

特约专栏

Zr微合金化对稀土镁合金微观结构和力学性能影响的电子显微学研究

王威振^{1,2}, 周信哲¹, 杨志卿², 叶恒强²

(1. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家研究中心, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 季华实验室, 广东 佛山 528200)

摘要: 微量Zr的添加不仅能够细化镁合金的晶粒, 改善铸造性能, 还会影响镁合金在热处理过程中微观结构的演变。利用多种电子显微学技术系统研究了Zr微合金化影响Mg-Zn-Nd镁合金力学性能和微观结构演变的机理。研究表明, 含有微量Zr的Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr镁合金经798 K固溶处理后, 大量纳米Zn-Zr相的析出显著提升了该合金的显微硬度。在系列微束电子衍射分析的基础上, 结合多方向原子分辨率结构和成分分析, 确定了这些纳米Zn-Zr相为简单四方结构的 Zn_2Zr_3 相(空间群: $P4_2/mnm$, $a=b=0.761$ nm, $c=0.682$ nm), 并重构出其原子构型。此外, 研究结果还表明固溶处理过程中形成的纳米尺寸 Zn_2Zr_3 相, 降低了基体中Zn元素的含量, 显著提升了强化效果较好的柱面析出相 β_1 -Mg₃Nd的比例, 进而提高了合金峰时效后的强度。研究结果丰富了Zr影响镁合金微观结构和力学性能机理的研究。

关键词: 镁合金; 微观结构; 微合金化; 强化; 透射电子显微术

中图分类号: TG146.22; TN16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)03-0185-13

引用格式: 王威振, 周信哲, 杨志卿, 等. Zr微合金化对稀土镁合金微观结构和力学性能影响的电子显微学研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(3): 185-197.

WANG W Z, ZHOU X Z, YANG Z Q, *et al.* Atomic Resolution Study on the Effect of Zr Minor Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of a Magnesium Alloy[J]. Materials China, 2023, 42(3): 185-197.

Atomic Resolution Study on the Effect of Zr Minor Addition on the Microstructure and Mechanical Properties of a Magnesium Alloy

WANG Weizhen^{1,2}, ZHOU Xinzhe¹, YANG Zhiqing², YE Hengqiang²

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

(2. Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, China)

Abstract: The effect of Zr addition on microstructures and their evolution during heat treatments of a kind of Mg-Zn-Nd alloy was studied using various electron microscopy techniques. The minor addition of Zr not only provided heterogeneous nucleation sites to refine grain sizes of Mg during solidification, but also influenced microstructural evolution upon solution treatment and aging. Zn_2Zr_3 precipitates were formed in Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr (wt%) during solution treatment at 798 K, inducing remarkable hardness increment of the alloy. The atomic structure of nanometer Zn-Zr precipitates is determined by combining tilt series of micro-beam electron diffraction with atomic resolution imaging and chemical measurement. The stoichiometry of the Zn-Zr precipitates is Zn_2Zr_3 with a primitive tetragonal structure (space group $P4_2/mnm$, $a=b=0.761$ nm, $c=0.682$ nm). Moreover, decrease in Zn concentration in Mg matrix due to the formation of Zn_2Zr_3 precipitates increased the density ratio of β_1 -Mg₃Nd prismatic rod precipitates to γ' -Mg₇(Nd, Zn)₃ basal plates in peak aged samples. Our results may shed light on optimization of microstructures and mechanical properties of Mg alloys with Zr addition. Our

收稿日期: 2021-10-21 修回日期: 2022-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51971225, 51771202); 中国科学院前沿科学重点研究计划项目(QYZDY-SSW-JSC027); 季华实验室项目(X210141TL210); 广东省重大基础项目(2021B0301030003)

第一作者: 王威振, 男, 1990年生, 助理研究员

通讯作者: 杨志卿, 男, 1972年生, 研究员,

Email: yangzhiqing@jihualab.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202110028

present finding shed new light on the role of Zr micro-alloying in microstructures and mechanical properties of Mg alloys.

Key words: magnesium alloys; microstructure; microalloying; strengthening; transmission electron microscopy

1 前言

作为结构材料中最轻的金属材料, 镁合金在包括航空航天、汽车制造等工业领域中具有很广泛的应用前景^[1, 2]。为了大力推进镁合金的工业应用, 需要改善其强度、加工成形能力和抗蠕变性等各方面的性能。晶粒细化可有效改善镁合金的综合力学性能^[3-8]。Zr 由于具有较高的熔点, 通常作为异质形核剂来细化镁合金的晶粒, 并改善其铸造性能^[4-7]。在镁合金中加入稀土元素 (*RE*), 如 Y, Gd, Nd 等, 会在时效过程中沿镁基体柱面析出 β' -Mg₇RE 和 β_1 -Mg₃RE 相, 能够显著提高镁合金的强度和抗蠕变性能^[8-11]。柱面析出相比基面析出相能更有效地阻碍基面位错的滑移, 因此具备更好的析出强化效果^[12-15]。在 Mg-RE 合金中加入微量的 Zn 可以进一步提高镁合金的峰值时效硬度^[10], 但当 Zn 的添加量达到或超过 1.0% (质量分数, 下同) 时, 会在 Mg-Zn-RE 合金中析出大量基面析出相, 并使得柱面析出相大量减少, 从而导致合金强度下降^[16-20]。例如, 在 Mg-Gd-Y 合金中加入 1.0% 的 Zn, 其断裂强度从约 350 下降至约 300 MPa^[19]。

Zr 颗粒除了作为异质形核点细化晶粒外, 研究还发现当镁合金中含有 Zn 和 Zr 时, 会在镁基体中形成 Zn-Zr 相^[16, 18, 21-25]。20 世纪 60 年代, Petersen 和 Rinn^[26] 从 Mg-Zn-Zr 熔体中分离出了一种 Zn-Zr 二元化合物 Zn₂Zr₃, 并利用粉末 X 射线衍射技术测定其晶格参数为 $a = b = (0.7633 \pm 0.0004)$ nm, $c = (0.6965 \pm 0.0004)$ nm, 但未能确定其空间群。Li 等^[27] 在铸造态 Mg-5Zn-2Gd-0.4Zr 合金样品中观察到了 Zn-Zr 颗粒的存在, 并认为它是 Zn₂Zr₃ 相 (空间群为 $Fd\bar{3}m$, 晶格常数 $a = 0.7397$ nm)。Sha 等^[28] 利用三维原子探针和透射电镜在 Mg-6Zn-0.6Zr-0.5Cu 合金中观察到了 Zn₃(Zr_{1-x}, Mg_x)₂ 相 ($P4/mbm$, $a = b = 0.7633$ nm, $c = 0.6965$ nm), 与 Petersen 和 Rinn 从熔体中分离出的 Zn₂Zr₃ 具有相同的晶格常数。Arroyave 等^[29, 30] 分别以空间群为 $P4_2nm$ 的 Al₂Gd₃ 和空间群为 $P4_2/mnm$ 的 Al₂Zr₃ 为参考模型, 通过第一性原理计算确定空间群为 $P4_2/mnm$ 的 Zn₂Zr₃ 更加稳定。可见, 镁合金中 Zn-Zr 相的结构及形成具有丰富的研究内容, 值得深入研究。

此外, Zn-Zr 相的析出会消耗部分 Zn, 导致 Mg-Zn-Zr 合金时效过程中 Mg-Zn 二元强化相数量减少, 从而弱化添加 Zr 细化晶粒所带来的强化效果^[31]。而对于 Mg-Zn-RE 合金来说, 基体中 Zn 含量的降低有利于强化效果更好的柱面析出相析出, 进而提高镁合金的强度。因此, 深入认识 Zn-Zr 相的准确结构信息和形成机理对充分认

识 Zr 在镁合金中所起到的作用是十分重要的。

本文以 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr (NZ31) 合金为模型材料, 利用电子显微学技术研究了合金在热处理过程中的显微结构演变规律。重点利用原子分辨率高角环形暗场扫描透射电子显微学 (HAADF-STEM, 又称 Z 衬度) 成像, 研究了合金中纳米 Zn-Zr 析出相的形成和原子构型, 从而深入认识了微量 Zr 添加对 NZ31 镁合金微观结构和力学性能的影响机理。本文总结了作者课题组近期关于镁合金中纳米 Zn-Zr 析出相结构及它对镁合金显微结构及力学性能影响的主要研究成果^[32, 33]。

2 实验方法

选用纯度为 99.9% 的 Mg、Zn 金属和 Mg-33.3Zr、Mg-30Nd 中间合金, 在 CO₂ 和 SF₆ 混合保护气氛下通过高频感应炉熔炼制备 Mg-2.7Nd-0.6Zn 和 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 镁合金。原料在 1023 K 下熔化, 保温搅拌 0.5 h。将熔体降温至 973 K, 浇注进预热至 573 K 的不锈钢模具中, 冷却至室温。将铸造态样品在电阻炉内经 798 K、24 h 固溶处理后, 水淬。在 523 K 下时效, 并测量显微硬度随时效时间的变化规律。利用 MVK-H300 显微硬度仪测量样品的显微维氏硬度, 加载载荷为 10 g, 加载时间为 10 s。

