеренной структуры. Измельченные до нанометрического размера зерна помимо упрочнения могут способствовать увеличению пластичности сплава, поскольку в данном случае активизируется процесс зернограничного проскальзывания [25; 26]. Как известно [25], последний является преимущественным механизмом сверхпластичности ультрамелкозерни-

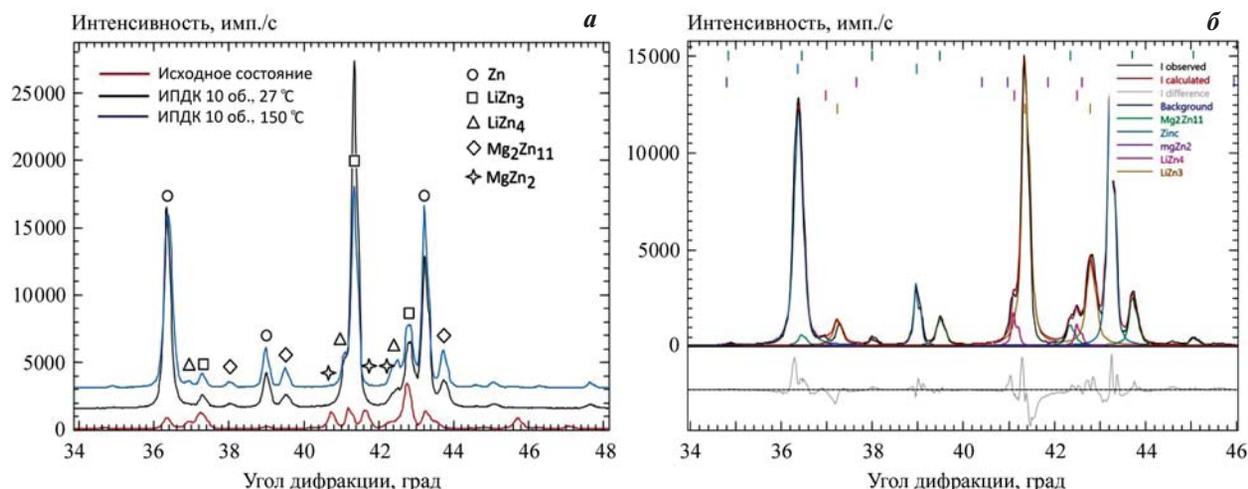


Рис. 3. Дифрактограммы исходного и ИПДК-обработанного сплавов (а), а также проанализированный участок дифрактограммы образца после ИПДК (10 об., $\gamma = 571$, $t = 150$ °С) (б)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the initial and HPT-processed alloys (a), as well as the analyzed section of the X-ray diffraction pattern after HPT treatment (10 rev., $\gamma = 571$, $t = 150$ °C) (b)

стых (УМЗ) цинковых сплавов, который обычно активизируется при размерах зерен менее 1 мкм.

Авторам [26] путем измельчения зеренной структуры сплава Zn–22Al до 700–900 нм методом РКУП удалось увеличить пластичность до 280 %. Как показали наши исследования, основной фазой при ИПДК обработке является цинк с нанометрическими размерами зерен (см. рис. 2, а, б) и повышенной долей их границ, способствующих улучшению пластичности. В этой связи можно утверждать, что измельчение зерен фазы цинка, с одной стороны, повышает прочность сплава, а с другой, объясняет увеличение его пластичности.

Еще одним механизмом упрочнения, характерным для УМЗ металлических материалов, является гетеродеформационное упрочнение [27]. Он проявляется в металлах и сплавах при формировании в них гетероструктур, состоящих из отдельных областей, существенно отличающихся по прочности. Во время больших пластических деформаций в структуре металла возникает результирующее напряжение, вызванное суперпозицией прямых и обратных напряжений от твердых и мягких участков микроструктуры [27]. При этом обратные дальнедействующие напряжения, создаваемые скоплениями и клубками (pile-ups) дислокаций, увеличивают прочность мягких областей и способствуют повышению общей прочности [27].

В случае обработки ИПДК при больших оборотах формируется полосовая структура, состоящая из фаз α -Zn, смеси фаз α -Zn и \sim LiZn₃, а также фазы α -Zn, в которой выпадают частицы Mg₂Zn₁₁.

Поскольку микротвердости этих фаз отличаются друг от друга, то их можно рассматривать как мягкие и твердые области/фазы. При этом мягкая фаза Zn в Zn–Li–Mg-сплаве, согласно нашим исследованиям [23], характеризуется повышенной плотностью дислокаций. В этой связи механизм гетеродеформационного упрочнения, включающий, в том числе, дислокационное упрочнение, также является активным механизмом при больших оборотах ИПДК.

Заключение

В результате оптимизации параметров обработки ИПДК впервые найден режим (давление 6 ГПа, температура 150 °С, число оборотов 10, $\gamma = 571$), при котором сплав Zn–1Li–2Mg демонстрирует уникальные механические свойства: предел текучести \sim 385 МПа, предел прочности \sim 490 МПа, пластичность 44 %.

