

特约专栏

## 镁合金中的准晶及其相变

杨志卿, 刘建方, 叶恒强

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 二十面体准晶 (IQC) 相强化的 Mg-Zn-Y/RE 合金具有优良的室温和高温力学性能, 且可通过热变形处理进一步提高其力学性能。但此类 Mg 合金在铸造和热处理时往往会形成有害的晶体相, 从而弱化 IQC 相的强化作用。准确了解此类 Mg 合金中的相变类型、序列和温度, 尤其是 IQC 相的变化, 对通过优化处理工艺提高材料性能非常重要。为深入了解 Mg 合金中准晶相变的规律和机制, 选用成分为  $\text{Mg}_{95}\text{Zn}_{4.3}\text{Y}_{0.7}$  的合金作为研究对象, 采用原位加热透射电子显微术实时研究了 IQC 相到面心立方 W 相  $\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Y}_2$  和六方 H 相  $\text{Zn}_3\text{MgY}$  的相变, 及 W/Mg 和 H/Mg 界面上生长 IQC 的固态相变。IQC→W 和 IQC→H 的相变温度分别为 720 K 和 727 K。金属间化合物准晶一般由液态形成, 但原位加热观察发现升温至 573 K 和 593 K 时, IQC 相颗粒就在六方 H 相和立方 W 相的表面上固态外延形核生长。借助像差校正扫描透射电子显微术研究了准晶和晶体间界面的原子结构, 从原子尺度解释了金属间化合物准晶在固态条件下的起源。固态准晶相变的研究为认识准晶起源开辟了新天地。

**关键词:** Mg 合金; 准晶; 相变; 显微结构; 界面; 电子显微学

**中图分类号:** TG146. 2<sup>+</sup>2; TG111. 5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-3962(2016)05-0345-11

## Quasicrystal and Related Phase Transformations in Mg Alloys

YANG Zhiqing, LIU Jianfang, YE Hengqiang

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** Mg-Zn-Y/RE alloys show excellent mechanical properties at both ambient and elevated temperatures due to the presence of icosahedral quasicrystal (IQC) phases. Thermomechanical processing can further improve the mechanical properties of this kind of Mg alloys. However, deleterious crystalline phases (such as  $\text{W-Zn}_3\text{Mg}_3\text{Y}_2$  and  $\text{H-Zn}_3\text{MgY}$ ) can be formed during solidification or post processing at certain temperatures, impairing the strengthening effect of IQC. The nature, sequence and corresponding temperature of the transformation of IQC phase are still unclear so far. In situ transmission electron microscopy studies were performed to study the phase transformation and underlying mechanisms in a  $\text{Mg}_{95}\text{Zn}_{4.3}\text{Y}_{0.7}$  alloy. During in situ heating, IQC was transformed to W and H at 720 K and 727 K, respectively. Interestingly, solid-state formation of IQCs was observed at H/Mg and W/Mg interfaces upon heating to 573 K and 593 K, respectively. The solid-state nucleation and growth of IQCs in crystalline systems are in stark contrast to that occurred in liquids. The atomic level mechanism of solid-state transformation from crystals to IQCs was discussed, based on atomic resolution studies on interfaces between IQCs and crystals. The solid-state formation of IQCs opens a new window on understanding the origin of IQCs.

**Key words:** Mg alloys; quasicrystal; phase transformation; microstructure; interface; electron microscopy

### 1 前言

目前, 镁合金已成功代替了部分钢和铝合金, 应用

于汽车等运载工具中一些常温下的非主力承受部件。汽车的不少部件在应用过程中要承受高温和长时间应力作用, 因此对合金材料的耐热性能具有很高的要求。目前应用最广的 Mg-Al 系合金拥有优良的室温性能, 但高温强度和抗蠕变性能差。因此, 为了更多地利用 Mg 合金实现装备轻量化, 开发具有优异抗蠕变性能的耐热镁合金就显得尤为关键<sup>[1-3]</sup>。镁合金的高温变形特点主要是晶界滑移与晶内位错运动相结合, 其中晶界滑移占主导

收稿日期: 2015-06-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51171189, 51371178, 51390473); 辽宁省自然科学基金 (2015020237)

第一作者: 杨志卿, 男, 1972 年生, 副研究员, Email:

yangzq@imr.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.05.03

地位<sup>[1]</sup>。Mg-Al 系合金高温性能差的主要原因是晶界上的强化相  $Mg_{17}Al_{12}$  的热稳定性低,在高温条件下晶界软化而容易发生晶界滑移,且不再能有效阻碍位错穿过晶界,从而导致其强化能力减弱<sup>[4]</sup>。因此在设计耐热镁合金时,应尽量提高合金的高温组织稳定性,尤其是晶界附近显微结构的稳定性,以增大位错运动阻力,并限制晶界滑移<sup>[1]</sup>。

1979 年, Drits 发现添加元素 Y 有利于提高镁合金的高温性能<sup>[5]</sup>。Mg-Y 合金的高温蠕变强度远高于 Mg-Al 和 Mg-Mn 合金,且其抗蠕变性能随 Y 含量的增加而提高。Mg-Y 合金优异的高温性能主要源于 Y 在 Mg 中产生显著的固溶强化和沉淀强化效应。由于 Y 在 Mg 中的固溶度较大,因此在 Mg-Y 二元合金的基础上通常还需添加 Zn, Nd 等合金元素以降低 Y 在 Mg 中的固溶度,从而使在 Y 含量不变的前提下析出相的体积分数增加。1993 年,罗治平等将 Mg-Zn-Y 合金中的三元平衡相 Z 相确定为二十面体准晶相(IQC),为高温耐热镁合金的设计提供了一种新思路<sup>[6]</sup>。迄今,人们已经研发了大量的 IQC 强化的 Mg 合金,发现当 Zn:RE 原子比约为 6 时,铸态 Mg-Zn-RE 合金中的第二相主要是 IQC。IQC 中原子的非周期排列使得其硬度高,界面能低, IQC/Mg 界面结合强,故可作为 Mg 合金的高效强化相<sup>[7]</sup>。但是除了 IQC 强化相,在 Mg-Zn-RE 合金中往往还存在与 IQC 竞争的晶体相,如  $W-Zn_3Mg_3Y_2$  和  $H-Zn_3MgY$ <sup>[8]</sup>。热机械加工处理时,部分 IQC 常常转变成 W 相或 H 相晶体<sup>[9]</sup>。这些晶体相通常与 Mg 基体形成非共格的弱结合界面,弱合金的力学性能。因此,深入认识 IQC、W 相和 H 相等的相变规律对于通过优化处理工艺制备 IQC 强化的高性能 Mg 合金非常重要。

另外,自从以色列科学家 Shechtman<sup>[10]</sup>发现金属间化合物准晶以来,虽然经过了 30 多年广泛而深入的研究,在准晶的制备、结构和物理性能等方面取得了很大的进展<sup>[11-15]</sup>,但有一个基础科学问题——“准晶的起源”仍没有得到解决<sup>[16-18]</sup>。目前,关于金属间化合物准晶形成的研究都是基于熔体中已存在的二十面体团簇的基础之上,研究人员认为熔体中本身就存在二十面体团簇,它们可以作为准晶的形核点<sup>[19-20]</sup>。有学者认为在 Mg-Zn-RE 合金内的金属间化合物晶体相和 Mg 之间界面上观察到的准晶相,是冷却过程中高温时形成的金属间化合物与液态 Mg 发生包晶反应的产物<sup>[21-22]</sup>。但需要指出的是,即便 IQC 可以通过包晶形核,在水淬快速冷却过程中也很可能难以长大到亚微米尺度。由此可见,热处理过程中形成准晶的机理仍缺乏深入的研究,包括相变温度、形核位置和生长规律等重要相变参数尚不够清

楚。即使包晶反应能够将部分有害金属间化合物晶体转变成 IQC,但是从工业生产的角度来看,在 720 K 以上的温度进行 Mg 合金热处理不仅能耗高,而且容易引发晶粒和强化相的粗化,使得材料强度下降,故可行性不高。因此,研究 Mg 合金中的准晶及相关相变,能为高性能 Mg 合金的加工和处理提供重要参考数据。另一个重要的科学问题是:结合晶体中已知的原子周期性的占位特征和它们在相变中发生的位置变化的实验观察,有可能为理解热处理过程中准晶的起源提供有关原子尺度的关键信息。本文总结了作者课题组近期关于 Mg 合金中的准晶及相关相变的主要研究结果<sup>[23-24]</sup>。

