

## Микроструктура и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg, подвергнутого интенсивной пластической деформации

© 2023

*Ситдиков Виль Даянович*<sup>\*1,2,4</sup>, доктор физико-математических наук, эксперт  
*Хафизова Эльвира Динифовна*<sup>2,3,5</sup>, кандидат технических наук,  
доцент кафедры материаловедения и физики металлов,  
старший научный сотрудник НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях»  
*Поленок Милена Владиславовна*<sup>2,3,6</sup>, магистрант,  
лаборант НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях»

<sup>1</sup>ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа (Россия)

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, Уфа (Россия)

<sup>3</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа (Россия)

\*E-mail: SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>

Поступила в редакцию 29.05.2023

Принята к публикации 13.06.2023

**Аннотация:** В данной работе рассматриваются механизмы формирования высокопрочных состояний в сплаве Zn–1%Li–2%Mg в результате его обработки методом интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Впервые показано, что методом ИПДК-обработки в результате варьирования степени деформации при комнатной температуре можно повысить значение предела прочности цинкового сплава со 155 до 383 МПа (с повышением предела текучести со 149 до 306 МПа), не теряя при этом его пластичности. Для объяснения причин повышения механических свойств цинкового сплава проведен анализ его микроструктуры методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Впервые методом РФА установлено, что в цинковом сплаве при ИПДК-обработке реализуются  $Zn_{(эвтектика)} + \beta\text{-LiZn}_4(эвтектика) \rightarrow \sim\text{LiZn}_3 + Zn_{(фаза)} + Zn_{(выделение)}$  и  $MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11}$  фазовые превращения. Методом РЭМ показано, что на начальных этапах ИПДК-обработки в  $\beta\text{-LiZn}_3$  фазе выпадают частицы Zn цилиндрической формы диаметром 330 нм и длиной до 950 нм. При этом методом МУРР показано, что в фазе Zn выпадают частицы  $\text{LiZn}_4$  игольчатой формы диаметром 9 нм и длиной 28 нм. Установлено, что при больших степенях ИПДК-обработки выделения Zn и  $\text{LiZn}_4$  выпадают только сферической формы. Прецизионный анализ микроструктуры цинкового сплава показал, что ИПДК-обработка приводит к измельчению зерен, повышению величины микроискажения кристаллической решетки, росту плотности дислокаций, относящихся преимущественно к краевому типу. В результате анализа механизмов упрочнения сделан вывод о том, что повышение прочностных характеристик цинкового сплава в основном происходит за счет зернограничного, дислокационного и дисперсионного упрочнений.

**Ключевые слова:** сплав Zn–1%Li–2%Mg; фазовые переходы в цинковом сплаве; интенсивная пластическая деформация; методы рентгеновского рассеяния; прочность и пластичность; механизмы деформации.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00667, <https://rscf.ru/project/23-29-00667>.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

**Для цитирования:** Ситдиков В.Д., Хафизова Э.Д., Поленок М.В. Микроструктура и свойства сплава Zn–1%Li–2%Mg, подвергнутого интенсивной пластической деформации // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 2. С. 117–130. DOI: 10.18323/2782-4039-2023-2-64-7.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время цинк и его сплавы демонстрируют высокий потенциал промышленного применения в медицине благодаря своим высоким показателям биосовместимости и коррозионной стойкости [1–3]. Как известно [4], чистый Zn является достаточно хрупким материалом с низкими прочностными свойствами (предел текучести – ~29 МПа, предел прочности – ~34 МПа, пластичность – ~1 %). В связи с этим он нуждается в значительном упрочнении, чтобы соответствовать

клиническим требованиям для биоразлагаемых металлических стентов (предел текучести – >200 МПа, предел прочности – >300 МПа, пластичность – >15–18 %) [5]. Для повышения физико-механических свойств цинка и расширения области его применения в медицине его необходимо легировать определенными биоразлагаемыми примесями (литий, магний, кальций и др.) и провести термомеханическую обработку по различным схемам и режимам.

Среди различных классов цинковых сплавов особый интерес представляет система Zn–Li–Mg, поскольку

она, с одной стороны, способна к старению, а с другой – имеет близкие к чистому цинку показатели коррозионной стойкости и биосовместимости [3; 6; 7]. При традиционных режимах термомеханической обработки (прокатка + отжиг) упрочнение в сплавах системы Zn–Li происходит за счет выпадения частиц  $\text{LiZn}_4$  в фазе Zn и частиц Zn в первичной  $\beta\text{-LiZn}_4$  фазе преимущественно игольчатой морфологии, которые, переплетаясь, формируют пространственную сетку [3; 6; 7]. Такой тип двухфазного выпадения частиц при тепловой прокатке позволяет повысить предел прочности данного сплава с 230 до 360 МПа [6]. В недавней работе [8] были изучены механические свойства сплавов Zn–0,8%Li, Zn–0,8%Li–0,2%Mg и Zn–0,8%Li–0,2%Ag. Было показано, что сплав системы Zn–Li–Ag обладает высокой пластичностью, а сплав системы Zn–Li–Mg имеет самый высокий предел текучести и предел прочности [8]. В то же время авторы [1], увеличив содержание Mg в сплаве Zn–0,8%Li–0,4%Mg и проведя горячую экструзию, показали, что в нем достигается предел прочности ~647 МПа, что является максимальным значением в настоящее время.

Несмотря на относительно высокие показатели прочности сплавов системы Zn–Li–Mg, в настоящее время все еще ведется активный поиск новых режимов и схем термомеханической обработки, направленных на дальнейшее повышение прочностных свойств данного сплава, поскольку этот вопрос остается очень актуальным. В недавних исследованиях было продемонстрировано, что повышение прочностных свойств в металлах и сплавах можно достичь путем измельчения зеренной структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [9–11]. Стоит заметить, что измельчение зеренной структуры в цинковых сплавах имеет свои особенности, поскольку в термически упрочняемых цинковых сплавах наблюдаются процессы старения, ведущие к выделению нетипичных упрочняющих частиц вторых фаз [12]. Это создает дополнительные возможности для повышения прочностных свойств цинковых сплавов, однако требует оптимизации технологических режимов получения ультрамелкозернистых (УМЗ) образцов, сочетающих одновременно высокую биосовместимость, повышенную прочность и оптимальную скорость коррозии. Вместе с тем в УМЗ металлических материалах также могут быть задействованы новые механизмы упрочнения (сегрегации и нанокластеры), приводящие к повышению механических свойств металлов и сплавов. В связи с этим важно комплексное изучение микроструктуры сформированных УМЗ сплавов Zn–Li–Mg с привлечением различных методов рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА), электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

Цель исследования – повышение прочностных характеристик цинкового сплава Zn–1%Li–2%Mg в результате ИПД, а также установление возможных механизмов упрочнения, объясняющих высокопрочные состояния.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследований был выбран биорастворимый сплав Zn–1,0 вес. % Li–2,0 вес. % Mg, изготовленный из высокочистых компонентов Zn

(99,95 мас. %), Mg (99,95 мас. %) и Li (99,95 мас. %). Для повышения прочностных характеристик и улучшения коррозионной стойкости данный сплав подвергали интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при комнатной температуре с числом оборотов, равным 0,5, 1, 2, 3, 6, 8 и 10. Приложенное при ИПДК давление равнялось 6 ГПа, скорость вращения бойков – 1 об/мин. Механические испытания на растяжение сплава проводили с помощью специализированной испытательной машины для малых образцов, а микротвердостью материала измеряли методом Виккерса на универсальном твердомере Shimadzu HNMV-G при нагрузке на индентор 100 г.

Для определения параметров микроструктуры методом РСА анализировали дифрактограммы, полученные на дифрактометре Bruker D8 Advance (схема Брэгга – Брентано). Измерение дифрактограмм проводили в режиме непрерывной съемки со скоростью 1,5 °/мин в пределах угла рассеяния  $2\theta$  от 20° до 150° на  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$  излучении, сгенерированном при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Определение периода решетки, распределения областей когерентного рассеяния по размерам, плотности дислокаций и долю дислокаций краевого типа проводили в программе PM2K [13]. Анализ дифрактограмм проводили путем уточнения таких параметров, как смещение образца по глубине и угловому положению, период решетки  $a$ , плотность дислокаций  $\rho$ , доля дислокаций краевого типа  $m_{\text{ixp}}$ , эффективный радиус дислокаций  $R_e$ , формы и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)  $D$ .

Качественный рентгенофазовый анализ проводили с помощью базы дифрактометрических данных PDF-2 в программе EVAplus ([www.bruker.com](http://www.bruker.com)). Количественный рентгенофазовый анализ с определением соотношения выявленных фаз проводили методом Ритфелда [14] в программе TOPAS v. 4.2 ([www.bruker.com](http://www.bruker.com)). Кривые рассеяния, необходимые для анализа размера и формы выделений, получали на дифрактометре Bruker D8 Advance с малоугловой приставкой в режиме параллельного пучка. Кривые рассеяния измеряли в пределах изменения вектора  $q$  от 0,0 до 1,5  $\text{nm}^{-1}$ . Диаметр анализируемой поверхности был равен ~4 мм.

