

金属间化合物 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 与 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{11}\text{Ce}$ 的研究

黄明丽^{1,2}, 李洪晓¹, 丁桦¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学秦皇岛分校资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 对 300 °C 时 Mg-Zn-Ce 系富镁侧化合物的成分特征、结构和相平衡关系进行了研究. 结果表明, Mg-Zn-Ce 富镁角存在一个 Mg_{12}Ce 的二元置换固溶体 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$, 还存在一个三元线性化合物 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{11}\text{Ce}$ (τ 相). $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 中 Zn 的范围为 0 ~ 7.3% (原子分数), 其晶体结构为体心四方晶格. 三元线性化合物 τ 相含 Zn 为 8.5% ~ 43.5% (原子分数), 其晶体结构为 C 底心正交晶格. $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 和 τ 相均与 $\alpha(\text{Mg})$ 存在稳定的两相平衡, 且在 Mg-Zn-Ce 系富镁角还存在三相平衡 $\text{Mg} + (\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce} + \tau$.

关键词: Mg-Zn-Ce 系; 二元固溶体; 三元线性化合物; 相平衡

中图分类号: TG 113.12

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)06-0796-05

Study on the Intermetallics $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ and $(\text{Mg}, \text{Zn})_{11}\text{Ce}$

HUANG Ming-li^{1,2}, LI Hong-xiao¹, DING Hua¹

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China. Corresponding author: HUANG Ming-li, E-mail: mingli_huang@126.com)

Abstract: Phase composition, crystal structure and the relationship the phase equilibria in Mg-rich corner of Mg-Zn-Ce system at 300 °C were studied. The results showed that a substitution binary solid solution of Mg_{12}Ce identified as $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ and a linear ternary compound identified as $(\text{Mg}, \text{Zn})_{11}\text{Ce}$ (τ phase) were confirmed in Mg-rich corner of Mg-Zn-Ce system. The solid solubility of Zn in $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ is about 0 ~ 7.3% (atomic fraction), and the crystal structure of which is a body-centered tetragonal lattice structure. The Zn content of the linear ternary compound τ phase is from 8.5% to 43.5% (atomic fraction), and the crystal structure of it is a C-centered orthorhombic lattice. Both $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ and τ phase were identified to be in two-phase equilibrium with $\alpha(\text{Mg})$. A three-phase equilibrium of $\text{Mg} + (\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce} + \tau$ in Mg-rich corner of Mg-Zn-Ce system was also identified.

Key words: Mg-Zn-Ce alloys; binary solid solution; linear ternary compounds; phase equilibrium

作为一类新型的变形 Mg 合金, Mg-Zn-Ce 系镁合金因具有良好的强韧性而受到国内外的重视. 目前, 提高镁合金性能的途径主要是提高其强度与塑性. 在 Mg-Zn 二元镁合金中加入 Ce 元素可以很好地改善合金机械性能. 这是因为 Mg-Zn-Ce 系镁合金容易形成含 Ce 元素较多的高熔点二元与三元金属间化合物^[1-2], 从而提高合金强度和耐热性能. 另外, 固溶于 Mg 基体中的 Ce

元素还能够优化镁合金塑性变形所形成的织构而提高合金的塑性^[3-5].

Ce 元素的添加能提高镁合金的塑性, 但根据 Mg-Ce 二元相图可知 Ce 元素在镁基体中的固溶度有限^[1], 因此 Mg-Zn-Ce 系镁合金机械性能的提高更有赖于金属间相的形成. 然而, 目前关于 Mg-Zn-Ce 系富镁角合金中金属间化合物的成分、晶体结构及相平衡关系的观点各不相同.

收稿日期: 2014-04-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51301032); 河北省自然科学基金资助项目(E2014501102).