## 2 实验

选用纯度为 99.9% 的 Mg, Zn 和 Mg-Y 中间合金作为原始材料,在氩气保护气氛下用高频感应炉熔炼制备 Mg-4.3Zn-0.7Y(原子百分数,下同)合金。利用 X 射线衍射和差热分析(DTA)分别初步了解材料的相组成、加热与冷却过程中的相变特征。DTA 分析显示块体合金加热时发生了两个相变,起始温度分别为 720 K 和 727 K<sup>[23]</sup>。

利用扫描电镜(SEM)观察合金中 IQC 的分布情况。利用 Tecnai F20 电镜进行透射电镜(TEM)显微结构分析和原位加热实验。原位加热 TEM 实验过程中,首先基于 DTA 分析的结果,快速升温至 500 K 左右,然后采用逐级升温的方式,温度每升高一级,保温一定时间,观察感兴趣区域的显微结构变化。完成原位加热观察后,切断加热电流,样品快速冷却至室温。在像差校正扫描透射电镜(STEM) Titan 60-300 上利用 Z 衬度成像技术研究材料原子尺度的精细结构。Z 衬度技术利用高角环形暗场探测器(HAADF)接收发生大角度卢瑟福散射的电子成像,像点亮度基本正比于原子序数的平方  $Z^2$ ,能同时给出材料的原子尺度的结构与化学信息<sup>[25-27]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 铸态合金的显微结构

图 1 为铸态样品显微结构的背散射 SEM、TEM 和 HAADF-STEM 观察结果。背散射 SEM 照片中呈较暗衬度的是 Mg 基体,呈较亮衬度的是富含 Zn 和 Y 的网状形式分布的第二相。图 1b 和 1c 是同一个共晶胞微区的 TEM 明场照片和 HAADF-STEM 照片。第二相在 TEM 明场照片中呈较暗的衬度,而在 HAADF-STEM 照片中由于富含重原子 Zn 和 Y,呈较亮的衬度。电子衍射分析表明第二相为 IQC,如图 2 所示。IQC 相在凝固过程中

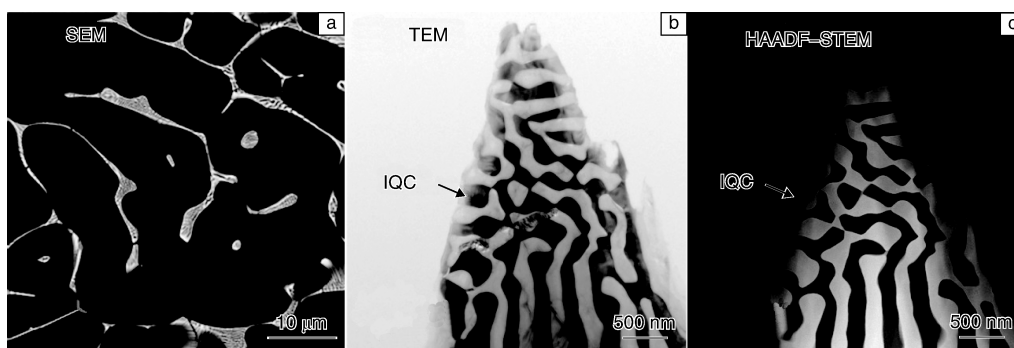


图1 Mg-4.3Zn-0.7Y合金显微结构: (a)背散射SEM照片, (b)TEM明场照片, (c)HAADF-STEM照片

Fig. 1 Microstructures of Mg-4.3Zn-0.7Y (at.%) alloy: (a) SEM, (b) TEM, and (c) HAADF-STEM

与Mg在晶界处形成典型的共晶片层组织。

图2是合金中第二相的3个典型选区电子衍射(SAED)图。图2a~c的衍射图分别显示5次、3次和2次旋转对称性,表明该合金中的第二相为IQC。二十面体准晶内的原子在三维空间呈非周期排列,而投影在六

维空间中则呈周期排列。根据Elser指数标定法<sup>[28]</sup>,在SAED图中标出了两个最强的衍射斑的指数分别为沿二次轴的(442002)和沿五次轴的(442222)。此外,大量TEM衍衬分析和高分辨观察未发现铸态合金中的IQC与Mg基体存在特定的取向关系。

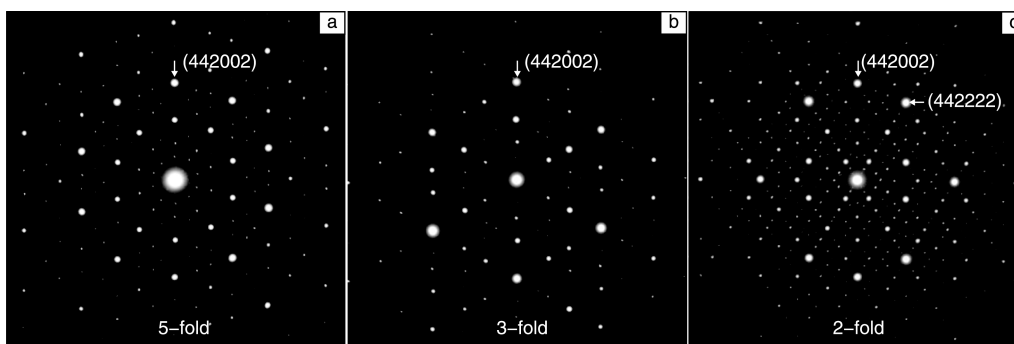


图2 IQC相的电子衍射分析: (a)5次轴, (b)3次轴, (c)2次轴

Fig. 2 Electron diffraction analyses on IQC: (a) 5-fold axis, (b) 3-fold axis, and (c) 2-fold axis

### 3.2 IQC→晶体相变

#### 3.2.1 IQC→W相变

铸态合金晶界上的IQC相通常为较厚的长条状。原位TEM观察发现,晶界上的长条状IQC相在633 K开始溶解,如图3a所示。温度升高至673 K,长条状IQC相形态开始明显转变,形成条带状结构,如图3b所示。电子衍射分析确定条带状相为立方W相。图3c和3d为图3a中白色虚线框的区域,保持温度在673 K时,IQC相从左往右不断被转变为W相过程中拍摄的图像。图3e是对应图3d区域的HAADF-STEM像,长条状IQC相和条带状W相的相界面清晰可见。沿灰线段进行能谱(EDS)线扫描,发现IQC相和W相的成分稍有差异,IQC相中的Mg和Zn含量要高于W相的,但Y含量要低于W相,结果如图3f所示。EDS成分测量显示IQC相和W相可近似表示为 $Zn_6Mg_3Y$ 和 $Zn_3Mg_3Y_2$ 。经EDS线扫描分析显示图3e中条带状W相之间的较暗衬度的

区域富含Mg,而贫Zn和Y。这说明在相变过程中,Mg、Zn和Y 3种元素发生了长程扩散和重新分布。新形成的W相与IQC有取向关系: $[111]_W // 3f_{IQC}$ ,  $(2-20)_W // (442002)_{IQC}$ ,如图3e插图所示。

在铸态合金中,IQC相在三叉晶界处往往形成共晶片层组织。原位TEM加热时,首先观察到共晶片层区域较薄的IQC片在633 K时开始发生溶解,到673 K仍只发生溶解。进一步提高加热温度至688 K,将会发生相变。图4记录了共晶片层结构的IQC相在688 K加热时的微观结构变化。铸态合金中的片层IQC相加热到688 K时,大部分已经发生溶解,残留的黑色相经电子衍射分析仍为IQC相,如图4a插图所示。在688 K保温,IQC相继续溶解,如图4b和4c所示。但是在保温约130 s后,电子衍射分析显示剩余的部分已经转变成了W相,最终的形貌如图4d所示。图4e为原位加热实验结束后拍摄的该区域的HAADF-STEM照片,衬度最