Анализ микроструктуры исследуемого сплава проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе FEI Thermo Scientific Q250. Основные характеристики съемки: ускоряющее напряжение электронов – 25 кВ, диаметр пучка – 2 мкм, фокусное расстояние – 10,0 мм, давление в камере –  $5 \times 10^{-4}$  Па.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Результаты измерений механических свойств

Результаты испытаний по измерению микротвердости и механических свойств цинкового сплава приведены в таблице 1. Анализ результатов испытаний образцов на растяжение показал, что в исходном состоянии сплав характеризуется относительно малыми значениями предела текучести, предела прочности и крайне низкой пластичностью, типичными для крупнокристаллических аналогов данного сплава [3; 6]. ИПДК-обработка приводит к ожидаемому росту прочностных

**Таблица 1.** Значения микротвердости и механических свойств сплава Zn–1%Li–2%Mg  
**Table 1.** The values of microhardness and mechanical properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy

Состояние	HV	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$e$ , %	
Исходное	170,0±8,0	149	155	~0,4	
ИПДК	1 об.	183,8±12,8	256	383	42
	2 об.	176,9±6,8	260	332	41
	3 об.	176,7±12,0	264	361	44
	6 об.	180,6±11,3	278	363	48
	8 об.	179±12,6	301	394	51
	10 об.	178,9±13,3	330	409	47

Примечание. HV – микротвердость по Виккерсу;  $\sigma_T$  – предел текучести;  $\sigma_B$  – предел прочности;  $e$  – относительное удлинение.

Note. HV – Vickers microhardness;  $\sigma_T$  – yield stress;  $\sigma_B$  – ultimate strength;  $e$  – percentage of elongation.

характеристик (таблица 1). В частности, уже на начальных этапах ИПДК-обработки (1–2 оборота) значение предела текучести возрастает в ~1,7 раза, а величина предела прочности повышается более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием. При этом наблюдается резкий рост пластичности. Увеличение значений микротвердости сплава также согласуется с данными механических испытаний (таблица 1).

При увеличении числа оборотов ИПДК с 3 до 6 наблюдается дальнейшее, хотя и незначительное, повышение прочностных характеристик сплава. Наиболее интересными являются результаты после 10 оборотов ИПДК (таблица 1). В данном состоянии, по сравнению с исходным (литым) состоянием, величина микротвердости увеличивается более чем на 5 %, предел прочности возрастает более чем в 2 раза, а предел прочности повышается в ~2,6 раза.

#### Результаты исследований методом РЭМ

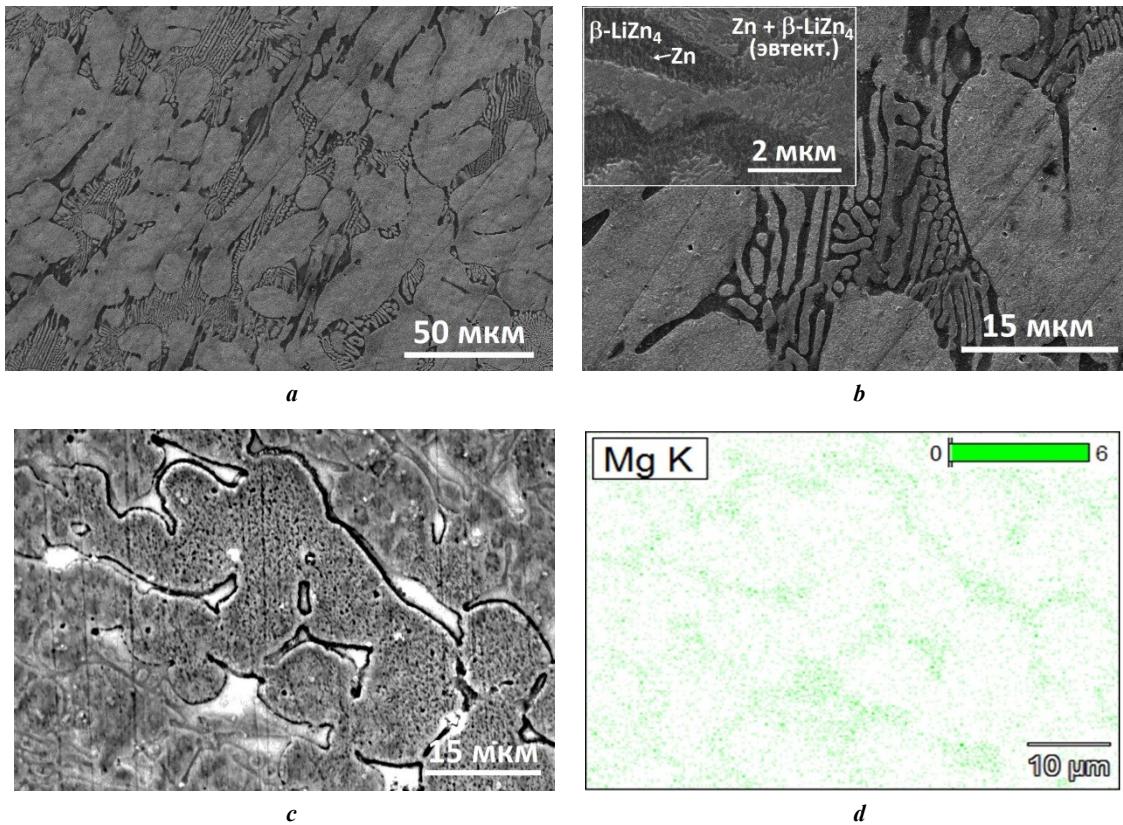
На рис. 1 представлены РЭМ-изображения микроструктуры сплава в исходном (литом) состоянии. Микроструктура цинкового сплава в литом состоянии характеризуется яркими и темными участками (рис. 1 а–с), при этом яркие участки выделяются двух типов (рис. 1 а). Первый тип преимущественно состоит из овальной формы со средним диаметром 18 мкм (рис. 1 а). Местами наблюдается объединение этих участков в достаточно большие области. Второй тип ярких участков имеет слоистую структуру разной длины (рис. 1 б). Средняя ширина слоя равна 800 нм, а их длина варьируется от одного до нескольких десятков мкм. Анализ площади светлых областей показал, что ее поверхностная доля составляет ~88 %. Как известно [3; 6], на фазовой диаграмме сплава Li–Zn при содержании Zn около 97 % можно ожидать формирование первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазы, а также фаз Zn и  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики. Согласно [6] атомы лития имеют гораздо меньший задерживающий потенциал, в отличие от атомов цинка. Учитывая данный факт и фазовую диаграмму системы Li–Zn,

можно утверждать, что светлые (овальные + слоистые) области на РЭМ-снимках должны относиться к фазам Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики. В то же время темные участки с поверхностной долей ~12 % должны относиться к первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе.

Прецизионные области светлых и темных областей при больших увеличениях представлены на рис. 1 б и во вставке к нему. При детальном анализе микроструктуры можно увидеть, что в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе (темные участки) наблюдаются многочисленные мелкие частицы преимущественно игольчатой формы (рис. 1 б, во вставке). Средний диаметр частиц составляет ~80 нм, а их длина варьируется в пределах 60–230 нм. Согласно литературным данным [3; 6; 7] в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе при охлаждении сплава обычно выпадают частицы цинка (рис. 1 б, во вставке). С другой стороны, светлые участки, относящиеся к фазе Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>, имеют пластинчатую структуру, типичную для эвтектики (рис. 1 б, во вставке). Поскольку темные участки больше подвергнуты процессам коррозии при травлении, в РЭМ-изображениях их можно идентифицировать как  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазы эвтектики (рис. 1 б).

На рис. 1 с показан нетипичный для сплава системы Zn–Li снимок со множеством ярких областей, расположенных преимущественно по границам Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики и первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазы. Для их идентификации провели поэлементное картирование, результат которого изображен на рис. 1 d. Сравнительный анализ изображений (рис. 1 с, 1 d) показал, что в обнаруженных ярких участках сосредоточены атомы Mg, которые, как показано ниже методом РФА, относятся к фазе MgZn<sub>2</sub>.

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения сплава после различных степеней ИПДК-обработки. Видно, что при реализации ИПДК-обработки даже на ранних этапах кручения (0,5 оборота) видны изменения в соотношении темных и ярких участков по сравнению с исходным (литым) состоянием (рис. 2 а). Видно, что в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе (темные участки) интенсивно



**Рис. 1.** РЭМ-изображения микроструктуры цинкового сплава в состоянии после литья при различных увеличениях: *a* –  $\times 2000$ ; *b* –  $\times 8000$ , во вставке  $\times 80000$ ; *c* –  $\times 6000$ ; *d* – распределение атомов Mg на рис. 1 *c*

**Fig. 1.** SEM images of the zinc alloy microstructure in the post-cast state at various magnifications: *a* –  $\times 2000$ ; *b* –  $\times 8000$ , in the insert  $\times 80000$ ; *c* –  $\times 6000$ ; *d* – distribution of Mg atoms in Fig. 1 *c*

растут нитевидные выделения цинка с образованием своеобразной сетки выделений (рис. 2 а, во вставке). Анализ показал, что диаметр выделений цинка варьируется от  $\sim 90$  до  $\sim 785$  нм, а их длина изменяется в пределах от 110 нм до 10 мкм. Кроме того, на границе фазы  $Zn+Mg_2Zn_{11}$  (светлые участки, согласно данным РСА, представленным ниже) эвтектики, формируется фаза цинка толщиной  $\sim 2$  мкм (рис. 2 а, во вставке). Принадлежность данного слоя фазе цинка вытекает из того, что между данной фазой и выделениями цинка в первичной  $\beta-LiZn_4$  фазе нет четкой переходной границы. Данный факт подтверждает принадлежность этих структур одной и той же фазе.

