

The second phase behavior in magnesium alloy MA14 under multistep isothermal forging and further isothermal rolling

D. R. Nugmanov[†], O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev

[†]Dnugmanov@imsp.ru

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, 39 Khalturin St., 450001, Ufa, Russia

Methods of transmission and scanning electron microscopy were used to investigate an influence of the processing, involving severe isothermal deformation with stage-by-stage decreasing temperature in the range of 200–400°C, realized by multidirectional forging and subsequent rolling, on distribution and size of the second phases in a commercial rod of MA14 (Mg-6Zn-0.6Zr) alloy. It is established that forging at 400 and 300°C with a total true strain of $e \sim 10$ practically eliminates the string type structure of coarse excess phases peculiar to the pressed semi-finished products. Besides it considerably reduces the size of these particles with no changes in their volume fraction, preserving at a level of 3–4%. Decreasing the temperature of forging up to 200°C, below the solvus point of the main strengthening β -phase (MgZn_2), intensifies decomposition of the supersaturated by Zn magnesium solid solution with formation of about 2% of precipitates. The processes of excess phase refinement and solid solution decomposition with precipitation of near 8% of phases were continued at rolling under the same temperature conditions. They resulted in anisotropic character of phase distribution in the form of secondary string structure of the coarsest excess phases elongated in the rolling direction. Besides, the strong anisotropy in size and densities of β -phase plate-shape precipitates, as in interparticle spacing, determined by direct measurements in long and transverse sheet sections, was formed. It was concluded that the last factor is the main reason for the yield strength anisotropy that observed under ambient temperature tension in the ultrafine-grained alloy sheet processed via mentioned complex treatment. The nature of second phase structure evolution, as well as development of anisotropy of their distribution during the alloy deformation was discussed.

Keywords: magnesium alloy, multistep isothermal forging, rolling, scanning electron microscopy, second phase particles.

Поведение вторых фаз в магниевом сплаве МА14 при всесторонней изотермической ковке и последующей изотермической прокатке

Нугманов Д. Р.[†], Ситдилов О. Ш., Маркушев М. В.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001, Уфа, Россия

Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии исследовали влияние обработки, включавшей большую изотермическую деформацию с поэтапным снижением температуры в интервале 400–200°C, реализованной всесторонней ковкой и последующей прокаткой, на распределение и размер вторых фаз в прутке сплава МА14 (Mg-6Zn-0.6Zr). Установлено что ковка при 400 и 300°C с суммарной степенью деформации $e \sim 10$ практически устраняла строчечность грубых частиц избыточных фаз, свойственную прессованному полуфабрикату, и заметно уменьшала размер частиц при сохранении их объемной доли на уровне 3–4%. Снижение температурыковки до 200°C (ниже сольвуса основной упрочняющей β -фазы (MgZn_2)), активизировало распад пересыщенного цинком магниевого твердого раствора с формированием ~2% выделений. Измельчение избыточных фаз и распад твердого раствора с выделением еще ~8% продуктов продолжались при последующей прокатке при этой температуре. Указанные процессы приводили при этом к анизотропному характеру распределения наиболее крупных фаз в виде вторичной строчечности с преимущественной вытянутостью строк вдоль направления прокатки. Кроме того, формировалась сильная анизотропия плотности и размеров пластинчатых выделений β -фазы, а также межчастичного расстояния, определенные по измерениям в долевом и поперечном сечениях листовой заготовки. Сделан вывод о том, что последний фактор является основной причиной возникновения анизотропии предела текучести при растяжении при комнатной температуре ультрамелкозернистых листов сплава, полученных при использовании описанной выше комплексной обработки. Обсуждена природа эволюции вторых фаз, а также причины возникновения анизотропии их распределения в процессе деформирования сплава.

Ключевые слова: магниевый сплав, всесторонняя изотермическая ковка, прокатка, растровая электронная микроскопия, частицы вторых фаз.

1. Введение

Магниевого сплавы относятся к наиболее легким металлическим материалам, и имеют большое количество конструктивных применений [1,2]. Наиболее широко используются листы из термически упрочняемых сплавов, в том числе, из сплавов системы Mg-Zn-Zr, обладающих высокой удельной прочностью, превышающей прочность многих алюминиевых сплавов [2,3].

