

Структурно-фазовые превращения в Zn–Li–Mg сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением

© 2022

Ситдиков Виль Даянович^{1,4}, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского института физики перспективных материалов

Кулясова Ольга Борисовна^{*1,2,5}, кандидат технических наук,

доцент кафедры материаловедения и физики металлов,

старший научный сотрудник лаборатории многофункциональных материалов

*Ситдикова Гульназ Фаатовна*¹, инженер кафедры материаловедения и физики металлов

Исламгалиев Ринат Кадыханович^{1,6}, доктор физико-математических наук,

профессор кафедры материаловедения и физики металлов

Юфенг Женг^{3,7}, профессор кафедры материаловедения и инженерии

¹Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)

²Башкирский государственный университет, Уфа (Россия)

³Пекинский университет, Пекин (Китай)

*E-mail: elokbox@mail.ru

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

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1761-336X>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7402-9979>

Поступила в редакцию 04.05.2022

Принята к публикации 05.08.2022

Аннотация: В работе методом рентгеновского рассеяния установлены общности и различия структурно-фазовых превращений в сплаве Zn–Li–Mg при искусственном и динамическом старении. Искусственное старение (ИС) сплава реализовали при температуре 300 °С в течение 24 ч, а динамическое старение (ДС) проводили методом интенсивной пластической деформации кручением при комнатной температуре в течение нескольких минут. Впервые методом рентгенофазового анализа был идентифицирован тип и параметры кристаллической решетки фазы LiZn₂ (*Pm3m*, $a=0,48635$ нм, $b=1,11021$ нм, $c=0,43719$ нм, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) и фазы β -LiZn₄ (*P63/mmc*, $a=b=0,279868$ нм, $c=0,438598$ нм, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) к эвтектике в указанных состояниях. Установлено, что интенсивная пластическая деформация приводит к интенсивному выпадению частиц Zn в первичной β -LiZn₄ фазе и выпадению частиц β -LiZn₄ в фазе эвтектики Zn. В рамках анализа дифрактограмм оценены параметр решетки, распределение областей когерентного рассеяния по размерам, усредненная плотность дислокаций, доля краевых и винтовых дислокаций после ИС и ДС. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния впервые установлены количественные характеристики размера, формы и характер бимодального распределения выделений в вышеуказанных состояниях. В частности, установлено, что после ИС в сплаве формируются мелкие выделения Zn в форме иголок диаметром 8 нм и длиной до 27 нм и крупные выделения Zn в виде стержней диаметром 460 нм и длиной до 1000 нм. В случае ДС в сплаве Zn–Li–Mg формируются мелкие выделения Zn преимущественно сферической формы со средним диаметром 20 нм и крупные выделения цинка, которые в первичной β -LiZn₄ фазе образуют сетку размером стороны ячейки 200–300 нм и толщиной стенки 62 нм.

Ключевые слова: цинковый сплав; интенсивная пластическая деформация; рентгеноструктурный анализ; малоугловая дифракция; фазовый состав.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ГФЕН в рамках научного проекта № 21-53-53021.

Для цитирования: Ситдиков В.Д., Кулясова О.Б., Ситдикова Г.Ф., Исламгалиев Р.К., Женг Ю. Структурно-фазовые превращения в Zn–Li–Mg сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением // *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 3. С. 44–55. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в группу биорезорбируемых материалов входят полимерные, керамические и металлические материалы. По сравнению с полимерными и керамическими материалами металлические биоматериалы характеризуются более высокой прочностью и одновременной пластичностью, что необходимо для изготовления и эксплуатации несущих конструкций [1; 2]. В настоящее время с термином «биоразлагаемые металлические материалы» ассоциируются сплавы на основе магния. Магний нетоксичен, необходим в некоторых

биологических процессах, модуль Юнга магния близок к модулю кортикальной кости человека, а также, согласно исследованиям, присутствие магния положительно влияет на восстановление костей [1; 2]. Несмотря на все вышеперечисленные преимущества, чрезмерно высокая скорость коррозии магния приводит к утере механической целостности имплантата еще до того, как кость восстановилась. В последние годы цинк и его сплавы привлекли к себе внимание как класс биорезорбируемых материалов благодаря их биосовместимости и коррозионной стойкости [3–5]. Однако чистый Zn имеет низкие механические свойства, не удовлетворяющие

требованиям для применения в медицине. На данный момент усилия многих исследователей направлены на улучшение механических свойств цинка за счет его легирования другими биосовместимыми химическими элементами, такими как Li, Mg, Ca, Sr и Cu [6; 7]. Система Zn–Li представляет особый интерес для изучения, потому что это одна из немногих систем, потенциально способных к старению [8]. Испытания на коррозию *in vivo* и тесты на биосовместимость *in vivo* показали, что сплавы Zn–Li имеют такое же коррозионное поведение и биосовместимость, что и чистый Zn [9].

Известно, что в сплавах системы Zn–Li–(Mg) прирост прочностных свойств может быть достигнут за счет реализации теплой прокатки [9–11]. В результате теплой прокатки в матрице Zn, как правило, образуются вторичные фазы β -LiZn₄ в форме сеток, а в матрице β -LiZn₄ – выделения Zn нитевидной формы. При этом выделения β -LiZn₄, имеющие нитевидную форму, ориентированы вдоль направлений $\langle 1-213 \rangle_{Zn} // \langle 2-1-10 \rangle_{\beta}$ и $\{10-10\}_{Zn} // \{0001\}_{\beta}$ в матрице Zn и относятся к фазе с гексагональной плотноупакованной решеткой [9–11].

В работах [5; 10; 11] показано, что в результате тепловой прокатки и формирования многофазной зеренной структуры прочность Zn–0,48Li сплава может вырасти с ~300 до ~395 МПа. Хотя данное значение прочности для этого сплава является относительно высоким, все еще ведется активный поиск новых способов термомеханической обработки с целью дальнейшего повышения их физико-механических свойств.

Недавние исследования показали, что прочность металлов и сплавов можно увеличить методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [12; 13]. В частности, методами ВРПЭМ, STEM, АПТ было установлено, что обработка методом ИПД приводит не только к формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, но и сопровождается процессом динамического старения (ДС), при котором образуются выделения различной морфологии [14; 15]. В результате анализа данными методами микроструктуры медных и алюминиевых сплавов после ИПД были предложены новые механизмы упрочнения, основанные на образовании зернограницных сегрегаций и нанокластеров [14; 15]. Поскольку в сплавах значительный вклад в прочность вносят образовавшиеся выделения (вторичные фазы), то при теоретических расчетах необходимо достаточно точно определять их количественное содержание, морфологию и распределение. Хотя методы АРТ и ПЭМ хороши для исследования микроструктуры, они являются достаточно локальными и весьма трудоемкими. В этой связи применение методик рентгеноструктурного анализа (РСА) к ДС сплавам является весьма перспективным, так как они позволяют идентифицировать и количественно описать выделения в большем объеме исследуемого материала, а также оценить величину параметра решетки, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), плотность дислокаций, искажения кристаллической решетки и т. д. С другой стороны, анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) позволяет установить размер, форму и распределение выделений.

Цель исследования – установление общности и различий параметров микроструктуры в сплаве Zn–Li–Mg при искусственном и динамическом старении путем

комплексного использования методик РСА и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследований был выбран сплав Zn–0,8 вес. % Li–0,1 вес. % Mg. Искусственное старение (ИС) сплава проводили при температуре 300 °С в течение 24 ч. Для динамического старения сплава был использован метод интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). При этом методе образцы (диаметром 20 мм и толщиной 0,9 мм) подвергали кручению под давлением 6 ГПа со скоростью 1 об/мин.

