

稀土镁合金中的 W 相及其有序结构 W'相的 TEM 研究^①

罗治平 张少卿 汤亚力^②

(北京航空材料研究所)

摘 要

用透射电子显微术(TEM)研究了铸态Mg-Zn-Zr-Y系合金中的W相和W'相。W相以层片状共晶产物形式分布于晶界,为FCC结构,点阵常数 $a=0.685\text{ nm}$ 。在Y含量较低的合金中,发现了W相的有序相W'相,它与W相具有相同的点阵结构,其点阵参数为W相的3倍, $a=2.055\text{ nm}$ 。两者之间具有简单的位向关系: $(100)_W \parallel (100)_{W'}$, $(010)_W \parallel (010)_{W'}$, $(001)_W \parallel (001)_{W'}$ 。W相和W'相与基体之间没有位向关系。应用会聚束电子衍射测定W相和W'相的点群为 $m\bar{3}m$,空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。

关键词: 镁合金 稀土 相 透射电子显微镜

镁合金的应用已有悠久历史^[1-3],但对其微观结构的认识并不多^[4-6]。近些年来,由于Mg-Zn-Zr-RE系合金具有高强度的重要意义,对Mg-Zn(-Zr)-RE系合金的相结构进行了鉴定^[7-11]。主要使用X-射线分析方法,认为在该系合金中存在W相^[7-10]、Z相^[7-10]和X相^[7-9,11]。本文应用透射电子显微术对铸态合金中的W相进行研究,并发现了一种有序结构相,命名为W'相。使用会聚束电子衍射(CBED),直接测定了点群与空间群。

1 实验方法

采用了两种成分(wt.-%)的铸态合金:Mg-5.63Zn-0.49Zr-3.45Y(简称合金A)以及Mg-5.56Zn-0.47Zr-1.72Y(简称合金B)。透射电镜薄膜样品用双喷方法制取,详见文献[5]。实验工作在JEM-2000FX型分析电子显微镜上进行,采用侧插式双倾台对试样进行大角度倾转,工作电压为120 kV。单晶电子衍

射谱的标定及矩阵运算利用IBM/PC计算机完成,其相机常数 $L\lambda$ 从衍射谱负片中出现的MgO多晶环精确内标。

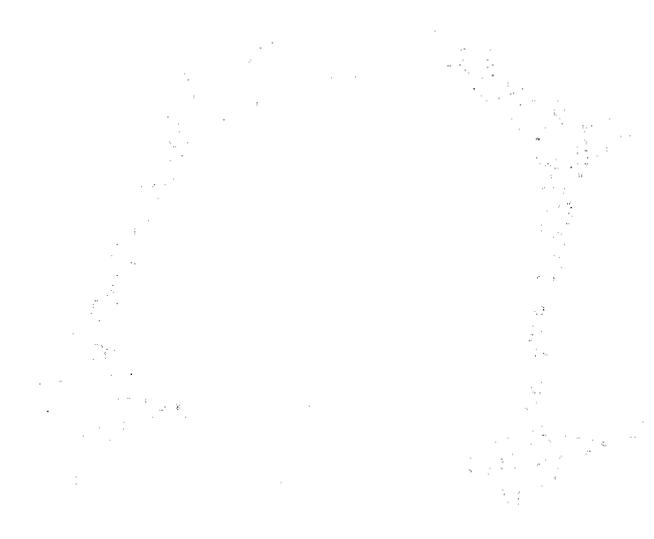
2 实验结果与分析

2.1 W和W'相的形貌特征及选区电子衍射

在高Y含量的合金中,稀土化合物均为W相,呈层片状共晶产物形式分布于晶界,其形貌见图1。利用选区电子衍射,证实W相为FCC结构,点阵参数 $a=0.685\text{ nm}$ 。图2给出了W相的明场及 $(220)_W$ 反射的中心暗场像。

在Y含量较低的合金B中,发现了W相的有序相W'相。图3为该合金中的晶界稀土相形貌,与合金A中的稀土相形貌完全相同。但是,利用小的场限光阑进行选区电子衍射发现,图中沿标志线区域(区域B)与其它区域(区域A)的结构不同。在DIFF模式下,按衍射谱中的菊池带方向,对该视场进行

