



Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 合金铸态及 均匀化态微观组织

庞 铮^{1,2,3,4}, 杜志伟^{1,2,3,4}, 李 婷^{1,2,3,4}, 韩小磊^{1,2,4}, 李永军⁵, 彭永刚^{1,2,4}, 马鸣龙⁵,
车 聪^{1,2,4}, 崔巧棋^{1,2,4}, 李 聪^{1,2,4}, 徐云培^{1,2,4}, 刘淑凤^{1,2,4}, 卜德豪^{1,2,3,4}

- (1. 有研科技集团有限公司 国家有色金属及电子材料分析测试中心, 北京 100088;
2. 国标(北京)检验认证有限公司, 北京 101407;
3. 北京有色金属研究总院, 北京 100088;
4. 国合通用测试评价认证股份公司, 北京 101407;
5. 有研工程技术研究院有限公司 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 101407)

摘 要: 采用聚焦离子束定点切割技术(Focused ion beam, FIB), 透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM)、高角度环形暗场扫描透射电镜(High angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)和扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)等技术手段, 对 Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 合金铸态及(515 °C, 48 h)均匀化态的组织形貌进行观察分析。结果表明: 铸态合金晶界共晶组织中含有 (Mg, Zn)₃RE 相(FCC, $a=0.72$ nm)、Mg₅(RE, Zn)相(FCC, $a=2.24$ nm)及块状长周期堆垛有序(Long-period stacking ordered, LPSO)相。其中 LPSO 相主要为 18R 结构, 存在少量 14H 结构, 局部区域存在少量不完整周期的 LPSO 结构; 此外合金中存在分布于共晶相附近的微米级富 RE 相以及分布于晶粒内部的微米级富 Zr 颗粒。经过(515 °C, 48 h)均匀化热处理, 晶界(Mg, Zn)₃RE 相和 Mg₅(RE, Zn)相完全回溶, 残留相主要为 14H-LPSO 相, 局部区域存在具有不同晶体结构的 LPSO 过渡相。在铸态合金的晶粒内部, 沿 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 晶带轴观察, 发现存在几个原子面至纳米尺度的 LPSO 构建块, 由不同数量的 LPSO 构建块单元(4 个 RE/Zn 原子层)及 Mg 原子层交替堆垛构成, RE/Zn 与 Mg 原子层堆垛次序不具备完整周期性; 均匀化热处理后, 晶内的 LPSO 构建块几乎回溶, 仅剩下极少量单个 LPSO 构建块单元。沿 $[0001]_{\alpha}$ 晶带轴观察, 晶粒内部存在多种分布方式的富 RE/Zn 原子柱, 为 Mg-Gd-Y 系镁合金时效过程 β' 析出序列中 GP 区的早期结构。

关键词: 镁合金; 长周期堆垛有序结构; 高角度环形暗场像; LPSO 构建块

文章编号: 1004-0609(2022)-01-0109-12

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 庞 铮, 杜志伟, 李 婷, 等. Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 合金铸态及均匀化态微观组织[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 109–120. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36696

PANG Zheng, DU Zhi-wei, LI Yong-jun, et al. Microstructures of as-cast and homogenized Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 109–120. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36696

镁合金是目前已知最轻的金属结构材料, 在汽车、航空航天、3C 产品、医疗器械等诸多领域中具有很大的应用潜力^[1]。在镁合金中添加稀土(Rare earth, RE)元素, 能够使镁合金的强度、塑性等力学

性能获得显著提升^[2–3]。目前, 行业内已经研发出多种稀土镁合金, 并在许多领域投入生产应用。其中, Mg-Gd-Y 系镁合金因具有较高的比强度、优异的力学性能和抗蠕变性能, 受到了广泛的关注。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871195, 51501015); 国家新材料测试评价平台项目(TC170A5SU-1)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2021-06-30