В связи с интенсивным развитием нанотехнологий и постоянно растущими потребностями рынка в новых конструктивных материалах, интерес представляют эффективные способы придания широко используемым промышленностью материалам нового качества за счет формирования в них (ультра)мелкозернистой ((У)МЗ) (с размером зерна менее (1) 10 мкм, соответственно) структуры. Один из наиболее эффективных способов получения УМЗ сплавов основан на использовании больших (интенсивных) пластических деформаций (ИПД) [4,5] слитков и деформированных полуфабрикатов. К настоящему времени разработаны десятки методов ИПД, оценен их потенциал, в том числе и для производства листов. Так в лабораторных условиях успешно получены (У)МЗ массивные заготовки из ряда магниевых сплавов, пригодные под последующую прокатку [6–8]. Для этого использованы сложные и дорогостоящие схемы обработки и прессовый инструментарий, такие как равноканальное угловое прессование. Между тем, в [9–13] авторами была продемонстрирована возможность более простого и эффективного получения таких заготовок всесторонней изотермической ковкой (ВИК), используя серийное прессовое оборудование и простую универсальную оснастку. Были получены заготовки из сплава МА14 сечением 70 × 70 и длиной ~350 мм с размером и удельным объемом рекристаллизованных зерен ~4,5 мкм и 85%, соответственно. При этом кроме измельчения зерен, ВИК обеспечивала устранение острой текстуры, присущей прессованным и катаным полуфабрикатам и связанной с ней анизотропии механических свойств [10]. При ВИК также устранялась строчечность крупных избыточных фаз [11]. К сожалению, в указанных работах не было изучено влияние последующей прокатки на размеры и распределение в объеме заготовок вторых фаз. Между тем важность этих данных ничуть не меньше, чем параметров формирующейся зеренной структуры, так как вторые фазы могут оказать доминирующее влияние на уровень и анизотропию свойств (У)МЗ листа. Необходимость их контроля обусловлена также тем, что именно они зачастую определяют природу и кинетику процессов трансформации зеренной структуры, ее однородность и стабильность.

Целью настоящей работы являлся анализ изменений параметров вторых фаз при изготовлении УМЗ листов из сплава МА14 с использованием изотермических процессовковки и прокатки.

2. Материал и методы исследования

ВИК с понижением температуры деформации горячепрессованного прутка Ø90 мм сплава МА14 стандарт-

ного химического состава проводили по двум маршрутам: а — при 400 и 300°C до суммарной степени деформации $\epsilon \sim 7$ (ВИК 300), и б — при 400, 300 и 200°C до $\epsilon \sim 10$ (ВИК 200). Последующую прокатку со степенью $\epsilon \sim 1,6$ проводили при температуре предшествующей ВИК, соответственно, при 300°C (ИП 300) и 200°C (ИП 200) (подробнее см. [9–11]). Частицы вторых фаз, имевшие размеры в диапазоне от 20 нм до 5 мкм, анализировали в программном пакете ImageJ2x по серии снимков, полученных при различных увеличениях с поверхностей шлифов в 2-х взаимно перпендикулярных плоскостях (в продольном и поперечном сечениях заготовки) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Tescan Mira в режиме BSE (обратно отраженных электронов). Измеряли длину (L) и толщину (T) фаз как наибольший и наименьший размер их сечений. Межчастичное расстояние рассчитывали как [14] $\lambda = \bar{d} \sqrt{\pi/6S}$, где \bar{d} — размер частиц, усредненный по L и T , S — удельная доля площади занимаемой ими на шлифе. Последнюю определяли как отношение площади фаз к общей площади снимка. При выборке не менее 6000 частиц на состояние ошибка измерений параметров не превышала 3%. Частотные распределения частиц строили, определяя их эквивалентный диаметр D_i и удельную площадь, занимаемую частицами i -го диапазона (s_i/S).

ПЭМ исследования проводили на микроскопе JEOL — 2000EX. Объекты для исследований готовили электрополировкой на приборе Tenupol 5 в 1% спиртовом растворе уксусной кислоты.