作者简介: 黄明丽(1978-), 女, 黑龙江宝清人, 东北大学副教授; 李洪晓(1968-), 女, 山东荣成人, 东北大学教授; 丁桦(1958-), 女, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

Melnik 等^[6]认为在 300 °C 时 Mg - Zn - Ce 系富镁角合金存在化合物 $\text{Ce}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{12}$ ($x = 0 \sim 0.08$) (体心四方结构) 和 $\text{Ce}(\text{Mg}, \text{Zn})_9$ (简单六方结构, $x(\text{Zn}) = 9\% \sim 45.5\%$)。Drits 等^[7]把 $\text{Ce}(\text{Mg}, \text{Zn})_9$ 的化学成分进一步确定为 $\text{Ce}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{10}$ (简单六方结构, $x(\text{Zn}) = 9\% \sim 45.5\%$)。Kevorkov 等^[2], Pavlyuk 等^[8]和 Chiu 等^[9]则认为线性化合物 $\text{Ce}(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{10}$ 是 Zn 固溶到 Mg_{12}Ce 中而形成的二元固溶体, 其晶体结构为体心四方晶格。Zhou 等^[10]认为 Mg - Zn - Ce 系富镁角处快冷合金中存在二元化合物 $\text{Mg}_{17}\text{Ce}_2$, Mg_{12}Ce 和一个三元化合物 $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Ce}_z$, 而没有讨论 $\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{Ce}_z$ 的晶格类型。前期研究结果^[11]表明, Mg - Zn - Ce 富镁角存在一个三元线性化合物 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{11}\text{Ce}$, 其晶体结构为 C 底心正交晶格。

综上所述, Mg - Zn - Ce 系富镁角中存在一个成分范围很宽的金属间化合物。但对该化合物是否属于二元化合物 Mg_{12}Ce 的固溶体或一个新型的三元化合物的观点还不一致。不同类型的金属间化合物对镁合金性能的影响机制完全不同, 因此, 对 Mg - Zn - Ce 富镁角金属间化合物的研究是非常必要的。

本实验对 300 °C 时经过平衡处理的 Mg - Zn - Ce 系富镁合金进行了研究, 通过对平衡相成分特征和晶体结构特征的分析, 明确了 300 °C Mg - Zn - Ce 系富镁角处二元化合物与三元化合物的特征和相平衡关系。

1 实验方法

采用高纯金属 Mg (99.99%), Zn (99.99%) 和 Ce (99.9%) (质量分数) 制备了 9 个三元合金: Mg - 7Ce - 1Zn, Mg - 5Ce - 2Zn, Mg - 5Ce - 5Zn, Mg - 5Ce - 8Zn, Mg - 5Ce - 10Zn, Mg - 5Ce - 15Zn, Mg - 5Ce - 25Zn, Mg - 5Ce - 40Zn, Mg - 2Ce - 17Zn (原子分数)。熔炼前将原料切成颗粒状, 混和后装入石墨坩埚中。将坩埚放入真空度为 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 并通入高纯氩气的中频感应炉中进行熔炼。从每个铸锭上截取尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的合金试样进行平衡处理, 即在 300 °C 保温 720 h 后进行水冷。

经机械研磨与抛光后, 合金的微观组织采用扫描电镜 (SEM) 的背散射电子像 (BSE) 进行观察。利用电子探针 (EPMA) 微区成分分析 (EDS) 确定相成分。利用 X 射线衍射仪 (XRD) 确定合金的物相组成。利用透射电镜 (TEM) 的选区电子衍射

(SAED) 与 XRD 衍射分析确定各相的晶体结构。

2 实验结果与讨论

经 SEM 组织分析、EPMA 微区成分分析、XRD 物相分析及 SAED 结构分析, 所有 300 °C 平衡处理后的合金按相组成可分为两类: 两相平衡合金与三相平衡合金。