При увеличении числа оборотов ИПДК (1 оборот) формируется полосовая (вытянутая) структура, ориентированная перпендикулярно радиусу ИПДК-заготовки (рис. 2 б). Кроме того, в первичной  $\beta-LiZn_4$  фазе видна определенная ориентация выделений цинка, которые иногда объединяются (рис. 2 б, во вставке). Из фотографий видно, что толщина пластин фазы  $Zn+Mg_2Zn_{11}$  еще больше уменьшается.

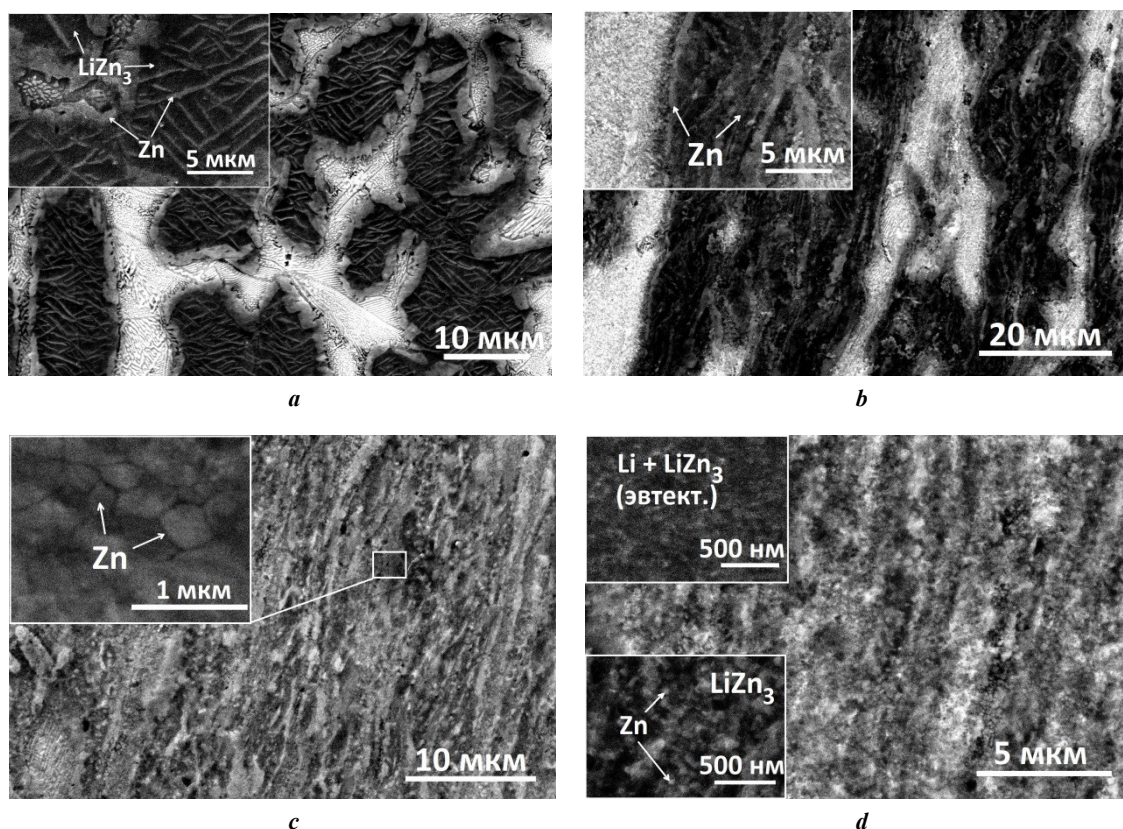
Отмечено, что при увеличении числа оборотов ИПДК-обработки доля темных участков возрастает, а доля светлых – понижается (рис. 2 с, 2 d). Для больших степеней ИПДК-обработки характерно эффективное измельчение  $Zn+\sim LiZn_3$  (фаза  $\sim LiZn_3$  подобна  $\beta-LiZn_4$ ) фазы, а также фаз  $Zn+Mg_2Zn_{11}$  и Zn (рис. 2 с, 2 d). В частности, видно, что средний размер зерен фазы цинка составляет  $\sim 230$  нм (рис. 2 с, во вставке), на которых присутствуют затемненные области, относя-

щиеся к выделениям  $LiZn_4$ . При этом сами выделения Zn в  $\sim LiZn_3$  фазе выпадают в сферической форме (рис. 2 d, во вставке). Обнаруженные методом микроскопии сведения свидетельствуют о протекании интенсивных фазовых переходов и изменениях, произошедших в тех или иных фазах. В частности, по увеличению доли темных областей и результатов РФА можно установить протекание  $Zn_{(эвтектика)}+\beta-LiZn_{4(эвтектика)}+MgZn_2 \rightarrow \sim LiZn_3+\sim Zn_{(фаза)}+Zn_{(выделение)}+Mg_2Zn_{11}+\beta-LiZn_4$  фазового перехода.

### Результаты исследований методом РСА

На рис. 3 изображены рентгеновские спектры изученных состояний и пример обработанного участка дифрактограммы цинкового сплава. Анализ общего вида дифрактограмм показал, что все рентгеновские спектры цинкового сплава характеризуются одинаковым набором интенсивных пиков (рис. 3 а). При этом качественный РФА показал, что выявленные рефлексы относятся к фазам Zn,  $\sim LiZn_3$ ,  $\beta-LiZn_4$ ,  $MgZn_2$  и  $Mg_2Zn_{11}$  (рис. 3 б). Анализ дифрактограмм показал, что рефлексы исходного сплава достаточно узкие, а ИПДК-обработка приводит не только к уширению рефлексов, но и к количественному изменению соотношения интенсивностей рефлексов (рис. 3).

Обнаруженные на дифрактограммах особенности свидетельствуют об изменениях в выявленных фазах и протекании в результате ИПДК-обработки различных фазовых переходов в исследуемом сплаве.



**Рис. 2.** РЭМ-изображения микроструктуры цинкового сплава в состояниях после ИПДК-обработки: **a** – 0,5 оборота, во вставке частицы Zn и фаза Zn; **b** – 1 оборот, во вставке частицы Zn; **c** – 6 оборотов, во вставке зерна Zn; **d** – 10 оборотов, во вставках частицы Zn  
**Fig. 2.** SEM images of the zinc alloy microstructure in the state after HPT treatment: **a** – 0.5 revolution, in the insert – Zn particles and Zn phase; **b** – 1 revolution, in the insert – Zn particles; **c** – 6 revolutions, in the insert – Zn grains; **d** – 10 revolutions, in the inserts – Zn particles

Для установления количественных характеристик фазовых переходов провели анализ дифрактограмм методом Ритфелда, реализованным в программе TOPAS. Пример обработки дифрактограммы сплава, измеренной после ИПДК (1 оборот), показан на рис. 3 б. Отметим, что во всех исследованных состояниях уточнение дифрактограмм проводили до тех пор, пока средне-взвешенный фактор отклонений  $R_w$  не достигал значения менее 5 %, а допустимый предел величины  $\chi^2$  установили равным 1,5 %. Результаты качественного и количественного фазовых анализов для выбранных состояний приведены в таблицах 2–4.