通过离子减薄制备透射电镜样品。在 FEI/Philips XL30 FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 上进行扫描电子显微学观察。利用 JEOL JEM2100 电镜开展系列倾转微束电子衍射 (MBED) 研究。利用 Tecnai G2 F30 电镜的 X 射线能量色散谱仪 (EDXS) 测量纳米尺寸第二相的化学成分。原子分辨率的 Z 衬度 (HAADF-STEM) 观察以及原子分辨率的 EDXS 测量在配备有超级能谱的球差校正电镜 Titan 60-300/Themis 3596 上进行, 工作电压为 300 kV, 电子束的汇聚半角为 21.4 mrad, HAADF 探测器的收集半角为 60~200 mrad。利用 VASP 软件对模型进行第一性原理的结构弛豫, 以得到优化的原子占位信息^[34, 35]。第一性原理结构弛豫一直进行到总能量差值小于 10^{-3} eV/atom 为止。采用多片层法进行像模拟计算, 来验证析出相结构模型的准确性^[36]。

3 实验结果

3.1 时效硬化行为

图 1 是 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 和 Mg-2.7Nd-0.6Zn 这两种合金在 523 K 下的等温时效曲线^[33]。铸造态 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金的显微硬度略高于 Mg-2.7Nd-

0.6Zn 合金, 分别约为 59HV 和 56HV。经 798 K、24 h 固溶处理后, Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金的显微硬度没有显著变化(约为 59HV), 而 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金的显微硬度提升了约 30%, 由约 59HV 升高至约 79HV。随着时效时间的延长, 两种合金均表现出明显的时效硬化行为。Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金在 15 min 后达到峰时效, 显微硬度约为 108HV, 而 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金在 25 min 后达到峰时效, 显微硬度约为 93HV, 表明 Zr 的添加不仅能够提高镁合金的强度, 而且能够加快镁合金的时效硬化过程。此外, 过时效后, 含 Zr 合金的显微硬度显著高于不含 Zr 的合金。

3.2 热处理过程中显微结构的演变

图 2 是两种镁合金不同处理状态的背散射 SEM 照片^[33]。从图中可以看出, 含 Zr 镁合金的晶粒尺寸为 $(80 \pm 20) \mu\text{m}$, 远小于不含 Zr 镁合金的晶粒尺寸 $(160 \pm 20) \mu\text{m}$, 表明 Zr 的加入能够起到很好的晶粒细化作用。在两种铸造态合金的晶界上均存在着半连续的粗大的晶界第二相, 选区电子衍射结果表明这些粗大的晶界相均为 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ (空间群为 $I4/m$, 晶格参数为 $a = b = 0.1476 \text{ nm}$, $c = 0.1039 \text{ nm}$), 如图 2a 中插图所示。在 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中靠近晶界的位置还存在着一些细小的

颗粒相, 如图 2a 所示; 而在 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金中靠近晶界处则不存在细小析出相。微束电子衍射(图 2b 中插图)分析证明靠近晶界区域内细小的析出相为面心立方结构的 $\beta_1\text{-Mg}_3(\text{Nd}, \text{Zn})$ 相(空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶格参数为 $a = 0.74 \text{ nm}$)。

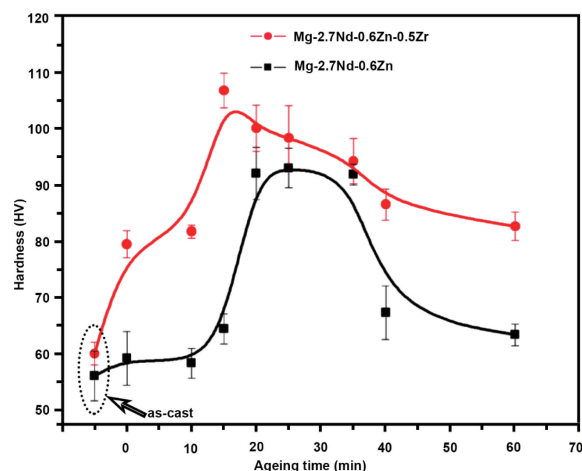


图 1 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 和 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金的等温时效硬化曲线^[33]

Fig. 1 Isothermal aging curves of Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr and Mg-2.7Nd-0.6Zn alloys^[33]

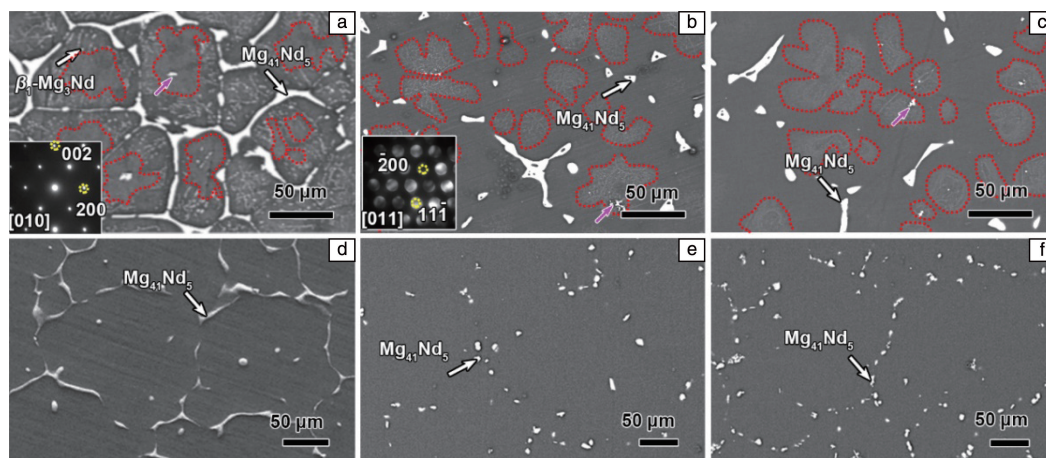


图 2 铸态(a, d)、固溶态(b, e)和峰值时效态(c, f)的 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr (a~c) 和 Mg-2.7Nd-0.6Zn (d~f) 合金的背散射 SEM 照片, Fig. 2a 和 Fig. 2b 插图分别为 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 和 $\beta_1\text{-Mg}_3(\text{Nd}, \text{Zn})$ 的选区电子衍射和微束电子衍射图谱^[33]

Fig. 2 BSE-SEM images recorded from as-cast (a, d), solution-treated (b, e) and aged (c, f) samples of Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr (a~c) and Mg-2.7Nd-0.6Zn (d~f); insets in Fig. 2a and Fig. 2b are the selected-area electron diffraction (SAED) and MBED patterns of $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ and $\beta_1\text{-Mg}_3(\text{Nd}, \text{Zn})$, respectively^[33]

此外, 在含 Zr 镁合金的晶粒内部还存在有晕结构, 在靠近中心的部位通常可观察到一个高亮度的颗粒状物相。该颗粒状物相周围存在无析出相的区域, 如图 2a 中红色点划线所示区域。EDXS 分析显示该类高亮度的颗粒状物相为 Zr 颗粒, 其周围是富 Zr 的固溶体。晕结构的形成是由于 Zr 的熔点较高, Zr 颗粒能够在镁熔体中存在

并作为异质形核剂, 随后富 Zr 的镁围绕 Zr 颗粒凝固, 直至周围熔体中 Zr 含量达到一个非常低的水平, 最终形成如图 2a 所示的晕结构^[5, 6]。在铸造态 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金中, 因为没有 Zr, 故不形成这种晕结构。

经 798 K、24 h 固溶处理后, Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中的大部分晶界 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 相以及晶界附近全部的

β_1 - $\text{Mg}_3(\text{Nd}, \text{Zn})$ 相固溶进镁基体内, 如图 2b 所示。此外, 在固溶态 $\text{Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr}$ 合金晶粒内部红色点划线所示的区域内(图 2b)却出现了大量纳米尺寸析出相。除了晶界相固溶, 未在固溶态 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金中观察到其他显微结构变化, 如图 2e 所示。以上结果表明, 固溶态 $\text{Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr}$ 合金显微硬度的显著提升应主要来源于固溶时合金内部析出的大量纳米第二相(图 1 和图 2b)。图 2c 和 2f 分别为峰值时效态的 $\text{Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr}$ 与 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金的背散射 SEM 照片, 与图 2b 和 2e 所示的固溶态合金显微形貌对比, 未显示出显著的微观结构差异。这意味着需要利用其他具有更高分辨能力的微观结构表征方法研究峰值时效态样品的强化机理。

对比图 2b 和 2c 中红色点划线所示的区域, 可见固溶处理时形成的细小析出相的尺寸和分布均未发生变化, 表明它们具有良好的稳定性。为了进一步获得这些区域内细小析出相的形貌和尺寸信息, 分别沿 $[0001]_\alpha$ 和 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 进行了 HAADF-STEM 观察, 如图 3a 和 3b 所示^[32]。从图中可以看到, 在基体内存在大量的高亮度纳