2.1 $\alpha(\text{Mg}) + \text{Mg}_{12}\text{Ce}$ 两相平衡合金分析

图 1 为 Mg - 5Ce - 2Zn 合金在 300 °C 的 BSE 组织形貌及 XRD 图谱。图 1a 说明该合金由黑、白两种组织组成。对这两种组织各取 5 个以上位置进行 EPMA 微区成分测试。结果表明, 图 1a 中黑色组织为含 0.2% Zn (原子分数, 下同) 和少量的 Ce 的 Mg 基固溶体 ($\alpha(\text{Mg})$); 白色组织含 3.5% Zn, 7.9% Ce 及 Mg。XRD 分析结果 (图 1b) 说明 Mg - 5Ce - 2Zn 合金中存在 $\alpha(\text{Mg})$ 与 Mg_{12}Ce (体心四方晶格, $a = b \approx 0.596 \text{ nm}$, $c \approx 1.033 \text{ nm}$)。EPMA 的成分分析结果与 XRD 分析结果 (图 1b) 表明, 图 1a 中黑色组织为 $\alpha(\text{Mg})$, 白色组织为固溶了 3.5% Zn 元素的二元化合物 Mg_{12}Ce 。故合金 Mg - 5Ce - 2Zn 在 300 °C 的平衡相是 $\alpha(\text{Mg})$ 与 Mg_{12}Ce 。

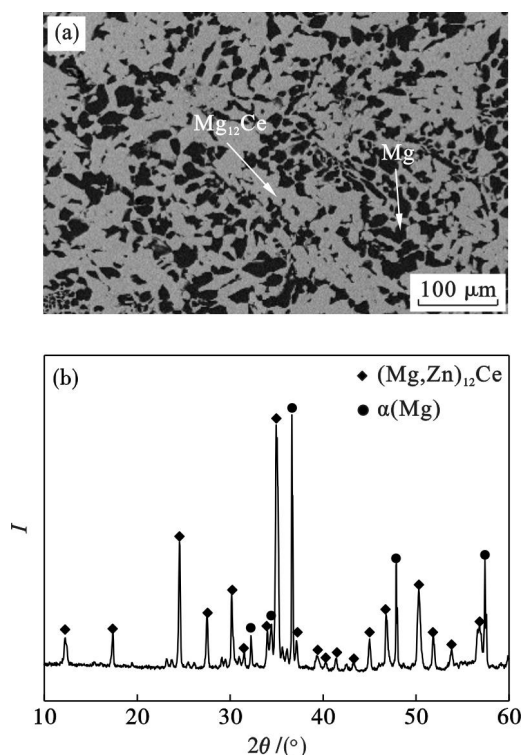


图 1 Mg - 5Ce - 2Zn 合金在 300 °C 的 BSE 组织形貌及 XRD 图谱

Fig. 1 BSE microstructure and XRD pattern of Mg-5Ce-2Zn alloy at 300 °C

(a)—组织形貌; (b)—XRD 图谱。

经分析,合金 $\text{Mg}-7\text{Ce}-1\text{Zn}$ 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的相组成也为 $\alpha(\text{Mg}) + \text{Mg}_{12}\text{Ce}$ 。EPMA 微区成分分析表明,该合金中 Mg_{12}Ce 的成分为 1.6% Zn 和 8% Ce,余量 Mg。对比合金 $\text{Mg}-7\text{Ce}-1\text{Zn}$ 和 $\text{Mg}-5\text{Ce}-2\text{Zn}$ 组织中 Mg_{12}Ce 的成分可知, Mg_{12}Ce 中的 Ce 基本保持不变,而 Mg 元素随着 Zn 元素的增加而减少。这说明 Zn 原子能够取代 Mg_{12}Ce 晶格中某些位置上的 Mg 原子而形成 Mg_{12}Ce 的二元置换固溶体,这里将其化学式确定为 $(\text{Mg},\text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 。