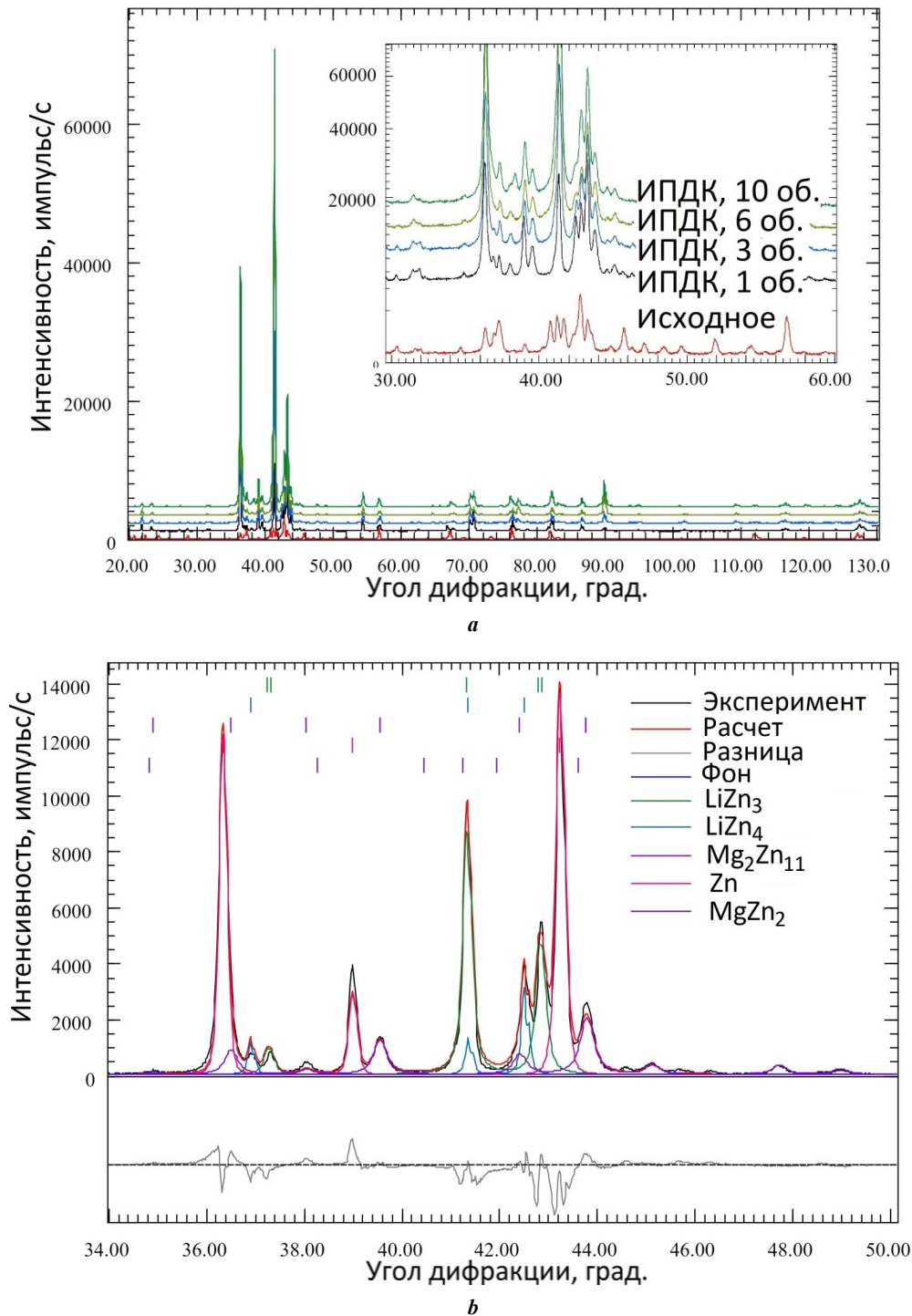
Анализ цинкового сплава в исходном (литом) состоянии показал, что в нем сформировались фазы  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>,  $\sim$ LiZn<sub>3</sub>, MgZn<sub>2</sub> и Zn. Их количественное соотношение приведено в таблице 2. В исходном состоянии сплава к основной фазе относится фаза  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>+Zn эвтектики (~76 %), т. е. светлые области, выявленные РЭМ. Для оценки правильности расчетов РФА обнаруженные фазы сначала разложили на элементарные составляющие по Zn, Li и Mg (таблица 2), а затем их суммарные значения сопоставили с данными литья (таблица 1, нижняя строка).

Полученные РФА результаты очень хорошо совпадают с данными, полученными при литье заготовок. Данный факт свидетельствует о правильности проведения РФА и получении корректных сведений о количе-

ственном соотношении фаз. В случае применения к сплаву ИПДК-обработки, массовые доли фаз  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>,  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> и MgZn<sub>2</sub> понижаются, а доля цинка растет (таблица 3). В то же время ИПДК-обработка приводит к образованию нехарактерной для литого состояния фазы Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, т. е. к протеканию MgZn<sub>2</sub>→Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> фазового перехода. Увеличение числа оборотов ИПДК-обработки приводит к дальнейшему закономерному росту фаз Zn и Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (таблица 3). При этом наблюдается незначительное уменьшение содержания фаз  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>,  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> и MgZn<sub>2</sub>.

Прецизионный анализ дифрактограмм показал, что, в отличие от дифрактограммы исходного состояния, измеренные рентгеновские спектры ИПДК-образцов характеризуются не только перераспределением интенсивности рефлексов, но и повышенной шириной дифракционных максимумов. Как правило, увеличение ширины рефлексов характеризует изменения, произошедшие в микроструктуре анализируемого материала, и прежде всего они связаны с уменьшением размера ОКР, ростом микроискажений кристаллической решетки и плотности внесенных дефектов.

Для оценки этих изменений провели полнопрофильный анализ дифрактограмм в программе PM2K. При их анализе основное внимание уделили фазе Zn, поскольку ее содержание при ИПДК-обработке является максимальной. Полученные в результате анализа



**Рис. 3.** Дифрактограммы сплава Zn-Li-Mg в исходном состоянии и в состояниях после ИПДК-обработки:

**a** – общий вид дифрактограмм, во вставке – прецизионный участок съемки от 30° до 60°;

**b** – участок дифрактограммы, обработанной методом Ритвелда

**Fig. 3.** Diffraction patterns of the Zn-Li-Mg alloy in the initial state and after HPT treatment:

**a** – general view of diffraction patterns, in the insert – precision surveying area from 30° to 60°;

**b** – a section of the diffraction pattern processed by the Rietveld method

дифрактограмм PCA данные о микроструктурных характеристиках сплава приведены таблице 4.

На рис. 4 приведены размерные распределения ОКР в фазе цинка в исходном состоянии и в состояниях после ИПДК-обработки. В исходном состоянии средний размер ОКР является типичным для крупнокристаллических металлических материалов (~370 нм).

Реализация 1 оборота ИПДК приводит к существенному уменьшению размера ОКР до 86 нм (рис. 4, таблица 5). При дальнейшем увеличении числа оборотов ИПДК наблюдается закономерное уменьшение размера ОКР до ~30 нм (рис. 4). При больших степенях ИПДК усредненный размер ОКР практически не изменяется.

**Таблица 2.** Обнаруженные фазы, их весовые доли и поэлементное содержание атомов Zn, Li, и Mg в каждой составляющей. Исходное (литое) состояние  
**Table 2.** The detected phases, their weight fractions and element-by-element content of Zn, Li, and Mg atoms in each component. Initial (as-cast) state

Фазы	Доля фаз, мас. %	Содержание элементов в фазе, мас. %		
		Li	Mg	Zn
$\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	11,85	2,59	0,00	97,41
$\beta$ -LiZn <sub>4</sub> (эвт.)	44,98	1,30	0,00	98,70
Zn	31,31	0,35	0,45	99,20
MgZn <sub>2</sub>	11,86	0,00	15,67	84,33
Суммарная	100,00	1,00	2,00	97,00

**Таблица 3.** Обнаруженные фазы, их весовые доли и поэлементное содержание атомов Zn, Li, и Mg в каждой составляющей. ИПДК-обработка (1 оборот)  
**Table 3.** The detected phases, their weight fractions and element-by-element content of Zn, Li, and Mg atoms in each component. HPT treatment (1 revolution)

Фазы	Доля фаз, мас. %	Содержание элементов в фазе, мас. %		
		Li	Mg	Zn
$\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	9,65	2,59	0,00	97,41
$\sim$ LiZn <sub>3</sub>	24,43	2,66	0,00	97,34
Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	16,28	0,00	6,33	93,67
Zn	47,65	0,21	1,38	98,41
MgZn <sub>2</sub>	1,99	0,00	15,67	84,33
Суммарная	100,00	1,00	1,99	97,01

**Таблица 4.** Обнаруженные фазы, их весовые доли и поэлементное содержание атомов Zn, Li, и Mg в каждой составляющей. ИПДК-обработка (10 оборотов)  
**Table 4.** The detected phases, their weight fractions and element-by-element content of Zn, Li, and Mg atoms in each component. HPT treatment (10 revolutions)

Фазы	Доля фаз, мас. %	Содержание элементов в фазе, мас. %		
		Li	Mg	Zn
$\beta$ -LiZn <sub>4</sub>	7,23	2,59	0,00	97,41
$\sim$ LiZn <sub>3</sub>	21,66	3,47	0,00	96,53
Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	18,24	0,00	6,33	93,67
Zn	52,39	0,12	1,47	98,41
MgZn <sub>2</sub>	0,48	0,00	15,67	84,33
Суммарная	100,00	1,00	1,99	97,01

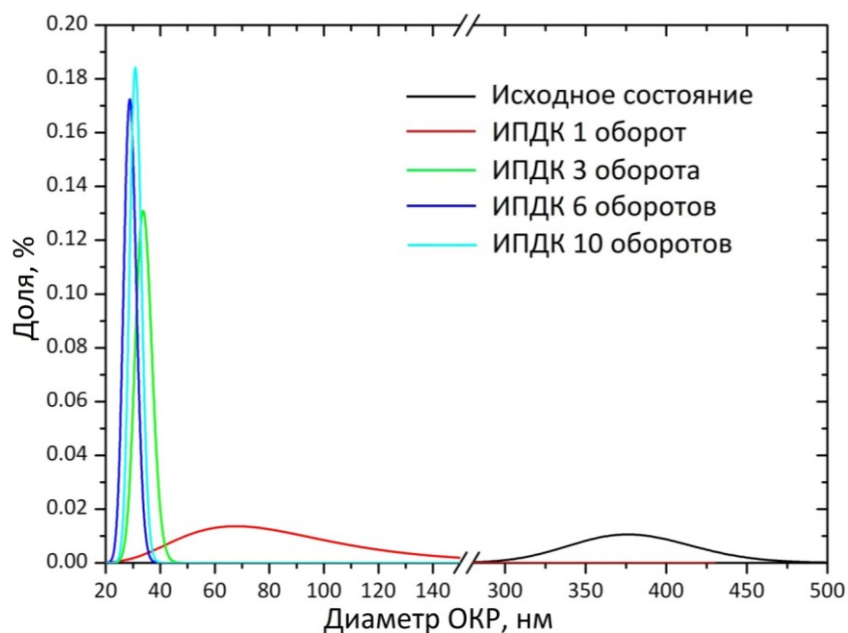


Рис. 4. Распределение ОКР по размерам в сплаве в исходном состоянии и после различной степени ИПДК-обработки  
 Fig. 4. CSD distribution by sizes in the alloy in the initial state and after different HPT treatment degrees