米尺寸析出相, 它们的投影宽度为 10~20 nm, 长度在 100~500 nm 之间。当沿 $[0001]_\alpha$ 方向观察时, 大部分析出相的投影为扁矩形, 并且长边沿镁基体的一个 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ 方向, 存在 3 种变体, 本文中称为“A”型。当沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 方向观察时, “A”型析出相的一种变体的投影像为白色亮点, 另外两种变体的投影像的长轴沿 $[0001]_\alpha$ 方向, 如图 3b 所示。由此可知, “A”型析出相的形貌应为杆状, 且长轴方向平行于镁基体的一个 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ 方向。此外, 透射电镜观察结果还表明少部分杆状析出相在 $[0001]_\alpha$ 方向上投影的长轴与基体的一个 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ 的夹角在 $12^\circ \sim 25^\circ$ 之间(图 3a)。沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 方向观察时(图 3b), 该类型析出相投影的长轴介于 $[000\bar{1}]_\alpha$ 和 $[\bar{1}100]_\alpha$ 之间, 有多种取向, 本文中称为“B”型。对这两类析出相进行 EDXS 分析以掌握它们的化学组成, 如图 3c~3h 所示。EDXS 成分分析表明这两类析出相均为 Zn 和 Zr 的二元相。

为了进一步确定这些 Zn-Zr 相的结构, 首先对“A”型的 Zn-Zr 相进行了微束电子衍射分析。图 4 是从“A”型的 Zn-Zr 相上获得的系列倾转微束电子衍射花样^[32]。通过

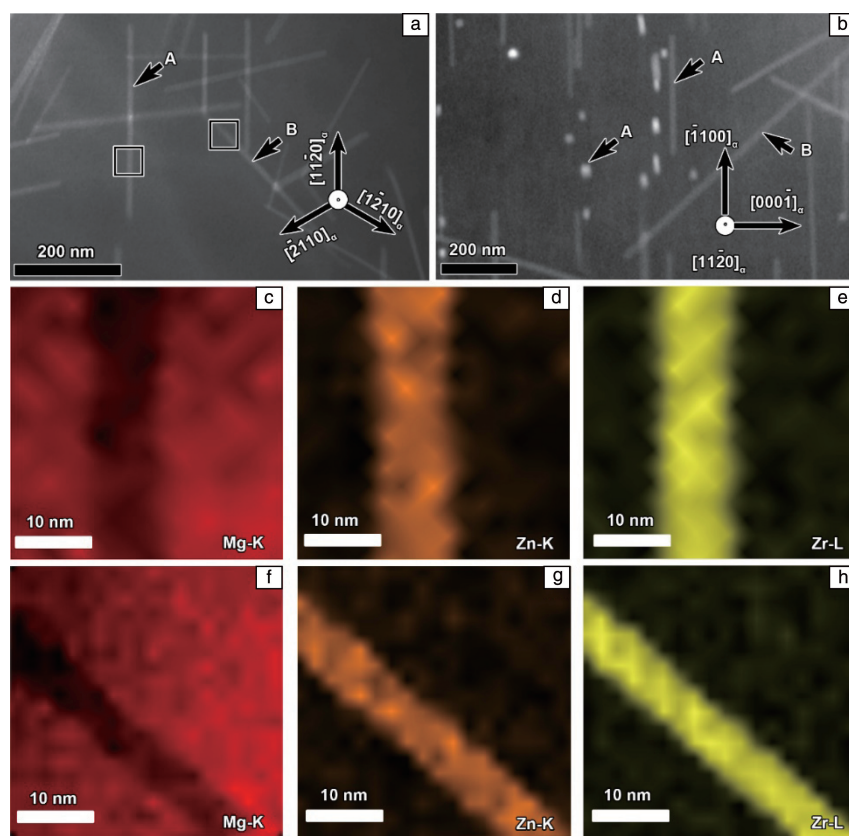


图 3 沿 $[0001]_\alpha$ (a)、 $[11\bar{2}0]_\alpha$ (b) 晶带轴的固溶态 NZ31 合金低倍 HAADF-STEM 图像; “A”型(c~e)和“B”型(f~h)杆状析出相 Mg, Zn 和 Zr 元素的 EDXS 面扫描结果^[32]

Fig. 3 HAADF-STEM images of the peak aged NZ31 alloy with the incident beam parallel to $[0001]_\alpha$ (a) and $[11\bar{2}0]_\alpha$ (b) zone axes, respectively; elemental maps of Mg, Zn and Zr corresponding to square areas A (c~e) and B (f~h), respectively^[32]

对系列倾转衍射花样的对称性以及各花样之间夹角的分析, 确定“A”型 Zn-Zr 相具有简单四方结构, 晶格常数为 $a=b=0.76\text{ nm}$ 和 $c=0.68\text{ nm}$ 。各图谱的指数标定结果如图 4 所示, 实验测量的晶带轴之间的夹角与理论计算结果匹配得很好。电子衍射测得的 Zn-Zr 相晶格常数与 Petersen 和 Rinn 利用粉末 X 射线衍射技术测得的 Zn_2Zr_3 相的晶格常数非常接近^[26]。

除获得物相的晶格类型和晶格参数之外, 系列倾转

微束电子衍射花样还能给出物相衍射斑点的消光规律, 从中可以获得物相的晶格结构类型信息。从图 4 所示的系列倾转微束电子衍射花样中可以看到, 即从 $[011]$ 晶带轴倾转至 $[010]$ 晶带轴时, $2n00$ 衍射斑点发生了消光, 如图中虚线圆圈所示。据此可以确定 Zn-Zr 相的衍射条件, 列于表 1 中^[32]。值得注意的是, 图 4 中红色叉号所标注的衍射斑点原本应该消光, 但因发生了二次衍射的缘故, 在这些位置出现了较弱的衍射斑点^[32]。

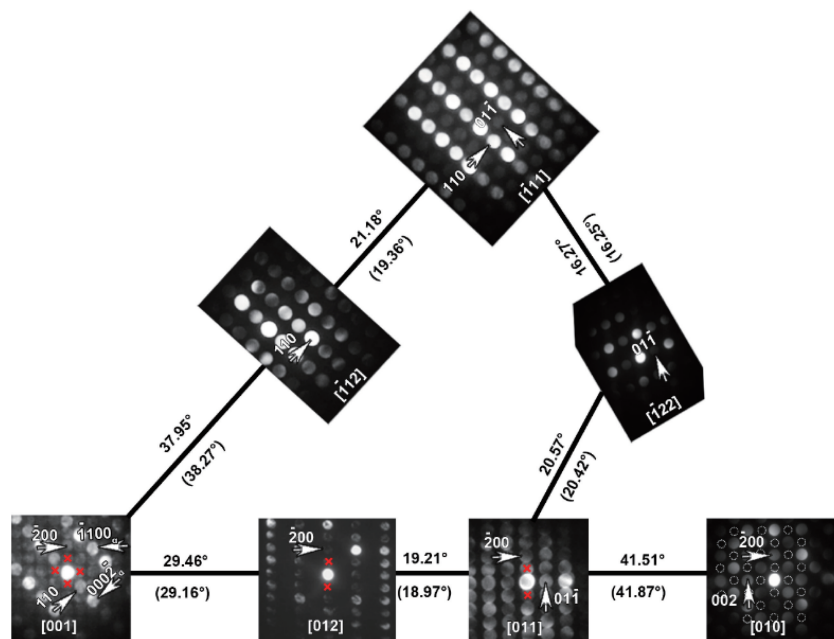


图 4 “A”型 Zn-Zr 相的系列倾转微束电子衍射花样, 图中未带括号数值为实验测量所得晶带轴之间的夹角, 括号内为理论值^[32]

Fig. 4 Tilt series of MBED patterns for type “A” precipitates rich in Zn-Zr, the values without parentheses in the figure are the angle between each pair of zone axes measured in the experiment, and the values in parentheses are the theoretical values^[32]

表 1 微束系列倾转测得的“A”型 Zn-Zr 相的反射条件^[32]

Table 1 Reflection conditions for MBED patterns of type “A” precipitates^[32]

$0kl$	$0k0$	$00l$
$k+l=2n$	$k=2n$	$l=2n$

图 5 为“B”型 Zn-Zr 相的系列倾转微束电子衍射实验结果^[33]。通过对系列倾转衍射花样的对称性以及各花样之间夹角的分析, 可以确定“B”型和“A”型 Zn-Zr 相具有相同的晶格类型, 都为简单四方结构。此外, 系列倾转衍射图谱显示二者的衍射消光规律也相同(表 1), 这表明它们为同一种晶体。为方便起见, 称它为 $\gamma_1\gamma_1$ 相。

系列倾转微束电子衍射的研究结果(图 4、图 5 和表 1)表明, $\gamma_1\gamma_1$ 相的可能的空间群包括 $P4_2nm$, $P4n2$, $P4_2/mnm$, $P4nc$ 或 $P4/mnc$ 。这些空间群归属于 3 个晶体