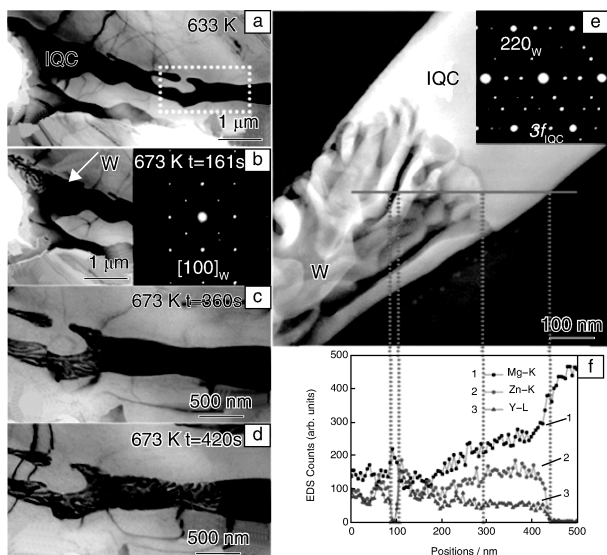


图 3 厚大 IQC 向 W 相转变的原位 TEM 观察: (a) 633 K, (b) 673 K, 161 s, (c) 673 K, 360 s, (d) 673 K, 420 s, (e)~(f) 相变界面 HAADF-STEM 照片和成分

Fig. 3 In situ TEM observations of IQC  $\rightarrow$  W transformation for thicker IQC at grain boundaries: (a) dissolution of IQC at 633 K, (b)~(d) heating at 673 K for 161 s, 360 s and 420 s, respectively. (e)~(f) HAADF-STEM image and composition analysis for IQC/W interface region.

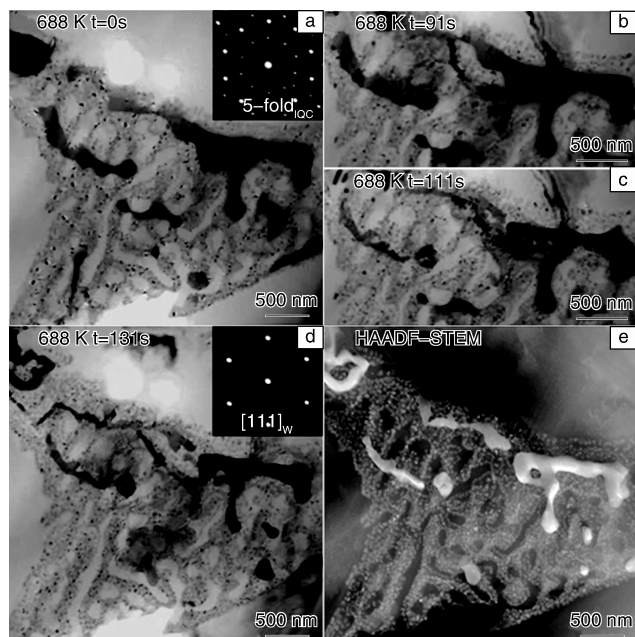


图 4 在 688 K 温度下原位 TEM 加热时共晶片层区域 IQC 溶解与相变: (a) 0 s, (b) 91 s, (c) 111 s, (d) 131 s, (e) 图 d 区域的 HAADF-STEM 照片

Fig. 4 In situ TEM observations of dissolution and transformation of IQC at 688 K for different heating time: (a) 0 s, (b) 91 s, (c) 111 s, (d) 131 s, and (e) HAADF-STEM image for the region shown in (d)

亮的颗粒是 W 相。与图 4a 相比,发现 W 相的体积要明显小于 IQC 相的体积。因此,不仅一部分 IQC 相发生溶解,还发生了 IQC 相到 W 相的相变。弥散分布的细小颗粒为 Mg-Y 化合物<sup>[23]</sup>。

### 3.2.2 IQC $\rightarrow$ H 相变

图 5 是胞状共晶 IQC 相原位加热过程中结构演变的系列图像。铸态样品从室温升至 648 K 时,共晶 IQC 相已有很小一部分发生溶解;升温至 688 K, IQC 相的溶解速度加快,如图 5a 和 5b 所示。除了 IQC 相继续溶解,在 688 K 保温 410 s 后,其中在残留的 IQC 晶粒在

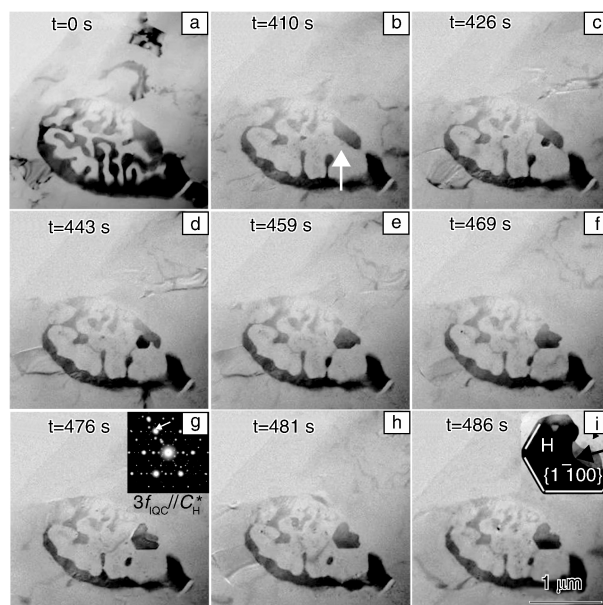


图 5 在 688 K 原位加热过程 IQC 相转变为 H 相的录像上截取的一系列图像: (a) 在升温至 688 K 之前, IQC 已部分溶解, (b)~(i) 一个颗粒在平直的 IQC/Mg 界面上长大的过程, (b) 上的白色箭头指向一个新出现的微小颗粒, (g) 和 (i) 中的插图分别为新形成的 H 相与 IQC 的复合电子衍射谱与放大像。

Fig. 5 Snapshots showing the transformation of IQC  $\rightarrow$  H during in situ heating at 688 K: (a) an image showing partial dissolution of IQC due to heating at temperatures below 688 K, (b)~(i) formation and growth of a new particle on the flat IQC/Mg interface. Insets in (g) and (i) are a composite SAED pattern and an enlarged image for IQC and the newly formed H phase particle, respectively.

一侧的 IQC/Mg 界面处出现了一个很小的颗粒,如图 5b 中的白色箭头所示。此时由于颗粒尺寸太小,衬度还不够明显。在  $t = 426$  s 时,这个新颗粒的衬度已经很明显,而且表面具有小面特征,而且 4 个平直的表面夹角互相约为  $120^\circ$ ,如图 5c 所示。在  $t = 443$  s 时,这个新颗粒继续长大,显示出六边形的一部分轮廓,新颗粒旁



边的 IQC/Mg 界面向 IQC 相一侧不断凹进, 如图 5d 所示。随着时间的推移, 这个颗粒按特定的表面不断长大, 同时 IQC 晶粒尺寸不断缩小, 如图 5e~i 所示。这个新形成的具有小面特征的颗粒由电子衍射分析确定为六方 H 相, 平直的侧表面是  $\{1-100\}$  晶面, 如图 5g 和 5i 的插图所示。根据 Wulff 法则<sup>[29]</sup>,  $\{1-100\}$  晶面的表面能最低, 所以生长时这些晶面不断扩展, 使系统的自由能最小。H 相的  $[0001]$  轴平行于 IQC 相的三次轴, 并且 H 相的  $\{22-40\}$  衍射斑与 IQC 相的  $\{442002\}$  衍射斑几乎重合, 如图 5g 插图的箭头所示。H 相的成分经能谱测量为  $\text{Zn}_{57.1}\text{Mg}_{24.4}\text{Y}_{18.5}$ , 可表示为  $\text{Zn}_3\text{MgY}$ 。

在原位 TEM 加热时, Mg-4.3Zn-0.7Y 合金中在 673 K 发生 IQC 向 W 相转的转变; 当温度升高至 688 K 后, 三叉晶界处剩余的 IQC 共晶片层开始向 H 相转变, 也有部分剩余的 IQC 继续转变成 W 相。原位加热过程中 W 相和 H 相的长大速度都是由原子扩散速度控制的, 满足 Avrami 方程<sup>[23]</sup>。原位 TEM 观察到的两个相变温度比 DTA 分析在大块样品中测到的两个相变的开始温度低约 50 K, 这是 TEM 样品薄膜效应造成的结果<sup>[30]</sup>。因此, DTA 曲线上的在 720 K 和 727 K 的两个吸热峰应该分别对应于 IQC→W 和 IQC→H 相变。鉴于 IQC 为该合金的有效强化相, 但塑性变形过程中在 W/Mg 界面和 H/Mg 界面上容易形成微裂纹而导致界面开裂<sup>[31]</sup>。因此为了保障合金优异的力学性能, 该类合金的热处理温度不宜高于 IQC→W 的相变开始温度, 以避免发生 IQC 向 W 或 H 相的转变。