2.2 $\alpha(\text{Mg}) + \tau$ 两相平衡合金分析

图 2a 说明 $\text{Mg}-5\text{Ce}-15\text{Zn}$ 合金也是由黑、白两种组织组成。EPMA 微区成分分析表明,黑色组织含 0.5% Zn 及少量 Ce 的 $\alpha(\text{Mg})$,白色组织含 21.8% Zn,8.1% Ce 和余量 Mg。从成分上看,图 2a 中的白色组织与二元置换固溶体 $(\text{Mg},\text{Zn})_{12}\text{Ce}$ (图 1a) 的成分相近。但图 2b 中 XRD 分析结果表明,除去 $\alpha(\text{Mg})$ 的衍射峰,其余衍射峰与图 1b 中 $(\text{Mg},\text{Zn})_{12}\text{Ce}$ (体心四方晶格) 衍射峰出现的规律完全不同。通过对 XRD 图谱中 $\alpha(\text{Mg})$ 以外的衍射峰进行指标化(图 2b)得出,这些衍射峰符合晶格参数为 $a \approx 1.147\text{ nm}$, $b \approx 0.999\text{ nm}$ 和 $c \approx 0.981\text{ nm}$ 的 C 底心正交晶格衍射

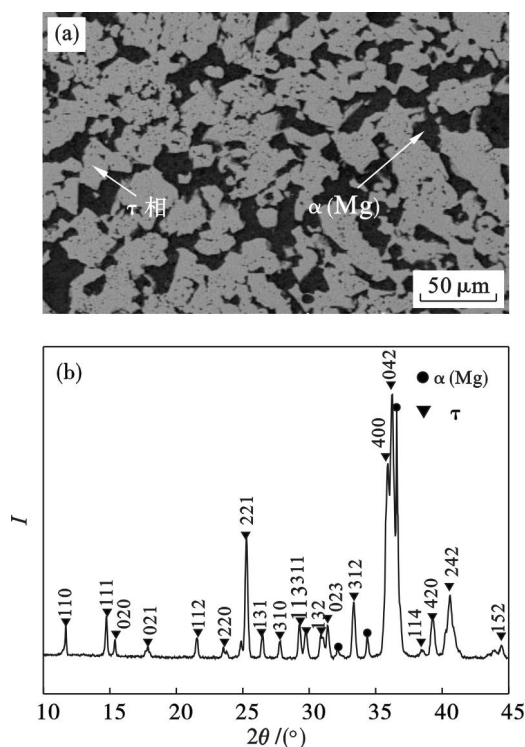


图 2 $\text{Mg}-5\text{Ce}-15\text{Zn}$ 合金在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 BSE 组织形貌及 XRD 图谱

Fig. 2 BSE microstructure and XRD pattern of $\text{Mg}-5\text{Ce}-15\text{Zn}$ alloy at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

(a)—组织形貌; (b)—XRD 图谱。

峰的结构特征。这说明图 2a 中的白色组织为不同于 $(\text{Mg},\text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 的三元化合物相,这里称其为 τ 相。

Mg_{12}Ce 的晶格类型为体心四方晶格结构,无论其晶格如何取向,都不会出现 τ 相的 C 底心正交晶格结构特征。因此 τ 相晶格类型不可能是随着 Zn 元素在 Mg_{12}Ce 晶格中增加而出现的 C 底心正交晶格的取向特征。这就是说,尽管 τ 相与 $(\text{Mg},\text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 的成分特征相似,但二者为完全不同类型的化合物。

