

Mg-4Sn-1Ce 合金的组织及热压缩行为

吴 颖¹, 曾 强¹, 胡光山², 温 彤³

(1. 四川文理学院智能制造学院, 达州 635000; 2. 众泰汽车工程研究院, 杭州 310018;
3. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 本文采用光学金相显微镜(OM)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)以及热压缩实验对 Mg-4Sn-1Ce 合金的微观组织和热压缩行为进行了研究. 结果表明, 铸态合金主要由“岛”状的 α -Mg、 Mg_2Sn 、 Ce_4Sn_5 和 $MgSnCe$ 相组成. 合金在 250~450 °C 和 $0.001\sim1\text{ s}^{-1}$ 应变速率下进行热压缩, 热变形激活能 Q 为 162.03 kJ/mol, 本构方程为 $\dot{\epsilon} = 1.3 \times 10^{12} \cdot [\sinh(0.019\sigma)]^{5.6} \exp[-162030/(RT)]$. 热压缩温度由 250 °C 升高到 450 °C, 合金显微组织由(扁平状晶粒+挤压流线)组织演变为再结晶等轴晶粒组织.

关键词: Mg-4Sn-1Ce 合金; 显微组织; 流变应力; 激活能

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2021.015001

Microstructures and hot compression behavior of Mg-4Sn-1Ce alloy

WU Ying¹, ZENG Qiang¹, HU Guang-Shan², WEN Tong³

(1. School of Intelligent Manufacturing, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China;
2. Zotye Automotive Engineering Research Institute, Hangzhou 310018, China;
3. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The microstructures and hot compression behavior of Mg-4Sn-1Ce alloy were studied by optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and hot simulation test. The results shown that the as-cast alloy is mainly composed of island-like “island” shaped α -Mg、 Mg_2Sn 、 Ce_4Sn_5 and $MgSnCe$ phases with the strain rate range of $0.001\sim1\text{ s}^{-1}$ and temperature range of 250~450 °C hot compression. The hot deformation activation energy Q is 162.03 kJ/mol, and the constitutive equation is $\dot{\epsilon} = 1.3 \times 10^{12} [\sinh(0.019\sigma)]^{5.6} \exp[-162030/(RT)]$. When the hot compression temperature increases from 250 °C to 450 °C, the microstructures of tested alloy evolve from (compressed grains+extruded streamlines) to recrystallized equiaxed grains.

Keywords: Mg-4Sn-1Ce alloy; Microstructures; Flow stress; Activation energy

1 引 言

镁合金具有质量轻、比强度高、电磁屏蔽性好和可完全回收等优点, 被称为“21 世纪绿色金属结构材料”, 在武器装备、汽车交通、电子通讯以及航

空航天领域具有广阔的应用前景^[1-3]. Sn 元素可细化镁合金晶粒, 提高合金的延展性, 降低热加工过程中的热裂倾向^[4]. Sn 与 Mg 形成的 Mg_2Sn 共晶相, 具有优良的热稳定性, 能显著提高合金室温和高温性能^[5]. Mg-Sn 系合金中的 Sn 含量一般不

收稿日期: 2020-05-30
基金项目: 国家自然科学基金(51575066); 四川文理学院研究基地及平台专项(2019PT003Y)
作者简介: 吴颖(1987—), 女, 汉族, 四川巴中人, 讲师, 研究方向为材料成形工艺及性能研究. E-mail: wuying0725@163.com
通信作者: 温彤. E-mail: wentong@cqu.edu.cn

会超过 5 wt. %，否则会显著粗化 Mg_2Sn 相^[6-7]。但 Mg-Sn 的凝固区间较小，凝固过程中易形成缩孔和疏松等缺陷，一般采用合金化来改善组织，提高合金的综合性能^[8-10]。