Таблица 5. Параметры микроструктуры цинкового сплава, полученные методом PCA  
 Table 5. Parameters of the zinc alloy microstructure obtained by the XRD method

Состояние	$a/c$ , нм	$D_{ave}$ , нм	$D_{SEM}$ , нм	$\epsilon$ , %	$\rho$ , $10^{15} \text{ м}^{-2}$	$m_{ixp}$ , %
Исходное	0,266123 0,493885	370±80	60000	0,08±0,01	0,5±0,1	0,29±0,03
ИПДК, 1 об.	0,266604 0,494040	86±4	906	0,15±0,01	2,4±0,2	0,41±0,02
ИПДК, 3 об.	0,266578 0,494251	43±1	383	0,23±0,01	5,1±0,1	0,68±0,03
ИПДК, 6 об.	0,266595 0,494252	29±2	246	0,26±0,01	5,4±0,1	0,79±0,02
ИПДК, 10 об.	0,266588 0,494254	32±3	218	0,25±0,02	5,3±0,4	0,77±0,04

Примечание.  $a/c$  – период решетки, чистый цинк:  $a/c=0,26594/0,49368$  [15];

$D_{ave}$  – средний размер ОКР, полученный методом PCA;

$D_{SEM}$  – размер зерен, полученный методом РЭМ;

$\epsilon$  – среднеквадратичное микроискажение кристаллической решетки;

$\rho$  – плотность дислокаций;

$m_{ixp}$  – доля дислокаций краевого типа.

Note.  $a/c$  – lattice distance constant, pure zinc:  $a/c=0.26594/0.49368$  [15];

$D_{ave}$  – average dimension of coherent scattering domains (CSD) obtained by the XRD method;

$D_{SEM}$  – grain dimension obtained by SEM;

$\epsilon$  – RMS crystal lattice microdistortion;

$\rho$  – density of dislocations;

$m_{ixp}$  – the fraction of edge-type dislocations.



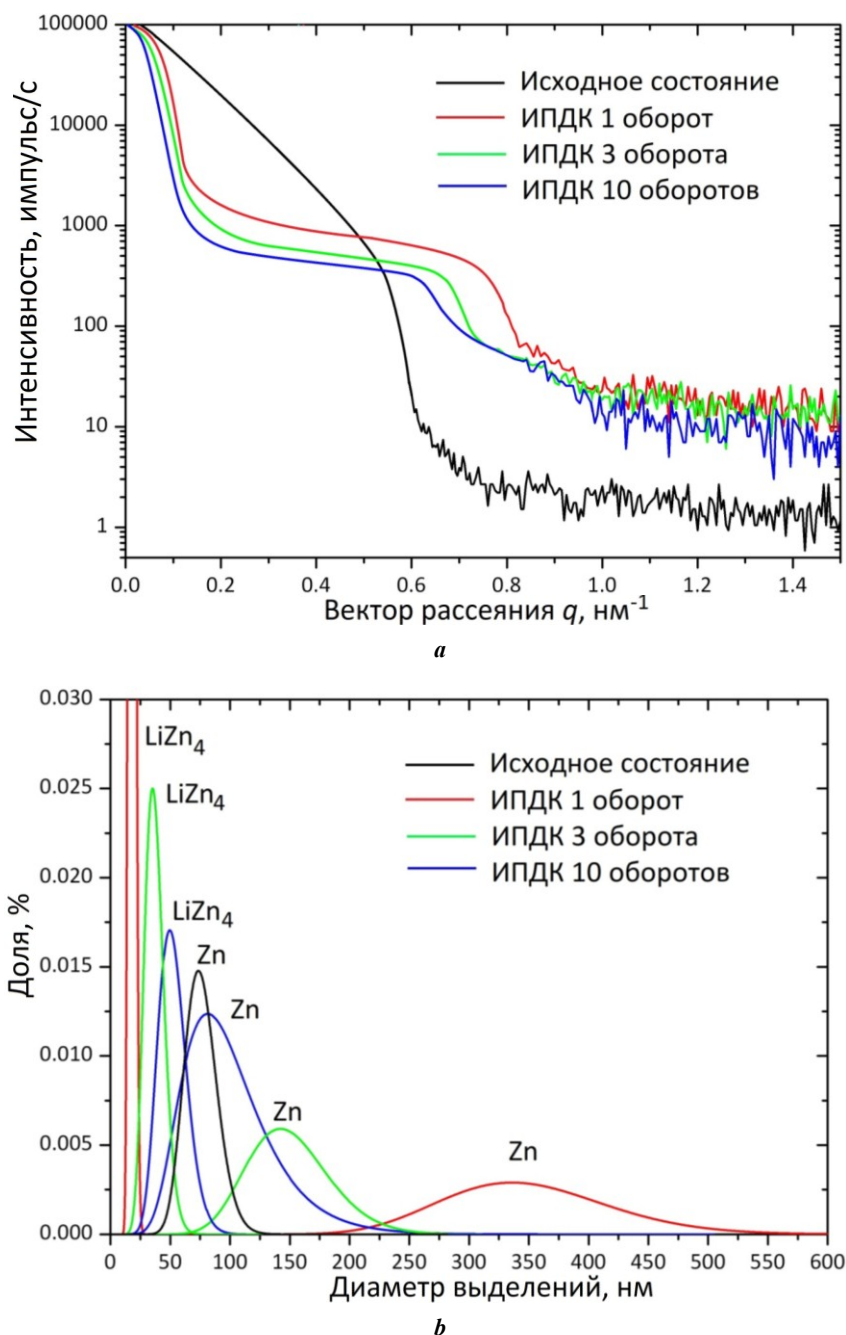


Рис. 5. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния сплава в различных структурных состояниях:

*a* – кривые МУРР; *b* – распределение выделений

Fig. 5. Data of small-angle X-ray scattering (SAXS) of the alloy in different structural states:

*a* – SAXS curves; *b* – precipitation distribution

### Результаты исследований методом МУРР

На рис. 5 приведены кривые рассеяния, измеренные на тонких фольгах исходного сплава и сплава после ИПДК, а также результаты их обработки. МУРР-кривая исходного состояния характеризуется одним перегибом. После ИПДК-обработки кривые рассеяния имеют две точки перегиба, одна из которых сосредоточена в области малых значений вектора рассеяния  $q$ , а другая расположена в области больших значений  $q$  (рис. 5 а). Данный факт указывает на наличие выделений одного типа в исходном состоянии и двух типов (мелких

и крупных) выделений после ИПДК, т. е. на бимодальный характер распределения частиц.

Перегиб на кривой МУРР исходного состояния расположен в области от 0,4 до 0,6 нм<sup>-1</sup>, а характер зависимости интенсивности убывает согласно  $I(1/q^3)$ . Это, согласно [16; 17], свидетельствует о выпадениях частиц цилиндрической формы. После ИПДК-обработки цинкового сплава общий вид кривой МУРР изменяется (рис. 5 а). В частности, после 1 оборота ИПДК на МУРР-кривой можно выделить два участка перегиба. Первый перегиб сосредоточен на участке до 0,15 нм<sup>-1</sup>,

и до перегиба интенсивность убывает согласно зависимости  $I(1/q^2)$  (рис. 5 а), что свидетельствует о выпадении относительно крупных выделений цилиндрической формы [16; 17]. Второй участок перегиба на МУРР-кривой находится в области от 0,75 до 0,85 нм<sup>-1</sup>, а интенсивность рентгеновских квантов уменьшается согласно зависимости  $I(1/q^4)$ . Такая зависимость на МУРР-кривой проявляется при выпадении частиц сферической формы [16; 17]. При увеличении числа оборотов ИПДК-обработки первая и вторая точки перегиба смещаются в сторону малых значений вектора  $q$  (рис. 5 а), что связано с ростом размеров выделений.

Анализ МУРР-кривых показал, что в исходном состоянии выделения Zn в  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе выпадают в игольчатой форме со средним диаметром 75 нм и длиной 150 нм (рис. 5 б). В результате ИПДК-обработки (1 оборот) в сплаве, помимо частиц Zn, выпадают также частицы  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>, однако, в отличие от исходного состояния, они имеют разную форму и размеры. Крупные частицы после 1 оборота ИПДК, относящиеся к выделениям Zn, имеют цилиндрическую форму диаметром 330 нм и длиной до 900 нм. При этом мелкие частицы относятся к выделениям LiZn<sub>4</sub> и формируются в сферической форме диаметром 17 нм (рис. 5 б).