Как в случае ИС, так и в случае ДС для расчета параметров тонкой структуры использовали дифрактограммы, полученные на дифрактометре Rigaku “Ultima IV” в геометрии Брэгга – Брентано. Дифрактограммы снимали в режиме непрерывного сканирования со скоростью 5°/мин в пределах угла рассеяния 2θ от 15° до 148° на монохроматизированном (графит, вторичный пучок) Си излучении, сгенерированном при напряжении 40 кВ и силе тока 40 мА. Расчет параметра решетки, распределения ОКР по размерам, плотности краевых и винтовых дислокаций проводили в программе PM2K [16]. Усредненную плотность и долю краевых/винтовых дислокаций определяли согласно методике, описанной в работе [17]. Уточнение рентгенограмм проводили по таким параметрам, как смещение плоскости образца, параметр решетки a , плотность дислокаций ρ , объемная доля краевых дислокаций m_{cr} , эффективный радиус дислокаций R_e , форма и размер ОКР D .

Качественный фазовый анализ проводили с использованием базы рентгеновских данных PDF-2 в программном пакете PDXL (v. 1.8.1.0) [18]. Количественный фазовый анализ, расчеты объемной доли f выделений выполнили методом Ритфельда [19; 20] в программе TOPAS v. 4.2 (www.bruker.com), используя функцию PFZH для описания формы профиля пика. При этом учитывали асимметричность пика, коэффициенты поглощения обнаруженных фаз, смещение рефлексов по углу 2θ и возможный азимутальный наклон образца относительно падающего луча. Фоновое излучение дифрактограммы аппроксимировали методом Чебышева [20]. Для улучшения степени сходимости экспериментальных и теоретических дифрактограмм варьировали параметры кристаллографической текстуры в рамках March-Dollase подхода и дополнительно по сферическим гармоникам с максимальным коэффициентом, равным 4. При неудовлетворительной обработке отдельно взятых рефлексов на дифрактограмме варьировали позиции атомов в узлах кристаллической решетки и учитывали температурные колебания атомов, оптимизируя параметр Дебая – Уоллера (B -фактор) [19; 20].

Кривые рассеяния получали на дифрактометре Rigaku “Ultima IV” с малоугловой приставкой. Измерения кривых рассеяния проводили в интервале изменения вектора q от 0,05 нм⁻¹ до 0,1 нм⁻¹. Диаметр облучаемой поверхности составлял ~4 мм. Обработку кривых рассеяния осуществляли в программе NanoSolver v. 3.2 (www.rigaku.com).

Исследования микроструктуры сплава проводили на сканирующем электронном микроскопе Thermo

Scientific Q250 компании FEI. Основные характеристики съемки исследуемых образцов: ускоряющее напряжение – 30 кВ, диаметр пучка – 3 мкм, фокусное расстояние – 4,5–10,0 мм, давление – 10^{-4} – 10^{-2} Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследований методом РЭМ

На рис. 1 показаны РЭМ-изображения микроструктуры ИС и ДС образцов. Микроструктура сплава в состоянии ИС состоит из ярких и темных областей (рис. 1). Поверхностная доля темных областей в результате обработки в программе SIAMS составила ~70 %. Поскольку атомы Li ($U=-3,04$ В) обладают гораздо меньшим задерживающим потенциалом по сравнению с атомами Zn ($U=-0,76$ В), то, согласно фазовой диаграмме Li–Zn, темные области, имеющие форму дендритов, на рис. 1 а относятся к первичной β -LiZn₄ фазе.

Из фазовой диаграммы Li–Zn следует, что, помимо первичной β -LiZn₄ фазы, в сплаве должны формироваться фазы Zn и β -LiZn₄ эвтектики, которые идентифицируются в виде светлых областей на рис. 1. Прецизионные участки светлых областей продемонстрированы на рис. 1 с, d. При детальном рассмотрении микроструктуры можно увидеть, что темные участки (первичная β -LiZn₄ фаза) состоят также из светлых областей преимущественно нитевидной формы диаметром 500 нм и длиной 12 мкм. Они относятся к Zn частицам

(рис. 1 с, d). В светлых областях (фаза Zn эвтектики) видны темные участки игольчатой формы (рис. 1 d). Поскольку темные полосы вторичных фаз со средним диаметром 280 нм и длиной в несколько десятков мкм больше подвергнуты коррозии при травлении, они должны относиться к фазе β -LiZn₄ эвтектики (рис. 1 d).

На рис. 1 d продемонстрировано, что между границами фаз Zn (эвтектика) и Zn (выделения в первичной β -LiZn₄ фазе) нет четкой границы. Данный факт дополнительно свидетельствует о принадлежности этих областей к одной и той же фазе. На границе раздела фаз Zn+ β -LiZn₄ эвтектики и фазы первичной β -LiZn₄ также наблюдаются вторичные фазы (выделения), которые по результатам PCA, приведенным ниже, предположительно относятся к орторомбической $Pmmm$ фазе α -LiZn₄.

В случае динамического старения, реализованного обработкой ИПДК, судя по изменению соотношения ярких и темных областей, выявленных РЭМ, происходят интенсивные фазовые переходы (рис. 2 а, b). В частности, на периферии дискообразных образцов по сравнению с центральной областью заметно меньше светлых областей, относящихся к фазам Zn+ β -LiZn₄ эвтектики. Данный факт свидетельствует о протекании (Zn+ β -LiZn₄ эвтектики) → (первичный β -LiZn₄+выделения Zn) фазового перехода. Средняя толщина Zn и β -LiZn₄ эвтектики в областях, соответствующих половине радиуса дискообразного образца, составляет ~10 мкм, а их максимальная длина местами