通信作者: 杜志伟, 正高级工程师, 博士; 电话: 010-82241349; E-mail: duzhiwei@gbtcgroup.com

研究表明^[4],在稀土镁合金中添加 Zn 元素,能够在合金中形成长周期堆垛有序(Long-period stacking ordered, LPSO)相。LPSO 相的存在能使稀土镁合金的综合力学性能进一步提升。KAWAMURA 等^[5]通过快速凝固/粉末冶金(Rapid solidification/powder metallurgy, RS/PM)的方法制得了含有 LPSO 结构的 $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}$ 合金,在保证伸长率 5%的情况下,其室温强度可达 600 MPa。本课题组成员在 VW75(原 EW75)镁合金的基础上,在合金中加入 Zn 元素,形成了具有 LPSO 结构的新型 Mg-Gd-Y-Nd-Zn-Zr 系镁合金^[6-9]。结果表明,LPSO 结构使镁合金在保持高强度的同时,提高了伸长率。目前,针对 Mg-RE-Zn 系合金中第二相晶体结构,已有学者开展了大量的研究工作^[10-13]。然而,关于这种合金的铸态组织中,晶界上块状 LPSO 相的晶体结构是否一致、在晶内是否存在与 LPSO 结构及 β' 转变序列相关的早期沉淀相、其分布特点以及晶体结构如何等问题的相关研究较少;合金经过均匀化处理后,晶界相如何分布、块状 LPSO 相如何转变、以及晶内是否存在早期沉淀相等,这些问题尚无一致结论。

本文作者以 Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 合金为研究对象,采用 FIB、SEM、TEM、HAADF-STEM 等技术手段,对铸态和均匀化态合金的组织形貌第二相的晶体结构、不同相之间的晶体取向关系进行观察,研究晶界及晶内 LPSO 相的结构,探究均匀化热处理对合金微观组织结构的影响。

1 实验

实验所用 Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr(质量分数,%)合金以纯 Mg、纯 Gd、纯 Zn、Mg-30%Y(质量分数)中间合金、Mg-30%Nd(质量分数)中间合金及 Mg-30%Zr(质量分数)中间合金为原料,采用电阻炉熔炼,重力铸造而得,保护气体为氩气、四氯化乙烷(氩气和四氯化乙烷的体积比为 4:1)混合气体。采用 Agilent 7800 ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪对铸态合金的化学成分进行测定,结果如表 1 所示。将铸态合金进行均匀化热处理,均匀化温度为 515 $^{\circ}\text{C}$,时间为 48 h,均匀化完成后,在室温下进行水淬。

表 1 Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 合金的成分

Table 1 Composition of Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr alloy (mass fraction, %)

| Gd | Y | Nd | Zn | Zr | Mg |
|------|------|------|------|------|------|
| 7.08 | 4.84 | 0.89 | 2.12 | 0.38 | Bal. |

采用 JSM-7900F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察合金样品的微观组织,利用其配备的能量谱仪(Energy disperse spectroscopy, EDS)分析相的成分。

采用 FEI Tecnai G² F20 STWIN 型场发射透射电子显微镜及 FEI Talos F200X G² 透射电子显微镜观察合金的微观组织结构。采用高角度环形暗场扫描透射电子显微(HAADF-STEM)成像技术,对晶界第二相和晶内析出相,进行原子分辨水平的高分辨像观察。HAADF-STEM 的图像衬度与原子序数(Z)的平方呈正比关系,图像中的点对应原子柱的位置,可直观地反映出原子的排布情况^[14]。

在 TEM 样品制备过程中,采用配备冷冻样品台的 Gatan PIPS II MODEL 695 离子减薄仪进行离子减薄,液氮冷却,温度为-120 $^{\circ}\text{C}$ 。为了研究特定相的结构和取向,采用聚焦离子束(FIB)技术在该区域进行定点切割取样。该技术可以精准地在目标区域进行切割,得到厚度几十纳米的薄片,作为 TEM 样品^[15]。实验使用的聚焦离子/电子束双束系统型号为 FEI Scios 2 DualBeam。

2 结果与分析

2.1 铸态合金

2.1.1 金相和 SEM 结果

铸态合金的组织主要由 α -Mg 基体(见图 1 中浅衬度区域)和晶界上呈网状不连续分布的共晶组织(见图 1 中深衬度区域)构成。由图 2(a)可以看出,晶界共晶组织呈现骨骼状。根据 EDS 结果(见表 2),基体中溶有少量 RE(Gd、Y、Nd)原子及 Zr 原子。共晶组织中包含不同衬度的三种相,如图 2(b)中箭头 D、E、F 所示。根据三种衬度相的 EDS 结果,衬度最亮的 D 相成分接近 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Nd})$,为 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{RE}$ 相;较暗的 E 相成分接近 $\text{Mg}_5(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Zn})$,为 $\text{Mg}_5(\text{RE}, \text{Zn})$ 相;最暗的 F 相成分与文