При увеличении числа оборотов ИПДК наблюдаются закономерные изменения размера и морфологии частиц. В частности, после 10 оборотов ИПДК формируются выделения только сферической морфологии. При этом средний размер мелких частиц LiZn<sub>4</sub> составляет 45 нм, а более крупные частицы Zn имеют средний диаметр 86 нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты испытаний образцов на растяжение действительно продемонстрировали значительное повышение механических свойств цинкового сплава при ИПДК-обработке. В частности, анализ результатов механических испытаний показал, что даже после 1 оборота ИПДК-обработки предел текучести увеличивается в ~1,7 раза, а предел прочности возрастает примерно в 2,5 раза (таблица 1). При дальнейшем увеличении степени ИПДК-обработки происходит закономерный рост механических свойств (таблица 1). После 10 оборотов ИПДК, реализованной при комнатной температуре, найдены максимальные для данного сплава значения предела текучести в 330 МПа и предела прочности в 409 МПа. Для объяснения полученных рекордных значений механических свойств и анализа возможных механизмов упрочнения проведен анализ микроструктуры сплава.

Проведенные исследования с привлечением методов микроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что в сплаве Zn-1%Li-2%Mg при реализации ИПДК-обработки происходит образование одинаковых по типу фаз с выпадением идентичных по типу выделений (рис. 1–2). Как известно [3; 6], при понижении температуры литья до комнатной, согласно фазовой диаграмме, растворимость атомов Zn в  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе уменьшается, следовательно, частицы Zn будут выпадать в фазе  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>. С другой стороны, растворимость атомов Li в фазе Zn при охлаждении также резко уменьшается, что приводит к формированию выделе-

ний  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> в фазе Zn. В исходном состоянии сплав цинка характеризуется наличием первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазы, фазы Zn+ $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> эвтектики и фазы MgZn<sub>2</sub>. При этом, как показал анализ, частицы Zn цилиндрической морфологии выпадают в  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе. Для количественной характеристики обнаруженных фаз провели анализ дифрактограмм в рамках метода Ритвелда. Для проверки правильности результатов количественного РФА содержание каждой фазы разложили на элементные составляющие (таблица 2) и сопоставили с данными, взятыми при литье сплава.

Сопоставление суммарного содержания атомов Zn, Li и Mg с данными, заложенными при литье заготовок, показало очень хорошую сходимость между ними. Данный факт свидетельствует о достоверности полученных сведений в соотношении анализируемых фаз. В частности, РФА показал, что в исходном состоянии массовое содержание атомов Li в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе равняется 2,59 %, а содержание атомов Zn – 97,41 %, что соответствует равновесному состоянию данной составляющей. В то же время в фазе LiZn<sub>4</sub> эвтектики выявили пониженное содержание атомов Li (1,30 %) по сравнению со стандартным значением 2,59 % в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе (таблица 2). Кроме того, в фазе чистого Zn обнаружили небольшое содержание атомов Li и Mg, наличие которых привело к повышению периода решетки Zn как вдоль ребра  $a$ , так и по оси  $c$  базиса ГПУ решетки (таблица 5). Суммарное массовое содержание атомов Li, Mg и Zn по всем взятым фазам в сплаве цинка равно 1 %, магния – ~2 %, цинка – ~97 % (таблица 1, нижняя строка), что соответствует данным, взятым при литье сплава.

Реализация ИПДК-обработки приводит к существенным изменениям количественных соотношений фаз  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>,  $\sim$ LiZn<sub>3</sub>, MgZn<sub>2</sub> и Zn в сплаве. В частности, на начальных этапах ИПДК резко уменьшается содержание  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> фазы с ~45 до ~24 %. При этом содержание атомов Li в данной фазе выше, чем в первичной  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фазе, в связи с чем  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> фаза была обозначена как  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> [18]. Для данного состояния характерен рост доли фазы Zn с ~31 до ~48 %. Наряду с этим в фазе Zn уменьшается доля атомов Li, а доля атомов Mg растет (таблица 3). Уменьшение атомов Li в фазе Zn, скорее всего, связано с выпадением частиц LiZn<sub>4</sub>, а увеличение доли атомов Mg в фазе Zn приводит к повышению периода решетки Zn (таблица 5). В результате ИПДК также реализуется нетипичный для крупнокристаллического состояния фазовый переход MgZn<sub>2</sub>→Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (таблица 3). При дальнейшем увеличении степени ИПДК-обработки, с одной стороны, наблюдается дальнейшее уменьшение содержания фаз  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub>,  $\sim$ LiZn<sub>3</sub>, MgZn<sub>2</sub>, а с другой – увеличение доли фаз Zn и Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>. Кроме того, обнаружено, что содержание примесных атомов Li в фазе  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> увеличивается, а в фазе Zn доля атомов Mg растет, при этом доля атомов Li уменьшается. Данные факты, по-видимому, указывают на выпадение частиц Zn в фазе  $\sim$ LiZn<sub>3</sub> и рост выделений  $\beta$ -LiZn<sub>4</sub> в фазе Zn. Увеличение содержания атомов Mg в Zn приводит к дальнейшему росту периода решетки Zn (таблица 5).

Проведенные РЭМ-исследования действительно подтвердили протекание обнаруженных фазовых превращений. В частности, методом РЭМ в исходном

состоянии обнаружили светлые участки (овальные + + слоистые), относящиеся к фазе Zn+β-LiZn<sub>4</sub> эвтектики с поверхностной долей ~88 %, и темные участки с долей ~12 %, идентифицированные как первичная β-LiZn<sub>4</sub> фаза (рис. 1). При больших увеличениях в первичной β-LiZn<sub>4</sub> фазе идентифицировали многочисленные выделения Zn игольчатой формы диаметром ~80 нм и длиной от 60 до 230 нм. Размеры этих выделений согласуются с результатами МУРР-исследований (рис. 5 б). При ИПДК-обработке происходят существенные изменения в микроструктуре. На РЭМ-изображениях сплава (0,5 оборота ИПДК) выявляются преимущественно темные области (рис. 2 а). Данный факт связан с повышением содержания атомов Li в фазе ~LiZn<sub>3</sub> (таблица 3) и с учетом малого задерживающего потенциала Li (-3,04 В) по сравнению с Zn (-0,76 В). Фаза ~LiZn<sub>3</sub> больше подвергнута травлению, т. е. появлению темных областей. На ранних этапах ИПДК (0,5 оборота) выявили уменьшение толщины пластин фазы Zn+Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> до ~16 мкм. При этом установили образование фазы цинка вокруг фаз эвтектики (рис. 2 а). При увеличении числа оборотов ИПДК до 1 средняя толщина светлых пластин уменьшается до ~11 мкм, а после 10 оборотов ИПДК ее величина уменьшается до 1,7 мкм. В фазе LiZn<sub>4</sub> после 0,5 оборота формируются выделения Zn нитевидной формы, образующие сетку выделений. После 1 оборота ИПДК средний диаметр выделений Zn равен 350 нм, а средняя длина ~2 мкм. Кроме того, в данном состоянии формируется полосовая структура, в которой выделения Zn иногда объединяются (рис. 2 б, во вставке).

В целом, при увеличении степени ИПДК-обработки происходит эффективное измельчение структуры, а выделения Zn выпадают в сферической форме. Обнаруженные методом РЭМ размер и морфология выделений Zn хорошо коррелируют с результатами МУРР-исследований (рис. 5 б). В частности, по зависимости  $I(q)$  кривой рассеяния установлен бимодальный характер распределения выделений. На ранних этапах ИПДК выделения Zn имеют цилиндрическую форму диаметром 330 нм и длиной до 900 нм, а мелкие частицы LiZn<sub>4</sub> выпадают в сферической форме со средним диаметром 17 нм. При увеличении числа оборотов ИПДК до 10 диаметр сферических частиц LiZn<sub>4</sub> увеличивается до 45 нм, а выделения Zn сферической морфологии выпадают диаметром 88 нм.

Для оценки изменения параметров микроструктуры (размер ОКР, микроискажения кристаллической решетки, плотность и тип дислокаций) провели анализ дифрактограмм в программе РМ2К. Основное внимание уделили фазе Zn, поскольку она является главной фазой при ИПДК-обработке. Анализ показал, что применение ИПДК к сплаву приводит к дроблению ОКР (рис. 4, таблица 5). В частности, после 1 оборота усредненный размер ОКР уменьшается с 370 до 86 нм. При этом резко возрастают микроискажения решетки и плотность дислокаций (таблица 5). Увеличение степени ИПДК-обработки приводит к дальнейшему измельчению ОКР, росту микроискажений и плотности дефектов (таблица 5). Анализ показал, что дислокации при больших степенях ИПДК-обработки преимущественно относятся к краевому типу, поскольку величина  $m_{\text{кр}}$  близка к единице (таблица 5).

Проведенные исследования микроструктуры сплава позволяют качественно оценить основные механизмы, ответственные за его упрочнение. В качестве возможных механизмов упрочнения рассмотрели зернограничное упрочнение, твердорастворное упрочнение, дисперсионное упрочнение и дислокационное упрочнение. В частности, измельчение зеренной структуры (т. е. уменьшение ОКР) вызывает зернограничное упрочнение  $\sigma_{gb}$  сплава, которое можно определить по соотношению Холла – Петча [19]. Твердорастворное упрочнение  $\sigma_{ss}$  пересыщенного твердого раствора сплава будет определяться избыточным содержанием элементов Zn, Mg и Li в выявленных фазах [20]. Дисперсионное упрочнение  $\sigma_{pp}$  [21] определяется наличием выделений и их долей и определяется по соотношению Эшби – Орована, а величина дислокационного упрочнения  $\sigma_d$  прямо пропорциональна  $\sqrt{\rho}$  [22].

