

Mg-Zn-La 系富 Mg 角固态相平衡的研究 *

李洪晓 黄明丽 陈 琴 任玉平 郝士明

(东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘 要 利用 SEM、XRD 以及 EPM 对 Mg-Zn-La 系相图中富 Mg 角 300 °C 的固态相平衡进行了研究. 结果表明, 在 Mg-Zn-La 系存在一个线性化合物 $(\text{Mg,Zn})_{92}\text{La}_8$ (T 相), 而且在富 Mg 角存在一个由 T 相 + α -Mg 相组成的宽阔的两相区, 以及 α -Mg+MgZn(La) 相 + T 相的三相区.

关键词 Mg-Zn-La 系, 相平衡, 线性化合物

中图分类号 TG111

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)07-0749-04

SOLID-STATE PHASE EQUILIBRIA IN THE Mg-RICH CORNER OF THE Mg-Zn-La SYSTEM

LI Hongxiao, HUANG Mingli, CHEN Qin, REN Yuping, HAO Shiming

Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110004

Correspondent: LI Hongxiao, associate professor, Tel: (024)83681676, E-mail: hxli@mail.neu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50471025) and Natural Science Foundation of Liaoning Province (No.20052028)

Manuscript received 2006-11-09, in revised form 2007-02-10

ABSTRACT The solid-state phase equilibria in the Mg-rich corner of the Mg-Zn-La system at 300 °C have been investigated by SEM, XRD and EPMA. It has been shown that a linear compound $(\text{Mg,Zn})_{92}\text{La}_8$ (T phase) existed in the Mg-Zn-La system at 300 °C, and so existed a broad two-phase region composed of the α -Mg+T phase, and a three-phase region of α -Mg + MgZn(La)+T in the Mg-rich corner.

KEY WORDS Mg-Zn-La system, phase equilibria, linear compound

镁合金以其优异的性能受到越来越多的关注^[1,2]. 但与近几十年来得到很大发展的铝合金相比, Mg 合金化的研究还很落后. 为了充分利用镁合金的潜在优势, 新的镁合金材料亟待开发, 已有的镁合金性能需要改善. 而平衡的相关性是合金设计、工艺优化和组织控制的基础. 当利用 Calphad 方法进行镁合金的辅助设计与优化时, 所需要的热力学参数, 也是以二元系和三元系的相平衡为基础而评估的^[3-5].

Mg-Zn 系合金是可时效强化的, 在此基础上添加稀土元素是产生第二相强化效应的最有效的合金化方式, 这是由于稀土元素化合物的种类较多, 熔点较高^[6-8]. 但

是迄今为止, Mg-Zn-La 系只有两个垂直截面相图, 涉及的成分范围较窄, 不能满足合金设计所需. Mg-Zn-La 系富 Mg 角的 Mg-Zn 边二元系 340 °C 时存在一个 $\text{Mg(L)}+\text{Mg}_7\text{Zn}_3$ 的共晶反应, 低于此温度, Mg-Zn 系和 Mg-La 系才不再有液相存在^[9-14]. 而 Mg 基固溶体和中间相之间的固态相平衡, 对 Mg 合金成分设计和热处理工艺制定具有更重要的意义. 因此本研究对 Mg-Zn-La 系富 Mg 角 300 °C 的固态相平衡进行了研究.

1 实验方法

设计合金成分 (原子分数, %, 下同) 为: $\text{Mg}_{93}\text{-Zn}_2\text{La}_5$, $\text{Mg}_{90}\text{Zn}_5\text{La}_5$, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{10}\text{La}_5$, $\text{Mg}_{80}\text{Zn}_{15}\text{La}_5$, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{7.5}\text{La}_{7.5}$, $\text{Mg}_{55}\text{Zn}_{40}\text{La}_5$, $\text{Mg}_{84.55}\text{Zn}_{14.4}\text{La}_{1.05}$. 采用高纯 Mg (纯度 >99.99%)、高纯 Zn (纯度 >99.999%) 和高纯 La (纯度 >99.8%) 制备. 将称量好的高纯金属均匀混和, 置于石墨坩埚内, 然后放入中频感应加热炉中, 并将工作腔抽真空至 5×10^{-3} — 7×10^{-3} Pa,

* 国家自然科学基金项目 50471025 和辽宁省自然科学基金项目 20052028 资助

收到初稿日期: 2006-11-09, 收到修改稿日期: 2007-02-10

作者简介: 李洪晓, 女, 1968 年生, 副教授, 博士

通入高纯氩气 (纯度的质量分数为 99.999%) 后进行熔炼. 合金铸锭重约 30 g. 从铸锭上截取部分试样, 用铝箔包覆封入真空度为 10^{-4} Pa 的石英管中, 在 300 °C 保温 1400 h 进行平衡处理后水淬.