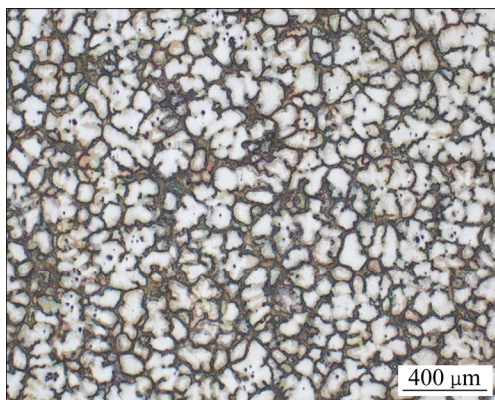


图 1 铸态合金金相照片

Fig. 1 Metallographic photo of as-cast alloy

献[16]报道的 LPSO 相成分较为接近, 为块状 LPSO 相, 块状 LPSO 相的边缘呈枝状向晶粒内延伸。

合金中存在呈方块状的相以及球状颗粒, 如图 2(c)和(d)所示。方块状相多分布在晶界共晶相附近(见图 2(a)中所示位置 *B*), 根据 EDS 结果, 该相富含 Gd、Y 元素, 为富 RE 相, 其化学成分接近 Y_3Gd 。球形颗粒主要为 Zr 元素富集, 为富 Zr 颗粒, 多分布于晶内(见图 2(a)中所示位置 *C*)。

2.1.2 TEM/STEM 结果

1) 晶界相

为进一步确定铸态合金中的第二相类型及其晶体结构、晶体取向关系, 采用 FIB 技术在图 2(b)中方框所示晶界共晶相位置处定点制取透射电镜样品, 以确保样品中同时包含 3 种衬度的晶界相。

观察 FIB-TEM 样品 HAADF-STEM 像, 并获取不同衬度区域的选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)谱, 以确定其晶体结构信息及晶体取向关系。

图 3(a)所示为铸态合金的 HAADF-STEM 像, 根据 *Z* 衬度(即原子序数衬度)差异分别标识为 *A*、*B*、*C* 和 *D* 区域。其中区域 *A* 对应的 SAED 谱如图 3(b)所示, 经标定该相具有面心立方结构, 晶带轴平行于 $[112]$ 方向, 晶格参数 $a=0.72$ nm。EDS 结果表明, 其成分为 70.83Mg-11.94Gd-6.66Y-3.81Nd-6.76Zn (摩尔分数, %), 为 $(Mg, Zn)_3RE$ 相, 与 SEM 分析结果一致。区域 *B* 对应的 SAED 谱如图 3(c)所示, 经标定该相具有面心立方结构, 其晶带轴平行于 $[112]$ 方向, 晶格参数 $a=2.24$ nm。EDS 结果表明, 其成分为 80.16Mg-9.94Gd-5.68Y-3.37Nd-0.85Zn (摩尔分数, %), 为 $Mg_5(RE, Zn)$ 相, 与 SEM 分析结果一致。对两相共存区域进行选区电子衍射, 得到的结果如图 3(d)所示, $(Mg, Zn)_3RE$ 相的 $(\bar{2}20)$ 衍射斑与 $Mg_5(RE, Zn)$ 相的 $(\bar{6}60)$ 衍射斑重合, $Mg_5(RE, Zn)$ 相和 $(Mg, Zn)_3RE$ 相的晶面间距存在 $d(\bar{2}20)_{Mg_5(RE, Zn)} = 3d(\bar{2}20)_{(Mg, Zn)_3RE}$ 的关系。区域 *D* 的 SAED 谱(见图 3(e))中透射斑与主衍射斑之间存在 5 个弱衍射斑点, 倒易矢量被六等分, 与文献[16]中报道的 18R-LPSO 结构一致; 区域 *C* 的 SAED 谱(见图 3(f))中透射斑与主衍射斑之间存在 13 个弱衍射斑点, 倒易矢量被 14 等分, 与文献[16]报道 14H-LPSO 结构一致。