### 3.3 晶体/Mg 界面上的 IQC 固态形核与生长

#### 3.3.1 H/Mg 界面上形成 IQC

在铸态样品中, 发现有少量的六方 H 相。图 6a 为 H 相晶粒以及对应的  $[2-1-10]$  轴的 SAED 图。在室温时 H 相与 Mg 基体的界面非常光滑干净, 其上没有其他颗粒。升高温度至 573 K 并保温约 3 min 后, 在 H/Mg 界面上开始出现小颗粒, 它们随着加热时间的延长朝 Mg 基体一侧生长。进一步升高温度, 小颗粒的数量越来越多, 尺寸也不断变大。当温度达到 628 K 时, H/Mg 界面上已形成了大量尺寸达 100 nm 的小颗粒, 如图 6b 所示。经电子衍射和高分辨 HAADF-STEM 成像分析, 发现这些小颗粒为 IQC。此外, 还观察到随着 IQC 颗粒的生长, H/Mg 界面向 H 相内部移动, 这表明 IQC 相的生长消耗了 H 相。能谱分析 IQC 相的成分非常接近  $\text{Zn}_6\text{Mg}_3\text{Y}$ , 其 Mg 含量要高于 H 相, Y 含量明显低于 H 相, Zn 含量仅略低于 H 相。另外非常重要的一点是, 在整个相变过程中 H 相和 Mg 晶粒一直显示明显的衍衬度, 如图 6 所示。这表明在形成 IQC 的相变过程中 Mg 和 H 相

都没有发生熔化, 而是一直保持晶体状态。因此, 这些 IQC 颗粒不是由包晶或共晶反应生成, 而是固态相变的产物。

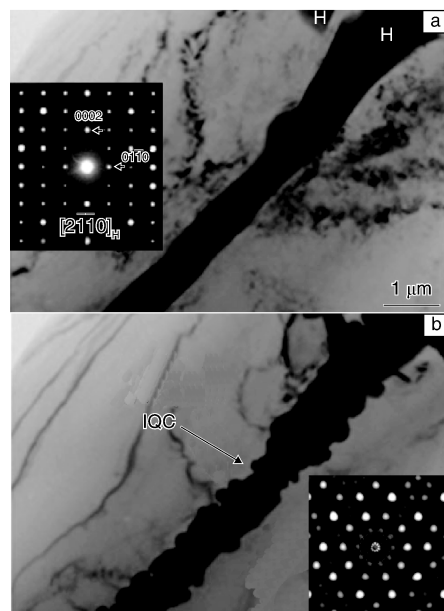


图 6 原位加热时 IQC 颗粒在 H 相周围先析出: (a) RT; (b) 628 K, 箭头所指小颗粒为 IQC。(a) 中插图为 H 相的电子衍射谱, (b) 中的插图为 IQC 沿五次轴的原子分辨率 HAADF-STEM 照片。

Fig. 6 IQC formation at H/Mg interfaces during in situ heating: (a) RT, (b) 628 K. Small particles indicated by the arrow in (b) are IQC. The insets in (a) and (b) are a SAED pattern of H phase recorded along the  $[2-1-10]$  zone axis and an atomic resolution HAADF-STEM image of IQC recorded along a 5-fold axis, respectively.

通过大量电子衍射和极图分析, 发现新形成的 IQC 颗粒和 H 相存在两种特定的取向关系<sup>[24]</sup>, 分别记为 OR1 和 OR2, 如图 7 所示。图 7a 和 7b 的衍射图对应取向关系 OR1, 可描述为  $[0001]_{\text{H}}//3f_{\text{IQC}}$ ,  $[11-20]_{\text{H}}//2f_{\text{IQC}}$ ,  $[2-1-10]_{\text{H}}//2f_{\text{IQC}}$ ; 图 7c 和 7d 的衍射图对应取向关系 OR2, 可描述为  $[0001]_{\text{H}}//2f_{\text{IQC}}$ ,  $[11-20]_{\text{H}}//5f_{\text{IQC}}$  (近似平行, 取向差仅有  $1.7^\circ$ ),  $[2-1-10]_{\text{H}}//2f_{\text{IQC}}$ 。两相之间特定的取向关系暗示相变中它们之间存在密切关系。

#### 3.3.2 W/Mg 界面上形成 IQC

将铸态合金在 753 K 保温 10 h 并淬火处理, 得到具有干净界面的立方 W- $\text{Zn}_3\text{Mg}_3\text{Y}_2$  相颗粒, 如图 8a 所示。图 8a 中的插图是 W 相  $[111]$  晶带轴的电子衍射谱。图 8b~f 为原位加热过程中这个 W 相颗粒与 Mg 界面变化的系列 TEM 照片。升温至 473 K 时, 在 Mg 基体中开始

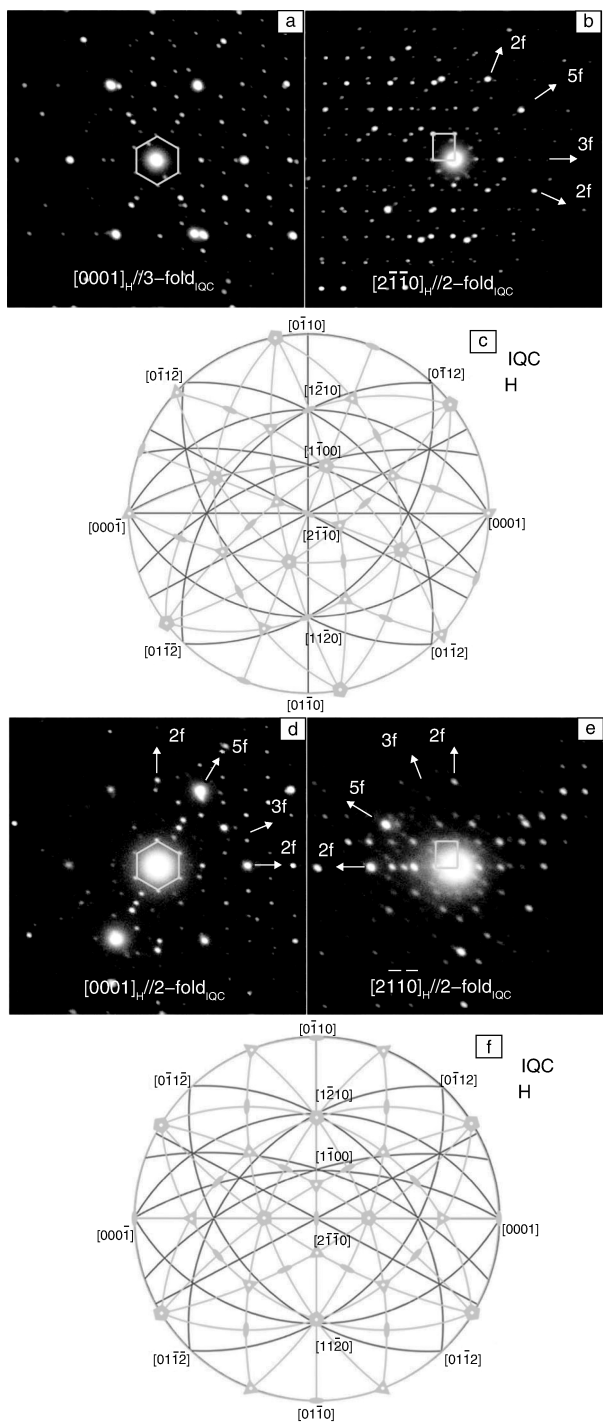


图 7 IQC 与 H 相取向关系的电子衍射和极图分析: (a) ~ (c) 和 (d) ~ (f) 分别对应于取向关系 OR1 和 OR2 的电子衍射谱和极图

Fig. 7 Orientation relationships between IQC and H phases: (a) ~ (c) SAED patterns and the stereogram for orientation relationship OR1, (d) ~ (f) SAED patterns and the stereogram for orientation relationship OR2