XRD 采用粉末样品, 在 Siemens D5000 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 谱线, 加速电压为 40 kV, 电流为 40 mA. 扫描电镜试样采用 MgO 悬浊液抛光后, 在扫描电镜 SSX-500 下进行组织观察, 加速电压 30 kV; 并用 EPMA-1600 型电子探针微区成分分析仪分析平衡组织中的相成分, 所用束斑直径为 1 μm , 加速电压为 15 kV, 选用高纯 Mg, Zn 和 La 作标样校正.

2 实验结果与讨论

2.1 线性化合物的分析

$\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{La}_5$, $\text{Mg}_{90}\text{Zn}_5\text{La}_5$, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{10}\text{La}_5$ 和 $\text{Mg}_{80}\text{Zn}_{15}\text{La}_5$ 合金在 300 °C 的平衡组织均为两相, 其中 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{La}_5$ 和 $\text{Mg}_{80}\text{Zn}_{15}\text{La}_5$ 合金组织如图 1a, b 所示. EPMA 定量成分分析 (如表 1 所示) 表明, 这些两相合金中的黑色相为含有极少量 Zn 和 La 的 Mg 基固溶体; 白色相为 Zn 含量连续变化而 La 含量均约为 8% 的 Mg-Zn-La 三元相, 且随合金中 Zn 含量的增加, Mg-Zn-La 三元相的 Zn 含量增加. 对 $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{La}_5$, $\text{Mg}_{90}\text{Zn}_5\text{La}_5$, $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{10}\text{La}_5$ 和 $\text{Mg}_{80}\text{Zn}_{15}\text{La}_5$ 合金两相组织的定量分析表明, 这些不同成分的两相合金中三元相的体积分数均约为 63% (见图 1a, b), 与利用杠杆定律的计算结果一致. $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{7.5}\text{La}_{7.5}$ 合金在 300 °C 的平衡组织如图 1c 所示, 也是由含有极少量 Zn 和 La 的 Mg 基固溶体, 以及 La 含量约为 8% 的 Mg-Zn-La 三元相组成 (见表 1), 但 Mg-Zn-La 三元相所占的比例更高.

这些两相合金所对应的 X 射线衍射花样中 (见图 2a), 除含有 (α -Mg) 的衍射谱之外, 合金中第二相 (即三元相) 的衍射峰一一对应, 只是衍射角稍有差别, 且随三元相中

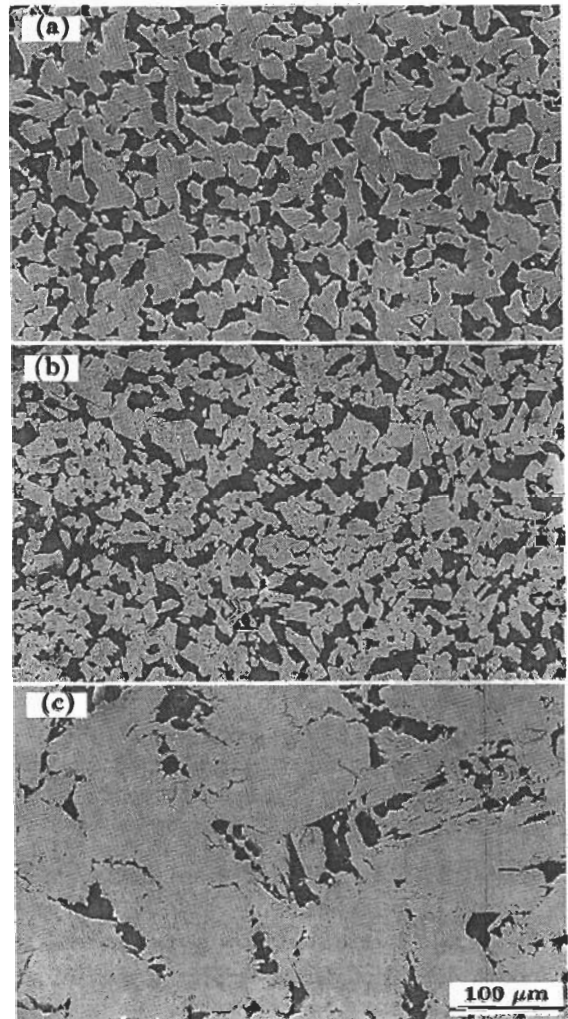


图 1 两相合金在 300 °C 的平衡组织

Fig.1 Equilibrium microstructures of the alloys $\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{La}_5$ (a), $\text{Mg}_{80}\text{Zn}_{15}\text{La}_5$ (b) and $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{7.5}\text{La}_{7.5}$ (c) at 300 °C (dark phase is α -Mg, light phase is linear compound T phase)