Полученные качественные результаты теоретических расчетов прочности приведены в таблице 6 и дают наглядное представление об ожидаемом вкладе каждого из механизмов упрочнения в результирующую прочность сплава. Видно, что в исходном состоянии прочность сплава в основном обеспечивается за счет механизмов дислокационного и твердорастворного упрочнения (таблица 6). При этом роль зернограничного и дисперсионного упрочнения низка, что объясняется достаточно большим размером зерен (около 60 мкм) и малой долей дисперсных частиц в структуре сплава.

Таблица 6. Вклад различных механизмов в упрочнение сплава  
Table 6. Contribution of different mechanisms to the alloy hardening

Состояние	$\sigma_o$	$\sigma_{gb}$	$\sigma_{pp}$	$\sigma_d$	$\sigma_{ss}$
Исходное	+	+	+	++	++
После ИПДК	+	+++	+++	+++	+

В случае реализации ИПДК-обработки существенно возрастает роль зернограничного и дислокационного механизмов упрочнения, а также активизируются механизмы дисперсионного упрочнения (таблица 6). Таким образом, в повышении прочностных характеристик цинкового сплава существенней вклад оказали измельчение зерен, повышение плотности внесенных дефектов, а также рост доли частиц вторичных фаз (Zn, LiZn<sub>4</sub>). В то же время рост пластичности сплава при ИПДК объясняется формированием уникальной микроструктуры, состоящей из фаз Zn и ~LiZn<sub>3</sub>, в которых одновременно выпадают различные по типу и форме выделения [3; 6].

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате обработки интенсивной пластической деформацией кручением в сплаве Zn-1%Li-2%Mg получено высокопрочное состояние, характеризующееся

значением предела текучести в 330 МПа и пределом прочности в 409 МПа. Впервые методом РФА установлено протекание фазовых превращений при ИПДК:  $Zn_{(эвтектика)} + \beta-LiZn_4_{(эвтектика)} \rightarrow \sim LiZn_3 + Zn_{(фаза)} + Zn_{(выделение)} + \beta-LiZn_4$  и  $MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11}$ . Показано, что ИПДК-обработка приводит к образованию выделений Zn в  $\sim LiZn_3$  фазе, а также к формированию выделений  $\beta-LiZn_4$  в фазе Zn. По результатам МУРР-исследований установлено, что крупные выделения Zn на начальных этапах ИПДК выпадают в цилиндрической, а мелкие – в сферической форме. При увеличении степени ИПДК-обработки частицы цинка и  $LiZn_4$  выпадают только в сферической форме. На основе анализа дифрактограмм установлено, что ИПДК-обработка приводит к измельчению областей когерентного рассеяния (зерна), увеличению микроскажений кристаллической решетки, росту плотности дислокаций преимущественно краевого типа. Повышение прочностных характеристик сплава осуществляется за счет измельчения зерен, повышения плотности внесенных дефектов, а также роста доли выделений Zn и  $LiZn_4$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yang H., Jia B., Zhang Z., Qu X., Li G., Lin W., Zhu D., Dai K., Zheng Yu. 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).
- Jia B., Yang H., Han Yu., Zhang Z., Qu X., Zhuang Y., Wu Q., Zheng Yu., Dai K. In vitro and in vivo studies of Zn-Mn biodegradable metals designed for orthopedic applications // *Acta Biomaterialia*. 2020. Vol. 108. P. 358–372. DOI: [10.1016/j.actbio.2020.03.009](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.03.009).
- Li Z., Shi Z.-Z., Hao Y., Li H.-F., Liu X.-F., Volinsky A.A., Zhang H.-J., Wang L.-N. High-performance hot-warm rolled Zn-0.8Li alloy with nano-sized metastable precipitates and sub-micron grains for biodegradable stents // *Journal of Materials Science and Technology*. 2019. Vol. 35. № 11. P. 2618–2624. DOI: [10.1016/j.jmst.2019.06.009](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.06.009).
- Tong X., Zhang D., Zhang X. et al. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials // *Acta Biomaterialia*. 2018. Vol. 82. P. 197–204. DOI: [10.1016/j.actbio.2018.10.015](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.10.015).
- Bowen P.K., Drellich J., Goldman J. Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents // *Advanced materials*. 2013. Vol. 25. P. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
- Li Z., Shi Z.-Z., Hao Y., Li H.-H., Zhang H.-J., Liu X.-F., 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. Vol. 114. Article number 111049. DOI: [10.1016/j.msec.2020.111049](https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111049).
- Ситдииков В.Д., Кулясова О.Б., Ситдиикова Г.Ф., Исламгалиев Р.К., Юфенг Ж. Структурно-фазовые превращения в Zn-Li-Mg сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. Vol. 3-2. P. 44–55. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55).
- 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. Vol. 99. P. 1021–1034. DOI: [10.1016/j.msec.2019.01.120](https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.120).
- Martynenko N., Anisimova N., Rybalchenko O. et al. Structure, Biodegradation, and In Vitro Bioactivity of Zn-1%Mg Alloy Strengthened by High-Pressure Torsion // *Materials*. 2022. Vol. 15. Article number 9073. DOI: [10.3390/ma15249073](https://doi.org/10.3390/ma15249073).
- Mollaei N., Fatemi S.M., Abootalebi M., Razavi H. Zinc based bioalloys processed by severe plastic deformation - A review // *Journal Ultrafine Grained Nanostructure Materials*. 2020. Vol. 53. P. 39–47. DOI: [10.22059/JUFGNSM.2020.01.06](https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2020.01.06).
- 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 Compounds*. 2022. Vol. 926. Article number 166906. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.166906](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166906).
- Chen C., Fan S., Niu J., Huang H., Jin Z., Kong L., Zhu D., Yuan G. Alloying design strategy for biodegradable zinc alloys based on first-principles study of solid solution strengthening // *Materials and Design*. 2021. Vol. 204. Article number 109676. DOI: [10.1016/j.matdes.2021.109676](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109676).
- Leoni M., Confente T., Scardi P. PM2K: A flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling // *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*. 2006. Vol. 1. № 23. P. 249–254. DOI: [10.1524/9783486992526-043](https://doi.org/10.1524/9783486992526-043).
- Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. 1969. Vol. 2. № 2. P. 65–71. DOI: [10.1107/S0021889869006558](https://doi.org/10.1107/S0021889869006558).
- Jette E.R., Foote F. Precision determination of lattice constants Locality: synthetic Sample: at T = 25 C Note: lattice parameter is average of three samples // *Journal of Chemical Physics*. 1935. Vol. 3. P. 605–616. DOI: [10.1063/1.1749562](https://doi.org/10.1063/1.1749562).
- Boldon L., Laliberte F., Liu L. Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application // *Nano Review*. 2015. Vol. 6. Article number 25661. DOI: [10.3402/nano.v6.25661](https://doi.org/10.3402/nano.v6.25661).
- Pedersen J.S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting // *Advances in Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 70. P. 171–210. DOI: [10.1016/s0001-8686\(97\)00312-6](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(97)00312-6).
- Pavlyuk V., Chumak I., Akselrud L., Lidin S., Ehrenberg H.  $LiZn_4$  ( $x = 0.825$ ) as a (3+1)-dimensional modulated derivative of hexagonal close packing // *Acta Crystallographica*. 2014. Vol. 70. P. 212–217. DOI: [10.1107/S2052520613030709](https://doi.org/10.1107/S2052520613030709).
- Bednarczyk W., Wątroba M., Kawałko J., Bała, P. Can zinc alloys be strengthened by grain refinement? A critical evaluation of the processing of low-alloyed binary