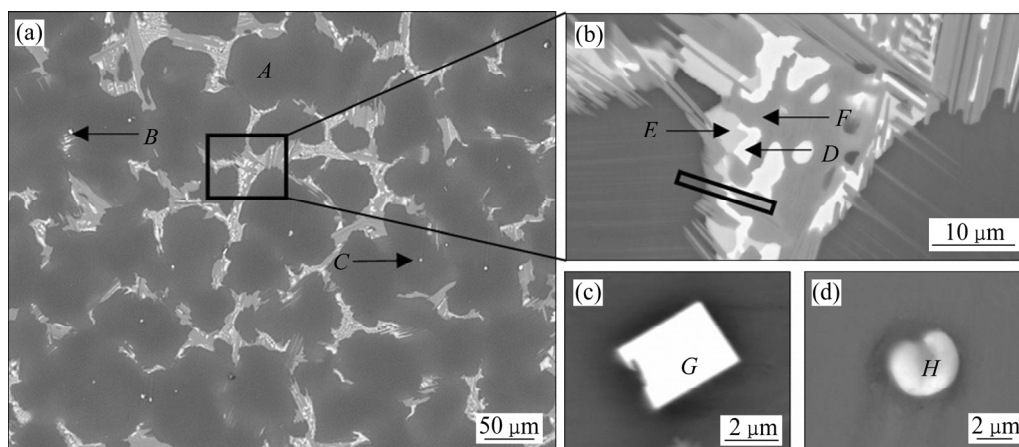


图 2 铸态合金晶界和晶内第二相的背散射电子像

Fig. 2 BSE images of grain boundary and intragranular second phases in as-cast alloy: (a) Low magnification image; (b) Zoom in black box area in Fig. 2(a); (c) RE-rich phase indicated by arrow *B* in Fig. 2(a); (d) Zr-rich particle indicated by arrow *C* in Fig. 2(a)

表 2 铸态合金中各相的成分

Table 2 Composition of each phase in as-cast alloy

| Position | Mole fraction, % | | | | | | Phase |
|----------|------------------|------|------|-----|-----|------|--------------------------|
| | Mg | Gd | Y | Nd | Zn | Zr | |
| A | 97.5 | 1.1 | 1.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | Matrix |
| D | 76.7 | 9.1 | 5.0 | 3.1 | 6.1 | — | (Mg, Zn) ₃ RE |
| E | 82.8 | 7.1 | 4.4 | 2.5 | 3.2 | — | Mg ₅ (RE, Zn) |
| F | 89.6 | 2.7 | 3.1 | 0.5 | 4.1 | — | LPSO |
| G | 3.3 | 24.9 | 71.8 | — | — | — | RE-rich |
| H | 20.9 | — | 1.3 | — | — | 77.8 | Zr-rich |

为了进一步确定晶界块状 LPSO 相的晶体结构类型, 进行高分辨 HAADF-STEM 像观察, 其结果如图 4 所示。HAADF-STEM 像中衬度较亮的原子层为 RE 原子和 Zn 原子排列构成的 RE/Zn 原子层, 衬度较暗的原子层为 Mg 原子层。在图 4(a)所示的区域观察到两种同类型的 LPSO 结构, 分别如图 4(b)、(d)所示, 相应的 SAED 谱如图 4(c)、(e)所示, 其晶带轴平行于 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 。从图 4(b)可以看出, 该相由 4 个衬度较亮的 RE/Zn 原子层和 2 个衬度较暗的 Mg 原子层交替堆垛形成(两条红色线条之间即为对应原子层), 其堆垛序列为 **BABCACACABABCBCABAB**(其中黑体部分表示含 RE 原子/Zn 原子的原子层, 白体部分表示 Mg 原子层), 每 18 个原子层构成一个完整的排列周期; 对该相的 SAED 谱(见图 4(c))进行标定, 在 0000_{α} 和

0002_{α} 衍射斑之间观察到 5 个额外的衍射斑, 判断该相为 18R-LPSO 相。从图 4(d)可以看出, 该相由 4 个 RE/Zn 原子层和 3 个 Mg 原子层交替堆垛形成, 其堆垛序列为 **ABACBCBCBCABABA** 每 14 个原子层构成一个完整的排列周期; 对该相的 SAED 谱(见图 4(e))进行标定, 在 0000_{α} 和 0002_{α} 衍射斑之间观察到 13 个额外的衍射斑, 判断该相为 14H-LPSO 相。通过多个视场的观察判断, 铸态合金中的 LPSO 相以 18R 结构为主, 存在少量的 14H-LPSO 相。此外, 在 LPSO 相的局部区域, 同时观察到了 4 个 RE/Zn 原子层+1 个 Mg 原子层、4 个 RE/Zn 原子层+2 个 Mg 原子层和 4 个 RE/Zn 原子层+3 个 Mg 原子层的堆垛结构, 证明铸态合金中的晶界块状 LPSO 相具有不完整堆垛周期。