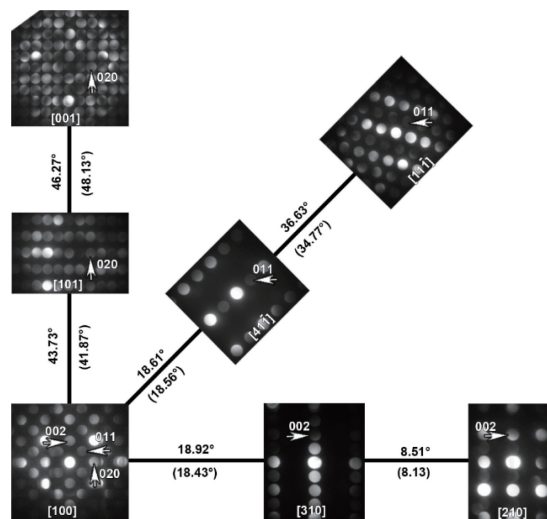


图 5 “B”型 Zn-Zr 相的系列倾转微束电子衍射花样^[33]

Fig. 5 Tilt series of MBED patterns for type “B” precipitates rich in Zn-Zr^[33]

学点群, 分别为 $4mm$ ($P4_2nm$, $P4nc$)、 $\bar{4}m2$ ($P\bar{4}n2$) 和 $4/mmm$ ($P4_2/mnm$, $P4/mnc$)^[37]。通常可利用会聚束电子衍射测定其主对称方向的对称性, 来获得其所属点群, 进而筛选出晶体的空间群。然而, 对于该合金中的纳米尺寸 γ_1 相, 难以通过会聚束电子衍射确定其点群。首先, Zn-Zr 相尺寸较小, 且它们包埋在镁基体中, 非常难以获得其高质量会聚束电子衍射花样; 其次, 有多种空间群从属于同一个点群, 这进一步增加了利用会聚束电子衍射测定其晶体结构的难度。鉴于难以利用衍射方法确定该析出相的晶体结构, 需要结合其他方法对其空间群及晶格内部的原子占位进行解析。原子分辨率 Z 衬度像能够反映物质的结构和化学信息, 是解析微小析出相结构的一个很好的选择。

3.3 纳米 Zn-Zr 相的原子结构

对于简单四方晶系而言, $[001]$ 、 $[100]$ 和 $[110]$ 是 γ_1 相的 3 个主对称方向。具有四方点阵晶格的晶体沿这 3 个方向上的投影能够显示内部对称元素的分布特征。因此, 为了重构 γ_1 相的原子结构, 分别沿 $[001]_{\gamma_1}$ 、 $[100]_{\gamma_1}$ 和 $[110]_{\gamma_1}$ 这 3 个方向对 γ_1 相进行了原子分辨率 Z 衬度成像, 如图 6a~6c 所示^[32]。在图 6 中的原子分辨率图像上可以找到各图中的最小平移对称单元以及与其相对应的最小平移矢量, 分别如图 6a~6c 中红色正方形和矩形框所示。将各个方向上投影的最小平移对称单元提取出来, 如图 6d~6f 所示。各最小对称单元的平移矢量与晶体晶格矢量之间的关系如下: $a' = a$, $b' = b$; $c' = b$, $d' = c$ 以及 $e' = 0.5(-a+b)$, $f' = c$, 在这里 a , b , c 是 γ_1 相的晶

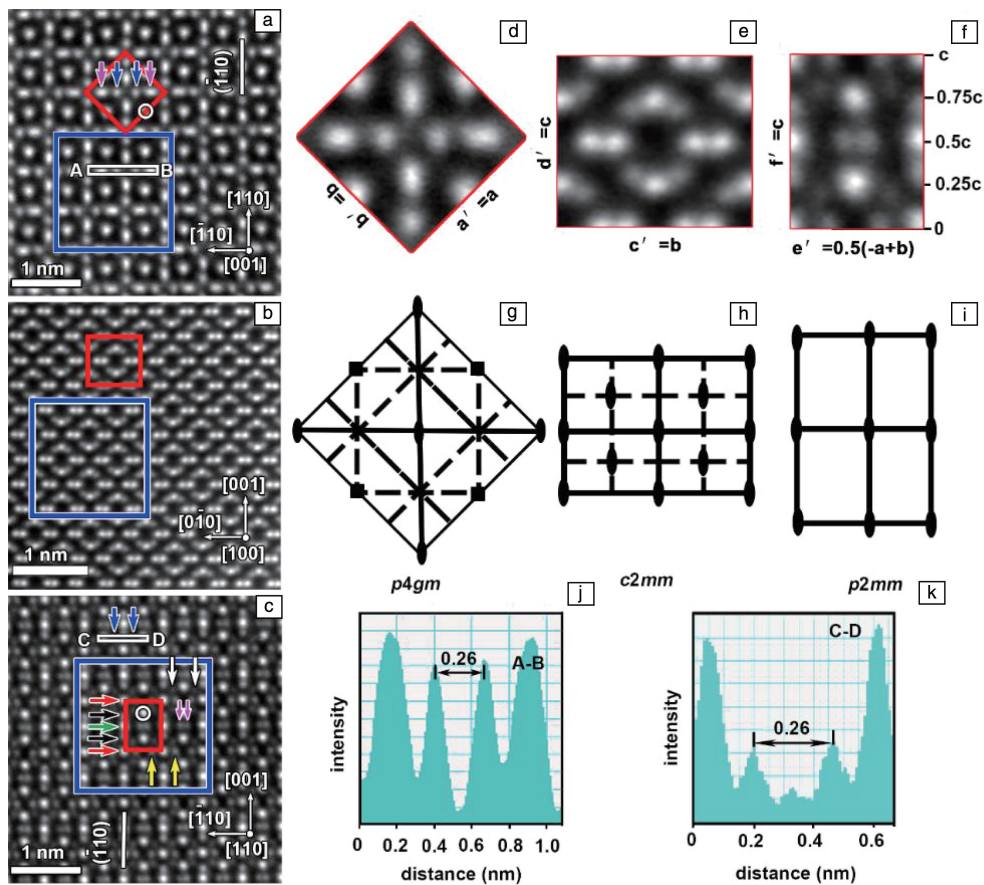


图 6 γ_1 相的原子分辨率 HAADF-STEM 图像和投影的对称性示意图, 拍摄方向分别为 $[001]_{\gamma_1}$ (a), $[100]_{\gamma_1}$ (b) 和 $[110]_{\gamma_1}$ (c) 晶带轴; 图 6a~6c 中红色方框和矩形框所标示的最小平移对称单元的放大图像 (d~f); 图 6d~6f 中对称元素的分布图 (g~i); 沿图 6a 中 AB 和图 6c 中 CD 的强度分布图 (j, k)^[32]

Fig. 6 Atomic-resolution HAADF-STEM images for γ_1 precipitates viewed along $[001]_{\gamma_1}$ (a), $[100]_{\gamma_1}$ (b) and $[110]_{\gamma_1}$ (c), respectively; the minimum translational units for each image are indicated by red square and rectangles in Fig. 6a~Fig. 6c, and the corresponding enlarged images are shown in (d~f), respectively; schematic diagrams of the projective symmetry of γ_1 along $[001]_{\gamma_1}$, $[100]_{\gamma_1}$ and $[110]_{\gamma_1}$, respectively (g~i); intensity profiles along AB and CD in Fig. 6a and Fig. 6c, respectively (j, k)^[32]

格参数。为了确定物相的原子构型,首先需要仔细分析图 6d~6f 各图中原子柱的亮度以及分布特点,确定各个最小平移对称单元的全部对称元素,见图 6g~6i。由此确定, γ_1 相沿 $[001]_{\gamma_1}$ 、 $[100]_{\gamma_1}$ 和 $[110]_{\gamma_1}$ 这 3 个方向上的投影分别具备 $p4gm$ 、 $c2mm$ 和 $p2mm$ 的对称性^[37]。

结合系列倾转微束电子衍射实验得到的 γ_1 相衍射条件和沿 $[001]_{\gamma_1}$ 、 $[100]_{\gamma_1}$ 和 $[110]_{\gamma_1}$ 这 3 个方向上的投影所具备的对称性,确定 γ_1 相的空间群可能为 $P4/mnc$ 或 $P4_2/mnm$, 如表 2 所示^[37]。如果 γ_1 相的空间群为 $P4/mnc$, 则沿 $[100]$ 方向上投影中与最小平移对称单元相对应的平移矢量与 γ_1 相的晶格矢量之间的关系应为 $e' = 0.5(-a+b)$, $f' = 0.5c$ 。这与实验中所观察到的如图 6f 中所示的 $e' = 0.5(-a+b)$, $f' = c$ 不一致,故可以排除 $P4/mnc$ 空间群的可能性。因此,确定 γ_1 相的空间群是 $P4_2/mnm$ 。