3. Результаты и обсуждение

Судя по рис. 1, вторые фазы в исходном прутке были распределены неравномерно. В особенности, крупные избыточные фазы, которые были сосредоточены преимущественно в строчках, вытянутых вдоль оси прутка [12] и формировавшихся при прессовании литой заготовки. Частицы в строчках содержали Mg и Zn и, в соответствии с диаграммой фазового равновесия системы Mg-Zn-Zr [15] представляли фазу β (MgZn). Из анализа BSE и ПЭМ снимков следовало, что помимо избыточных фаз, в прутке присутствовали и частицы на порядок меньших размеров, которые были идентифицированы как вторичные выделения β -фазы и циркониды. Последние по данным [16, 17] имеют стехиометрический состав Zn_2Zr и являются термостабильной фазой.

К сожалению, на BSE изображениях оба вида частиц (как и обе фазы и их модификации) имели близкий контраст, в связи с чем разделить их не представлялось возможным. Поэтому данные, приведенные в табл. 1, характеризуют результаты оценки параметров всех фаз, фиксируемых РЭМ.

Из рис. 1 видно, что ВИК заметно сказалась на параметрах избыточных фаз, в особенности при последнем понижении температуры до 200°C. Именно на последнем этапе произошло наибольшее измельчение фаз за счет механического разрушения (фрагментации) и повысилась однородность их распределения в объеме заготовки. Однако даже после разнонаправленной деформации с суммарной степенью более 10 все еще мож-

но было наблюдать ориентированные скопления наиболее крупных частиц — фрагменты исходных строк. Т.е. ВИК даже до столь высоких степеней деформации не привела к полному устранению строчечности. В отличие от исходного прутка, отдельные вытянутые частицы и их скопления в ВИК заготовке были преимущественно ориентированы по отношению к ее осям под углами в диапазоне $\sim 30 - 45^\circ$. Формирование такой разориентированной структуры, видимо, было связано как с фрагментацией, изгибом и разворотом исходных строчек, так и с многократным и разнонаправленным дроблением частиц и расхождением их фрагментов. При этом оси частиц, как и их скоплений, изменяя ориентацию на всех циклахковки, выстраивались вдоль направлений интенсивного течения металла и, как результат, отражали зональные неоднородности процесса осадки.

Таким образом, можно заключить, что ВИК оказала многофакторное влияние на избыточные фазы. С ростом степени и понижением температуры деформации, длина строк и размеры частиц уменьшались, а распределение частиц в объеме заготовки становилось все более равномерным. При этом ориентация частиц относительно осей заготовки изменялась от преимущественно соосной к хаотичной.

Последующая прокатка при обеих температурах, как и следовало ожидать, из-за однонаправленности процесса привела к переориентации избыточных фаз и повторному формированию скоплений в виде строк (рис. 1d', e'). При этом строки были более короткими и узкими, чем в исходном прутке, так как объединяли существенно меньшее количество частиц, меньшего размера и с меньшим межчастичным расстоянием.

ПЭМ и СЭМ анализ при больших увеличениях показал, что мелкие частицы практически не претерпевали изменений при ВИК и ИП при 300°C (рис. 2). Это было связано с тем, что они были преимущественно представлены стабильными вторичными выделениями Zn_2Zr . При деформации же при 200°C , вследствие распада магниевого твердого раствора, к этим выделениям добавлялись вторичные выделения основной упрочняющей β -фазы, размер и объемная доля которых возрастали со степенью деформации.

В табл. 1 и на рис. 3 представлены сводные данные количественного анализа СЭМ изображений вторых фаз. Согласно этим данным, исходный сплав характеризовался бимодальным распределением фаз по размерам, которое устранялось уже после ВИК при 300°C вследствие описанных выше трансформаций избыточных фаз. При этом с ростом степени деформации при обеих схемах деформации при этой температуре средние геометрические параметры и объемная доля частиц практически не изменялись. Основная причина — превалирование количества мелких стабильных частиц над «нестабильными» крупными с вытекающим из этого нивелированием эффекта измельчения последних. Вместе с тем, из распределений на рис. 3 следует, что и при ковке, и при прокатке в условиях отсутствия старения сплава или на начальных его этапах непрерыв-

Табл. 1. Параметры частиц вторых фаз.