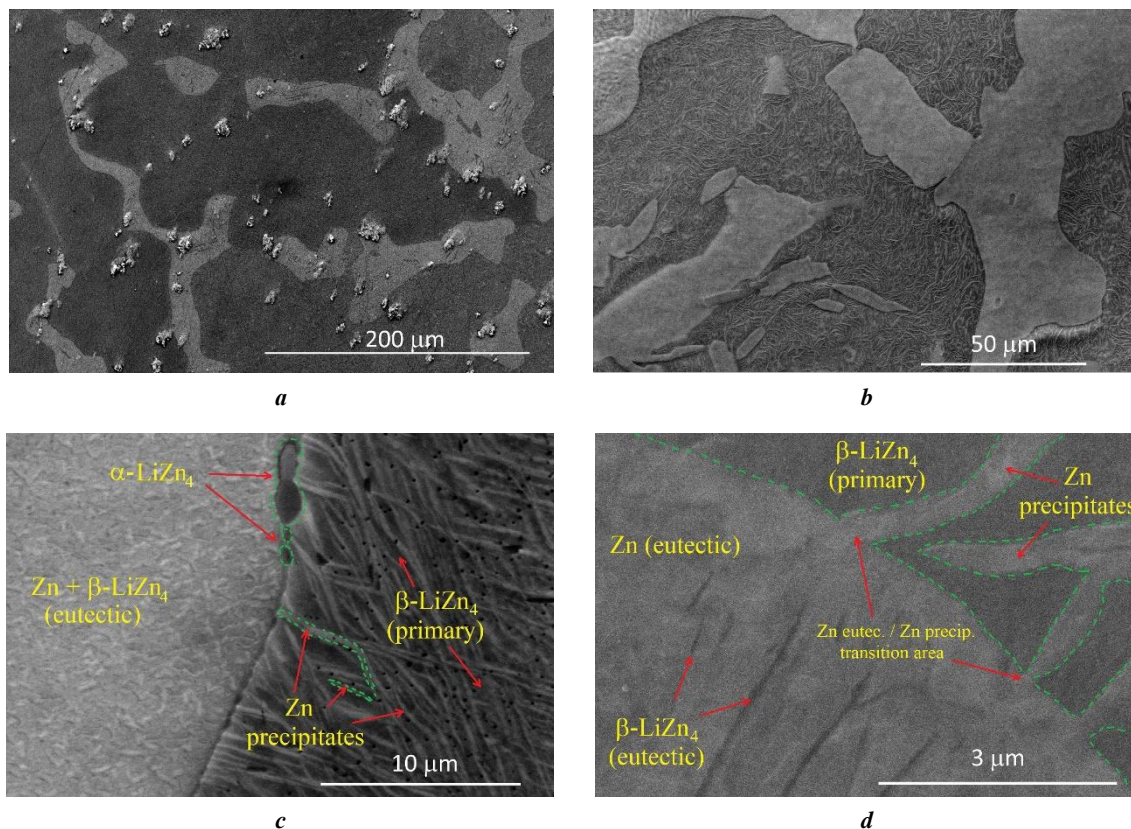


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры образцов после искусственного старения при различных увеличениях.

a – $\times 1000$; *b* – $\times 2500$; *c* – $\times 15000$; *d* – $\times 60000$

Fig. 1. SEM-images of a microstructure of samples after artificial aging at different zooms.

a – $\times 1000$; *b* – $\times 2500$; *c* – $\times 15000$; *d* – $\times 60000$

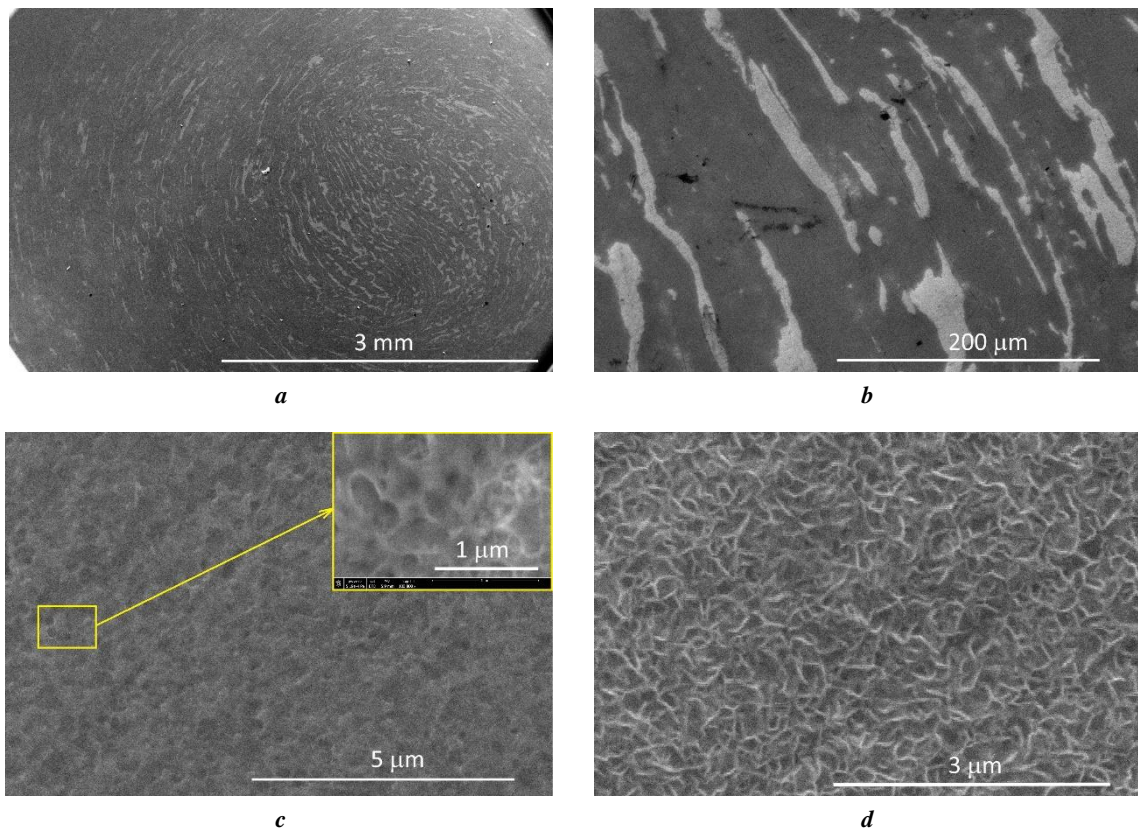


Рис. 2. РЭМ-изображения микроструктуры образцов после динамического старения при различных увеличениях. *a* – $\times 80$; *b* – $\times 1000$; *c* – $\times 40000$, во вставке – $\times 100000$; *d* – $\times 70000$

Fig. 2. SEM-images of a microstructure of samples after dynamic aging at different zooms. *a* – $\times 80$; *b* – $\times 1000$; *c* – $\times 40000$, in the inset – $\times 100000$; *d* – $\times 70000$

достигает 500 мкм. В центральной области ($R=0\dots 1,2$ мм) диска светлых областей намного больше (рис. 2 а). Последнее, по-видимому, связано с ухудшенной проработкой геометрического центра дискообразной заготовки в результате ИПДК. В результате ИПДК существенно измельчается зерновая структура Zn+ β -LiZn₄ (рис. 2 d) фазы. Размер Zn+ β -LiZn₄ фаз по РЭМ-изображениям составляет около 270 нм. Форма выделений Zn в первичной фазе β -LiZn₄ заметно искривляется в результате ИПДК, они образуют некую сетку выделений (рис. 2 с), средняя длина которых равна 280 нм (рис. 2 d).

Результаты РСА

На рис. 3 изображены дифрактограммы сплава Zn–Li–Mg, полученные для состояний после ИС и ДС. Дифрактограмма сплава после ИС характеризуется набором рефлексов, расшифровка которых позволила установить, что они относятся к фазам Zn+ β -LiZn₄ эвтектики, α -LiZn₄ и β -LiZn₄ (рис. 1–2). Основные рефлексы обнаруженных фаз в сплаве отмечены на дифрактограмме в виде мелких точек различной формы (рис. 3). На рис. 3 также показаны теоретические (толстые) и разностные (тонкие) линии. При этом значения подгоночных факторов (взвешенный фактор профиля $R_{wp}=8,06$ %, ожидаемый фактор профиля $R_{exp}=2,05$ %, точность обработки дифрактограммы $GOF=3,93$) для верхней и ($R_{wp}=8,49$ %, $R_{exp}=2,21$ %, $GOF=3,84$) нижней дифрактограмм свидетельствуют о высокой степени совпадения эксперимента и моделирования.

При детальном анализе дифрактограмм установили, что обработка методом ИПДК приводит к существенному уширению рефлексов и изменению соотношений интенсивности дифракционных линий основных фаз, таких как Zn и первичная β -LiZn₄ фаза (таблица 1). Изменение соотношения относительной интенсивности рефлексов основных фаз при ИПДК по сравнению с отжигом свидетельствует о реализации фазовых превращений в сплаве. В частности, в результате ИПДК весовая доля фазы Zn по сравнению с состоянием после гомогенизации несколько меньше, а весовая доля первичной фазы β -LiZn₄ значительно больше (таблица 1). Уширение дифракционных линий свидетельствует об уменьшении размера ОКР (зерен), увеличении упругих микроискажений кристаллической решетки, а также увеличении плотности других внесенных дислокаций. При оценке изменения этих параметров микроструктуры, приводящих к уширению рефлексов, рассматривали фазу Zn, поскольку ее содержание является основным как в состоянии после ИС, так и в состоянии после ДС (таблица 1). Для этого в программе РМ2К провели моделирование дифрактограмм. Смоделированные дифрактограммы также показаны на рис. 4 (сплошные линии, R_{wp} фактор для верхней дифрактограммы – 7,97 %, для нижней – 8,75 %). В результате анализа дифрактограмм определили параметры тонкой структуры сплава после ИС и ДС (таблица 2).