在确定了 γ_1 相的空间群之后,仍需进一步分析沿多

个方向获得的原子分辨率 Z 衬度像,依据空间群和晶体学理论,解析其晶胞内的原子占位信息,方可重构出其原子构型。在图 6a 中,红色正方形框所示的最小平移对称单元中一共存两种位置的原子柱。一种位于红色正方形框的对角线上(即位于 $\{\bar{1}10\}$ 面内),如图中紫色箭头和蓝色箭头所示;另一种位于红色正方形框的棱的中点处,如图中白色圆圈所示。此外,紫色箭头所指向的原子柱有明显的拉长,这应该是由两列原子柱之间的距离太近,超出了电镜的分辨率,导致像点相互重叠而造成的。根据空间群 $P4_2/mnm$ 中各位置等效点位的坐标信息可知,位于红色正方形框对角线上的原子柱内的原子的 x 和 y 坐标值具有相同的绝对值,只能占据 8j、4g 或 4f 位置^[37]。位于红色正方形框的棱的中点处的原子柱内的原子,其 x 和 y 坐标值中有一个的绝对值为 0.5,因此只能占据 4d 或 4c 位置。空间群 $P4_2/mnm$ 中 8j、4g、4f、4d 或 4c 位置的详细信息列于表 3 和表 4 中^[37]。

表 2 可能的 γ_1 相的空间群^[37]
Table 2 Possible space groups for γ_1 precipitates^[37]

Space group	Space-group number	Symmetry of special projection			Reflection conditions
		$[001]$	$[100]$	$[110]$	
$P4/mnc$	128	$p4gm$ $a' = a, b' = b$	$c2mm$ $c' = b, d' = c$	$p2mm$ $e' = 0.5(-a+b),$ $f' = 0.5c$	$0kl: k+l=2n$ $0k0: k=2n$ $00l: l=2n$
$P4_2/mnm$	136	$p4gm$ $a' = a, b' = b$	$c2mm$ $c' = b, d' = c$	$p2mm$ $e' = 0.5(-a+b),$ $f' = c$	

表 3 空间群 $P4_2/mnm$ 中 8j、4g 和 4f 位置的等效点位信息^[37]
Table 3 Positions of 8j, 4g and 4f in space group $P4_2/mnm$ ^[37]

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates			
			in (110) plane		in ($\bar{1}10$) plane	
			x, x, z	\bar{x}, \bar{x}, z	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
8	j	$. . m$	x, x, \bar{z}	$\bar{x}, \bar{x}, \bar{z}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$
4	g	$m. 2m$	$x + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x, \bar{x}, 0$	$\bar{x}, x, 0$
4	f	$m. 2m$	$x, x, 0$	$\bar{x}, \bar{x}, 0$	$\bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$x + \frac{1}{2}, \bar{x} + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

表 4 空间群 $P4_2/mnm$ 中 4d 和 4c 位置的等效点位信息^[37]
Table 4 Positions of 4d and 4c in space group $P4_2/mnm$ ^[37]

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates			
4	d	$\bar{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$
4	c	$m. 2m$	$0, \frac{1}{2}, 0$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$

同一个 $(\bar{1}10)$ 面内, 占据 4g 或 4f 位置的原子具有相同的 z 坐标值(表 3)。这意味着, 占据 4g 位置的原子, 例如 $(x, \bar{x}, 0)$ 和 $(\bar{x}, x, 0)$, 或占据 4f 位置的原子, 例如 $(x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 和 $(\bar{x}+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 沿 $[110]$ 方向会投影到同一个原子柱内, 并且这一原子柱在 $(\bar{1}10)$ 面内沿 $[001]$ 方向的平移周期应与晶体沿 $[001]$ 方向的平移周期一致, 都为 c 。此外, 相邻的两个由占据 4g 位置和 4f 位置的原子(如 $(x, \bar{x}, 0)$ 和 $(x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$))所构成的原子柱之间在 $(\bar{1}10)$ 面内沿 $[001]$ 方向的距离为平移周期的一半, 即 $c/2$ 。

占据 8j 位置的原子由于它在 $(\bar{1}10)$ 面内的 z 坐标值不同, 因此沿 $[110]$ 方向投影时会在 $(\bar{1}10)$ 面内沿 $[001]$ 方向被投影为两个原子柱。其中, $(\bar{x}+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2})$ 和 $(x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2})$ 在一个原子柱内, $(\bar{x}+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2})$ 和 $(x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2})$ 在另一个原子柱内, 并且这两个原子柱之间的间距小于 c , 这意味着占据 8j 位置的原子沿 $[110]$ 方向投影, 在 $(\bar{1}10)$ 面内沿 $[001]$ 方向的一个平移周期 c 内会出现两次。另外, 占据 8j 位置的原子(如 $(x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2})$)所构成的原子柱在 $(\bar{1}10)$ 面内应该位于占据 4g 位置和 4f 位置的原子(如 $(x, \bar{x}, 0)$ 和 $(x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 位置处的原子)所构成的原子柱之间。

占据 4d 或 4c 位置的原子沿 $[001]$ 方向投影均位于 $(\bar{2}20)$ 面内, 并且投影之间沿 $[001]$ 方向的距离为平移周期的一半, 即 $c/2$ 。其中, 占据 4d 位置的原子中, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ 和 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$ 投影在一个原子柱内, $(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ 和 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$ 投影在另一个原子柱内。占据 4c 位置的原子中, $(0, \frac{1}{2}, 0)$ 和 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ 投影为同一个原子柱, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 和 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 投影为另一个原子柱。此外, $(\bar{2}20)$ 面内占据 4d 位置的原子(如坐标为 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ 的原子)的投影与 $(\bar{1}10)$ 面内相邻的占据 4g 位置

的原子(如坐标为 $(x, \bar{x}, 0)$)和 4f 位置的原子(如坐标为 $(x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$)投影之间的距离是相等的。而在 $(\bar{2}20)$ 面内占据 4c 位置的原子(如坐标为 $(0, \frac{1}{2}, 0)$ 和 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 的原子)的投影与 $(\bar{1}10)$ 面内占据 4g 位置(如 $(x, \bar{x}, 0)$)和 4f 位置(如 $(x+\frac{1}{2}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$)的原子投影位于同一个垂直于 $[001]$ 方向的平面内。

根据以上分析, 首先对沿 $[110]_{\gamma_1}$ 晶带轴拍摄的原子分辨率 Z 衬度像进行细致分析。图 6c 中绿色、红色和黑色箭头所指的原子柱位于同一个垂直于 $[\bar{1}10]_{\gamma_1}$ 的平面内, 并且黑色箭头所指示的原子柱位于绿色和红色箭头所指向的原子柱之间。绿色与红色箭头所指向的原子柱沿 $[001]_{\gamma_1}$ 方向的平移周期均为 c , 并且相邻的绿色与红色箭头所指向的原子柱之间距离为 $c/2$ 。黑色箭头所指向的原子柱沿 $[001]_{\gamma_1}$ 方向的平移周期小于 c 。结合之前对 $P4_2/mnm$ 空间群各要素的分析, 可以确定黑色箭头所指向的原子柱内的原子应占据 8j 位置, 而绿色和红色箭头所指向的原子柱内的原子应分别占据 4g 或 4f 位置。由于在空间群 $P4_2/mnm$ 中, 4g 和 4f 位置具有相同的对称性, 都为 $m. 2m$, 因此可以人为地指定绿色和红色箭头所指向的原子柱内的原子分别占据 4g 和 4f 位置, 不影响对原子构型的确定。同时, 也可以确定图 6c 中红色矩形框的竖直边所在的面为 $(\bar{1}10)_{\gamma_1}$ 面, 该面同时包含 8j、4g 或 4f 位置的原子所构成的原子柱。

在确定了 $(\bar{1}10)_{\gamma_1}$ 面的位置以及该面内原子柱内原子的占位之后, 根据空间群 $P4_2/mnm$ 中的等效点位的坐标(表 3), 就可以进一步得到在 $(\bar{1}10)_{\gamma_1}$ 面之外占据 8j、4g 或 4f 位置的原子的 z 轴坐标。在 $(\bar{1}10)_{\gamma_1}$ 面之外, 包含占据 4g 和 4f 位置原子的 z 轴坐标应分别为 0 和 0.5, 如图 6c 中黄色和紫色箭头所示。由于黑色箭头所指的原子柱的 z 轴坐标超过 0.25(图 6c 和 6f), 因此在 $(\bar{1}10)_{\gamma_1}$ 面之外由占据 8j 位置的原子所构成的原子柱的 z 轴坐标应介于 0~0.25 之间, 从而可以判断图 6c 中白色箭头所指向的原子柱内的原子应占据 8j 位置。此外, 在图 6a 和 6c 中, 白色圆圈所示的原子柱内的原子位于 $\{\bar{2}20\}_{\gamma_1}$ 面内, 并且在图 6c 中与红色和绿色箭头所指向的原子柱的距离相等, 因此该圆圈内的像点来自占据 4d 位置的原子。