Table 1. Second phase parameters.

Состояние Condition	Степень деформации True strain	Параметр Parameter			
		$L, \text{нм}^*$ L, nm^*	$T, \text{нм}$ T, nm	$\lambda, \text{нм}$ λ, nm	$S, \%$
Пруток Rod	—	80/75	45	200/210	4,4/3,4
ВИК 300 MIF 300	7,2	65/85	40	230/270	3,4/3,3
ИП 300 IR 300	0,51	90/80	45	290/240	3,8/3,0
	0,91	90/75	50	265/225	3,4/4,0
	1,6	85/80	50	270/240	3,3/3,9
ВИК 200 MIF 200	10,2	70/85	55	220/240	5,8/6,5
ИП 200 IR 200	0,51	80/90	25	145/135	10,4/9,7
	0,91	110/75	30	170/130	11,1/10,6
	1,6	130/55	20	165/75	15,4/13,0

*продольное/поперечное сечение

*longitudinal/transverse section

но уменьшалась доля наиболее мелких частиц диаметром до 50 нм, а доля фаз диаметром до 400 нм возрастала. Это свидетельствовало о том, что обработка сплава при высоких температурах все же приводила к некоторой коагуляции фаз. Деформирование же в условиях активного распада твердого раствора, напротив, приводило к формированию новых дисперсных фаз с размерами до 50 нм.

Кроме температурных условий деформирования, на распад твердого раствора и параметры его продуктов должен был сказаться еще один немаловажный фактор — строение матрицы сплава. Видимо, можно считать, что линейные параметры структуры, такие как размер зерна, не оказали значимого эффекта, так как основной распад как при ковке, так и прокатке проходил в однотипной, сильно измельченной и полностью рекристаллизованной структуре. Судя по данным [9–13], значимым мог быть эффект кристаллографической текстуры. Рассмотрим его подробнее.

Распад Mg-Zn раствора начинался статически при нагреве заготовки под последний этап ВИК (200°C) и затем продолжался динамически, непосредственно в процессековки, причем в слаботекстурированной матрице [10]. В результате на этом этапе обработки сплава в дополнение к имевшимся вторым фазам выделилось порядка 2% дисперсной β -фазы (табл. 1). Известно, что формирование и рост выделений пластинчатой β -фазы происходит преимущественно ориентированно вдоль призматических плоскостей ГП решетки магния [2]. Поэтому, продукты распада были хаотично распределены в объемекованой заготовки и слабо сказались на параметрах фаз в табл. 1 и на рис. 3. Статическое и динамическое старение продолжились при нагреве и проведении прокатки при 200°C . При этом при прокатке выделилось еще 7–8% упрочняющей фазы, причем одновременно с формированием острой текстуры [10]. В результате де-

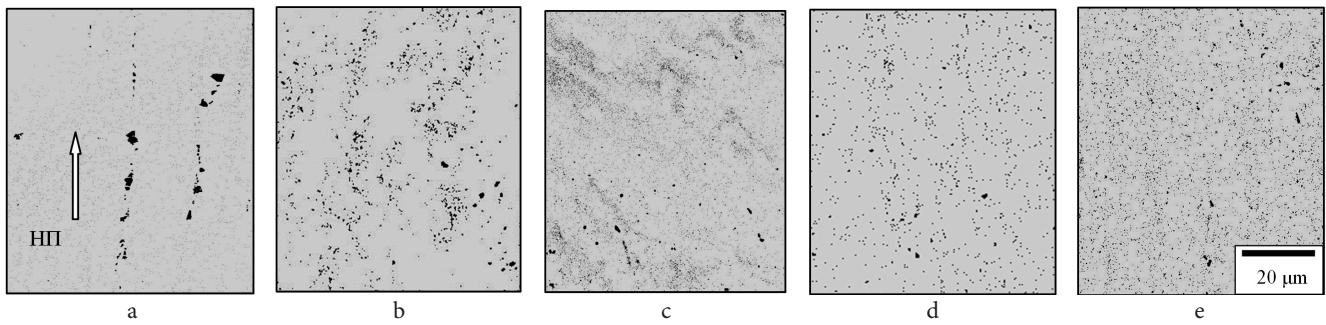


Рис. 1. BSE структура сплава до (а) и после ВИК при 300°C (b) и 200°C (c) и последующей прокатки с $\epsilon = 1,6$ при 300°C (d) и 200°C (e) в продольном сечении.