На рис. 5 показаны распределения ОКР (зерен-кристаллитов) фазы Zn по размерам в состояниях после

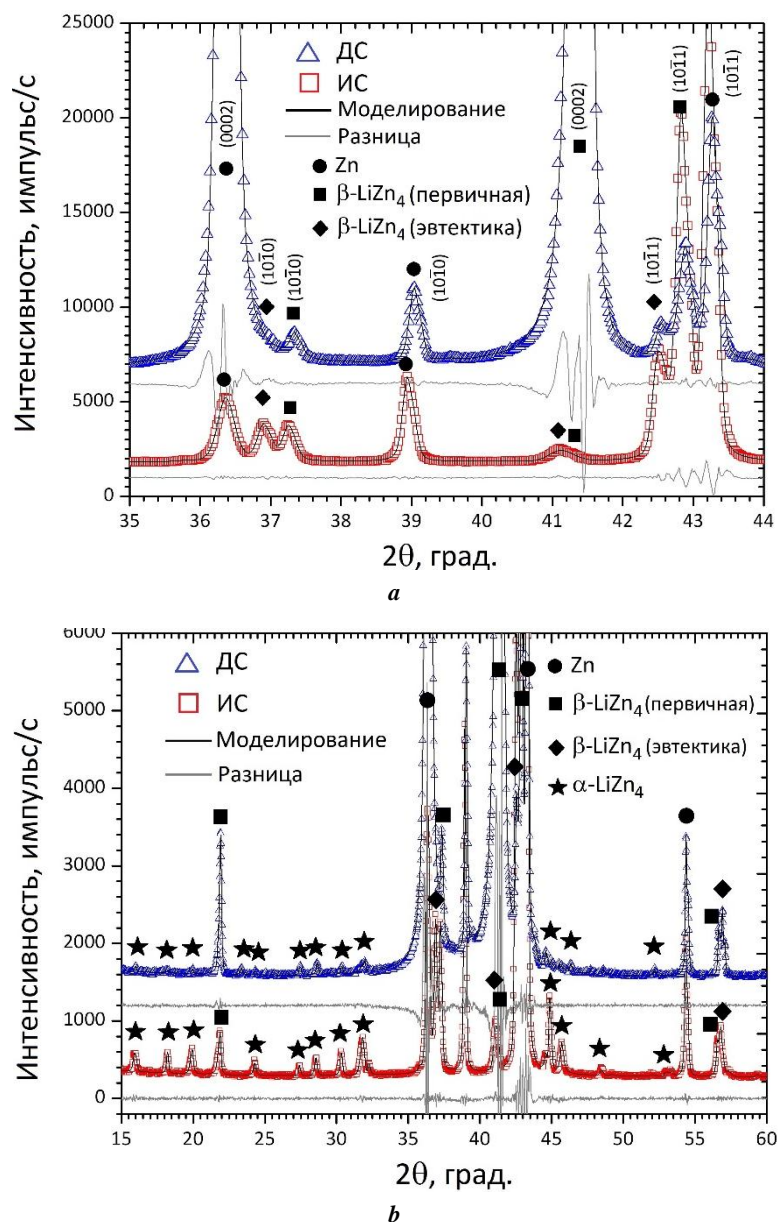


Рис. 3. Участки дифрактограмм Zn–Li–Mg сплава после искусственного и динамического старения:

a – участок съемки от 15° до 60°; *b* – увеличенный участок от 35° до 44°
 Fig. 3. XRD pattern areas of Zn–Li–Mg alloy after artificial and dynamic aging:
a – photographing area from 15° up to 60°; *b* – enlarged area from 35° up to 44°

ИС и ДС. При расчетах закладывали сферическую форму ОКР с логнормальным распределением. В случае ИС средний размер ОКР составил 410 нм, а после ИПД наблюдается уменьшение усредненного размера ОКР до 32 нм (рис. 5, таблица 2). В то же время результаты моделирования указывают на наличие ОКР диаметром до 120 нм (рис. 5), доля которых очень мала.

Результаты анализа МУРР

Для определения формы и распределения выделений по размерам изучали тонкие фольги образцов после ИС и ДС под малым углом рентгеновского рассеяния. На рис. 6 а изображены кривые рассеяния, полученные после ИС и ДС. Общий вид кривых, имеющих две точки перегиба, свидетельствует о наличии выделений бимодального распределения (мелких и крупных выде-

лений). В частности, характер кривой рассеяния в области от $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ до $0,06 \text{ \AA}^{-1}$, полученной после ИС, изменяется согласно закону q^{-1} или q^{-2} . Это указывает на то, что в сплаве формируются крупные выделения нитевидного типа. В то же время для кривой рассеяния, полученной после ДС, в области от $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ до $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ интенсивность прошедших квантов слабо изменяется, а после точки перегиба кривой $q=0,07 \text{ \AA}^{-1}$ убывает по закону q^{-4} (рис. 6 а). Последнее свидетельствует о формировании мелких выделений сферической формы. При этом точка перегиба в случае ИС реализуется при больших значениях вектора рассеяния q по сравнению с таковым, полученным при ИС. Это означает, что при ИС формируются выделения меньшего размера.

На рис. 6 а показаны экспериментальные (точками) и смоделированные (сплошными линиями) кривые

Таблица 1. Распределение относительных интенсивностей I , уширения дифракционных линий на полувысоте и весовая доля обнаруженных фаз в сплаве Zn–Li–Mg при различных режимах обработки
Table 1. Relative intensity I distribution, diffraction line broadening at half height and proportion by weight of identified phases in the Zn–Li–Mg alloy at different treatment modes

Состояние	Фазы	(0002)	(1010)	(1011)	Весовая доля, %
ИС I , абс. ед./ уширение, град.	Zn	34,6/0,242	24,9/0,136	100,0/0,143	54,4
	Eutectic β -LiZn ₄	3,2/0,194	1,7/0,135	3,6/0,171	13,2
	Primary β -LiZn ₄	5,7/0,147	6,5/0,133	14,7/0,150	27,7
	α -LiZn ₄	–	–	–	4,7
ДС I , абс. ед./ уширение, град.	Zn	57,1/0,182	2,2/0,142	7,5/0,147	39,2
	Eutectic β -LiZn ₄	0,180	0,2/0,127	1,0/0,159	2,4
	Primary β -LiZn ₄	100,0/0,159	0,9/0,142	3,1/0,178	57,0
	α -LiZn ₄	–	–	–	1,4

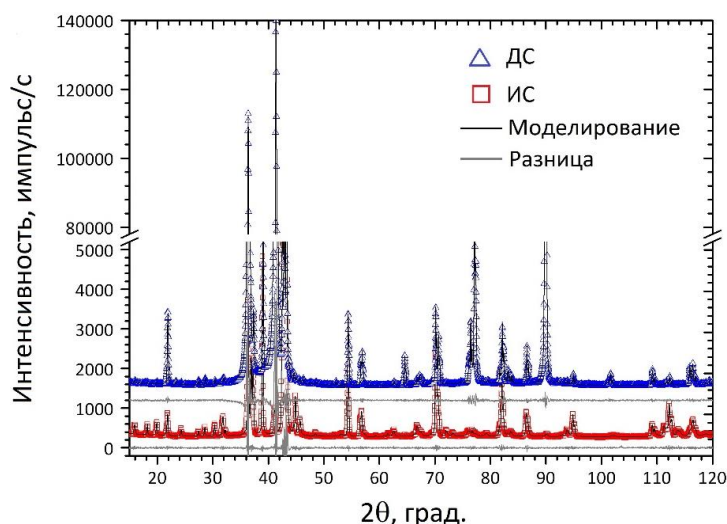


Рис. 4. Общий вид дифрактограмм Zn–Li–Mg сплава после искусственного и динамического старения
Fig. 4. General view of XRD patterns of the Zn–Li–Mg alloy after artificial and dynamic aging