表 1 合金平衡相成分的 EPMA 分析结果
Table 1 EPMA analysis of the equilibrium phases in the alloys

Alloy	(atomic fraction, %)								
	α -Mg			$(\text{Mg}, \text{Zn})_{92}\text{La}_8$ (T phase)			MgZn Phase		
	Mg	Zn	La	Mg	Zn	La	Mg	Zn	La
$\text{Mg}_{93}\text{Zn}_2\text{La}_5$	99.8	0.1	0.1	89.0	3.1	7.9			
$\text{Mg}_{90}\text{Zn}_5\text{La}_5$	99.7	0.3	0.0	84.3	7.8	7.9			
$\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{10}\text{La}_5$	99.5	0.4	0.1	77.1	15.3	7.6			
$\text{Mg}_{80}\text{Zn}_{15}\text{La}_5$	99.2	0.7	0.1	71.0	21.2	7.8			
$\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{7.5}\text{La}_{7.5}$	99.6	0.3	0.1	85.4	7.0	7.6			
$\text{Mg}_{84.55}\text{Zn}_{14.4}\text{La}_{1.05}$	98.0	2.0	0.0	49.5	42.7	7.8	54.0	44.3	1.7
$\text{Mg}_{55}\text{Zn}_{40}\text{La}_5$	96.7	3.3	0.0	48.6	43.4	8.0	53.2	45.2	1.6

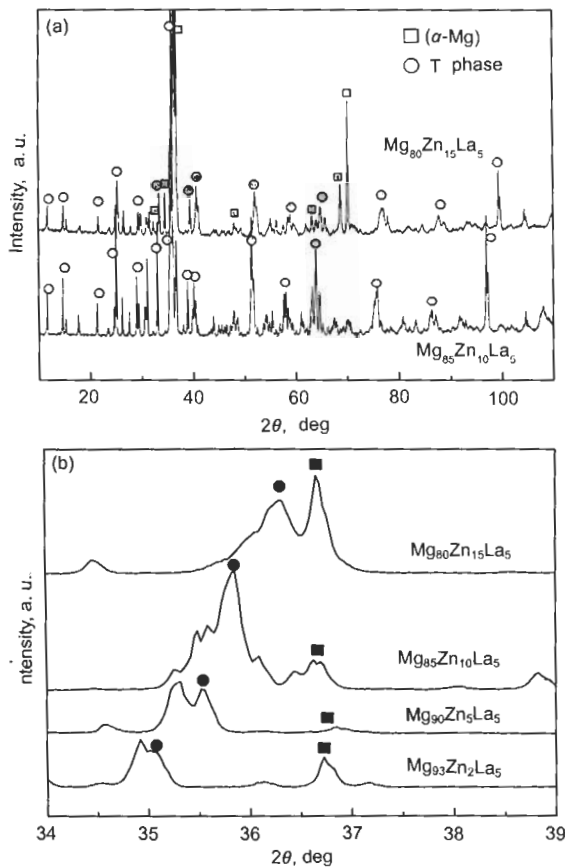


图 2 两相合金 300 °C 平衡组织的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of the two-phase alloys at 300 °C (a), and local magnification (b) showing increasing Zn content made the peaks of T phase shift towards the high angle

Zn 含量的增加，衍射峰向高角度偏移，如图 2b 所示。这是 Zn 原子半径较小，使得晶面间距变小，衍射角增大的缘故。

结合 EPMA 的分析结果可以看出，在 Mg-Zn-La 系存在一个成分约为 $(Mg,Zn)_{92}La_8$ 的线性化合物 T 相。Wei 等^[15]在铸态的 Mg-8Zn-1.5MM 和 Mg-5Zn-10 MM (misch metal) 合金中观察到成分分别为 $Mg_{52.6}Zn_{39.5}MM_{7.9}$ 和 $Mg_{81.0}Zn_{11.7}MM_{7.3}$ 的伪三元化合物 T 相，为 C 心正交结构，晶格常数分别为 $a=0.96$ nm, $b=1.12$ nm, $c=0.94$ nm 和 $a=1.01$ nm, $b=1.16$ nm, $c=0.99$ nm^[7]。采用 C 心正交结构对本文的线性化合物进行拟合，可以使衍射谱得到很好的诠释。