①航空科学基金资助项目,1992年11月21日收到初稿;②郑州工学院



大角度倾转, 并寻找低指数晶带轴。图 4 给出了 A 区与 B 区的三个低指数晶带轴 [001]、[011] 及 [111] 衍射谱组成的标准菊池图三角形。其中, A 区为 FCC 的 W 相衍射。从三个低指数晶带轴的 B 区衍射, 发现三个方向的倒易点阵矢量均为 W 相的 1/3, 即: $\bar{g}_{100}^* = (1/3) \bar{g}_{100W}^*$, $\bar{g}_{010}^* = (1/3) \bar{g}_{010W}^*$, $\bar{g}_{001}^* = (1/3) \bar{g}_{001W}^*$, 因而正空间基矢应为 W 相基矢的 3 倍: $a = 3a_W$, $b = 3b_W$, $c = 3c_W$ 。从而判断 B 区为 A 区的一种有序结构, 仍为 FCC 结构, 但点阵常数增加了 3 倍: $a = 2.055\text{nm}$ 。该结构尚无文献报导, 本文将之命名为 W' 相。

根据图 4 的选区电子衍射可见, W 相和 W' 之间具有简单的位向关系: $(100)_W // (100)_{W'}$, $(010)_W // (010)_{W'}$, $(001)_W // (001)_{W'}$ 。

在合金 B 中, 实验也发现不与 W 相相连而单独形成的块状 W' 相, 如图 5(a) 所示。图 5(b) 的 [111] 带轴衍射证实块状稀土相为 W' 相。

2.2 W 相和 W' 相与基体的位相关系

按照 W 相的 Bragg 位置倾转样品, 获得多个带轴下 W 相与基体 $\alpha\text{-Mg}$ 的两相电子衍射谱。然而, 在两相电子衍射谱上, 寻找不到具有严格平行关系的低指数晶面(倒易点重合)。图 6 给出了在 $[111]_{W'}$ 、 $[112]_W$ 及 $[011]_W$ 带轴下的两相衍射谱。从衍射谱中找出近似的平行晶面(也可按比例测出), 并考虑 180° 衍射标定的不唯一性, 计算出晶向变换指数如下:

$$\begin{aligned}
 & \text{图 6(a): } (200)_{\text{Mg}} // (-2.495 \ 4 \ -1.505)_W \\
 & \quad \quad \quad [011]_{\text{Mg}} // [111]_W \\
 & B_{11} = \begin{bmatrix} -0.143 & -0.121 & 0.637 \\ 0.282 & 0.090 & 0.427 \\ -0.349 & 0.439 & 0.078 \end{bmatrix} \\
 & \quad \quad \quad (200)_{\text{Mg}} // (2.495 \ -4 \ 1.505)_W
 \end{aligned}$$

图 2 合金 A 中晶界 W 相

a—明场; b— $(220)_W$ 反射暗场; c—选区电子衍射

$$B_{22} = \begin{bmatrix} 0.404 & -0.017 & 0.064 \\ -0.104 & 0.098 & 0.710 \\ 0.220 & -0.503 & 0.102 \end{bmatrix}$$

图 6(c): $(0-1-1)_{Mg} // (0.424 -2 2)_W$
 $[1-2 2]_{Mg} // [011]_W$

$$B_{31} = \begin{bmatrix} -0.408 & 0.166 & 0.370 \\ 0.105 & -0.437 & 0.201 \\ 0.202 & 0.041 & 0.635 \end{bmatrix}$$

$(0-1-1)_{Mg} // (-0.424 2 -2)_W$
 $[1-2 2]_{Mg} // [011]_W$

$$B_{32} = \begin{bmatrix} -0.408 & 0.167 & 0.371 \\ 0.115 & -0.437 & 0.201 \\ 0.202 & 0.041 & 0.635 \end{bmatrix}$$

图 6(d): $(-212)_{Mg} // (-2.329 -1.671 1.671)_W$
 $[-345]_{Mg} // [011]_W$

$$B_{41} = \begin{bmatrix} 0.340 & 0.102 & -0.123 \\ -0.038 & -0.090 & -0.743 \\ -0.323 & 0.449 & -0.120 \end{bmatrix}$$

$(-212)_{Mg} // (2.329 1.671 -1.671)_W$
 $[-345]_{Mg} // [011]_W$

$$B_{42} = \begin{bmatrix} -0.340 & -0.102 & 0.123 \\ -0.323 & 0.449 & -0.120 \\ -0.038 & -0.090 & -0.743 \end{bmatrix}$$

图 4 选区电子衍谱

$[011]_{Mg} // [111]_W$

$$B_{12} = \begin{bmatrix} 0.028 & 0.393 & 0.124 \\ -0.422 & 0.182 & 0.335 \\ 0.209 & -0.167 & 0.683 \end{bmatrix}$$

图 6(b): $(0-1-2)_{Mg} // (1.047 1.953 -1)_W$
 $[1-21]_{Mg} // [112]_W$

$$B_{21} = \begin{bmatrix} -0.195 & -0.244 & 0.212 \\ 0.274 & -0.311 & -0.485 \\ 0.331 & -0.186 & 0.626 \end{bmatrix}$$