2) 晶内析出相

为确定晶内析出相分布情况, 分别沿晶带轴 $[0001]_{\alpha}$ 和 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 进行选区电子衍射及高分辨 HAADF-STEM 像观察。

图 5 所示为沿 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 晶带轴观察获取的 HAADF-STEM 像与相应的选区电子衍射谱。从图 5(a)可以看出, 晶粒内部存在大量具有纳米尺度且平行于 $(0001)_{\alpha}$ 晶面分布的片层状相, 其与基体叠加的 SAED 谱如图 5(b)所示。在镁基体的主衍射斑点之间, 存在沿 $[0001]_{\alpha}$ 方向的衍射芒线, 该衍射信息来源于 α -Mg 基体中片层状结构相, 也进一步说明

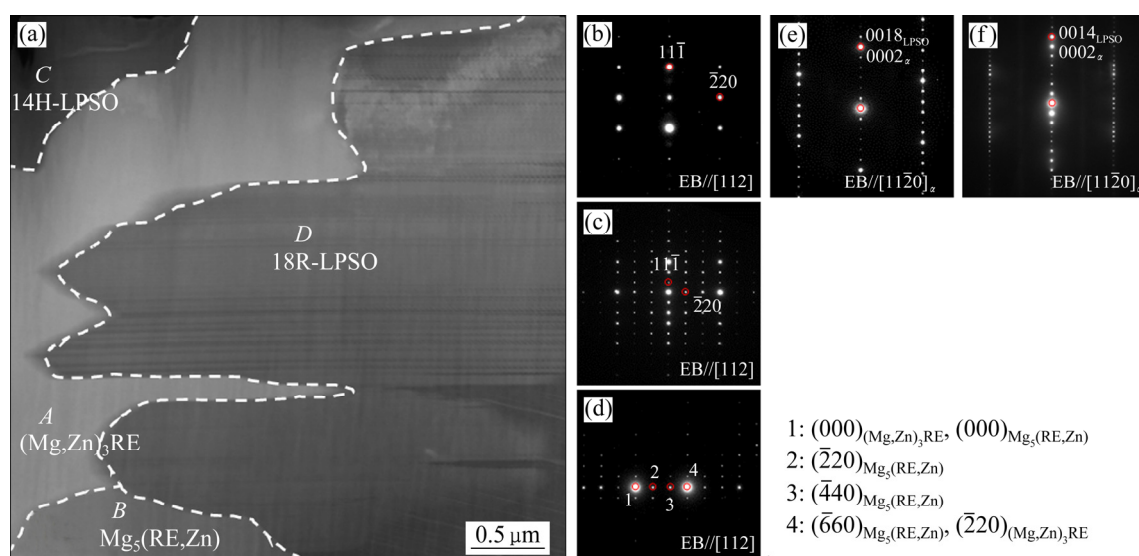


图 3 铸态合金晶界第二相 FIB 样品的 HAADF-STEM 像与不同衬度区域的 SAED 谱

Fig. 3 HAADF-STEM image of FIB sample of second phases on grain boundaries in as-cast alloy and SAED patterns of regions with different contrasts: (a) HAADF-STEM image of FIB sample; (b) $(\text{Mg, Zn})_3\text{RE}$ phase in area A; (c) $\text{Mg}_5(\text{RE, Zn})$ phase in area B; (d) $(\text{Mg, Zn})_3\text{RE}$ phase and $\text{Mg}_5(\text{RE, Zn})$ phase; (e) 18R-LPSO phase in area D; (f) 14H-LPSO phase in area C