Fig. 1. BSE structure of an alloy before (a) and after MIF at the 300°C (b) and 200°C (c) and rolling with strain $\epsilon = 1,6$ at the 300°C (d) and 200°C (e) in longitudinal section.

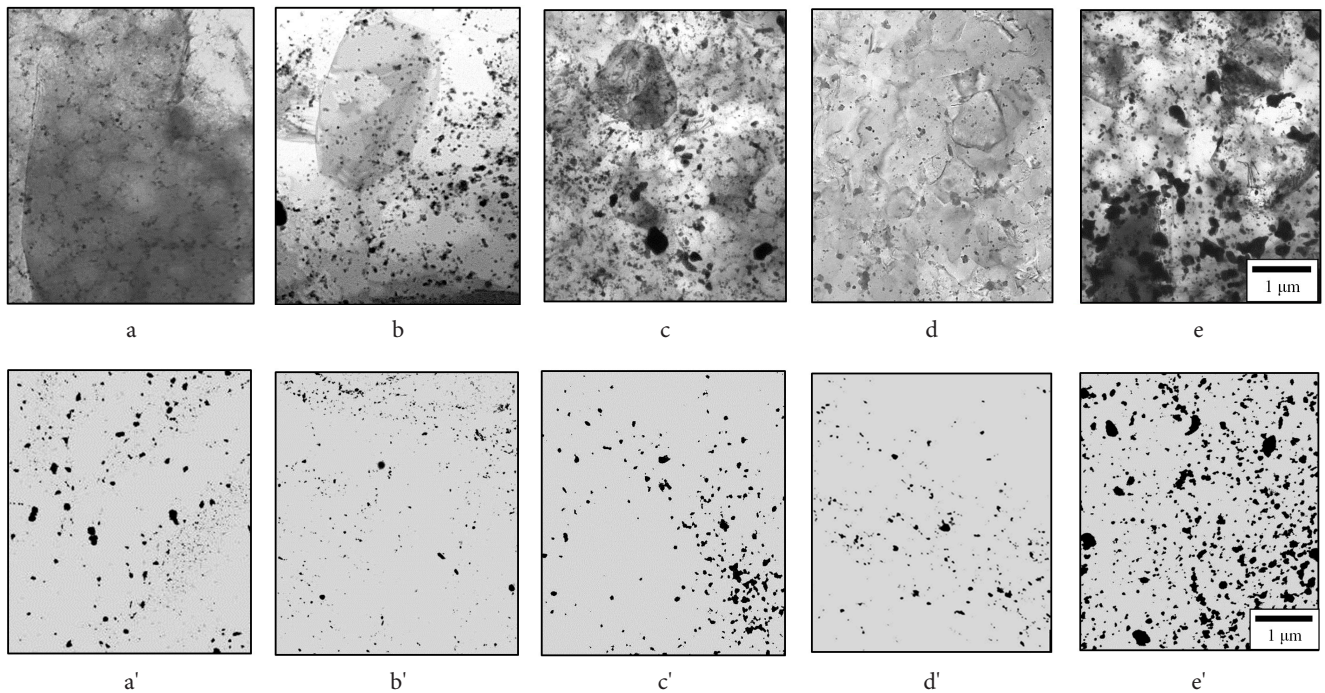


Рис. 2. ПЭМ (а–е) и BSE (а'–е') структура сплава до (а, а') и после ВИК при 300°C (b, b') и 200°C (c, c') и прокатки с $\epsilon = 1,6$ при 300°C (d, d') и 200°C (e, e').