- zinc alloys using ECAP // *Materials Science and Engineering: A*, 2019, Vol. 748, P. 357–366. DOI: [10.1016/j.msea.2019.01.117](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.117).
20. Bednarczyk W., Wątroba M., Jain M., Mech K., Bazarnik P., Bała P., Michler J., Wiczerzak K. Determination of critical resolved shear stresses associated with  $\langle a \rangle$  slips in pure Zn and Zn-Ag alloys via micro-pillar compression // *Materials & Design*, 2023, Vol. 229, Article number 111897. DOI: [10.1016/j.matdes.2023.111897](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111897).
  21. Lee J.D., Niessen P. Superplasticity in a new dispersion strengthened zinc alloy // *Metallurgical Transactions*, 1973, Vol. 4, P. 949–957. DOI: [10.1007/BF02645595](https://doi.org/10.1007/BF02645595).
  22. Zhao C., Chen X., Pan F., Wang J., Gao S., Tu T., Liu C., Yao J., Atrens A. Strain hardening of as-extruded Mg-xZn (x = 1, 2, 3 and 4 wt%) alloy // *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, Vol. 35, № 1, P. 142–150. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.09.015](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.015).
- ### REFERENCES
1. Yang H., Jia B., Zhang Z., Qu X., Li G., Lin W., Zhu D., Dai K., Zheng Yu. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications. *Nature Communications*, 2020, vol. 11, no. 1, article number 401. DOI: [10.1038/s41467-019-14153-7](https://doi.org/10.1038/s41467-019-14153-7).
  2. Jia B., Yang H., Han Yu., Zhang Z., Qu X., Zhuang Y., Wu Q., Zheng Yu., Dai K. In vitro and in vivo studies of Zn-Mn biodegradable metals designed for orthopedic applications. *Acta Biomaterialia*, 2020, vol. 108, pp. 358–372. DOI: [10.1016/j.actbio.2020.03.009](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.03.009).
  3. Li Z., Shi Z.-Z., Hao Y., Li H.-F., Liu X.-F., Volinsky A.A., Zhang H.-J., Wang L.-N. High-performance hot-warm rolled Zn-0.8Li alloy with nano-sized metastable precipitates and sub-micron grains for biodegradable stents. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, vol. 35, no. 11, pp. 2618–2624. DOI: [10.1016/j.jmst.2019.06.009](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.06.009).
  4. Tong X., Zhang D., Zhang X. et al. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials. *Acta Biomaterialia*, 2018, vol. 82, pp. 197–204. DOI: [10.1016/j.actbio.2018.10.015](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.10.015).
  5. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents. *Advanced materials*, 2013, vol. 25, pp. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
  6. Li Z., Shi Z.-Z., Hao Y., Li H.-H., Zhang H.-J., Liu X.-F., 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, vol. 114, article number 111049. DOI: [10.1016/j.msec.2020.111049](https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111049).
  7. Sitdikov V.D., Kulyasova O.B., Sitdikova G.F., Islamgaliev R.K., Yufeng Zh. Structural-phase transformations in the Zn-Li-Mg alloy exposed to the severe plastic torsion deformation. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, vol. 3-2, pp. 44–55. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55).
  8. 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, vol. 99, pp. 1021–1034. DOI: [10.1016/j.msec.2019.01.120](https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.120).
  9. Martynenko N., Anisimova N., Rybalchenko O. et al. Structure, Biodegradation, and In Vitro Bioactivity of Zn-1%Mg Alloy Strengthened by High-Pressure Torsion. *Materials*, 2022, vol. 15, article number 9073. DOI: [10.3390/ma15249073](https://doi.org/10.3390/ma15249073).
  10. Mollaei N., Fatemi S.M., Abootalebi M., Razavi H. Zinc based bioalloys processed by severe plastic deformation - A review. *Journal Ultrafine Grained Nanostructure Materials*, 2020, vol. 53, pp. 39–47. DOI: [10.22059/JUFGNSM.2020.01.06](https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2020.01.06).
  11. 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 Compounds*, 2022, vol. 926, article number 166906. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.166906](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166906).
  12. Chen C., Fan S., Niu J., Huang H., Jin Z., Kong L., Zhu D., Yuan G. Alloying design strategy for biodegradable zinc alloys based on first-principles study of solid solution strengthening. *Materials & Design*, 2021, vol. 204, article number 109676. DOI: [10.1016/j.matdes.2021.109676](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109676).
  13. Leoni M., Confente T., Scardi P. PM2K: A flexible program implementing Whole Powder Pattern Modelling. *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement*, 2006, vol. 1, no. 23, pp. 249–254. DOI: [10.1524/9783486992526-043](https://doi.org/10.1524/9783486992526-043).
  14. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, vol. 2, no. 2, pp. 65–71. DOI: [10.1107/S0021889869006558](https://doi.org/10.1107/S0021889869006558).
  15. Jette E.R., Foote F. Precision determination of lattice constants Locality: synthetic Sample: at T = 25 C Note: lattice parameter is average of three samples. *Journal of Chemical Physics*, 1935, vol. 3, pp. 605–616. DOI: [10.1063/1.1749562](https://doi.org/10.1063/1.1749562).
  16. Boldon L., Laliberte F., Liu L. Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application. *Nano Review*, 2015, vol. 6, article number 25661. DOI: [10.3402/nano.v6.25661](https://doi.org/10.3402/nano.v6.25661).
  17. Pedersen J.S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1997, vol. 70, pp. 171–210. DOI: [10.1016/S0001-8686\(97\)00312-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00312-6).
  18. Pavlyuk V., Chumak I., Akselrud L., Lidin S., Ehrenberg H. LiZn<sub>4</sub> ( $\langle c \rangle = 0.825$ ) as a (3+1)-dimensional modulated derivative of hexagonal close packing. *Acta Crystallographica*, 2014, vol. 70, pp. 212–217. DOI: [10.1107/S2052520613030709](https://doi.org/10.1107/S2052520613030709).
  19. Bednarczyk W., Wątroba M., Kawałko J., Bała, P. Can zinc alloys be strengthened by grain refinement? A critical evaluation of the processing of low-alloyed binary zinc alloys using ECAP. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, vol. 748, pp. 357–366. DOI: [10.1016/j.msea.2019.01.117](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.01.117).
  20. Bednarczyk W., Wątroba M., Jain M., Mech K., Bazarnik P., Bała P., Michler J., Wiczerzak K. Determination of

critical resolved shear stresses associated with  $\langle a \rangle$  slips in pure Zn and Zn-Ag alloys via micro-pillar compression. *Materials & Design*, 2023, vol. 229, article number 111897. DOI: [10.1016/j.matdes.2023.111897](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111897).

21. Lee J.D., Niessen P. Superplasticity in a new dispersion strengthened zinc alloy. *Metallurgical Transactions*,

1973, vol. 4, pp. 949–957. DOI: [10.1007/BF02645595](https://doi.org/10.1007/BF02645595).

22. Zhao C., Chen X., Pan F., Wang J., Gao S., Tu T., Liu C., Yao J., Atrens A. Strain hardening of as-extruded Mg-xZn (x = 1, 2, 3 and 4 wt%) alloy. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, vol. 35, no. 1, pp. 142–150. DOI: [10.1016/j.jmst.2018.09.015](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.015).

## Microstructure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy subjected to severe plastic deformation

© 2023

**Vil D. Sitdikov**<sup>1,2,4</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), expert

**Elvira D. Khafizova**<sup>2,3,5</sup>, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals, senior researcher at the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”

**Milena V. Polenok**<sup>2,3,6</sup>, graduate student,

laboratory assistant of the Research Laboratory “Metals and Alloys under Extreme Impacts”

<sup>1</sup>LLC RN-BashNIPIneft, Ufa (Russia)

<sup>2</sup>Institute of Physics of Molecules and Crystals of Ufa Research Center of the RAS, Ufa (Russia)

<sup>3</sup>Ufa University of Science and Technologies, Ufa (Russia)

\*E-mail: [SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru](mailto:SitdikovVD@bnipi.rosneft.ru)

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9948-1099>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4618-412X>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9774-1689>

Received 29.05.2023

Accepted 13.06.2023

**Abstract:** In this paper, the authors consider the mechanisms of formation of high-strength states in the Zn–1%Li–2%Mg alloy as a result of its processing by the high pressure torsion (HPT) method. For the first time, the study showed that using HPT treatment, as a result of varying the degree of deformation at room temperature, it is possible to increase the ultimate strength of a zinc alloy from 155 to 383 MPa (with an increase in the yield stress from 149 to 306 MPa) without losing its ductility. To explain the reasons for the increase in the zinc alloy mechanical properties, its microstructure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray phase analysis (XPA), X-ray diffraction analysis (XRD), and small-angle X-ray scattering (SAXS). Using XPA, the authors established for the first time that  $\text{Zn}_{(\text{eutectic})} + \beta\text{-LiZn}_4(\text{eutectic}) \rightarrow \sim \text{LiZn}_3 + \text{Zn}_{(\text{phase})} + \text{Zn}_{(\text{precipitation})}$  and  $\text{MgZn}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  phase transformations occur in the zinc alloy during HPT treatment. SEM analysis showed that at the initial stages of HPT treatment, cylindrical Zn particles with a diameter of 330 nm and a length of up to 950 nm precipitate in  $\beta\text{-LiZn}_3$  phase. At the same time, the SAXS method showed that needle-like  $\text{LiZn}_4$  particles with a diameter of 9 nm and a length of 28 nm precipitate in the Zn phase. The study established that, only spherical Zn and  $\text{LiZn}_4$  particles precipitate at high degrees of HPT treatment. Precision analysis of the zinc alloy microstructure showed that HPT treatment leads to grain refinement, an increase in the magnitude of crystal lattice microdistortion, a growth of the density of dislocations, which are predominantly of the edge type. As a result of the analysis of hardening mechanisms, the authors concluded that the increase in the zinc alloy strength characteristics mainly occurs due to grain-boundary, dislocation, and dispersion hardening.

**Keywords:** Zn–1%Li–2%Mg alloy; phase transformations in zinc alloy; severe plastic deformation; X-ray scattering methods; strength and plasticity; deformation mechanisms.

**Acknowledgements:** The research was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 23-29-00667, <https://rscf.ru/project/23-29-00667>.

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

**For citation:** Sitdikov V.D., Khafizova E.D., Polenok M.V. Microstructure and properties of the Zn–1%Li–2%Mg alloy subjected to severe plastic deformation. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 2, pp. 117–130. DOI: [10.18323/2782-4039-2023-2-64-7](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2023-2-64-7).