至此, 分别完成了图 6a 和 6c 中各像点所对应原子占位的确定。接下来, 就需要确定不同投影方向的两幅图中所包含的像点(即各原子柱)所对应的原子之间的关

系。为此,分别对图 6a 和 6c ($\bar{1}10$) $_{\gamma_1}$ 面两侧的原子柱之间的距离进行了测量。结果表明,图 6a 中蓝色箭头所指向的两原子柱间的距离与图 6c 中蓝色箭头所指向的两原子柱之间的距离相等,如图 6j 和 6k 所示。这表明图 6 中蓝色箭头所指向的原子柱内的原子应占据相同的位置。因此,图 6 中蓝色箭头所指向的原子柱内的原子应占据 8j 位置。图 6a 中紫色箭头所指向的拉长的像点应为占据 4g 和 4f 位置的原子所构成的原子柱投影重叠所致。至此,确定了 γ_1 相晶胞内的格点占位情况。完全解析其原子构型,仍需确定各格点上原子的种类。

为了进一步确认各占位上的元素信息,对图 6a~6c 蓝色方框中所示的区域用高分辨率能谱进行了成分成像分析。图 7 给出了沿 $[001]_{\gamma_1}$ 、 $[100]_{\gamma_1}$ 和 $[110]_{\gamma_1}$ 这 3 个方向上采集的原子分辨率能谱的面扫描结果^[32]。对比高分辨能谱面扫结果(图 7b、7d 和 7f)与原子分辨率 Z 衬度像(图 7a、7c 和 7e),可以清晰地看到,图 7 中蓝色以及黑色箭头所指的原子柱由 Zn 占据,其他原子柱均由 Zr 占据。原子分辨率能谱的面扫描结果显示没有 Zn 和 Zr 混合占位的原子柱存在,因此在这里 Zn 和 Zr 混合占据同一类格点位置的情况可以不予考虑。综合以上微束衍射、原子分辨率 Z 衬度像和原子分辨率能谱成分分析结果,可以得知 Zn 占据 8j 位置, Zr 占据 4f、4g 和 4d 位置。为了进一步精确得到 γ_1 相单胞内原子的坐标信息,

对实验得到的模型进行了第一性原理结构弛豫,弛豫后的原子坐标信息列于表 5 中^[32]。经过第一性原理弛豫后, γ_1 相的晶格参数为 $a = b = 0.761 \text{ nm}$, $c = 0.682 \text{ nm}$ 。图 8a 是 γ_1 相晶胞原子结构的三维示意图,图 8b~8d 分别为 γ_1 相沿 $[001]_{\gamma_1}$ 、 $[100]_{\gamma_1}$ 和 $[110]_{\gamma_1}$ 这 3 个方向上的投影示意图。在 γ_1 相单胞中共有 20 个原子,其中 12 个 Zr 原子占据 4f、4g 和 4d 位置, 8 个 Zn 原子占据 8j 位置,因此 γ_1 相的化学式为 Zn_2Zr_3 。这与 Petersen 和 Rinn 用粉末 X 射线衍射的方法测得的 Mg-Zn-Zr 合金中的 Zn-Zr 相的成分一致^[26]。为了进一步验证模型的准确性,进行了像模拟。图 8e~8g 分别给出了 γ_1 - Zn_2Zr_3 相沿 $[001]_{\gamma_1}$ 、 $[100]_{\gamma_1}$ 和 $[110]_{\gamma_1}$ 这 3 个晶带轴的高分辨 Z 衬度模拟像,与图 6a~6c 所示的原子分辨率 Z 衬度实验像吻合得非常好。

3.4 Zn_2Zr_3 相的析出对 NZ31 镁合金微观结构的影响

为了揭示微量 Zr 添加影响合金时效行为和力学性能的机理,利用 Z 衬度成像技术系统研究了合金中的析出相。图 9 是从峰值时效态的 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 和 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金基体中分别沿 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$ 和 $[0001]_{\alpha}$ 拍摄的低倍 HAADF-STEM 图像^[33]。从图中可以看出,在两种合金基体内均存在着大量沿基面和柱面的纳米析出相。但柱面和基面析出相在这两种合金基体中的数量密度有很大的差别。在 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金

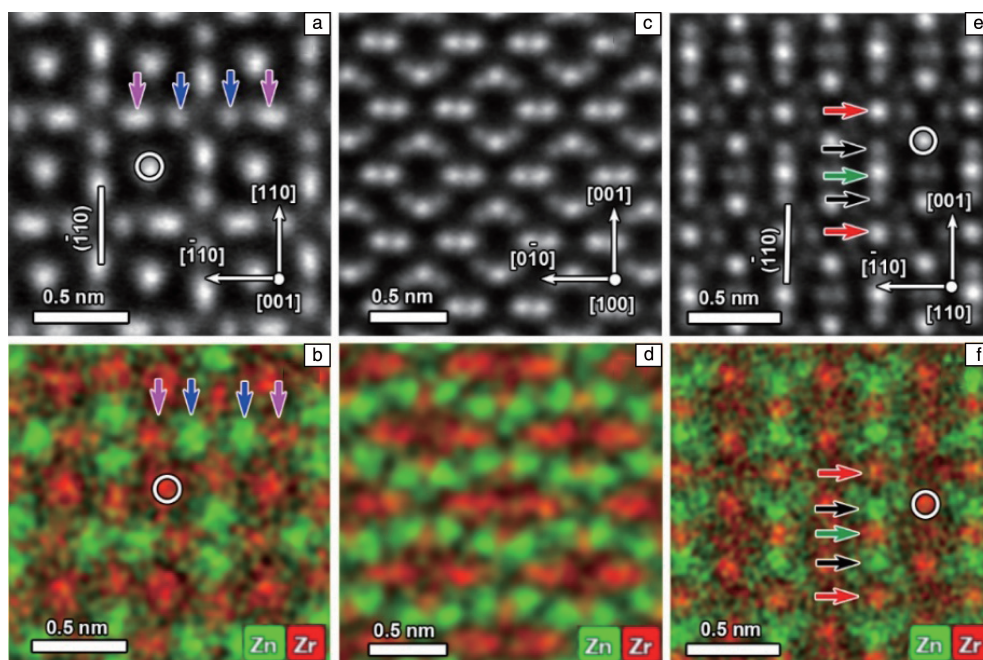


图 7 γ_1 相的原子分辨率的 HAADF-STEM 图像(a, c, e)和原子分辨率能谱面扫描结果(b, d, f)^[32]

Fig. 7 Atomic-resolution experimental HAADF-STEM images of γ_1 precipitates viewed along $[001]_{\gamma_1}$ (a), $[100]_{\gamma_1}$ (c) and $[110]_{\gamma_1}$ (e) directions; elemental mapping of Zn and Zr for regions shown in Fig. 7a, Fig. 7c and Fig. 7e (b, d, f)^[32]

表 5 γ_1 -Zn₂Zr₃ 中 Zn 和 Zr 的 Wyckoff 占位和原子坐标^[32]Table 5 Wyckoff atomic coordinates of Zn and Zr in γ_1 -Zn₂Zr₃^[32]

Element	Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
Zr	4	g	$m.2m$	0.29038, 0.29038, 0.5
Zr	4	f	$m.2m$	0.35065, 0.35065, 0
Zr	4	d	$\bar{4}.$	0, 0.5, 0.25
Zn	8	j	$..m$	0.11971, 0.11971, 0.19292

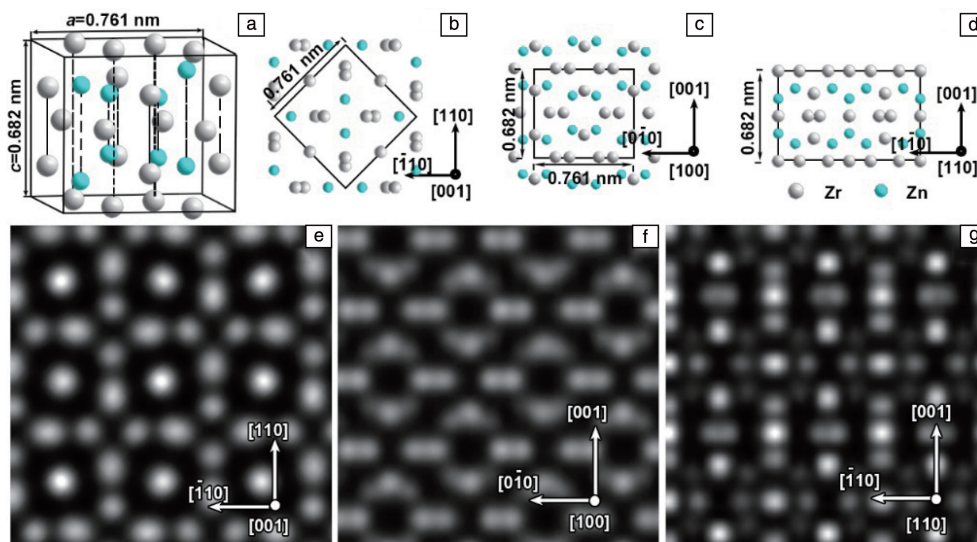


图 8 简单四方结构相 γ_1 -Zn₂Zr₃ 的单元示意图(a); γ_1 -Zn₂Zr₃ 相沿 $[001]_{\gamma_1}$ 、 $[100]_{\gamma_1}$ 和 $[110]_{\gamma_1}$ 这 3 个方向上的投影示意图 (b~d); 沿 $[001]_{\gamma_1}$ 、 $[100]_{\gamma_1}$ 和 $[110]_{\gamma_1}$ 晶带轴的模拟像 (e~g)^[32]