Таблица 2. Параметры микроструктуры, полученные методом рентгеновского рассеяния
Table 2. Microstructure parameters obtained by the X-ray scattering method

Состояние	a/c , нм	D_{ave} , нм	D_{SEM} , нм	ρ , 10^{15} м^{-2}	m_{ixp} , %
ИС	0,266480/ 0,49336	410(80)	60000	0,46(5)	0,22(4)
ДС	0,266498/ 0,494498	32(3)	310	5,41(4)	0,76(3)

Примечание: a/c – параметр решетки;

D_{ave} – средний размер областей когерентного рассеяния; D_{SEM} – размер зерен; ρ – плотность дислокаций;

m_{ixp} – доля дислокаций краевого типа.

Notes: a/c – lattice parameter; D_{ave} – average dimension of coherent scattering areas; D_{SEM} – grain dimension;

ρ – dislocation density; m_{ixp} – edge type dislocation fraction.

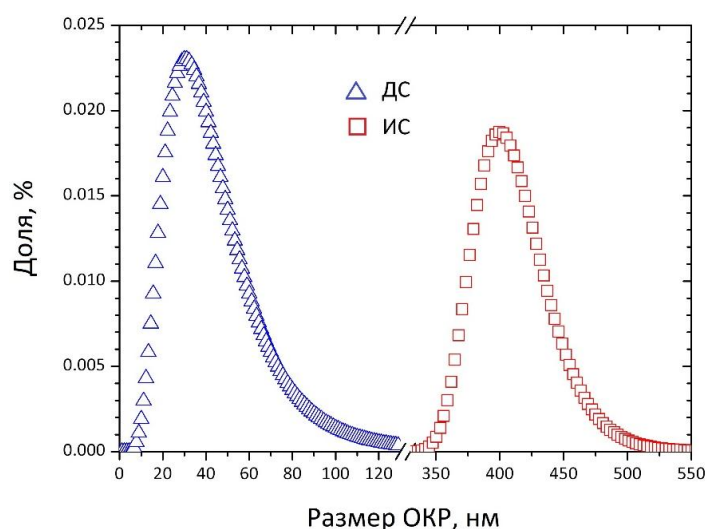


Рис. 5. Распределение кристаллитов по размерам в сплаве Zn–Li–Mg после искусственного и динамического старения
Fig. 5. Crystallite distribution by the dimensions in the Zn–Li–Mg alloy after artificial and dynamic aging

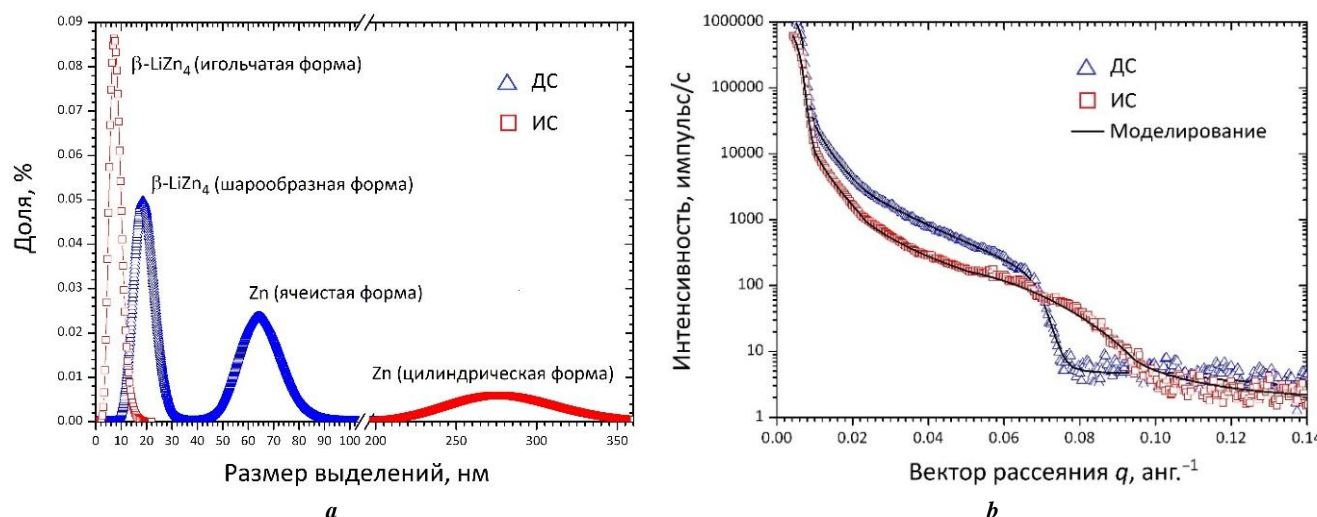


Рис. 6. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния:
a – кривые рассеяния; **b** – распределение выделений в сплаве Zn–Li–Mg после искусственного и динамического старения
Fig. 6. Small-angle X-ray scattering data:
a – scattering curves; **b** – precipitates distribution in the Zn–Li–Mg alloy after artificial and dynamic aging

рассеяния. Результаты моделирования показали, что при ИС формируется бимодальный тип выделений. Первый тип выделений β -LiZn₄ образуется в форме иголок диаметром 8 нм и длиной около 30 нм (рис. 6 б). Второй тип соответствует выделениям Zn цилиндрической формы со средним диаметром 340 нм и длиной до 1000 нм.

После ДС в сплаве Zn–Li–Mg также формируются выделения Zn и β -LiZn₄, но имеющие различную форму. При этом крупные выделения, идентифицированные как фаза Zn, имеют форму цилиндра со средним диаметром 65 нм и длиной 248 нм. Тем временем мелкие выделения относятся к фазе β -LiZn₄ и обладают преимущественно шарообразной формой со средним диаметром 22 нм (рис. 6 б). Полученные результаты

хорошо коррелируют с результатами исследований методом РЭМ, представленным выше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что после ИС и ДС в сплаве Zn–Li–Mg происходят одинаковые фазовые превращения с выделением подобных по фазовому составу типов частиц (рис. 1, 2). В частности, было установлено, что в результате ИС образуется первичная β -LiZn₄ фаза в форме дендритов со средним диаметром 280 нм и длиной в несколько десятков мкм. В первичной β -LiZn₄ фазе выделяются частицы Zn, имеющие цилиндрическую форму диаметром 500 нм и длиной 12 мкм. Установленные методом РЭМ тип, размер

и форма выделений Zn хорошо согласуются с результатами исследования МУРР (рис. 6 b). При ИС сплава при температуре 300 °С также формируется фаза Zn+β-LiZn₄ эвтектики в дендритной форме с поверхностной долей ~32 %. Средняя толщина дендритов составляет 40 мкм, а средняя длина – 140 мкм. На границе раздела фаз Zn+β-LiZn₄ эвтектики и первичной β-LiZn₄ фазы впервые выявили вторичные фазы (выделения), предположительно относящиеся к орторомбической *Pnmm* фазе α-LiZn₄.