Ce 元素可减轻 Mg-Sn 的开裂倾向，提高致密度，形成多种合金相^[11]。Selma 等研究发现 Ce 元素可细化 Mg-Sn 合金组织，改善其耐腐蚀性能^[12]；Kim 等研究发现 Ce_3Sn_5 相可促进 Mg-Sn-Zn-Al 合金挤压过程的动态再结晶^[12-13]。但目前关于 Mg-Sn-Ce 合金热加工过程中的变形特征研究较少。本文以 $\text{Mg-4Sn-}x\text{Ce}$ ($x=0.5, 1.0 \text{ wt. \%}$) 合金为研究对象，对其显微组织以及不同热压缩条件下的组织演变和变形特征进行研究，建立本构方程，为开发 Mg-Sn-Ce 变形镁合金提供理论依据。

2 实验方法

实验材料为工业纯镁、纯锡和 30.1% 的镁铈中间合金，通过真空感应熔炼炉进行冶炼，浇铸成两种不同 Ce 含量的铸锭，其化学成分如表 1。

表 1 $\text{Mg-4Sn-}x\text{Ce}$ ($x=0.5, 1$) 合金的化学成分 (wt. %)
Tab. 1 Chemical composition of experimental alloys (wt. %)

Alloy	Mg	Sn	Ce
Mg-4Sn-0.5Ce	95.41	4.12	0.47
Mg-4Sn-1Ce	94.90	4.08	1.03

将铸锭除去表面的氧化层，均匀加工为 $\Phi 80 \text{ mm} \times (150 \sim 200) \text{ mm}$ 的铸锭。对铸锭进行均匀化处理，均匀化工艺为 $470 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ h}$ 。在经过均匀化处理铸锭的中间部位选取长度为 15 mm 试块，将试块的中间部位加工为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的圆柱，在 Gleeble-1500 热模拟试验机上完成热压缩实验。热压缩的变形温度分别为 250、300、350、400 和 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ，应变速率分别为 0.001、0.01、0.1 和 1.0 s^{-1} ，最大变形量为 0.9。热压缩后的试样沿纵截面切开，进行显微组织观察。

金相组织观察(OM)采用 LEXT 2000 激光显微镜，电子显微形貌观察(SEM)和 X 射线能量色散谱仪(EDS)测试采用的是 ESCAN VEGA II 型扫描电子显微镜，物相分析(XRD)采用的是 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪。

3 结果及分析

3.1 铸态组织

图 1 为 $\text{Mg-4Sn-}x\text{Ce}$ 合金的 XRD 图谱以及显

微组织分析。由图 1a 可知， Mg-4Sn-0.5Ce 和 Mg-4Sn-1Ce 合金的相组成主要为 $\alpha\text{-Mg}$ 、 Mg_2Sn 、 Ce_4Sn_5 和 MgSnCe ，未形成 (MgCe) 相，这与 Selma 等研究结果相一致^[12]。化合物形成焓表征不同元素原子之间的亲和力，形成焓越高，则原子之间的亲和力越强，化合物越易形成^[14]。在计算合金化合物形成焓的各种模型中，目前应用较广泛的是 Miedema 模型及其外推模型^[15-16]。基于 Miedema 模型计算可知， Mg-Sn 和 Mg-Ce 系化合物的形成焓低于 -15 kJ/mol ， Ce-Sn 系化合物的形成焓为 $-80 \sim -100 \text{ kJ/mol}$ ；基于 Miedema 外推模型计算可知， MgSnCe 化合物的形成焓为 -50.3 kJ/mol 。由此可知， MgSnCe 和 Ce_4Sn_5 相的形成焓远小于 Mg_2Sn 和 (MgCe) 相，因此在凝固过程中优先形成，消耗 Ce 元素，从而抑制 (MgCe) 相的形成。