析出许多小颗粒; 继续升温至 573 K, 这些小颗粒不断长大, 尤其是在如图 8b 中的孔洞边缘处更加明显。经

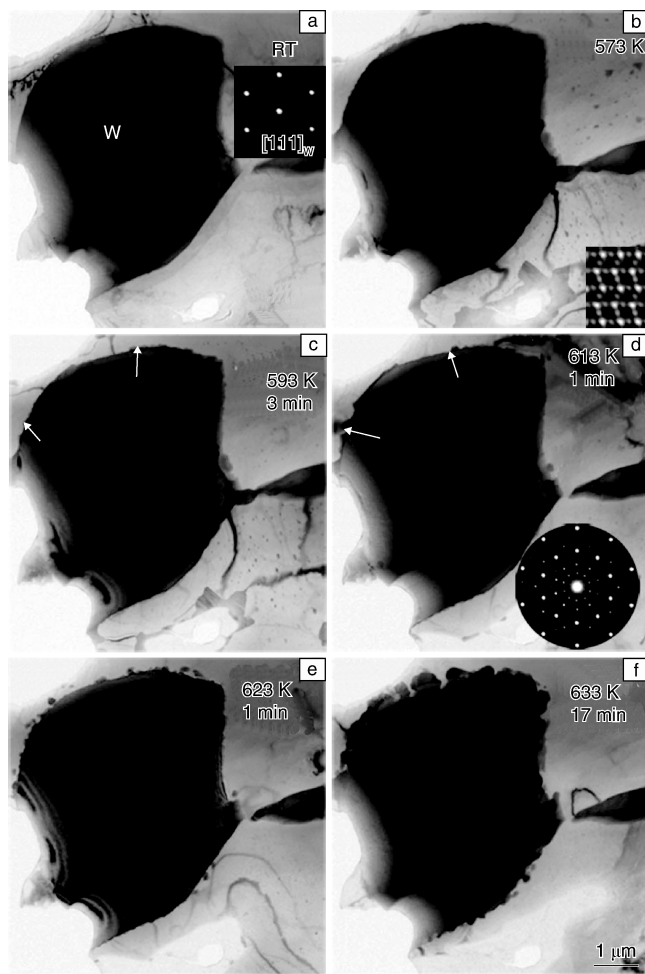


图 8 原位加热过程中在 W/Mg 界面上形成准晶颗粒: (a) 室温, (b) 573 K, (c) 593 K, (d) 613 K, (e) 623 K, (f) 633 K  
Fig. 8 Formation of IQC at W/Mg interfaces during in situ heating: (a) room temperature, (b) 573 K, (c) 593 K, (d) 613 K, (e) 623 K, and (f) 633 K

成分测量和衍射分析, Mg 晶粒中的这些析出相为六方结构的拉乌斯相  $\text{MgZn}_2$ 。图 8b 的插图是对应于该析出相  $[11\bar{2}0]$  晶带轴的高分辨 HAAD-STEM 照片。因此, 可推测在 473 ~ 573 K 区间, 淬火合金的基体中固溶的 Zn 在加热到此区间与 Mg 结合以  $\text{MgZn}_2$  相的形式沉淀析出。继续提高加热温度至 593 K, 析出的  $\text{MgZn}_2$  相又开始逐渐固溶至 Mg 基体中, 如图 8c 所示。在 593 K 保温约 3 min 后, 在 W/Mg 界面上开始出现小的颗粒, 并朝 Mg 基体一侧生长, 如图 8c 和 8d 中的箭头所示。继续升高温度, 这些颗粒不断长大, 通过电子衍射分析确定其为 IQC 相, 如图 8d ~ f 所示。图 8d 中的插图析出的 IQC 小颗粒的 5 次轴电子衍射谱。在 633 K 保温 17 min 后, 已有 IQC 颗粒长大至约 450 nm, 而且在 IQC 颗粒的旁边, W/Mg 界面向 W 相一侧凹进, 可见 IQC 相的生长消耗了部分 W 相。溶解的 W 相可以为 IQC 颗粒的

生长提供所需的(部分)Y原子。由图8可见,在W/Mg界面上形成 IQC 的过程中,W相和Mg都一直保持为晶体状态,因此这这也是一个固态相变。

对新形成的 IQC 颗粒与母相 W 相的取向关系进行了大量的复合电子衍射分析,发现 $[1-10]_W // 2f_{IQC}$ ,  $[1-31]_W // 5f_{IQC}$ , 分别如图9a和9b所示。将W相的 $[1-10]$ 轴和 IQC 的二次轴定为极图的中心点,与中心点夹角为 $31.48^\circ$ 的 $[1-31]_W$ 轴叠加在 IQC 的五次轴上,可以画出如图9c所示的W相和 IQC 的复合极图。上述操作使得与中心点夹角为 $90^\circ$ 的 $[111]_W$ 轴恰好叠加在 IQC 的一个三次轴上,即: $[111]_W // 3f_{IQC}$ 。这也被电子衍射实验所证实。但是,W相的所有 $\langle 110 \rangle$ 晶带轴和 IQC 的五次轴总是存在少量偏差,无法完全重合。因此,新形成的 IQC 相与 W 相存在唯一的取向关系:  $2f_{IQC} // [1-10]_W$ ,  $5f_{IQC} // [1-31]_W$ ,  $3f_{IQC} // [111]_W$ 。

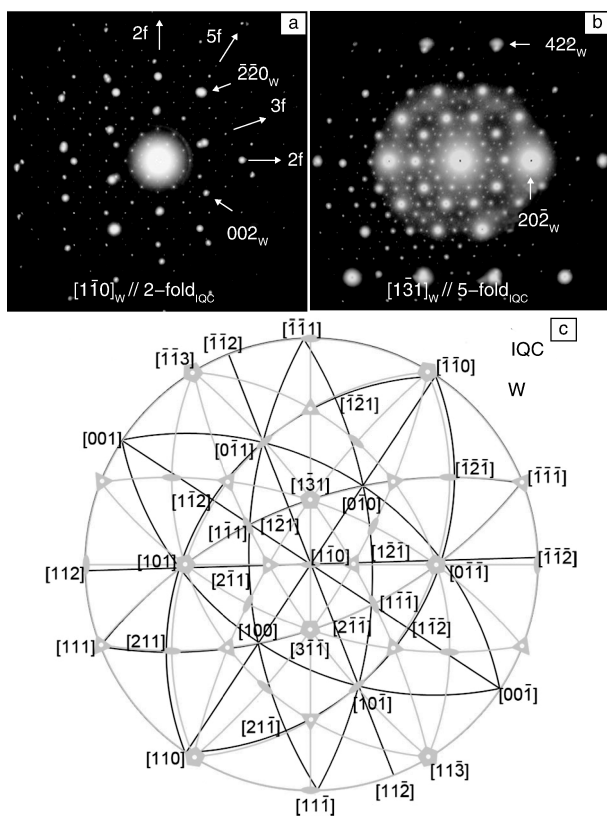


图9 IQC与W相取向关系的电子衍射和极图分析:(a)和(b)电子衍射谱,(c)极图。

Fig. 9 Orientation relationship between IQC and W phases: (a) ~ (b) SAED patterns, and (c) corresponding stereogram

### 3.3.3 IQC/H、IQC/W 的界面精细结构

电子衍射分析显示,大多数W相和H相颗粒与Mg晶粒不存在特定的晶体学取向关系,而新形成的 IQC 颗粒却总是跟W相或H相颗粒存在特定的取向关系,分

别如图7和9所示。因此,在H/Mg和W/Mg界面上 IQC 颗粒的形核必定与H相和W相密切相关。为了深入理解准晶颗粒的形成与生长机制,利用高分辨 HAADF-STEM 技术研究了 IQC/H 界面和 IQC/W 界面的原子尺度结构。

图10a和10b分别是对应于取向关系 OR1 和 OR2 的 IQC/H 界面的高分辨 HAADF-STEM 像。界面上灰色箭头所指的像点主要为 Y 的原子柱,其强度明显要弱于远离界面的 H 相中对应位置的像点,这是由 Y 和 Mg 原子的互扩散造成的。如图10示,新形成的 IQC 相与 H 相之间符合取向关系 OR1,  $2f_{IQC} // [2-1-10]_H$ ,  $3f_{IQC} // [0001]_H$ , 界面为 H 相的基面  $(0001)_H$ 。如果不考虑畸变,H相中 Zn1(灰白色)和 Zn2(深灰色)二十面体的二