2.2 富 Mg 角三相区的确定

$Mg_{84.55}Zn_{14.4}La_{1.05}$, $Mg_{55}Zn_{40}La_5$ 合金在 300 °C 平衡处理后，SEM 组织如图 3 所示，合金都由三相组成。 $Mg_{84.55}Zn_{14.4}La_{1.05}$ 合金中 (见图 3a 和表 1)，黑色相的成分为 98.0Mg-2.0Zn，几乎不含 La；灰色相的成分为 54.0Mg-44.3Zn-1.7La；白色相含 La 量更高一些，成分为 49.5Mg-42.7Zn-7.8La。而 $Mg_{55}Zn_{40}La_5$ 合金中 (见

图 3b 和表 1)：黑色相的成分为 96.7Mg-3.3Zn，也几乎不含 La；灰色相的成分为 53.2Mg-45.2Zn-1.6La；白色相的成分为 48.6Mg-43.4Zn-8.0La。白色组织基本被灰色组织所包围，而与黑色组织分隔开。从这种组织形态上来看，符合包晶反应的组织形态，从液相中先结晶出高熔点的三元化合物相，随后液相和此三元化合物相发生

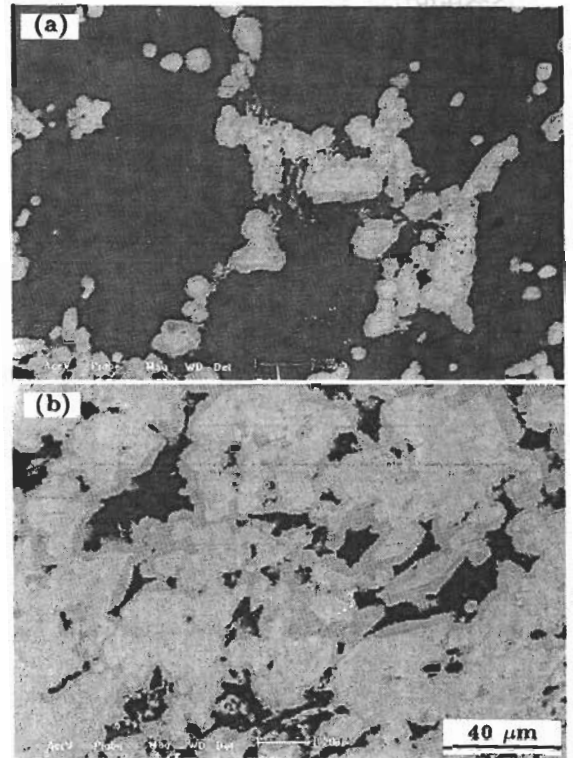


图 3 三相合金 300 °C 的显微组织

Fig.3 Equilibrium microstructures of the alloys $Mg_{84.55}Zn_{14.4}La_{1.05}$ (a) and $Mg_{55}Zn_{40}La_5$ (b) at 300 °C (black phase is α -Mg, gray phase is MgZn (La) phase, white phase is T phase)

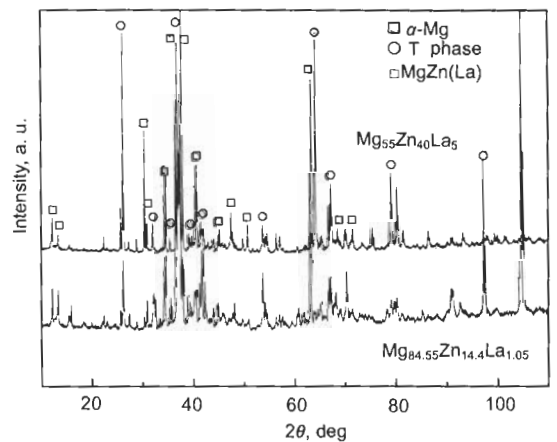


图 4 $Mg_{84.55}Zn_{14.4}La_{1.05}$ 和 $Mg_{55}Zn_{40}La_5$ 合金 300 °C 平衡组织的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of the $Mg_{84.55}Zn_{14.4}La_{1.05}$ and $Mg_{55}Zn_{40}La_5$ alloys at 300 °C

包晶反应, 生成灰色相.