Fig. 8 Schematic diagram of the tetragonal unit cell of γ_1 -Zn₂Zr₃ (a); projections along $[001]_{\gamma_1}$, $[100]_{\gamma_1}$ and $[110]_{\gamma_1}$ directions, respectively (b~d); simulated image along the $[001]_{\gamma_1}$, $[100]_{\gamma_1}$ and $[110]_{\gamma_1}$ zone axes, respectively (e~g)^[32]

中(图 9a 和 9c), 柱面析出相的数量密度约为 $1.76 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$, 远高于 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金(图 9b 和 9d) (约为 $5.92 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$)。而基面析出相的情况与柱面析出相的情况恰恰相反, 基面析出相在 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中的数量密度约为 $2.86 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$, 低于 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金($4.57 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$)。在 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中, 虽然 Zn 添加量为 0.6%, 低于文献报道的上限值 1.0%, 但基体中有约 44% 的析出相是基面析出相。为了确定峰值时效合金基体内析出相的结构, 对它进行了原子分辨率 Z 衬度表征。

图 10 是从峰值时效态的两种合金基体中分别沿 $[0001]_{\alpha}$ 和 $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$ 获得的原子分辨率 Z 衬度像^[33]。从图中可以看出, 在两种合金中析出相的结构是相同的, 基面析出相都为片状的 γ'' -Mg₇(Nd, Zn)₃ (空间群为 $P6\bar{2}m$, 晶格参数为 $a = 0.556 \text{ nm}$, $c = 0.444 \text{ nm}$), 与基体之间的取向关系为 $[10\bar{1}0]_{\gamma''} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\alpha}$, $(0001)_{\gamma''} // (0001)_{\alpha}$;

柱面析出相都是惯习面为 $\{1\bar{1}00\}$ 面的杆状 β_1 -Mg₃(Nd, Zn) 相, 且与镁基体之间的取向关系为 $[110]_{\beta_1} // [000\bar{1}]_{\alpha}$, $(\bar{1}12)_{\beta_1} // (\bar{1}100)_{\alpha}$ 。虽然析出相的结构相同, 但峰值时效 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金中(图 10a 和 10b)析出相的尺寸显然要大于峰值时效 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金(图 10c 和 10d)。统计分析表明, Mg-2.7Nd-0.6Zn 中柱面析出相 β_1 -Mg₃(Nd, Zn) 的直径和长度分别为 4~5 nm 和 50~200 nm, 而 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金内柱面析出相 β_1 -Mg₃(Nd, Zn) 的直径和长度分别是 1~2 nm 和 20~30 nm。Mg-2.7Nd-0.6Zn 和 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中的基面析出相 γ'' -Mg₇(Nd, Zn)₃ 的直径分别为 9~20 nm 和 5~10 nm。鉴于除了添加 Zr 之外, 两种合金的 Nd 和 Zn 含量、热处理制度均相同, 因此导致峰值时效态 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中析出相的尺寸更加细小, 且柱面析出相比比例上升的主要原因应与纳米 γ_1 -Zn₂Zr₃ 相的析出密切相关。

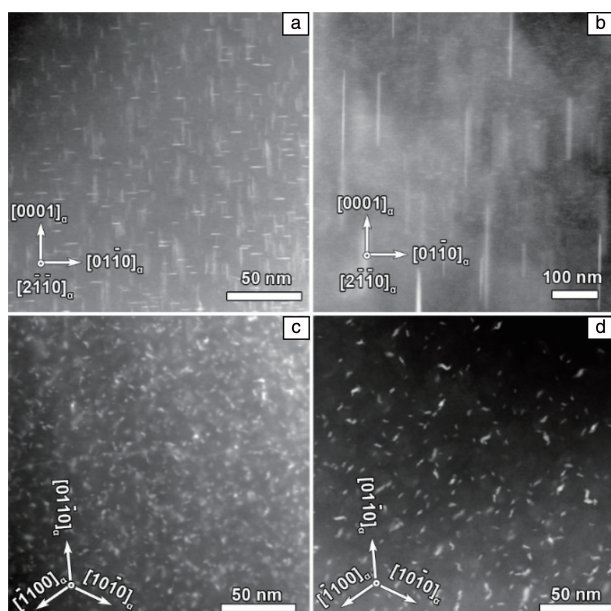


图9 峰值时效 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 和 Mg-2.7Nd-0.6Zn 样品的 HAADF-STEM 图像: (a, c) Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金, (b, d) Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金; 观察方向分别为 $[2\bar{1}10]_{\alpha}$ (a, b) 和 $[0001]_{\alpha}$ (c, d) 晶带轴^[33]

Fig. 9 HAADF-STEM images of the peak aged Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr (a, c) and Mg-2.7Nd-0.6Zn (b, d), the incident beam was parallel to $[2\bar{1}10]_{\alpha}$ (a, b) and $[0001]_{\alpha}$ (c, d) zone axes, respectively^[33]

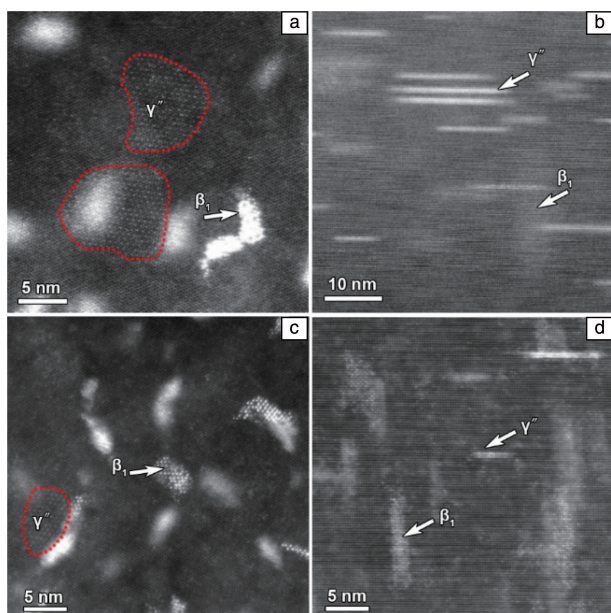


图10 峰值时效 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 和 Mg-2.7Nd-0.6Zn 样品的原子分辨率 HAADF-STEM 图像^[33]: (a, b) Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金, (c, d) Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金, 观察方向分别为 $[0001]_{\alpha}$ (a, c) 和 $[2\bar{1}10]_{\alpha}$ (b, d) 晶带轴

Fig. 10 Atomic-resolution HAADF-STEM images of the peak aged Mg-2.7Nd-0.6Zn (a, b) and Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr (c, d), the incident beam was parallel to $[0001]_{\alpha}$ (a, c) and $[2\bar{1}10]_{\alpha}$ (b, d) zone axes, respectively^[33]

4 讨论

Zr 是迄今为止细化镁合金晶粒的最有效的异质形核剂。在含 Zr 镁合金中经常能够观察到 Zr 颗粒被 Zr 元素富集区包裹所构成的晕结构, 如图 2a 所示。根据铸造态样品的背散射扫描电镜观察结果(图 2a), 除 Zr 颗粒外, 晕结构的内部通常不存在其他第二相。进一步透射电镜观察也证明在铸造态 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中不存在 Zn-Zr 相的颗粒。结合扫描电镜和透射电镜的观察结果可知, 纳米 γ_1 -Zn₂Zr₃ 相是在 798 K 固溶处理过程中析出的。据报道, γ_1 -Zn₂Zr₃ 相也能够在 Mg-Zn-Zr 熔体中形成, 并且在 1000 K 的温度下稳定存在^[29, 30]。但是, 在本研究中所使用的铸造态 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中却没有发现 γ_1 -Zn₂Zr₃ 颗粒的存在, 这可能是由于铸造时使用的是钢材质的模具, 导致冷却速度偏快, γ_1 -Zn₂Zr₃ 相没有充足的时间在熔体中形核长大^[24, 38]。

从图 1 所示的时效曲线上可以看到, 固溶处理对 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金的显微硬度几乎没有影响, 但却使 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金的显微硬度从 59HV 提升至 79HV, 提升了约 30%。扫描电镜和透射电镜研究表明, Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金显微硬度大幅提升的原因是在该合金的晶粒内析出了大量纳米尺寸的 γ_1 -Zn₂Zr₃, 如图 2 所示。根据扫描电镜和透射电镜的观察结果, 杆状的 γ_1 -Zn₂Zr₃ 析出相的体积分数约为 3.6%。杆状基面析出相阻碍基面位错滑移而引起的临界剪切应力的提升可以通过式(1)估算^[14]:

$$\Delta\tau = \frac{Gb}{2\pi\sqrt{1-\nu}\left(0.93\sqrt{\frac{d_L d_D}{f}} - 0.5d_L - 0.886d_D\right)} \times \ln \frac{\sqrt{d_L d_D}}{b} \quad (1)$$