Fig. 2. TEM (a–e) and BSE (a'–e') structure of an alloy before (a, a') and after MIF at the 300°C (b, b') and 200°C (c, c') and rolling with strain $\epsilon = 1,6$ at the 300°C (d, d') and 200°C (e, e').

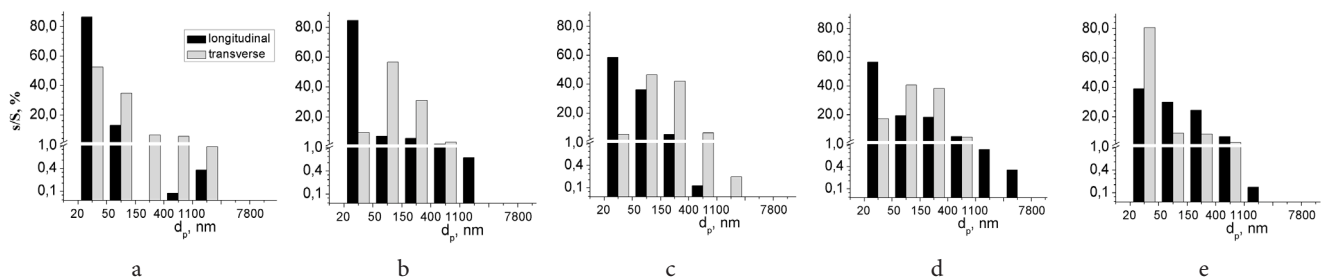


Рис. 3. Распределения частиц вторых фаз по размерам (эквивалентным диаметрам d_p) в сплаве до (а) и после ВИК 300°C (b), 200°C (d) и прокатки с $\epsilon = 1,6$ при 300°C (c) и 200°C (e), соответственно (■ — продольное сечение, □ — поперечное).

Fig. 3. Second phase particles size (equivalent diameter d_p) distribution of an alloy before (a) and after MIF 300°C (b), 200°C (d) and rolling with strain $\epsilon = 1,6$ at 300°C (c) and 200°C (e) (■, □ — longitudinal and transverse sections, consequently).

формационного разворота зерен вместе с уже имевшимися выделениями и формирования преимущественной ориентации их решетки (текстуры) с одновременным ориентированным выделением новых частиц β -фазы, была зафиксирована и преимущественная ориентация выделений с повышенной их плотностью (минимальным межчастичным расстоянием) в поперечном сечении листа. Причем с увеличением степени деформации средняя толщина и длина всех вторых фаз в этом сечении уменьшались, а средняя длина в продольном сечении заметно увеличивалась (табл. 1). В результате отношение межчастичных расстояний вдоль и поперек оси прокатанного до максимальной степени сплава превысило 2, когда в остальных не достигало 1.3.

Таким образом, в отличие от прокатки при 300°C, при которой формировалась лишь вторичная строчечность, прокатка при температуре ниже солидуса приводила к более анизотропному характеру структуры вторых фаз вследствие текстуро-контролируемого распада магниевого твердого раствора с формированием анизотропного распределения и размера его продуктов. Это, вероятно, и явилось одной из основных причин анизотропии предела текучести прокатанного ультрамелкозернистого сплава при растяжении при комнатной температуре, установленной в [10, 18].

4. Заключение

1. При всесторонней изотермической ковке со снижением температуры в интервале 400-200°C до степеней $\varepsilon \sim 10$ горячепрессованного прутка сплава МА14 происходит измельчение/фрагментация и устранение преимущественной ориентации строчек и формирующих их частиц избыточных фаз без изменения объемной доли последних. При последующей однонаправленной прокатке до $\varepsilon \sim 1,6$ эти фазы подвергаются дальнейшему измельчению, и одновременно образуют строчки вдоль направления прокатки.

2. На последнем этапековки и прокатки при температуре 200°C имеет место интенсивный распад твердого раствора цинка в магнии с выделением упрочняющей β -фазы. В результате объемная доля вторых фаз возрастает с 3–4 до 13–15% и после прокатки выделения имеют преимущественно форму пластины в плоскости прокатки с вытянутостью вдоль ее оси и в 2 раза меньшим межчастичным расстоянием в поперечной плоскости. Такая форма, ориентация и плотность выделений, видимо, является одной из главных причин ранее обнаруженной сильной анизотропии предела текучести сплава.