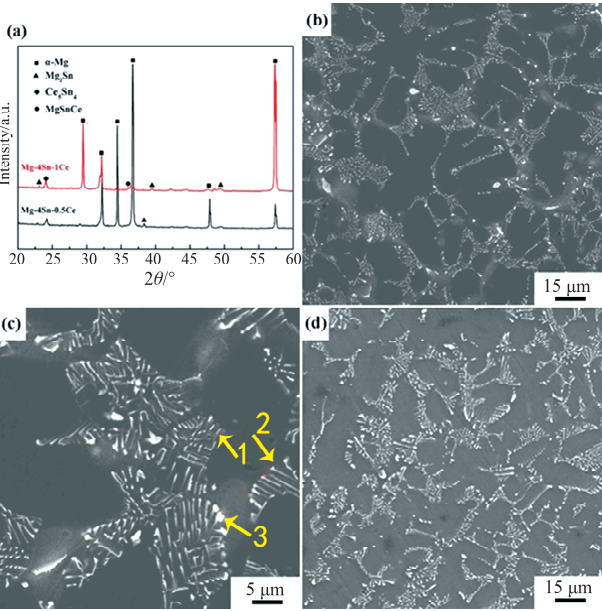


图 1 $\text{Mg-4Sn-}x\text{Ce}$ 合金的相组成、显微组织及对应能谱分析结果：(a) $\text{Mg-4Sn-}x\text{Ce}$ 合金铸态 XRD 图谱；(b)和(c) Mg-4Sn-1Ce 铸态 SEM 组织；(d) 固溶态 SEM 组织

Fig. 1 Phases composition, microstructures and corresponding EDS results of Mg-4Sn-1Ce alloys: (a) XRD patterns of the cast alloy; (b) and (c) SEM image of the cast alloy; (d) SEM imaged of the solution alloy

表 2 图 1(c)的说明
Tab. 2 The caption of Fig. 1(c)

Point	Content (at. %)		Atomic Ratio		Phase
	Mg	Sn	Ce	Sn/Ce	
1	76.75	13.64	9.61	1.42	Ce_4Sn_5
2	96.02	2.13	1.85	1.15	MgSnCe
3	97.51	1.27	1.22	1.04	MgSnCe

图 1b 和 1c 为 Mg-4Sn-1Ce 合金铸态 SEM 组织, 其中图 1c 为图 1b 中的局部方法放大图. 从图中可以看出, 合金铸态组织呈现“岛”状, 各“岛”主要由颗粒状、长棒状以及层片状化合物组成. 从图 1c 选择三种形态进行 EDS 分析, 结果表明颗粒状化合物(1 点)主要为 Ce_4Sn_5 相, 长棒状化合物(2 点)和层片状化合物(3 点)主要为 $MgSnCe$ 相. 对比图 1b 和 1d 看出, 经过 $470\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ h}$ 固溶处理, 合金组织并未发生明显变化. 这是因为合金的第二相 Mg_2Sn 、 Ce_4Sn_5 和 $MgSnCe$ 具有优良的热稳定性, 在 $470\text{ }^\circ\text{C}$ 未发生分解溶入基体, 因此 Mg-Sn-Ce 合金不可通过热处理达到时效强化效果.

3.2 应力应变曲线

铸态 Mg-4Sn-1Ce 合金在不同热压缩条件下的流变应力应变曲线如图 2 所示. 从图中可以看出, 应力应变曲线主要分为三个阶段, 即应力快速增加阶段、软化阶段和稳定阶段. 在应力快速增加阶段, 合金产生显著的加工硬化, 加工硬化对合金流变应力的影响远大于热软化的影响, 应力随着应变量的增加迅速增加, 直至达到峰值. 随着应变的继续增加, 应力达到峰值后开始缓慢下降, 此阶段为软化阶段. 在软化阶段, 动态再结晶的软化作用