两个合金的 XRD 谱如图 4 所示, 衍射峰一一对应, 衍射角相同. 除存在 α -Mg 和 MgZn 相的衍射峰以外, 还存在一个第三相的衍射峰, 而且这两个合金中第三相对应的特征峰一致, 可以用 T 相加以指标化, 由此可以判断这两个合金都处于由 α -Mg, 溶有少量 La 原子的 MgZn 相, 以及线性化合物 T 相所组成的三相区内.

2.3 Mg-Zn-La 系富 Mg 角 300 °C 相图

根据上述研究结果所获得的 Mg-Zn-La 系富 Mg 角 300 °C 相图如图 5 所示. 可以看出在 Mg-Zn-La 系富 Mg 角存在一个线性化合物, 该化合物在很宽的成分范围内都可与 α -Mg 保持两相平衡; 并且有一个 α -Mg + MgZn(La) 相 + T 相的三相区存在.

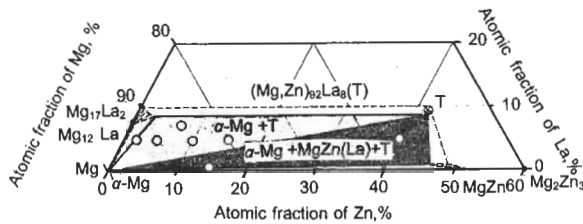


图 5 Mg-Zn-La 系富 Mg 角 300 °C 相图

Fig.5 Phase diagram of the Mg-rich corner in the Mg-Zn-La system at 300 °C

3 结论

(1) Mg-Zn-La 系的低 La 含量合金在 300 °C 下通过 1400 h 的恒温扩散处理, 可获得适于进行微区化学成分分析和晶体结构分析的平衡态组织.

(2) 300 °C 时, Mg-Zn-La 系富 Mg 角只存在固态的相平衡, 无液相存在. 在 Mg-Zn-La 系存在一个线性化合物 $(\text{Mg,Zn})_{92}\text{La}_8$ (T 相), 其 La 含量基本不变化,

Zn 含量在 3.1%—43.4% 范围内变化, 在此范围内 Zn 含量与 Mg 含量成反比变化.

(3) 300 °C 时随着 T 相成分的变化, Mg-Zn-La 系富 Mg 角存在一个连续的由此线性化合物与 α -Mg 相组成的宽阔的两相区, 即不同成分的 T 相均与 α -Mg 存在两相平衡; 此外还存在一个 α -Mg + MgZn(La) 相 + T 相的三相区, 在此三相区中 T 相中 Zn 含量与 Mg 含量均无变化, Zn 含量为 43.4%.

参考文献

- [1] Schumann S, Friedrich H. *Mater Sci Forum*, 2003; 419: 51
- [2] Li Z C, Zhang H, Liu L, Xu Y B. *Mater Lett*, 2004; 58: 302
- [3] Guo C P, Du Z M. *J Alloys Compd*, 2006; 422: 102
- [4] Gorsse S, Hutchinson C R, Chevaliera B, Nieb J F. *J Alloys Compd*, 2005; 392: 253
- [5] Shao G, Varsani V, Wang Y, Ma Q. *Intermetallics*, 2006; 14: 596
- [6] Unsworth W. *Met Mater*, 1988; 4: 603
- [7] Bueler K. *Mater Manuf J Processes*, 1989; 4: 603
- [8] Stevenson A. *J Met*, 1987; 39: 16
- [9] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R, Kacprzak L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition Plus Updates, CD-ROM, Materials Park OH: ASM International, 1996
- [10] Maeng D Y, Kim T S, Lee J H, Hong S J, Seo S K, Chun B S. *Scr Mater*, 2000; 43: 385
- [11] Wei L Y, Dunlop G L, Westengen H. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 1947
- [12] Wu W, Wang Y, Zeng X, Chen L J, Liu Z. *J Mater Sci Lett*, 2003; 22: 445
- [13] Villars P, Prince A, Okamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, CD-ROM, Materials Park, OH: ASM International, 1997
- [14] Hao S M. *J Mater Metall*, 2002; 1: 166
(郝士明. 材料与冶金学报, 2002; 1: 166)
- [15] Wei L Y, Dunlop G L. *J Mater Sci Lett*, 1996; 15: 4