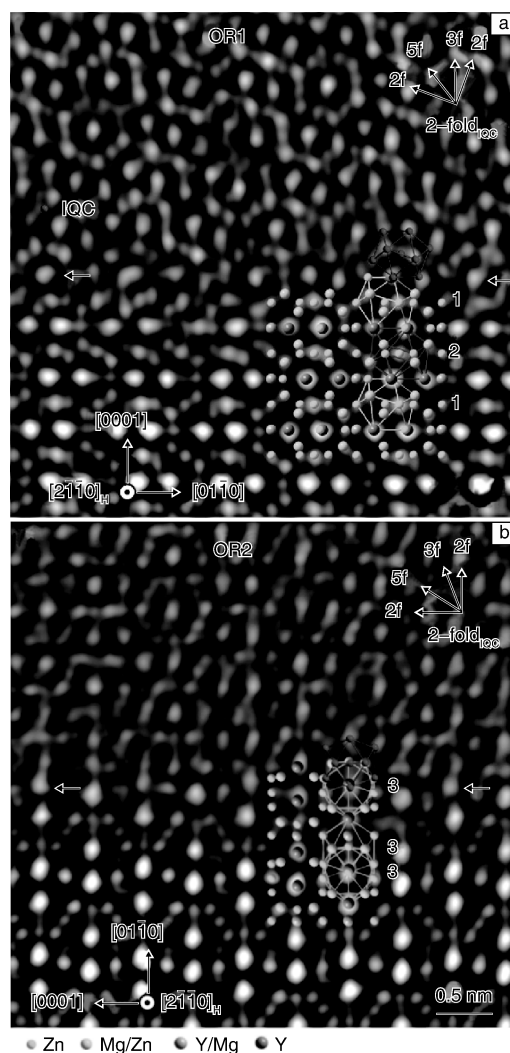


图10 IQC/H界面结构:(a) IQC与H相具有取向关系 OR1, (b) IQC与H相具有取向关系 OR2

Fig. 10 Atomic structure of IQC/H interfaces: (a) orientation relationship OR1, and (b) orientation relationship OR2



次轴平行于 $[2-1-10]_H$ 方向<sup>[32]</sup>。在界面上 IQC 相一侧, 核心二十面体(黑色)沿二次轴投影, 与 H 相界面上的 Zn1 二十面体以共顶点的方式连接, 这与 H 相内部 Zn2 二十面体和 Zn1 二十面体(图中下面的标为 2 和 1 的两个二十面体)的连接方式一致。图 10b 为 IQC 颗粒与 H 相之间符合 OR2 取向关系的界面,  $2f_{IQC} // [2-1-10]_H$ ,  $3f_{IQC} // [0001]_H$ ; 界面为 H 相的棱柱面 $(01-10)_H$ 。H 相中灰色的 Zn3 二十面体的五次轴或者二次轴平行于 $[2-1-10]_H$ 方向, 两个近邻的取向不同的 Zn3 二十面体以互相穿插的方式形成二十面体对(共一个双五棱锥, Pentagonal Bipyramid), 如图中两个标为 3 的二十面体。在界面上 IQC 相一侧, 黑色标记的核心二十面体沿二次轴投影, 与 H 相界面上的 Zn3 二十面体互相穿插, 这与 H 相内部 Zn3 二十面体对的连接方式完全一致。在图 10 所示的两个例子中, OR1 和 OR2 两种取向的 IQC 相的核心二十面体与 H 相表面的二十面体的连接都继承了 H 相内部二十面体的连接方式。换言之, 新的二十面体按外延方式在 H 相的表面形成, 作为 IQC 的核心来引发其形核。

图 11 是沿着 IQC 相的二次轴和 W 相的 $[1-11]$ 轴拍摄的 IQC/W 界面高分辨 HAADF-STEM 像。在 IQC 相的区域, 二十面体对称团簇沿二次轴的投影叠加于其上, 边长为 0.30 nm 的核心二十面体(黑色)在团簇的最里层。在界面附近, W 相中的 Mg 立方八面体与 IQC 相中二十面体对称团簇的第三层二十面体(灰白色)尺寸接近; 而且 W 相中的畸变立方八面体与 IQC 相中二十面体对称团簇的核心二十面体尺寸也接近。另外, 需要着重指出的是 W 相中的 Mg 立方八面体与 IQC 相中二十面体对称团簇的原子堆垛都是四面体堆垛结构。

原位加热至 573 K 和 593 K 时, 合金中 H/Mg 界面和 W/Mg 界面上开始析出 IQC 颗粒, 而且在这两个温度都显著低于 IQC 向 H 相或 W 相转变的温度。因此, 可考虑在适当的温度对热变形处理后的合金进行退火处理, 不仅能够保障 IQC 相的稳定性, 而且能使合金中的 H 相或 W 相与 Mg 的界面上析出 IQC 颗粒, 这不仅降低了有害相(H、W)的体积分数, 而且形成的 IQC/Mg 界面比 H/Mg、W/Mg 非共格界面的结合更强, 从而减轻热变形处理的副作用。

### 3.3.4 H/Mg 与 W/Mg 界面上形成准晶的机制

能谱分析显示在 H/Mg 和 W/Mg 界面上新形成的准晶颗粒的成分都非常接近  $Zn_6Mg_3Y$ , 而 H 相和 W 相的成分分别近似为  $Zn_3MgY$  和  $Zn_3Mg_3Y_2$ 。另外, 还观察到 H 相和 W 相随着准晶颗粒的长大发生了局部溶解, 见图 6 和 8。由此可知, H 相和 W 相通过局部溶解为准晶

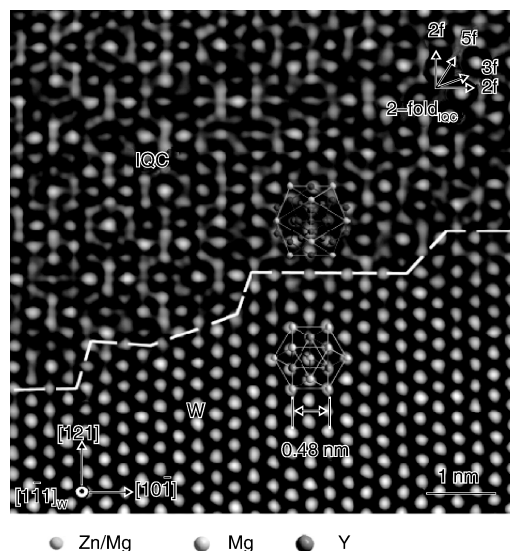


图 11 IQC/W 界面结构。IQC 内部二十面体团簇的核心二十面体、第二层和第三层原子分别用黑色、深灰色和灰白色球体标识。

Fig. 11 Atomic structure of IQC/W interface. Atoms on 1<sup>st</sup> to 3<sup>rd</sup> shell of an icosahedral cluster are shown in black, dark grey and hoary, respectively.