Детальный анализ микроструктуры сплава показал, что в нем формируется уникальная полосовая структура, состоящая из фазы α -Zn, смеси фаз α -Zn и \sim LiZn₃, а также фазы α -Zn и частиц Mg₂Zn₁₁. Установлено, что в фазе \sim LiZn₃ выпадают частицы Zn, а в фазе Zn — частицы Mg₂Zn₁₁ и β -LiZn₄. При этом основной фазой при ИПДК является Zn, и в нем формируется УМЗ-структура.

Анализ механизмов упрочнения показал, что основными причинами повышения прочности УМЗ-структуры Zn–1Li–2Mg-сплава является дисперсионное, зернограничное и гетеродеформа-

ционное упрочнение, включающее дислокационный тип упрочнения. При этом рост пластичности сплава объясняется чрезвычайно малым размером зерен фазы Zn (ростом доли границ зерен), при котором активизируются процессы зернограничного проскальзывания.

Список литературы/References

- Hernández-Escobar D., Champagne S., Yilmazer H., Dikici B., Boehlert C.J., Hermawan H. Current status and perspectives of zinc-based absorbable alloys for biomedical applications. *Acta Materialia*. 2019;(97):1–22. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.034>
- Huang S., Wang L., Zheng Y., Qiao L., Yan Y. In vitro degradation behavior of novel Zn–Cu–Li alloys: Roles of alloy composition and rolling processing. *Materials & Design*. 2021;(212):110288. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110288>
- Li W., Dai Y., Zhang D., Lin J., Biodegradable Zn–0.5Li alloys with supersaturated solid solution-aging treatment for implant applications. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023;(24):9292–9305. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.136>
- Yang L., Li X., Yang L., Zhu X., Wang M., Song Z., Liu H.H., Sun W., Dong R., Yue J. Effect of Mg contents on the microstructure, mechanical properties and cytocompatibility of degradable Zn–0.5Mn–xMg alloy. *Journal of Functional Biomaterials*. 2023;(14):195. <https://doi.org/10.3390/jfb14040195>
- Ye L., Huang H., Sun C., Zhuo X., Dong Q., Liu H., Ju J., Xue F., Bai J., Jiang J. Effect of grain size and volume fraction of eutectic structure on mechanical properties and corrosion behavior of as-cast Zn–Mg binary alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;(16):1673–1685. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.101>
- Yuan W., Xia D., Wu S., Zheng Y., Guan Z., Rau J.V. A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals. *Bioactive Materials*. 2022;(7):192–216. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.05.018>
- García-Mintegui C., Córdoba L.C., Buxadera-Palomero J., Marquina A., Jiménez-Piqué E., Ginebra M.P., Cortina J.L., Pegueroles M. Zn–Mg and Zn–Cu alloys for stenting applications: From nanoscale mechanical characterization to in vitro degradation and biocompatibility. *Bioactive Materials*. 2021;6(12):4430–4446. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.04.015>
- Tong X., Zhang D., Zhang X., Su Y., Shi Z., Wang K., Lin J., Li Y., Lin J., Wen C. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn–5Ge alloy for biodegradable implant materials. *Acta Biomaterialia*. 2018;(82):197–204. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.10.015>
- 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;(11):401. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7>
- Li Zh., Shi Zh.-Zh., Hao Y., Li H., Zhang H., Liu X., Wang L.-N. Insight into role and mechanism of Li on the key aspects of biodegradable Zn–Li alloys: Microstructure evolution, mechanical properties, corrosion behavior and cytotoxicity. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;(114):111049. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111049>
- Ye L., Liu H., Sun C., Zhuo X., Ju J.; Xue F., Bai J., Jiang J., Xin Y. Achieving high strength, excellent ductility, and suitable biodegradability in a Zn–0.1Mg alloy using room-temperature ECAP. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;(926):166906. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166906>
- Zhao S., McNamara C.T., Bowen P.K., Verhun N., Braykovich J.P., Goldman J., Drellich J.W. Structural characteristics and in vitro biodegradation of a novel Zn–Li alloy prepared by induction melting and hot rolling. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2017;(48):1204–1215. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3901-0>
- Liu H., Ye L., Ren K., Sun C., Zhuo X., Yan K., Ju J., Jiang J., Xue F., Bai J. Evolutions of CuZn₅ and Mg₂Zn₁₁ phases during ECAP and their impact on mechanical properties of Zn–Cu–Mg alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;(21):5032–5044. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.095>
- Huang H., Liu H., Wang L., Yan K., Li Y., Jiang J., Ma A., Xue F., Bai J. Revealing the effect of minor Ca and Sr additions on microstructure evolution and mechanical properties of Zn–0.6 Mg alloy during multi-pass equal channel angular pressing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;(844):155923. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155923>
- Polenok M.V., Khafizova E.D., Islamgaliev R.K. Influence of severe plastic deformation on the mechanical properties of pure zinc. *Frontier Materials & Technologies*. 2022;(3–2):25–31. <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-25-31>
- Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress Materials Science*. 2000;45(2):103–189. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00007-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00007-9)
- Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2(2):65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Pelton A. The Li–Zn (Lithium–Zinc) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1991;(12):42–45. <https://doi.org/10.1007/BF02663672>
- Liu S., Kent D., Doan N., Dargusch M., Wang G. Effects of deformation twinning on the mechanical properties of biodegradable Zn–Mg alloys. *Bioactive Materials*. 2018;4(1):8–16. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2018.11.001>