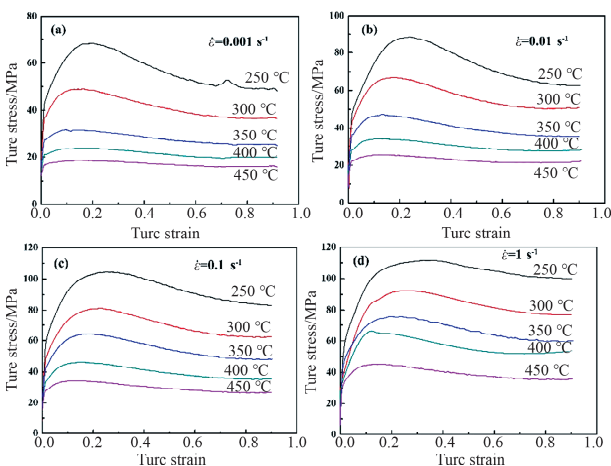


图 2 Mg-4Sn-1Ce 合金不同热压缩条件下的流变应力-应变曲线: (a) 0.001 s^{-1} ; (b) 0.01 s^{-1} ; (c) 0.1 s^{-1} ; (d) 1.0 s^{-1}

Fig. 2 Flow stress-strain curves of Mg-4Sn-1Ce alloy tested at different hot compression conditions: (a) 0.001 s^{-1} ; (b) 0.01 s^{-1} ; (c) 0.1 s^{-1} ; (d) 1.0 s^{-1}

大于加工硬化的作用, 因此应力随着应变的增加开始下降. 在稳定阶段, 动态再结晶的软化作用与加工硬化作用形成动态平衡. 应变量进一步增加, 应力达到某一稳定值, 形成稳定阶段. 由图 2 还可以

看出, 当变形温度升高, 合金达到稳定阶段的变形量降低. 这是由于温度增加, 原子热激活作用增强, 镁合金中的非基面滑移和晶界滑移更易启动, 动态软化作用更加显著. 已知研究表明, Zener-Hollomon 参数(简称 Z 参数)越大, 变形温度较低或变形速率较高时, 合计流变应力的峰值越大^[17]. 在相同的应变速率下, 峰值应力随着变形温度的增加而降低. 由图 2a 可知, 当应变速率为 0.001 s^{-1} , 合金的变形温度由 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 合金的峰值应力由 68.1 MPa 降低至 18.3 MPa . 当合金的变形温度不变, 应变速率增加, 如在 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 应变速率由 0.001 s^{-1} 增加至 1 s^{-1} , 合金的峰值应力由 23.4 MPa 增加至 65.9 MPa .

3.3 本构方程

金属材料的热加工过程是变形温度、变形速率以及流变应力等多因素的耦合作用. 一般来说, 描述金属材料塑性变形的本构方程可采用 Arrhenius 方程进行构建. 为了分析流变应力 σ 、变形温度 T 以及应变速率 $\dot{\epsilon}$ 之间的关系, Sellars 和 Tegart 提出了一种双曲线正弦形式的修正 Arrhenius 方程^[18-19]:

$$\dot{\epsilon} = A [\sinh(\alpha\sigma)]^n \exp[-Q/(RT)] \quad (1)$$

式(1)中, Q 为变形激活能, 单位为 J/mol ; R 为理想气体常数, 为 $8.31\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$; T 为绝对温度, 单位为 K ; σ 为指定应变量对应的流变应力, 单位为 MPa ; A 、 α 和 n 为与变形温度无关的常数, 其中 A 为结构因子, α 为应力水平参数, n 为应力指数. 常数 $\alpha = \beta/n$, 其中 β 和 n 可由 $\ln\dot{\epsilon} - \ln\sigma$ 和 $\ln\dot{\epsilon} - \sigma$ 关系曲线线性拟合得到.