颗粒在 H/Mg 和 W/Mg 界面上的形成和长大提供了所需的 Y 原子。在固态晶体中不可能像在液态体系中那样靠随机取向的二十面体原子团簇的整体运动和吸收来形成准晶颗粒<sup>[33]</sup>, 而应是通过原子一个一个地扩散平移和重排来形成新结构, 这在能量上和几何上才更加可行。

六方 H 相中存在 4 种畸变的原子二十面体占位<sup>[32]</sup>, 其中的 3 种畸变较小的 Zn1、Zn2 和 Zn3 二十面体团簇已在图 10 中标出。二十面体团簇是 IQC 准晶的基本构成单元, 而其最内部是一个 12 个原子组成的核心二十面体。基于 IQC 与 H 相的这一结构相似性, 作者团队构建了在 H 相上形成 IQC 准晶的外延形核模型, 如图 12 所示。H 相的表面终止在基面含 Y 原子层上, H 相内部本身存在 Zn1(灰白色)和 Zn2(深灰色)二十面体连成的二十面体链, 如图 12a 所示。加热驱动原子的扩散, Mg 原子和 Y 原子之间互扩散, Zn 原子在界面附近的 Mg 基体中局部偏聚。当局部的 Zn 和 Y 达到一定的浓度时, 界面上 Mg 基体一侧偏聚的化学无序的原子需要有序化来降低局部自由能, 而四面体堆垛不仅能最小化比体积, 而且降低局部自由能<sup>[19,34]</sup>, 所以偏聚的原子首先在 H 相表面附近与 H 相表面的原子按四面体密堆重新占位。图 12b 显示 H 相表面处存在一个五棱锥(Zn1 二十面体的一部分), 偏聚的原子在这个五棱锥上按四面体密堆方式形成一个方向相反的新五棱锥(黑

色)。固态条件下, 每次只有一个或者几个原子重排到适当位置, 这样逐步进行, 完全不同于液态体系中准晶通过吸收整个的二十面体团簇来生长的过程<sup>[24,32]</sup>。Zn, Mg 和 Y 原子继续按四面体密堆重新排列, 在这个新五棱锥上最终形成一个完整的二十面体, 与 H 相中 Zn1 二十面体共顶点连接, 如图 12c 所示。在 H 相的棱柱面  $(01-10)_H$  上, 与上面的过程类似, 原子同样可以按四面体密堆方式逐步形成新的二十面体(黑色), 与 Zn3 二十面体共一个双五棱锥连接, 如图 12d~f 所示。新形成的黑色二十面体可以通过其表面持续地按照四面体密堆方式吸收原子, 逐步长大成 IQC 的一个基本构成单元——直径为 2 nm 的二十面体团簇<sup>[24]</sup>。以这个二十面体团簇为基础, 其周围的原子相继发生二十面体有序重组, 并且相邻团簇之间以覆盖(Covering)的方式相连<sup>[11,35]</sup>, 长大成如图 6b 所示的 IQC 颗粒。

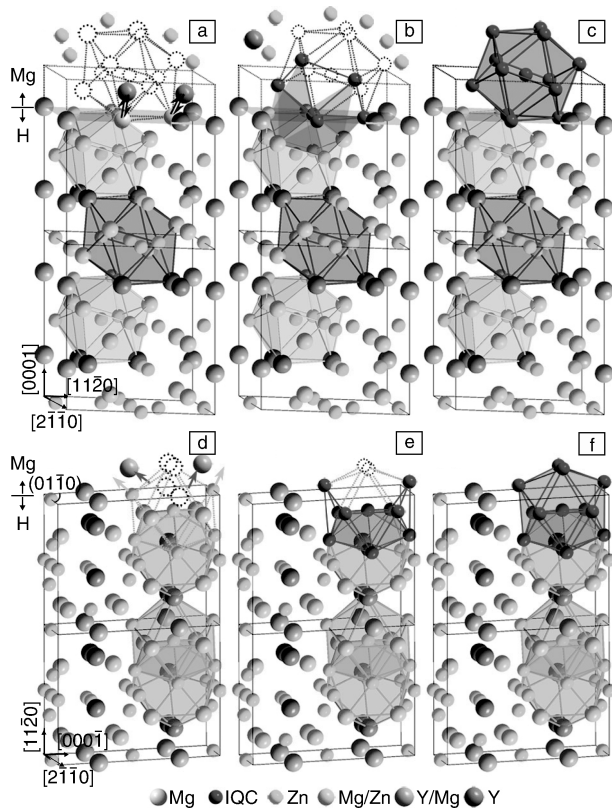


图 12 H 相上形成 IQC 的模型: (a)~(c) 在 H 相基面上形成与其具有 OR1 取向关系的二十面体团簇, (d)~(f) 在 H 相  $(01-10)$  柱面上形成与其具有 OR2 取向关系的二十面体团簇

Fig. 12 Atomic model for the formation of IQC on surfaces of H phase in Mg-Zn-Y alloys: (a)~(c) formation of an icosahedron on the basal plane of H phase, (d)~(f) formation of an icosahedron on the prismatic  $(01-10)$  plane of H phase

图 13a 是 W 相单胞的原子结构, 棱上的 12 个 Mg 原子由灰白色线条勾勒出一个 Mg 立方八面体。类似地, 里面的 8 个 Zn/Mg 原子和面上的 4 个 Y 原子也由黑色线条勾勒出一个畸变的立方八面体。图 13b 为 Mg 立方八面体的立体图。上、下层各三个 Mg 原子构成  $(111)$  面, Mg 原子的间距为 0.48 nm。如果立方八面体中间的六个 Mg 原子绕  $[111]_W$  轴旋转  $30^\circ$ , 再三个向上、三个向下各平移 0.27 nm, 至灰白色原子的位置, 就从立方八面体转变成二十面体<sup>[36]</sup>, 如图 13b 所示。因此, W 相中的 Mg 原子在热激活作用下按照上述路径进行位置微调, 就能实现立方八面体团簇向二十面体团簇(灰白色)的转变。Mg 立方八面体的这一结构转变使得内部的畸变立方八面体上的原子与外层原子不再符合四面体密堆, 必然会促使畸变立方八面体上的原子发生平移, 以满足四面体密堆。另外, 畸变立方八面体有 4 个顶点上的 Y 原子在 Mg 立方八面体的表面上, 在热激活和浓度梯度的驱动下向外扩散, 其位置由原子半径较小的 Zn 或 Mg 原子替代, 最终导致畸变立方八面体转变成尺寸较小的核心二十面体(黑色)。Mg 立方八面体周围原本按四面体密堆的其它原子也会为了继续满足四面体密堆而发生平移和扩散, 坐落到二十面体的三角面上方的间隙处, 与两层二十面体都形成四面体密堆结构, 构成二十面体对称团簇中的五角十二面体(深灰色), 如图 13c 所示。最终, 原子按照四面体密堆的方式逐层的形成一个直径约为 2 nm 的层级结构的二十面体团簇, 并以此团簇为基础在 W/Mg 界面上生长 IQC 颗粒, 如图 8 所示。如果原子按照与图 13b 所示相逆的过程重组, 将实现二十面体向立方八面体的转变, 导致如图 3 和 4 所示的 IQC 向 W 相变<sup>[23]</sup>。

虽然 H 相中存在二十面体原子柱, W 相中存在 Mg 原子构成的立方八面体, 但是 H 相和 W 相都不是 IQC 的晶体近似相, 它们的晶体结构中都不存在二十面体原子团簇。因此, 在 H/Mg 界面和 W/Mg 界面上形成的 IQC 不可能通过移动整个二十面体团簇实现, 而是必须先形成单个的二十面体团簇。二十面体团簇是多层的层级结构, 其形成和生长是由核心二十面体的形成开始的, 如图 12 和 13 所示。不论是在 H/Mg 界面上还是在 W/Mg 界面上, 一旦形成了一个二十面体团簇, 它就可以作为形核点以自催化的方式诱发其它二十面体团簇的形成。大量直径约为 2 nm 的二十面体团簇以覆盖的方式形成 IQC 颗粒, 相邻的二十面体团簇之间共有部分原子<sup>[11]</sup>。共有原子构成的小团簇就是后来形成的二十面体的晶核<sup>[11,35]</sup>。

六方  $H-Zn_3MgY$  相和立方  $W-Zn_3Mg_3Y_2$  相的原子堆

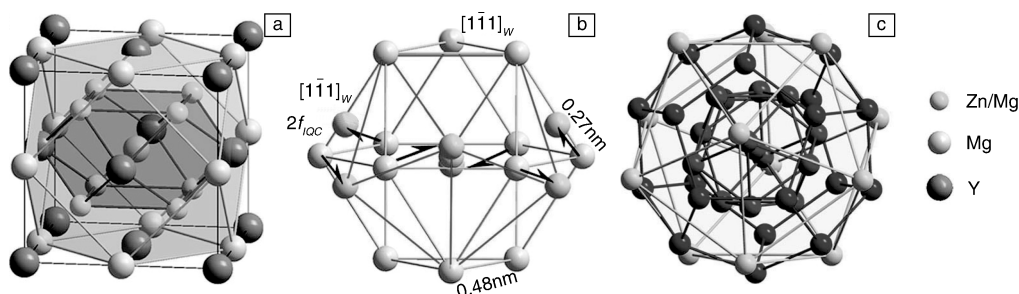


图 13 W 相上形成 IQC 的模型: (a) W 相单胞, (b) W 相单胞棱边上 Mg 原子构成的立方八面体及其二十面体转变, (c) 三层的二十面体团簇。图(b)中黑色线勾画出了二十面体中一个五棱锥。

Fig. 13 Atomic model for the formation of IQC on surfaces of H phase in Mg-Zn-Y alloys: (a) unit cell of W phase, (b) transformation from a cuboctahedron to an icosahedron, and (c) a three-layer icosahedral cluster. In (b), black lines outline a pentagonal pyramid with one atom at each of its six vertices in an icosahedron.