В отличие от ИС, после ДС, реализованного методом ИПДК, происходят существенные изменения в микроструктуре и реализации фазовых переходов. В частности, в области, соответствующей половине радиуса и на периферии дискообразных образцов существенно увеличивается первичная фаза β-LiZn₄, которая содержит сеткообразные выделения Zn (рис. 2 d). Данный факт свидетельствует о выпадении частиц Zn в первичной β-LiZn₄ фазе и выпадении частиц β-LiZn₄ в фазе эвтектики Zn. При этом средняя толщина Zn+β-LiZn₄ эвтектики уменьшается до ~10 мкм, а их длина местами достигает 370 мкм (рис. 2 a, b). В результате ИПДК сильно измельчается зерновая структура первичной Zn+β-LiZn₄ фазы, которая по сравнению с состоянием после ИС становится преимущественно равноосной (рис. 2 c). Средний размер зерен в результате ИПДК составил 270 нм (по данным РЭМ). Согласно фазовой диаграмме Li–Zn при охлаждении сплава растворимость Zn в β-LiZn₄ фазе резко падает. Понижение растворимости и рост диффузионных процессов в сплавах после ИПД приводит к выпадению частиц Zn (выделений). Выпадение частиц Zn действительно наблюдалось как в случае ИС, так и в случае ДС. При этом, согласно результатам МУРР, выделения Zn имеют бимодальное распределение (рис. 6 b). При ДС, в отличие от ИС, форма выделений Zn в первичной фазе β-LiZn₄ существенно искривляется, они образуют некую сетку выделений со средним размером стороны ячейки ~370 нм и толщиной стенки ячейки ~60 нм. Второй тип выделений Zn, выпадающих при ИС, по данным МУРР анализа, имеет цилиндрическую форму диаметром ~280 нм (рис. 6 b). При ИС мелкие выделения выпадают в виде иголок, а в ходе ДС, реализованного при обработке методом ИПДК, они образуются в глобулярной форме. Средний диаметр шарообразных выделений составил примерно 20 нм (рис. 6 b).

Для детального анализа структурно-фазовых превращений в Zn–Li–Mg сплаве также провели прецизионные исследования методом РСА. В результате анализа дифрактограмм установили наличие в сплаве таких фаз, как Zn, первичную β-LiZn₄ фазу и фазу β-LiZn₄ эвтектики, а также выявили фазу α-LiZn₄ (рис. 3). При этом впервые были обнаружены, идентифицированы и количественно оценены методом РСА фазы α-LiZn₄ и фаза β-LiZn₄ эвтектики. В частности, на рис. 3 а показаны основные дифракционные максимумы, убедительно демонстрирующие наличие фазы α-LiZn₄. При этом на рис. 3 b отмечены основные рефлексы фазы Zn, первичной фазы β-LiZn₄ и фазы β-LiZn₄ эвтектики, доказывающие их наличие в сплаве. С другой стороны, дифрактограммы, полученные в результате ИС и ДС, существенно отличаются интенсивностью тех или иных рефлексов (рис. 4, таблица 1). В частности, после ИС

фаза Zn, первичная фаза β-LiZn₄ и фаза β-LiZn₄ эвтектики ориентированы параллельно пирамидальными {1011} плоскостями к поверхности диска. Об этом свидетельствует высокая относительная интенсивность (1011) плоскостей (таблица 1). При этом по соотношению интенсивности отдельных дифракционных линий можно утверждать, что в ИС образцах сплава между фазами Zn+β-LiZn₄ (эвтектики) и первичной β-LiZn₄ выполняется следующее ориентационное условие $\{1011\}_{Li+\beta-LiZn_4(эвт.)} // \{1011\}_{\beta-LiZn_4(перв.)}$. Анализ дифрактограмм показывает, что после ДС в фазе Zn заметно вырастает интенсивность рефлекса (0002), находящегося при угле рассеяния 36,4°, а в первичной фазе β-LiZn₄ существенно усиливается интенсивность рефлекса (0002) при угле 41,3° (рис. 3 b, таблица 1). Данный факт указывает на то, что зерна Zn и первичной фазы β-LiZn₄ в результате ИПДК разворачиваются так, что их базисные {0001} плоскости преимущественно залегают параллельно плоскости диска. Другими словами, можно утверждать, что выполняется $\{0001\}_{Zn} // \{0001\}_{\beta-LiZn_4(перв.)}$ ориентационное соотношение. При этом незначительно изменяется параметр решетки первичной фазы β-LiZn₄ и фазы эвтектики β-LiZn₄. Интенсивности основных рефлексов фазы α-LiZn₄ и фазы β-LiZn₄ эвтектики существенно подавляются (рис. 1–2, таблица 1). Данный факт свидетельствует о том, что ИПДК приводит к уменьшению весовых долей фаз α-LiZn₄ и β-LiZn₄ эвтектики, что связано с уменьшением растворимости Zn в этих фазах. В частности, весовая доля фазы α-LiZn₄ уменьшается более чем в 2 раза, а доля β-LiZn₄ фазы эвтектики уменьшается более чем в 5 раз (таблица 1). Кроме того, наблюдается понижение весовой доли фазы цинка и существенный рост первичной фазы β-LiZn₄ (таблица 1). Данный факт свидетельствует о фазовом превращении типа Li+Zn (эвтектика) → β-LiZn₄ (первичная фаза в Zn). Причиной такого превращения является уменьшение растворимости Li в Zn от 1 ат. % до ~0 ат. % с последующим образованием β-LiZn₄ фазы в фазе Zn [10]. Этим объясняется повышение весовой доли первичной β-LiZn₄ фазы.

Для описания изменения параметров микроструктуры (параметр решетки, размер ОКР, упругие искажения кристаллической решетки, плотность и тип дислокаций) был проведен полнопрофильный анализ дифрактограмм в программе РМ2К. При этом РСА проводили для фазы Zn, поскольку ее содержание является основным как в состоянии ИС, так и в состоянии ДС. Анализ дифрактограмм показал, что обработка методом ИПДК приводит существенному уширению дифракционных максимумов основных фаз Zn и первичной β-LiZn₄ фазы (таблица 1). Уширение рефлексов непосредственно связано с уменьшением размера зерна, увеличением упругих искажений кристаллической решетки, а также увеличением плотности других внесенных дислокаций.

Оценка параметра решетки показала, что в состоянии после ИС параметр решетки (*a/c*) сплава равен 0,266480/0,49336 нм (таблица 2). По сравнению с чистым Zn (0,26594/0,49368 нм [21]) видно, что элементарная решетка сплава после ИС расширяется вдоль ребра *a* и сужается по оси *c* базиса ГПУ решетки. В случае ДС, реализованном при ИПДК, происходит дальнейшее уменьшение параметра решетки по граням *a* и оси *c*. Обнаруженные изменения периода решетки фазы Zn

в результате ИС и ДС свидетельствует об активности в сплаве после ИПД диффузионных процессов, приводящих к интенсивным фазовым превращениям, которые были выявлены выше. Наряду с фазовыми превращениями обработка методом ИПДК приводит к уменьшению размера ОКР до 32 нм (рис. 5, таблица 2). По размерному распределению можно выявить мелкие ОКР диаметром в несколько нм, а также крупные, диаметром до 100 нм (рис. 5), доля которых очень мала. Уменьшение усредненного размера ОКР в результате ИПДК согласуется с результатами РЭМ (таблица 2). Дело в том, что при ИПД металлических материалов зерна состоят из субзерен и/или дислокационных стенок, развернутых друг относительно друга на малые углы. При рентгеновском рассеянии кванты дифрагируют на бездефектных областях, определяемых как ОКР, которые в первом приближении можно считать субзернами, когерентно рассеивающими рентгеновское излучение.