20. Zhang Y., Yan Y., Xu X., Lu Y., Chen L., Li D., Dai Y., Kang Y., Yu K., Investigation on the microstructure, mechanical properties, in vitro degradation behavior and biocompatibility of newly developed Zn–0.8%Li–(Mg, Ag) alloys for guided bone regeneration. *Materials Science and Engineering: C*. 2019;(99):1021–1034. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.120>
21. Shi Z.Z., Gao X.X., Zhang H.J., Liu X.F., Li H.Y., Zhou C., Yin Y.X., Wang L.N. Design biodegradable Zn alloys: Second phases and their significant influences on alloy properties. *Bioactive Materials*. 2020;5(2):210–218. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.02.010>
22. Li Zh., Shi Zh.-Zh., Zhang H.-J., Li H.-F., Feng Y., Wang L.-N. Hierarchical microstructure and two-stage corrosion behavior of a high-performance near-eutectic Zn–Li alloy. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021; 80:50–65. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.076>
23. Sitdikov V.D., Kulyasova O.B., Sitdikova G.F., Islamgaliev R.K., Yufeng J. Structural-phase transformations in a Zn–Li–Mg alloy subjected to severe plastic deformation by torsion. *Frontier Materials & Technologies*. 2022;(3–2): 44–55. <https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55>
24. Zhuo X., Wu Y., Ju J., Liu H., Jiang J., Hu Z., Bai J., Xue F. Recent progress of novel biodegradable zinc alloys: from the perspective of strengthening and toughening. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;(17):244–269. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022>
25. Demirtas M., Yanar H., Saray O., Pürçek G. Room temperature superplasticity in fine/ultrafine-grained Zn–Al alloys with different phase compositions. *Defect and Diffusion Forum*. 2018;(85):72–77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.385.72>
26. Kumar P., Xu C., Langdon T.G. Mechanical characteristics of a Zn–22%Al alloy processed to very high strains by ECAP. *Materials Science and Engineering A*. 2006; (429): 324–328. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.044>
27. Zhu Y.T., Wu X.L. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress. *Materials Research Letters*. 2019;(7): 393–398. <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1616331>

Информация об авторах

Виль Даянович Ситдиков – д.ф.-м.н., эксперт ООО «РН-БашНИПинефть»; ст. науч. сотрудник Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук (ИФМК УНЦ РАН).

<https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

E-mail: svil@ugatu.su, SitdikovVD@bnipti.rosneft.ru

Эльвира Динифовна Хафизова – к.т.н., ст. науч. сотрудник ИФМК УНЦ РАН; доцент кафедры материаловедения и физики металлов, ст. науч. сотрудник НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» Уфимского университета науки и технологий (УУНИТ).

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

E-mail: ela.90@mail.ru

Милена Владиславовна Поленок – лаборант ИФМК УНЦ РАН; инженер-исследователь НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» УУНИТ.

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

E-mail: renaweiwei.179@mail.ru

Information about the authors

Vil' D. Sitdikov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Expert of RN-Bash-NIPIneft LLC; Senior Researcher at the Institute of Physics of Molecules and Crystals of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (IPMC USC RAS).

<https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

E-mail: svil@ugatu.su, SitdikovVD@bnipti.rosneft.ru

El'vira D. Khafizova – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of IPMC USC RAS; Associate Professor of the Department of Materials Science and Physics of Metals, Senior Researcher at the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”, Ufa University of Science and Technologies.

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

E-mail: ela.90@mail.ru

Milena V. Polenok – Laboratory Assistant of IPMC USC RAS; Undergraduate, Research Engineer at the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”, Ufa University of Science and Technologies.

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

E-mail: renaweiwei.179@mail.ru

Вклад авторов

В.Д. Ситдиков – определение цели работы, анализ экспериментов, написание текста статьи.

Э.Д. Хафизова – проведение рентгенофазового и РЭМ анализов, участие в обсуждении результатов.

М.В. Поленок – подготовка образцов, проведение ИПДК-обработки и механических испытаний, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

V.D. Sitdikov – determined the purpose of the work, analyzed the experiments, wrote the article.

E.D. Khafizova – conducted X-ray phase analysis, conducted SEM analysis, participated in the discussion of the results.

M.V. Polenok – preparation of samples, carried out HPT processing, carried out mechanical tests, participated in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 10.07.2023, доработана 20.09.2023, подписана в печать 25.09.2023

The article was submitted 10.07.2023, revised 20.09.2023, accepted for publication 25.09.2023