垛密堆分别是二十面体准晶  $\text{Zn}_6\text{Mg}_3\text{Y}$  的 79% 和 74%。原子的二十面体密堆结构具有最高的原子堆垛密度和最低的体系自由能<sup>[19,34]</sup>。另外,大量实验表明,只有当体系的价电子浓度处在 2.0~2.15 之间时<sup>[37-38]</sup>,才能在 Zn-Mg-Y 三元体系中形成二十面体准晶。H-Zn<sub>3</sub>MgY 相和立方 W-Zn<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>Y<sub>2</sub> 相的价电子浓度分别是 2.2 和 2.25,都高于准晶能够形成的价电子浓度的上限 2.15,因此它们都具有正常的晶体结构,而不是 IQC 准周期结构。当局域成分接近或达到 Zn:Mg:Y=6:3:1 时,该区域的价电子浓度(价电子数量/原子数)约为 2.1,恰好满足二十面体准晶形成所需要的局域价电子浓度。因此,随着原位加热造成的扩散使得 H/Mg、W/Mg 界面附近成分接近或达到 Zn:Mg:Y=6:3:1 时,就可能发生如图 12 和 13 所示的局域原子二十面体密堆重组,从而降低系统的自由能,引发 IQC 颗粒的形核与生长。

## 4 结 论

通过原位电镜观察确定了 Mg-Zn-Y 合金中的二十面体准晶  $\text{Zn}_6\text{Mg}_3\text{Y}$  向晶体转变的序列和温度。在加热至 720 K 和 727 K 时,准晶  $\text{Zn}_6\text{Mg}_3\text{Y}$  相继开始转变成立方 W-Zn<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>Y<sub>2</sub> 相和六方 H-Zn<sub>3</sub>MgY 相。为了防止准晶强化相向有害晶体相转变,保障该类合金的优异力学性能,应尽量避免在高于 720 K 的温度下进行热处理或热变形加工。

原位电镜观察到在远低于 IQC→H 和 IQC→W 转变温度加热时,伴随着 H 相和 W 相颗粒的部分溶解,在 H/Mg、W/Mg 界面上发生固态相变,形成了大量 IQC 颗粒。这意味着可以通过适当的热处理降低有害相(H、W)的体积分数,同时形成比 H/Mg、W/Mg 非共格界面结合更强的 IQC/Mg 界面,从而减轻 H 相或 W 相对材料力学性能的不利影响。在 H/Mg 界面上, IQC 相的形

核是通过在 H 相表面形成外延二十面体对实现的。W 相表层的立方八面体原子通过位置微调转变成二十面体堆垛,诱发 IQC 相的形核。

新形成的 IQC 颗粒与 H 相和 W 相具有特定的取向关系。IQC 与 H 相存在两种特定的取向关系:  $[0001]_{\text{H}}//3f_{\text{IQC}}$ ,  $[11-20]_{\text{H}}//2f_{\text{IQC}}$ ,  $[2-1-10]_{\text{H}}//2f_{\text{IQC}}$ ; 和  $[0001]_{\text{H}}//2f_{\text{IQC}}$ ,  $[11-20]_{\text{H}}//5f_{\text{IQC}}$  (近似平行,取向差仅有 1.7°),  $[2-1-10]_{\text{H}}//2f_{\text{IQC}}$ 。IQC 与 W 相存在唯一的取向关系:  $2f_{\text{IQC}}//[1-10]_{\text{W}}$ ,  $5f_{\text{IQC}}//[1-31]_{\text{W}}$ ,  $3f_{\text{IQC}}//[111]_{\text{W}}$ 。

## 参考文献 References

- [1] Bamberger M, Dehm G. *Annul Review of Materials Research* [J], 2008 (38): 505-533.
- [2] Yuan G Y, Sun Y S, Ding W J. *Materials Science and Engineering A* [J], 2001 (308): 38-44.
- [3] Zhang C M, Hui X, Yao K F, et al. *Materials Science and Engineering A* [J], 2008 (491): 470-475.
- [4] Blum W, Zhang P, Watzinger B, et al. AS21, AS41, AM60 and AE42, *Materials Science and Engineering A* [J], 2001 (319): 735-740.
- [5] Drits M E, Sviderskaya Z A, Rokhlin L L, et al. *Metal Science and Heat Treatment* [J], 1979 (21) 887-889.
- [6] Luo Z P, Zhang S Q, Tang Y L, et al. *Scripta Metallurgica & Materialia* [J], 1993 (28): 1 513-1 518.
- [7] Yuan G Y, Amiya K, Kato H, et al. *Journal of Materials Research* [J], 2004 (19): 1 531-1 538.
- [8] Tsai A P, Murakami Y, Niikura A. *Philosophical Magazine A* [J], 2000 (80): 1 043-1 054.
- [9] Singh A, Watanabe M, Kato A, et al. *Magnesium Technology 2005* [J], 2005: 105-110.
- [10] Shechtman D, Blech I, Gratias D, et al. *Physical Review Letters* [J], 1984 (53): 1 951-1 953.



- [11] Gummelt P. *Geometriae Dedicata* [J], 1996 (62): 1–17.
- [12] Steinhardt P J, Jeong H C. *Nature* [J], 1996 (382): 431–433.
- [13] Steinhardt P J, Jeong H C, Saitoh K, *et al.* *Nature* [J], 1998 (396): 55–57.
- [14] Weber S, Yamamoto A. *Philosophical Magazine A* [J], 1997 (76): 85–106.
- [15] Yamamoto A, Weber S. *Physical Review Letters* [J], 1997 (78): 4 430–4 433.
- [16] Steurer W. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2004 (334): 137–142.
- [17] Steurer W. *Zeitschrift für Kristallographie* [J], 2004 (219): 391–446.
- [18] Steurer W. *Applied Crystallography* [J], 2004: 254–259.
- [19] Kelton K F. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2004 (334): 253–258.
- [20] Roik O S, Galushko S M, Samsonnikov O V, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2011 (357): 1 147–1 152.
- [21] Singh A, Watanabe M, Kato A, *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2005 (397): 22–34.
- [22] Li M R, Kuo K H. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2007 (432): 81–89.
- [23] Liu J F, Yang Z Q, Ye H Q. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015 (621): 179–188.
- [24] Liu J F, Yang Z Q, Ye H Q. *Scientific Reports* [J] 2015 (5): 09816.
- [25] Pennycook S J. *Ultramicroscopy* [J], 1989 (30) 58–69.
- [26] Pennycook S J, Jesson D E. *Physical Review Letters* [J], 2007 (64): 938–941.
- [27] Yang Z Q, Chisholm M F, Duscher G, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2013 (61): 350–359.
- [28] Elser V. *Physical Review B* [J], 1985 (32): 4 892–4 898.
- [29] Wulff G. *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie* [J], 1901 (34): 449–530.
- [30] Li H X, Mao S C, Zang K T, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014 (588): 337–342.
- [31] Singh A, Somekawa H, Mukai T. *Materials Science and Engineering A* [J], 2011 (528): 6 647–6 651.
- [32] Deng D W, Kuo K H, Luo Z P, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2004 (373): 156–160.
- [33] Keys A S, Glotzer S C. *Physical Review Letters* [J], 2007 (99): 235503.
- [34] Frank F C. *Proceedings of the Royal Society of London Series A* [J], 1952 (215): 43–46.
- [35] Kuo K H (郭可信). *Physics (物理)* [J], 2000 (29): 708–711.
- [36] Shen Z, Kramer M J, Jenks C J, *et al.* *Physical Review B* [J], 1998 (58): 9 961–9 971.
- [37] Maezawa R, Kashimoto S, Ishimasa T. *Philosophical Magazine Letters* [J], 2004 (84): 215–223.
- [38] Tsai A P. *Science and Technology of Advanced Materials* [J], 2008 (9): 85–106.

(编辑 盖少飞)