Литература/References

1. M. B. Altman, M.E. Drits et all. Magnievye splavy. In Metallovedenie magniya I ego splavov. Oblasty primeneniya. Metallovedenie. Moskow (1978), 232 p. (in Russian) [Магнелевые сплавы. Ч. 1, 2. Справочник.

Металловедение магния и его сплавов. Области применения. Под ред.: Альтмана М.Б., Дрица М.Е., Тимоновой М.А., Чухрова М.В. и др. М.: Металлургия, (1978).]

2. B.L. Mordike, P. Lukac Physical Metallurgy. In: Magnesium Technology. Metallurgy, Design Data, Applications, ed by H.E. Friedrich, B.L. Mordike. Springer. New York. (2007), 667 p.
3. J. Hirsch. T. Al-Samman. Acta Mat., **61**, 818, (2013). Doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.044
4. R. Z. Valiev, A. V. Korznikov, R. R. Mulyukov. Mat. Sci. Eng., **A168**, 141, (1993). Doi: 10.1016/0921–5093 (93) 90717-S
5. Y. Estrin and A. Vinogradov. Acta Mater. **61**, 782, (2013). Doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.038.
6. R. B. Figueiredo, T. G. Langdon. J. Mater. Sci. **44**, 4758, (2009). Doi: 10.1007/s10853-009-3725-z
7. D. R. Nugmanov and R. K. Islamgaliev. Met. Sci. Heat Treat., **53**, 8, (2011). Doi: 10.1007/s11041-011-9333-y
8. H. Yunbin, P. Qinglin, Q. Yinjiang et al. J. Alloys Comp. **492**, 605, (2010). Doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.192
9. D. R. Nugmanov, O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev. Materials Science Forum. **830–831**, 7, (2015). Doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.830–831.7
10. D. R. Nugmanov, O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev. IOP Conference Series Mat. Sci. and Eng. **82**, 1, (2015). Doi: 10.1088/1757-899X/82/1/012099
11. D. R. Nugmanov, O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev. Fundam. problemy sovremennogo materialovedeniya. **9**, 230, (2012)). (in Russian) [Д. Р. Нугманов, О. Ш. Ситдииков, М. В. Маркушев. Фундам. пробл. совр. матер. **9**, 230–234 (2012)]
12. D. R. Nugmanov, O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev. Letters on materials. **4**, 209, (2014). (in Russian) [Д. Р. Нугманов, О. Ш. Ситдииков, М. В. Маркушев. Письма о материалах. **4**, 209, (2014).]. Doi: 10.22226/2410-3535-2014-3-2 09-212.
13. D. R. Nugmanov, O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev. The Physics of Metals and Metallography **116**, 10, (2015). Doi: 10.1134/S0031918X15080116
14. A. M. Vasserman, V. A. Danylkin, O. S. Korobov et all. Metody kontrolya I issledovaniya lyogkih splavov: Spravochnik. Metallurgia. Moskow (1985), 510 p. (in Russian) [А. М. Вассерман, В. А. Данилкин, О. С. Коробов. Методы контроля и исследования легких сплавов: Справочник. Металлургия: Москва, 1985, 510 с.]
15. J. D. Robson, C. Paa-Rai. Acta Materialia. **95**, 10, (2015). Doi: 10.1016/j.actamat.2015.05.012.
16. J. F. Nie. Met. Mat. Trans. **43A**, 3891, (2012). Doi: 10.1007/s11661-012-1217-2.
17. X. Gao and J. F. Nie. Scripta Mat., **56**, 645 (2007). Doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.01.006.
18. D. R. Nugmanov, O. Sh. Sitdikov, M. V. Markushev. Perspekt. Materialy, **15**, 97, (2013). (in Russian). [Нугманов Д. Р., Ситдииков О. Ш., Маркушев М. В. Перспект. Мат., **15**, 97, (2013).]