$(0-1-2)_{Mg} // (-1.047 -1.953 1)_W$
 $[1-21]_{Mg} // [112]_W$

可见，各矩阵元素的绝对值不能完全对应。利用以上矩阵运算发现，Mg-W 之间没有 HCP-FCC 结构之间常见的取向关系 $\langle 110 \rangle_{HCP} // \langle 110 \rangle_{FCC}$, $\{001\}_{HCP} // \{111\}_{FCC}$ 。计算各两相谱中 W 相的晶带轴 $\langle UVW \rangle_W$ 之间的夹角，以及 α -Mg 晶带轴 $\langle UVW \rangle_{Mg}$ 之间的夹角发现，两者不能符合。即在极图操作上，两相的极点投影不能重合。可以得出，W 相以及 W' 相与基体间没有确定的位相关系。图 6(c)、(d) 给出了在 W 相 [011] 方向出现的两个 α -Mg 晶带轴衍射，它们并不对应两种取向，而是 W-Mg 之间没有位向关系的结果。

图 6 两相电子衍射

(a)— $[111]_W // [011]_{Mg}$; (b)— $[112]_W // [121]_{Mg}$; (c)— $[011]_W // [122]_{Mg}$; (d)— $[011]_W // [352]_{Mg}$

2.3 W 相与 W' 相的点群与空间群

图 5 为 W 相在 $[111]$ 轴和 $[011]$ 轴方向的会聚束衍射图 (CBDP)。由 $[111]$ 带轴图 (a), 判断全图的对称性为 $3m$ 。相应地, 可能的衍射群

有 $3m$, $3m1_R$ 及 6_Rmm_R , 但符合于立方晶系 $[111]$ 轴可能的衍射群只有 6_Rmm_R 和 $3m$, 分别对应 $m3m$ 和 $43m$ 点群^[12]。从 $[011]$ 带轴图 (b), 全图具有 $2mm$ 对称性, 可能的衍射群有

$2mm$, $2mm1_R$ 及 4_Rmm1_R , 但符合于立方晶系 [011]轴可能的衍射群只有 4_Rmm1_R , 对应于 $m3m$ 点群。因此, 确定 W 相的点群为 $m3m$ 。

点群为 $m3m$ 对应 4 种空间群。W 相在各

带轴的衍射盘内均未出现明显的 G-M 线, 因而其空间群为 $Fm3m$ 。

W'相与 W 相具有相同的点阵结构, 因而具有相同的点群与空间群。

图 7 W 相的 CBDP

(a)—[111]轴; (b)—[011]轴

3 结论

(1) W 相以层片状共晶产物形式分布于晶界, FCC 结构, $a=0.685$ nm;

(2) 在 Y 含量较低的合金中发现了 W'相, 其点阵参数为 W 相的 3 倍。W'相与 W 相同时产生, 两者之间具有简单的位向关系: $(100)_W // (100)_{W'}$, $(010)_W // (010)_{W'}$, $(001)_W // (001)_{W'}$;

(3) W 相、W'相与基体间没有位向关系;

(4) W 相与 W'相的点群为 $m3m$, 空间群为 $Fm3m$ 。

参考文献

- 1 Raynor G V. The Physical Metallurgy of Magnesium and Its Alloys. London: Pergamon, 1959.
- 2 Leontis T E. In: Spedding F H and Daane A H (ed). The Rare Earths. New York: John Wiley Sons, Inc. 1961.

455-498.

- 3 Roberts C S. Magnesium and Its Alloys. New York: John Wiley Sons, Inc. 1960.
- 4 Emley E F. Principles of Magnesium Technology. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- 5 Zhang S Q. Acta Metall Sinica. 1990. 3A(2): 110-115.
- 6 Luo Z P, Zhang S Q. In Electron Micrography 1. Singapore: World Scientific, 1992. 352-353.
- 7 Дриц М Е Цдр. Магнелие Сплавы Ситтрием. Москва: Изв Наука, 1979.76-93.
- 8 Ладежнова Е М Цдр. Изв. АН СССР. Металлы, 1979. (1): 217-221.
- 9 Ладежнова Е М Цдр. Изв. АН СССР. Металлы, 1982. (4): 204-208.
- 10 陶春虎, 张少卿, 鲁立奇. 中国稀土学报, 1990. 8(2): 150-153.
- 11 罗治平, 张少卿, 隗国等. 材料工程, 1992. (7-9): 256-257.
- 12 魏全金编. 材料电子显微分析. 北京: 冶金工业出版社, 1990.74.