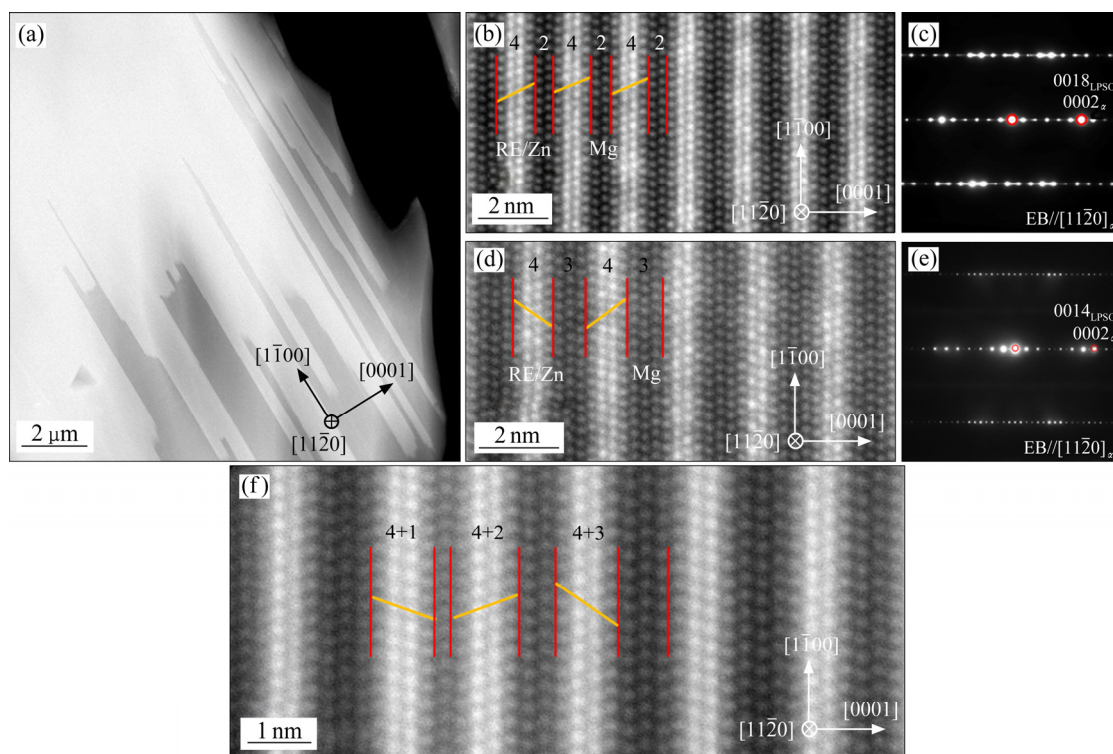


图 4 沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 观察铸态合金晶界块状 LPSO 相的 HAADF-STEM 像及 SAED 谱

Fig. 4 HAADF-STEM image and SAED patterns of bulk LPSO phase observed along $[11\bar{2}0]_\alpha$ in as-cast alloys: (a) Low magnification image of bulk LPSO phase; (b) High resolution HAADF-STEM image; (c) Corresponding SAED pattern of 18R-LPSO phase; (d) High resolution HAADF-STEM image; (e) Corresponding SAED pattern of 14H-LPSO phase; (f) Incomplete periodic stacking structure of bulk LPSO phase

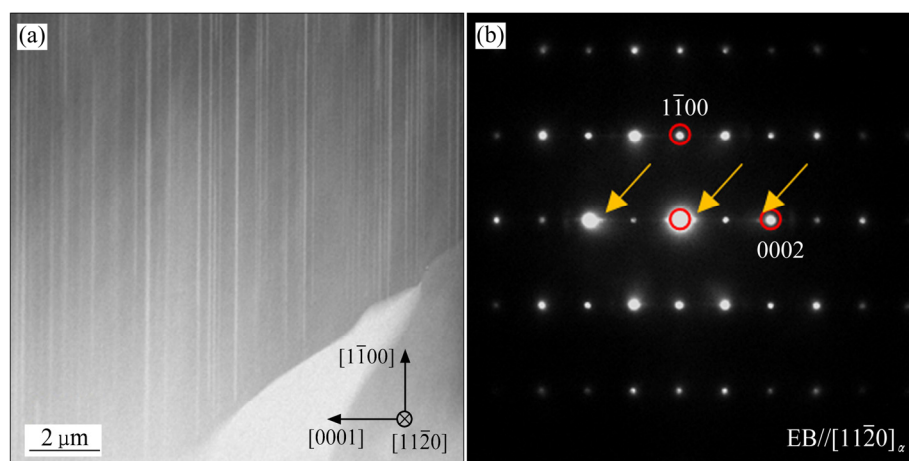


图 5 沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 观察铸态合金晶内低倍 HAADF-STEM 像及 SAED 谱