如图 3a 和 3b 所示, 本实验拟合计算得到 β 和 n 分别为 0.18 和 9.14 , 则 α 为 0.019 . 对式(1)两边同时取对数, 并假定 Q 为定值, 与温度无关:

$$\ln\dot{\epsilon} = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] - Q/(RT) \quad (2)$$

$$Q/(RT) = \ln A - \ln\dot{\epsilon} + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] \quad (3)$$

由线性拟合得到 $\ln\dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 和 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 1/T$ 曲线的斜率分别为 n 和 m , 对式(3)两边同时微分:

$$n = \frac{\partial \ln\dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \bigg|_T \quad (4)$$

$$m = \frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} \bigg|_{\dot{\epsilon}} \quad (5)$$

根据式(4)和(5), 可推出热变形激活能 Q 的表达式为:

$$Q = R \frac{\partial \ln\dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \bigg|_T \frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} \bigg|_{\dot{\epsilon}} = Rnm \quad (6)$$

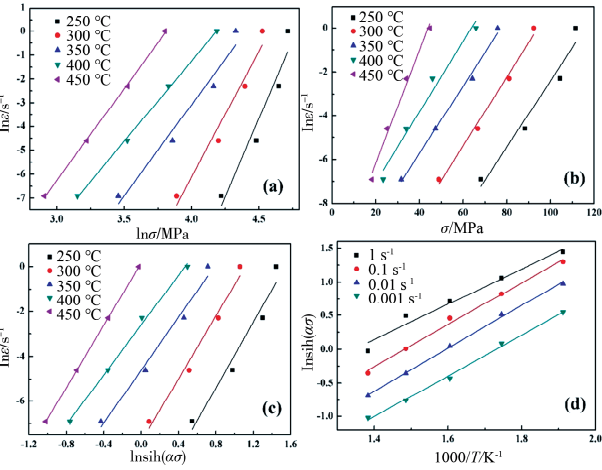


图 3 Mg-4Sn-1Ce 合金流变应力、应变速率以及变形温度间的曲线: (a) $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$; (b) $\ln \dot{\epsilon} - \sigma$; (c) $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sinh(\alpha \sigma)$; (d) $\ln \sinh(\alpha \sigma) - T$

Fig. 3 Flow stress, strain rate and compression temperature curves of Mg-4Sn-1Ce alloy: (a) $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$; (b) $\ln \dot{\epsilon} - \sigma$; (c) $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sinh(\alpha \sigma)$; (d) $\ln \sinh(\alpha \sigma) - T$

从图 3c 和 3d 计算得到的 $n=5.60, m=3.48$. 将 R, m 和 n 值带入方程(6)即可得到实验合金的热激活能 $Q=162.03 \text{ kJ/mol}$.

Z 参数综合了变形温度和应变速率对热加工过程的影响,表示为:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp[Q/(RT)] = A [\sinh(\alpha \sigma)]^n \quad (7)$$

将方程(7)两边同时取对数可得:

$$\ln Z = \ln A + n \ln [\sinh(\alpha \sigma)] \quad (8)$$

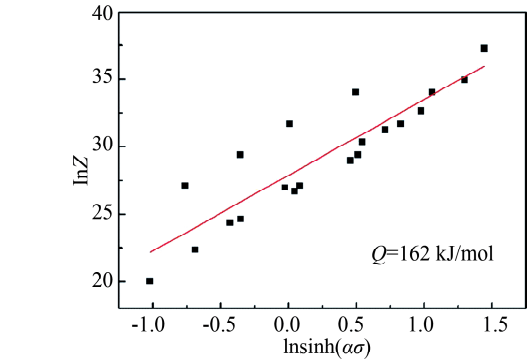


图 4 Mg-4Sn-1Ce 合金 $\ln \sinh(\alpha \sigma)$ 与 $\ln Z$ 的参数关系

Fig. 4 Relationship between $\ln \sinh(\alpha \sigma)$ and $\ln Z$ of Mg-4Sn-1Ce alloy

图 4 为实验合金 $\ln \sinh(\alpha \sigma)$ 与 $\ln Z$ 的参数关,经回归处理可得到 A 的值为 1.3×10^{12} . 将上述得到的参数带入方程(1)得到实验合金的热压缩流变应力本构方程为:

$$\dot{\epsilon} = 1.3 \times 10^{12} [\sinh(0.019 \sigma)]^{5.6} \exp[-162030/(RT)].$$

实验合金本构方程的获得可为合金实际热加工工艺的开发提供指导,为开发新型高强度变形镁合金材料提供一定的理论支撑.