其中, G 表示镁合金的剪切模量(17 GPa), b 为 $\langle a \rangle$ 位错的柏氏矢量的大小(0.32 nm), ν 是 Mg 的泊松比(0.35), f 为析出相的体积分数, d_L 为析出相的长度, d_D 为析出相在滑移面上的厚度。通过计算可知, 由于纳米 γ_1 -Zn₂Zr₃ 相的析出, 可以使得临界剪切应力提升约 24 MPa, 这远高于纯镁中开动基面滑移所需的临界分剪应力。因此, 纳米 γ_1 -Zn₂Zr₃ 相的析出, 可以有效阻碍位错运动, 提高镁合金的强度。

此外, 研究表明, γ_1 -Zn₂Zr₃ 相的析出使 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金中柱面析出相的比例达到 ~86%, 远高于 Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金中的 ~56%, 如图 9 所示。由于柱面析出相能更有效地阻碍基面位错的滑移, 故比基面析出相具备更好的强化效果。研究表明, 镁基体中 Zn 的

含量越高, Mg-Zn-RE 合金内柱面析出相的比例就越低, 当合金中 Zn 的含量超过 1.0% 时, 会使柱面析出相的数量下降 90%。在 798 K 固溶处理时, Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金内析出 γ_1 -Zn₂Zr₃ 会显著降低基体中 Zn 含量, 进而降低基面析出相 γ'' -Mg₇(Nd, Zn)₃ 的比例, 提高杆状柱面析出相 β_1 -Mg₃(Nd, Zn) 相的比例(图 9 和图 10)。

综上可知, 基于对 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr 合金的电子显微学研究, 在 Mg-Zn-RE 合金中加入 Zr 具有以下几方面的作用: 首先, Zr 颗粒可以作为非均匀形核的质点, 细化镁合金晶粒; 其次, 固溶处理过程中析出大量的纳米 γ_1 -Zn₂Zr₃ 可以阻碍位错的运动, 提高镁合金的强度; 最后, 大量纳米 γ_1 -Zn₂Zr₃ 相的析出使基体内 Zn 含量下降, 能显著提高合金中柱面析出相的比例, 进一步提高镁合金的强度。因此, 除了众所周知的细化镁合金的晶粒, Zr 微合金化还能影响热处理过程中合金显微结构的演变, 从而调控合金的显微结构和力学性能。由此可见, 先进电子显微学不仅在材料结构研究方面可以发挥重要作用, 而且系统和深入的先进电子显微学研究可以让我们更全面地认识合金元素(如本研究中的 Zr 微合金化)在镁合金中的作用, 这有助于高性能镁合金的研发、处理工艺优化和应用。

5 结 论

本文利用系列微束电子衍射及原子分辨率 Z 衬度成像技术研究了 Mg-2.7Nd-0.6Zn-0.5Zr(NZ31) 镁合金中纳米 Zn-Zr 相的析出及它对材料微观结构和力学性能的影响。得到如下结论:

(1) 在 NZ31 镁合金中该纳米 Zn-Zr 相的化学式为 Zn₂Zr₃, 其结构为简单四方结构, 空间群为 $P4_2/mnm$, 晶格参数为 $a = b = 0.761$ nm, $c = 0.682$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。在 Zn₂Zr₃ 相中, 一个单胞内存在 20 个原子, 其中 12 个 Zr 原子分别占据 4d、4f 和 4g 位置; 8 个 Zn 原子占据 8j 位置。

(2) Mg-2.7Nd-0.6Zn 合金中加入 0.5% 的 Zr 不仅能够细化镁合金的晶粒(从 160 细化至 80 μm), 而且可以显著提高其固溶态的显微硬度(从铸造态的 ~ 59 HV 提高到固溶态的 ~ 79 HV), 这主要归因于固溶处理过程中析出的纳米 Zn₂Zr₃ 相。

(3) 固溶处理过程析出的大量的 Zn₂Zr₃ 相, 降低了基体中 Zn 元素的含量, 显著提高了 523 K 峰时效态合金中柱面析出相的比例, 有利于提高合金的强度。

参考文献 References

[1] BAMBERGER M, DEHM G. Annual Review of Materials Research [J], 2008, 38(1): 505-533.

[2] POLLOCK T M. Science[J], 2010, 328(5981): 986-987.

[3] CEPEDA-JIMENEZ C M, CASTILLO-RODRIGUEZ M, PEREZ-PRA-DO M T. Acta Materialia[J], 2019, 165: 164-176.

[4] QIAN M, DAS A. Scripta Materialia[J], 2006, 54(5): 881-886.

[5] QIAN M, STJOHN D H, FROST M T. Scripta Materialia[J], 2004, 50(8): 1115-1119.

[6] QIAN M, STJOHN D H. International Journal of Cast Metal Research [J], 2013, 22(1-4): 256-259.

[7] PENG Z K, ZHANG X M, CHEN J M, et al. Materials Science and Technology[J], 2013, 21(6): 722-726.

[8] CHOUDHURI D, SRINIVASAN S G, GIBSON M A, et al. Nature Communications[J], 2017, 8(1): 2000.

[9] GAO X, ZHU S M, MUDDLE B C, et al. Scripta Materialia[J], 2005, 53(12): 1321-1326.

[10] NIE J F. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2012, 43(11): 3891-939.

[11] SOLOMON E L S, NATARAJAN A R, ROY M A, et al. Acta Materialia[J], 2019, 166: 148-157.

[12] SOLOMON E L S, ARAULLO-PETERS V, ALLISON J E, et al. Scripta Materialia[J], 2017, 128: 14-17.

[13] NATARAJAN A R, van der VEN A. Acta Materialia[J], 2017, 124: 620-632.

[14] NIE J F. Scripta Materialia[J], 2003, 48(8): 1009-1015.

[15] JI Y Z, ISSA A, HEO T W, et al. Acta Materialia[J], 2014, 76: 259-271.

[16] FU P H, PENG L M, JIANG H Y, et al. Materials Science and Engineering A[J], 2008, 486(1/2): 183-192.

[17] NUTTAL P A, PIKE T J, NOBLE B. Metallography[J], 1980, 13: 3-20.

[18] MA L, MISHRA R K, BALOGH M P, et al. Materials Science and Engineering A[J], 2012, 543: 12-21.

[19] HONMA T, OHKUBO T, KAMADO S, et al. Acta Materialia[J], 2007, 55(12): 4137-4150.

[20] NIE J F, GAO X, ZHU S M. Scripta Materialia[J], 2005, 53(9): 1049-1053.

[21] SUN M, WU G H, WANG W, et al. Materials Science and Engineering A[J], 2009, 523(1/2): 145-151.

[22] ZHENG J X, CHEN B. Advanced Engineering Materials[J], 2016, 18(8): 1332-1336.

[23] WU D, CHEN R S, KE W. Materials & Design[J], 2014, 58: 324-331.

[24] GAO X, MUDDLE B C, NIE J F. Philosophical Magazine Letters[J], 2009, 89(1): 33-43.

[25] BETTLES C. Scripta Materialia[J], 2004, 51(3): 193-197.

[26] PETERSEN D R, RINN H W. Acta Crystallographica[J], 1961, 14: 328-329.

[27] LI J H, BARRIRERO J, SHA G, et al. Acta Materialia[J], 2016, 108: 207-218.

[28] SHA G, ZHU H M, LIU J W, et al. Acta Materialia[J], 2012, 60

- (15): 5615–5625.
- [29] ARROYAVE R, van de WALLE A, LIU Z K. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(2): 473–482.
- [30] ARROYAVE R, LIU Z K. *Calphad*[J], 2006, 30(1): 1–13.
- [31] ROBSON J D, PAA-RAI C. *Acta Materialia*[J], 2015, 95: 10–19.
- [32] WANG W Z, ZHOU X Z, YANG Z Q, *et al.* *Acta Crystallographica Section B*[J], 2019, 75: 564–569.
- [33] WANG W Z, WU D, CHEN R S, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 832: 155016.
- [34] KRESSE G, FURTHMULLER J. *Computational Materials Science*[J], 1996, 6: 15–50.
- [35] KRESSE G, JOUBERT D. *Physical Review B*[J], 1999, 85(3): 144301.
- [36] KOCH C T. *Determination of Core Structure Periodicity and Point Defect Density along Dislocation* [D]. Arizona: Arizona State University, 2002.
- [37] HAHN T. *International Tables for Crystallography Volume A* [M]. Dordrecht: SPRINGER, 2005.
- [38] EMLEY E F. *Sand Casting*, in *Principles of Magnesium Technology* [M]. Oxford: Pergamon, 1966.

(编辑 吴 锐)