Fig. 5 Low-magnification HAADF-STEM image and SAED pattern of as-cast alloy observed along $[11\bar{2}0]_\alpha$ inside grain: (a) Needle-like phase distributed parallel to $(0001)_\alpha$ plane inside grain; (b) SAED pattern, diffraction streaks shown by yellow arrows

该相具有法线方向平行于 $[0001]_\alpha$ 的薄片状特征。

为了进一步探究这种片层状相的结构, 沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 晶带轴进行 HAADF-STEM 像观察, 可发现, 这种片层状相由一条或多条亮线构成, 如图 5(a)所示。将局部区域进一步放大, 获取高分辨 HAADF-STEM 像(见图 6(b)和(c)), 可以看出, 这种

片层状结构同样由上述的 RE/Zn 原子层和 Mg 原子层沿 $[0001]_\alpha$ 方向交替堆垛构成, 但未形成完整的堆垛周期, 文中统称为 LPSO 构建块。图 6(b)中的 LPSO 构建块由 4 个 RE/Zn 原子层构成, 将这种片层状结构称为 LPSO 构建块单元, 也是一种层错结构; 图 6(c)中的 LPSO 构建块由 2 个 LPSO 构建块

单元及 2 个 Mg 原子层构成。除了这两种结构的 LPSO 构建块外, 还在晶内观察到多种不同结构的 LPSO 构建块: 图 6(d) 中的 LPSO 构建块由 3 个 LPSO 构建块单元穿插 4 个、3 个 Mg 原子层构成; 图 6(e) 中的 LPSO 构建块由 4 个 LPSO 构建块单元穿插 2 个、5 个和 10 个 Mg 原子层构成; 图 6(f) 中的 LPSO 构建块由 3 个 LPSO 构建块单元穿插 4 个、8 个 Mg

原子层构成; 图 6(g) 中的 LPSO 构建块由 5 个 LPSO 构建块单元穿插 3 个、3 个、8 个和 4 个 Mg 原子层构成。这些 LPSO 构建块均不具备完整的堆垛周期性。

图 7(a) 所示为铸态合金晶粒内部沿 $[0001]_{\alpha}$ 观察获得的高分辨 HAADF-STEM 像。Mg 原子柱呈六角形排列, 部分 RE/Zn 原子柱在基体中富集, 形