2.3 $\alpha(\text{Mg}) + (\text{Mg},\text{Zn})_{12}\text{Ce} + \tau$ 三相平衡合金分析

图 3 为 $\text{Mg}-5\text{Ce}-5\text{Zn}$ 合金的 BSE 组织形

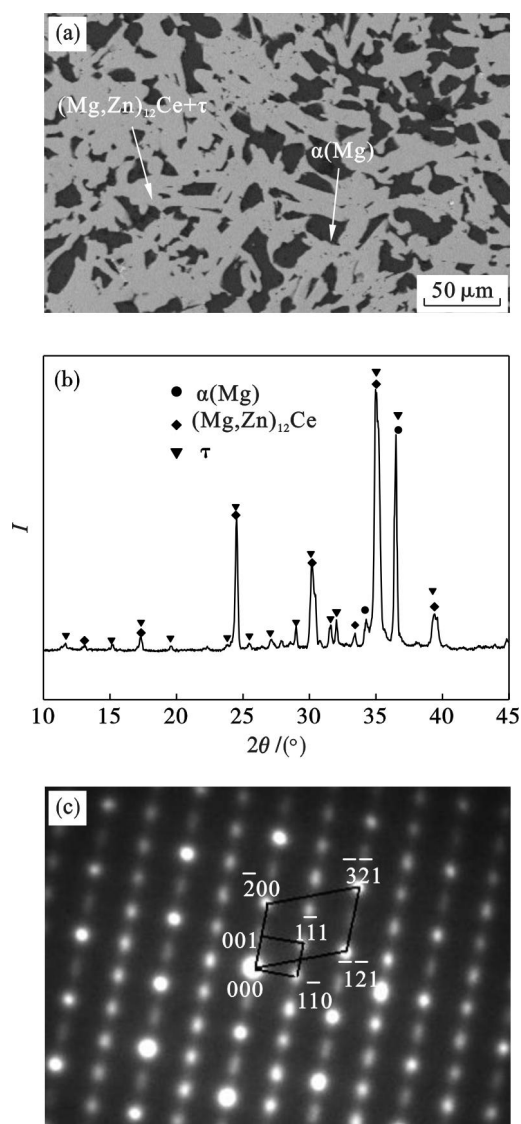


图 3 $\text{Mg}-5\text{Ce}-5\text{Zn}$ 合金在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 BSE 组织形貌, XRD 图谱及 SAED 图谱

Fig. 3 BSE microstructure, XRD pattern and SAED pattern of $\text{Mg}-5\text{Ce}-5\text{Zn}$ alloy at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

(a)—组织形貌; (b)—XRD 图谱;

(c)—SAED 图谱。

貌、XRD 图谱及 SAED 图谱. 从图 3a 可以看出, 该合金的组织也是由黑色与白色两种组织组成. EPMA 微区成分分析及 XRD 物相分析表明, 黑色组织 $\alpha(\text{Mg})$, 白色组织的成分特征与 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 和 τ 相相近. 图 3b 中的 XRD 衍射分析结果表明, $\text{Mg} - 5\text{Ce} - 5\text{Zn}$ 合金中存在 Mg_{12}Ce , τ 相及 $\alpha(\text{Mg})$ 的衍射峰. 但对比图 1b, 图 2b, 该合金中 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 与 τ 相的衍射峰强度均弱于它们单独与 $\alpha(\text{Mg})$ 存在两相平衡时的衍射峰强度, 甚至有些晶面的衍射峰没有出现.

图 3c 为 $\text{Mg} - 5\text{Ce} - 5\text{Zn}$ 合金中白色组织(图 3a)的 SAED 衍射图谱. 通过分析, 该衍射图谱包含两套衍射花样, 一套为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 的 $[012]$ 晶带轴方向的衍射花样, 另一套为化合物 τ 的 $[011]$ 晶带轴方向的衍射花样. 图 3c 的分析结果表明, $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 的 $(2(-)00)$ 晶面与 τ 相的 (001) 晶面共格. 由于二者的晶格参数存在差异, 所以 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 与 τ 相晶粒间必然存在内应力. 这使得凝固结晶过程中二者晶粒长大相互制约, 从而

影响晶体的结晶度. 这就是图 3b 中 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 相与 τ 相的衍射峰强度变弱低或不出现的原因.

以上结果表明, 合金 $\text{Mg} - 5\text{Ce} - 5\text{Zn}$ 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时是由 $\alpha(\text{Mg})$, $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 与 τ 三相组成的, 其中图 3a 中的黑色组织为 $\alpha(\text{Mg})$, 白色组织是由 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 与 τ 相组成. 利用透射电镜的 SAED 分析与微区成分分析, 得到 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 的成分为 $84.8\% \text{Mg}$, $7.9\% \text{Ce}$, $7.3\% \text{Zn}$, τ 相的成分约为 $83.4\% \text{Mg}$, $8.5\% \text{Zn}$ 和 $8.1\% \text{Ce}$. 由于该合金中的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 与 τ 相成分差异不大, 因此这两种化合物的衬度即使是在背散射电子像中也不明显(图 3a).