Сильное измельчение микроструктуры при ИПДК также сопровождается существенным ростом плотности дислокаций (таблица 2). При этом, если после ИС дислокации в основном состоят из винтовых типов (параметр $m_{кр}$ близок к нулю), то после ДС в микроструктуре преобладают краевые дислокации (параметр $m_{кр}$ близок к единице). Последнее хорошо согласуется с ВРПЭМ/STEM исследованиями [22; 23], согласно которым в УМЗ структуре металлических материалов дислокации, которые преимущественно относятся к краевым типам, в основном расположены на границах зерен, а тела зерен практически свободны от них.

Результаты, полученные в настоящей работе, открывают новые возможности изучения процессов динамического деформационного старения в Zn–Li–Mg сплавах, где при ИПД наблюдаются необычные фазовые превращения с образованием выделений, которые могут привести к улучшению механических свойств.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате проведенного анализа методами РЭМ, РСА и МУРР установлены общности и различия структурно-фазовых превращений в сплаве Zn–Li–Mg при искусственном и динамическом старениях. Впервые методом рентгенофазового анализа идентифицирован тип и параметры кристаллической решетки фазы α -LiZn₄ и фазы β -LiZn₄ эвтектики в указанных состояниях. Показано, что обработка методом ИПД приводит к интенсивному выпадению частиц Zn в первичной β -LiZn₄ фазе и выпадению частиц β -LiZn₄ в фазе эвтектики Zn (Li+Zn (эвтектика) \rightarrow β -LiZn₄ в фазе Zn). При этом согласно результатам МУРР выделения Zn имеют бимодальное распределение и отличаются по форме после ИС и ДС. Установлено, что при ИС формируются мелкие выделения β -LiZn₄ в форме иголок шириной 8 нм и длиной до 27 нм и крупные выделения Zn в виде стержней диаметром 460 нм и длиной до 1000 нм. После ДС в сплаве Zn–Li–Mg формируются мелкие выделения β -LiZn₄ преимущественно глобулярной формы со средним диаметром 27 нм, а также крупные выделения Zn, образующие сетку с длиной сторон ячеек 200–300 нм и толщиной стенок 62 нм. В рамках анализа дифрактограмм показано, что обработка методом ИПДК

приводит к уменьшению размера ОКР (зерна) до 30 нм и увеличению плотности дислокаций преимущественно краевого типа до $5,4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable Orthopedic Magnesium Calcium Alloys, Processing, and Corrosion Performance // *Materials*. 2012. Vol. 5. № 1. P. 135–155. DOI: [10.3390/ma5010135](https://doi.org/10.3390/ma5010135).
2. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. № 9. P. 1728–1734. DOI: [10.1016/j.biomaterials.2005.10.003](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003).
3. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents // *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. № 18. P. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
4. 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).
5. Li G., Yang H., Zheng Yu., Chen X.-H., Yang J.-A., Zhu D., Ruan L., Takashima K. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility // *Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 97. P. 23–45. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038).
6. 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).
7. Li H.F., Xie X.H., Zheng Yu.F., Cong Y., Zhou F.Y., Qiu K.J., Wang X., Chen S.H., Huang L., Tian L., Qin L. Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Article number 10719. DOI: [10.1038/srep10719](https://doi.org/10.1038/srep10719).
8. Guo H., He Y., Zheng Yu., Cui Y. In vitro studies of biodegradable Zn-0.1Li alloy for potential esophageal stent application // *Materials Letters*. 2020. Vol. 275. Article number 128190. DOI: [10.1016/j.matlet.2020.128190](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128190).
9. Li Zh., Shi Zh.-Zh., 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).
10. Li Zh., Shi Z., Zhang H., Li H., Feng Y., Wang L. Hierarchical microstructure and two-stage corrosion behavior of a high-performance near-eutectic Zn-Li alloy // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 80. P. 50–65. DOI: [10.1016/j.jmst.2020.10.076](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.076).
11. 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. Vol. 114. Article number 111049. DOI: [10.1016/j.msec.2020.111049](https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111049).
12. Mizelli-Ojdanic A., Horky J., Mingler B., Fanetti M., Gardonio S., Valant M., Sulkowski B., Schafner E., Orlov D., Zehetbauer M. Enhancing the mechanical properties of biodegradable Mg alloys processed by warm HPT and thermal treatments // *Materials*. 2021. Vol. 14. № 21. Article number 6399. DOI: [10.3390/ma14216399](https://doi.org/10.3390/ma14216399).
 13. Kulyasova O.B., Islamgaliev R.K., Zhao Y., Valiev R.Z. Enhancement of the mechanical properties of an Mg-Zn-Ca alloy using high-pressure torsion // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17. № 12. P. 1738–1741. DOI: [10.1002/adem.201500176](https://doi.org/10.1002/adem.201500176).
 14. Murashkin M., Medvedev A., Kazykhanov V., Krokhin A., Raab G., Enikeev N., Valiev R.Z. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultrafine-grained Al 6101 alloy processed via ECAP-conform // *Metals*. 2015. Vol. 5. № 4. P. 2148–2164. DOI: [10.3390/met5042148](https://doi.org/10.3390/met5042148).
 15. Zhang Y., Jin Sh., Trimby P., Liao X., Murashkin M.Y., Valiev R.Z., Sha G. Strengthening mechanisms in an ultrafine-grained Al-Zn-Mg-Cu alloy processed by high pressure torsion at different temperatures // *Materials Science and Engineering A*. 2019. Vol. 752. P. 223–232. DOI: [10.1016/j.msea.2019.02.094](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.094).
 16. 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/zksu.2006.suppl.23.249](https://doi.org/10.1524/zksu.2006.suppl.23.249).
 17. Ungár T., Dragomir I., Révész Á., Borbély A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: The dislocation model of strain anisotropy in practice // *Journal of Applied Crystallography*. 1999. Vol. 32. № 5. P. 992–1002. DOI: [10.1107/S0021889899009334](https://doi.org/10.1107/S0021889899009334).
 18. Integrated X-Ray Powder Diffraction Software PDXL // *Rigaku Journal*. 2010. Vol. 26. № 1. P. 23–27.
 19. 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).
 20. Snellings R., Machiels L., Mertens G., Elsen J. Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks // *Geologica Belgica*. 2010. Vol. 13. № 3. P. 183–196.
 21. Jette E.R., Foote F. Precision determination of lattice constants // *Journal of Chemical Physics*. 1935. Vol. 3. № 10. P. 605–616. DOI: [10.1063/1.1749562](https://doi.org/10.1063/1.1749562).
 22. Zehetbauer M.J., Stüwe H.P., Vorhauer A., Schafner E., Kohout J. The role of hydrostatic pressure in severe plastic deformation // *Advanced Engineering Materials*. 2003. Vol. 5. № 5. P. 330–337. DOI: [10.1002/adem.200310090](https://doi.org/10.1002/adem.200310090).
 23. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007. 397 с.
 - Performance. *Materials*, 2012, vol. 5, no. 1, pp. 135–155. DOI: [10.3390/ma5010135](https://doi.org/10.3390/ma5010135).
 2. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734. DOI: [10.1016/j.biomaterials.2005.10.003](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003).
 3. Bowen P.K., Drelich J., Goldman J. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, no. 18, pp. 2577–2582. DOI: [10.1002/adma.201300226](https://doi.org/10.1002/adma.201300226).
 4. 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).
 5. Li G., Yang H., Zheng Yu., Chen X.-H., Yang J.-A., Zhu D., Ruan L., Takashima K. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility. *Acta Biomaterialia*, 2019, vol. 97, pp. 23–45. DOI: [10.1016/j.actbio.2019.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.038).
 6. 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).
 7. Li H.F., Xie X.H., Zheng Yu.F., Cong Y., Zhou F.Y., Qiu K.J., Wang X., Chen S.H., Huang L., Tian L., Qin L. Development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, article number 10719. DOI: [10.1038/srep10719](https://doi.org/10.1038/srep10719).
 8. Guo H., He Y., Zheng Yu., Cui Y. In vitro studies of biodegradable Zn-0.1Li alloy for potential esophageal stent application. *Materials Letters*, 2020, vol. 275, article number 128190. DOI: [10.1016/j.matlet.2020.128190](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128190).
 9. Li Zh., Shi Zh.-Zh., 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).
 10. Li Zh., Shi Z., Zhang H., Li H., Feng Y., Wang L. Hierarchical microstructure and two-stage corrosion behavior of a high-performance near-eutectic Zn-Li alloy. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, vol. 80, pp. 50–65. DOI: [10.1016/j.jmst.2020.10.076](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.076).
 11. 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, vol. 114, article number 111049. DOI: [10.1016/j.msec.2020.111049](https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111049).
 12. Mizelli-Ojdanic A., Horky J., Mingler B., Fanetti M., Gardonio S., Valant M., Sulkowski B., Schafner E., Orlov D., Zehetbauer M. Enhancing the mechanical properties of biodegradable Mg alloys processed by warm HPT and thermal treatments. *Materials*, 2021,