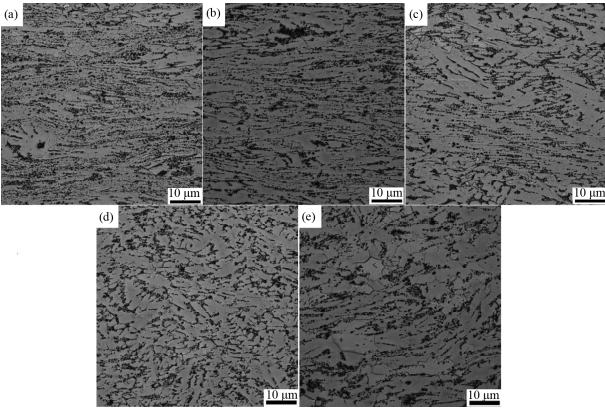


图 5 Mg-4Sn-1Ce 合金在不同温度压缩后的显微组织 ($\dot{\epsilon}=0.001 \text{ s}^{-1}$): (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 350 °C; (d) 400 °C; (e) 450 °C

Fig. 5 Microstructures of the Mg-4Sn-1Ce alloy after hot compression at different temperatures ($\dot{\epsilon} = 0.001 \text{ s}^{-1}$): (a) 250 °C; (b) 300 °C; (c) 350 °C; (d) 400 °C; (e) 450 °C

3.4 组织演变

图 5 为 Mg-4Sn-1Ce 合金在应变速率为 0.001 s^{-1} ,不同温度热压缩后的显微组织. 在确定的应变速率下,合金的显微组织随着压缩温度的上升发生显著变化. 当压缩温度在 350 °C 以下,合金中的晶粒被挤压成扁平状. 固溶过程中未溶解的 Mg_2Sn 、 Ce_4Sn_5 和 MgSnCe 相被挤压变形,形成挤压流线. 随着压缩温度由 250 °C 上升到 300 °C,合金中挤压流线密度降低,主要组织仍为变形组织. 结合图 2a 可知,合金此时发生了较明显的加工硬化,峰值应力较高. 当压缩温度为 350 °C,发生了明显的动态再结晶,挤压流线的数量明显减少,合金为再结晶晶粒和变形晶粒的混合组织. 当压缩温度上升到 350 °C 以上,合金中存在少量变形组织,主要为再结晶组织. 在 450 °C 进行压缩,合金完成了动态再结晶,主要由新生的等轴晶粒组成,在压缩过程中无明显的加工硬化,流变应力低于 20 MPa.

4 结 论

(1)Mg-4Sn-1Ce 合金的铸造组织由呈“岛”状的 $\alpha\text{-Mg}$ 、 Mg_2Sn 、 Ce_4Sn_5 和 MgSnCe 相组成. Ce_4Sn_5 和 MgSnCe 相在凝固过程中优先形成,消耗 Ce

元素,抑制其他含 Ce 相的形成。

(2)Mg-4Sn-1Ce 合金的热变形激活能 Q 为 162.03 kJ/mol,热压缩流变应力本构方程为: $\dot{\epsilon} = 1.3 \times 10^{12} [\sinh(0.019\sigma)]^{5.6} \exp[-162030/(RT)]$ 。

(3)随着热压缩温度由 250 ℃升高到 450 ℃, Mg-4Sn-1Ce 合金的显微组织演变为:(扁平状晶粒+挤压流线)→(再结晶组织+扁平状晶粒+挤压流线)→再结晶等轴晶粒。

参考文献:

[1] Jayasathyakawin S, Ravichandran M, Baskar N, *et al.* Mechanical properties and applications of magnesium alloy - review [J]. Mater Today: Proc, 2020, 27: 909.