因此, 在 $\text{Mg} - \text{Zn} - \text{Ce}$ 三元系中, 尽管 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 与 τ 相的成分形成特征相近, 但二者晶体结构完全不同. 另外, $\alpha(\text{Mg})$ 与置换型二元固溶体 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 与 τ 相均存在两相平衡关系.

对 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 平衡处理的所有合金进行相成分、相组成和相结构进行分析, 得到所有合金的相组成和各平衡相的成分, 如表 1 所示.

表 1 $\text{Mg} - \text{Zn} - \text{Ce}$ 系合金 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的平衡相组成与相成分
Table 1 Equilibrium phases and their composition of $\text{Mg} - \text{Zn} - \text{Ce}$ alloys at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

合金	相组成	相成分(原子分数, %)		
		Mg	Zn	Ce
$\text{Mg} - 7\text{Ce} - 1\text{Zn}$	$\alpha(\text{Mg})$	99.8	0.2	—
	$(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$	89.4	2.9	7.7
$\text{Mg} - 5\text{Ce} - 2\text{Zn}$	$\alpha(\text{Mg})$	99.8	0.2	—
	$(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$	88.6	3.5	7.9
$\text{Mg} - 5\text{Ce} - 5\text{Zn}$	$\alpha(\text{Mg})$	99.7	0.3	—
	$(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$	84.8	7.3	7.9
	τ	83.4	8.5	8.1
$\text{Mg} - 5\text{Ce} - 8\text{Zn}$	$\alpha(\text{Mg})$	99.6	0.4	—
	τ	79.1	12.7	8.2
$\text{Mg} - 5\text{Ce} - 15\text{Zn}$	$\alpha(\text{Mg})$	99.5	0.5	—
	τ	72.6	19.2	8.2
$\text{Mg} - 5\text{Ce} - 25\text{Zn}$	$\alpha(\text{Mg})$	98.6	1.4	—
	τ	56.4	35.3	8.3
	$\alpha(\text{Mg})$	97.9	2.1	—
$\text{Mg} - 5\text{Ce} - 40\text{Zn}$	τ	48.1	43.5	8.4
	MgZn	51.9	46.5	1.6

从表 1 可以看出 τ 相中 Zn 原子分数范围约为 $8.5\% \sim 43.5\%$, Ce 原子分数范围约为 $8\% \sim 8.4\%$, 略高于 Mg_{12}Ce 中 Ce 的原子分数. 假设线性化合物 τ 相是由 Mg_{12}Ce 形成的二元置换固溶体, 图 4 为 $\alpha(\text{Mg})$ 与 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 的相平衡示意图. 根据三元系两相平衡条件, $\alpha(\text{Mg})$ 与 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 自由能曲面的公切面与 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}$ 的自由能曲面交线处的 Ce 的原子分数应具有小于 Mg_{12}Ce 中 Ce 原子分数的趋势, 即 $X_{\text{Ce}}^{(\text{Mg}, \text{Zn})_{12}\text{Ce}} < X_{\text{Ce}}^{\text{Mg}_{12}\text{Ce}}$, 如图 4 所示. 但这一推论与表 1 中的实验结

果相反, 故假设不成立. 这进一步说明了线性化合物 τ 相不是由 Zn 固溶到 Mg_{12}Ce 中而形成的二元置换固溶体.

从表 1 中的结果还可以看出, τ 相中 Mg 元素随着 Zn 元素的增加而降低. 这表明 τ 相晶格中大部分 Mg 原子与 Zn 原子可以相互取代. 因此在成分三角形中, τ 相成分(原子分数)具有线性化合物的特征, 其化学式为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_{11}\text{Ce}$.

(下转第 810 页)