REFERENCES

1. Salahshoor M., Guo Y. Biodegradable Orthopedic Magnesium Calcium Alloys, Processing, and Corrosion

- vol. 14, no. 21, article number 6399. DOI: [10.3390/ma14216399](https://doi.org/10.3390/ma14216399).
13. Kulyasova O.B., Islamgaliev R.K., Zhao Y., Valiev R.Z. Enhancement of the mechanical properties of an Mg–Zn–Ca alloy using high-pressure torsion. *Advanced Engineering Materials*, 2015, vol. 17, no. 12, pp. 1738–1741. DOI: [10.1002/adem.201500176](https://doi.org/10.1002/adem.201500176).
 14. Murashkin M., Medvedev A., Kazykhanov V., Krokhin A., Raab G., Enikeev N., Valiev R.Z. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultrafine-grained Al 6101 alloy processed via ECAP-conform. *Metals*, 2015, vol. 5, no. 4, pp. 2148–2164. DOI: [10.3390/met5042148](https://doi.org/10.3390/met5042148).
 15. Zhang Y., Jin Sh., Trimby P., Liao X., Murashkin M.Y., Valiev R.Z., Sha G. Strengthening mechanisms in an ultrafine-grained Al–Zn–Mg–Cu alloy processed by high pressure torsion at different temperatures. *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 752, pp. 223–232. DOI: [10.1016/j.msea.2019.02.094](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.094).
 16. 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/zksu.2006.suppl.23.249](https://doi.org/10.1524/zksu.2006.suppl.23.249).
 17. Ungár T., Dragomir I., Révész Á., Borbély A. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: The dislocation model of strain anisotropy in practice. *Journal of Applied Crystallography*, 1999, vol. 32, no. 5, pp. 992–1002. DOI: [10.1107/S0021889899009334](https://doi.org/10.1107/S0021889899009334).
 18. Integrated X-Ray Powder Diffraction Software PDXL. *Rigaku Journal*, 2010, vol. 26, no. 1, pp. 23–27.
 19. 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).
 20. Snellings R., Machiels L., Mertens G., Elsen J. Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks. *Geologica Belgica*, 2010, vol. 13, no. 3, pp. 183–196.
 21. Jette E.R., Foote F. Precision determination of lattice constants. *Journal of Chemical Physics*, 1935, vol. 3, no. 10, pp. 605–616. DOI: [10.1063/1.1749562](https://doi.org/10.1063/1.1749562).
 22. Zehetbauer M.J., Stüwe H.P., Vorhauer A., Schafler E., Kohout J. The role of hydrostatic pressure in severe plastic deformation. *Advanced Engineering Materials*, 2003, vol. 5, no. 5, pp. 330–337. DOI: [10.1002/adem.200310090](https://doi.org/10.1002/adem.200310090).
 23. Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. *Obyemnye nanostrukturnye metallicheskie materialy: poluchenie, struktura i svoystva* [Bulk nanostructured metallic materials: preparation, structure and properties]. Moscow, Akademkniga Publ., 2007. 397 p.

Structural-phase transformations in the Zn–Li–Mg alloy exposed to the high pressure torsion

© 2022

Vil D. Sıtdıkov^{1,4}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics),

senior researcher of the Science Research Institute of Physics of Advanced Materials

Olga B. Kulyasova^{*1,2,5}, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals, senior researcher of the Laboratory of Multifunctional Materials

Gulnaz F. Sıtdıkova¹, engineer of Chair of Materials Science and Physics of Metals

Rinat K. Islamgaliev^{1,6}, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

Yufeng Zheng^{3,7}, Professor of the Department of Materials Science and Engineering

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

²Bashkir State University, Ufa (Russia)

³Peking University, Beijing (China)

*E-mail: elokbox@mail.ru

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

⁵ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1761-336X>

⁶ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

⁷ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7402-9979>

Received 04.05.2022

Accepted 05.08.2022

Abstract: In this paper, using the X-ray scattering method, the authors found the similarities and differences in the structural-phase transformations in a Zn–Li–Mg alloy under the artificial and dynamic aging. The artificial aging (AA) of the alloy was implemented at a temperature of 300 °C for 24 h, while the dynamic aging (DA) was performed through high-pressure torsion at room temperature for a few minutes. For the first time, using X-ray phase analysis, the authors identified the type and parameters of the LiZn₂ phase crystal lattice (*Pmmm*, *a*=0.48635 nm, *b*=1.11021 nm, *c*=0.43719 nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) and the β -LiZn₄ phase (*P63/mmc*, *a*=*b*=0.279868 nm, *c*=0.438598 nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) to the eutectics in specified conditions. The study found that SPD leads to intensive precipitation of Zn particles in the primary β -LiZn₄ phase, and β -LiZn₄ particles precipitation in the Zn eutectics phase. While analyzing the diffraction patterns, the authors estimated the lattice parameter, the size distribution of coherent scattering regions, the averaged dislocation density, and the fraction of edge and screw dislocations after AA and DA. For the first time, by small-angle X-ray scattering, the authors identified the quantitative characteristics of the size, shape, and nature of the bimodal precipitate distribution in the above-mentioned conditions. In particular, it was found that fine Zn precipitates in the form of needles of 8 nm in diameter and up to 27 nm in length and coarse Zn precipitates in the form of rods of 460 nm in diameter and up to 1000 nm in length are produced in the alloy after AA. In the case of DA, fine Zn precipitates of a primarily spherical shape

with an average diameter of 20 nm and coarse Zn precipitates, which formed in the primary β -LiZn₄ phase a network with a cell diameter of 200–300 nm and wall thickness of 62 nm are produced in the Zn–Li–Mg alloy.

Keywords: zinc alloy; severe plastic deformation; X-ray structure analysis; small-angle diffraction; phase composition.

Acknowledgements: The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research and National Natural Science Foundation of China within the scientific project No. 21-53-53021.

For citation: Sitdikov V.D., Kulyasova O.B., Sitdikova G.F., Islamgaliev R.K., Zheng Yu. Structural-phase transformations in the Zn–Li–Mg alloy exposed to the severe plastic torsion deformation. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 3, pp. 44–55. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-3-2-44-55.