[2] 杨旗, 杜际广, 蒋刚. Mg₂Ca 相对镁合金形变和失效机理的影响[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2020, 57: 564.

[3] Qin D H, Wang M J, Sun C Y, *et al.* Interaction between texture evolution and dynamic recrystallization of extruded AZ80 magnesium alloy during hot deformation [J]. Mater Sci Eng A, 2020, 788: 139537.

[4] Qi F G, Zhang D F, Zhang X H, *et al.* Effect of Sn addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-1Mn (wt. %) alloy [J]. J Alloy Compd, 2014, 585: 656.

[5] 石章智, 张敏, 黄雪飞, 等. 可时效强化 Mg-Sn 基合金的研究进展[J]. 金属学报, 2019(10): 1231.

[6] Hu T, Wang F, Zheng R X, *et al.* Effects of B and Sn additions on the microstructure and mechanical property of Mg-3Al-1Si alloy [J]. J Alloy Compd, 2019, 796: 1.

[7] Zhong L P, Wang Y J. Microstructure evolution and optimum parameters analysis for hot working of new type Mg-8Sn-2Zn-0.5Cu alloy [J]. T Nonferr Metal Soc, 2019(11): 2290.

[8] Yelgel Ö C, Yelgel C. Thermoelectric transport behaviors of n-type Mg₂(Si, Sn, Ge) quaternary solid solutions [J]. J Magnesium Alloy, 2019, 7: 257.

[9] Yin M, Hou L F, Liu X D, *et al.* Tailoring the mi-

cromorphology of the as-cast Mg-Sn-In alloys to corrosion-resistant microstructures via adjusting In concentration [J]. J Alloy Compd, 2019, 811: 152024.

[10] 郭晨. 基于第二相调控 Mg-Sn 基合金组织和性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.

[11] He M L, Luo T J, Liu Y T, *et al.* Effects of Cu and Ce co-addition on the microstructure and mechanical properties of Mg-6Zn-0.5Zr alloy [J]. J Alloy Compd, 2018, 767: 1216.

[12] Selma O, Huseyin S, Idris S. Microstructure, mechanical and corrosion properties of novel Mg-Sn-Ce alloys produced by high pressure die casting [J]. Mater Sci Eng C, 2019, 105: 110064.

[13] Kim S H, Jung J G, You B S, *et al.* Effect of Ce addition on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg-Sn-Al-Zn alloy [J]. Mater Sci Eng A, 2019, 657: 406.

[14] Boom R, de Boer F R. Enthalpy of formation of binary solid and liquid Mg alloys-comparison of Miedema-model calculations with data reported in literature [J]. Calphad, 2020, 68: 101647.

[15] Zhang R F, Zhang S H, He Z J, *et al.* Miedema calculator: a thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's theory [J]. Comput Phys Commun, 2016, 209: 58.

[16] Mousavi M S, Abbasi R, Kashani-Bozorg S F. A thermodynamic approach to predict formation enthalpies of ternary systems based on Miedema's model [J]. Metall Mater Trans A, 2016, 47: 3761.

[17] Yao Z F, Qiao J C, Pelletier J M, *et al.* Effect of Zener-Hollomon parameter on the flow behavior of Zr-based metallic glass [J]. J Alloy Compd, 2020, 819: 152987.

[18] Sellars C M, Whiteman J A. Recrystallization and grain growth in hot rolling [J]. Met Sci, 1979, 13: 187.

[19] Poliak E I, Jonas J J. Initiation of dynamic recrystallization in constant strain rate hot deformation [J]. ISIJ Int, 2003, 43: 684.

引用本文格式:

中 文: 吴颖, 曾强, 胡光山, 等. Mg-4Sn-1Ce 合金的组织及热压缩行为[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2021, 58: 015001.

英 文: Wu Y, Zeng Q, Hu G S, *et al.* Microstructures and hot compression behavior of Mg-4Sn-1Ce alloy [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2021, 58: 015001.