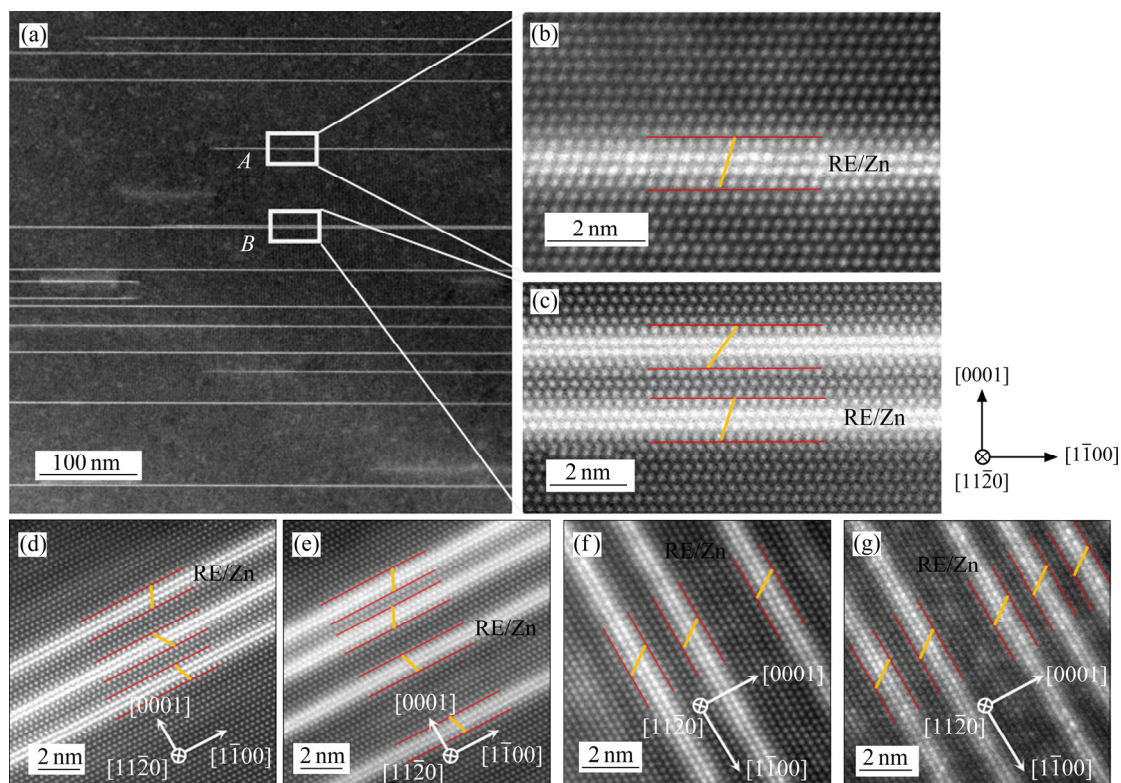


图 6 沿 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 观察铸态合金中具有不同堆垛结构的 LPSO 构建块的 HAADF-STEM 像块

Fig. 6 HAADF-STEM image of LPSO building blocks with different stacking structures observed along $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ in as-cast alloy: (a) Low magnification image; (b) High resolution image of region A in Fig. 6(a); (c) High resolution image of region B in Fig. 6(a); (d)–(g) LPSO building blocks with other different structures

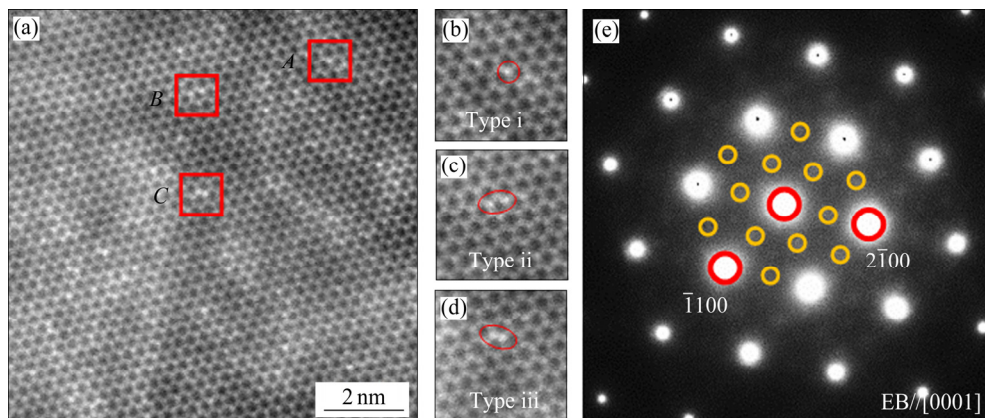


图 7 在铸态合金晶内沿 $[0001]_{\alpha}$ 带轴观察到的不同分布方式的 RE/Zn 原子团簇结构及 SAED 谱

Fig. 7 Different types of RE/Zn atomic cluster structures observed along $[0001]_{\alpha}$ in as-cast alloy crystal: (a) Different types of RE/Zn atomic clusters distribution; (b) Zoom in area A in Fig. 7(a); (c) Zoom in area B in Fig. 7(a); (d) Zoom in area C in Fig. 7(a); (e) SAED pattern observed along $[0001]_{\alpha}$

成 RE/Zn 原子团簇; 在图 7(a)中观察到三种 RE/Zn 原子团簇的分布方式, 分别如图中区域 A、B、C 所示: (i)单独一个原子柱(见图 7(b)); (ii)多个原子柱聚集, 沿 Mg 晶格六角环的 a 方向分布(见图 7(c)); (iii)多个原子柱聚集, 沿边长为 $\sqrt{3}a/3$ 的六角环边长位置分布(见图 7(d))。在 SAED 谱中的两个主衍射斑点之间观察到弱的额外衍射斑点(见图 7(e)中黄色圆形位置), 与上述 RE/Zn 原子团簇对应。这些 RE/Zn 原子团簇为铸锭在凝固过程中缓慢冷却导致的稀土原子脱溶富集, 构成 RE/Zn 原子团簇, 形成 Mg-Gd-Y 系镁合金 β' 析出序列中 GP 区结构的早期形貌。

2.2 均匀化态合金

2.2.1 金相及 SEM 结果

对均匀化态样品组织进行金相观察, 结果如图 8 所示。

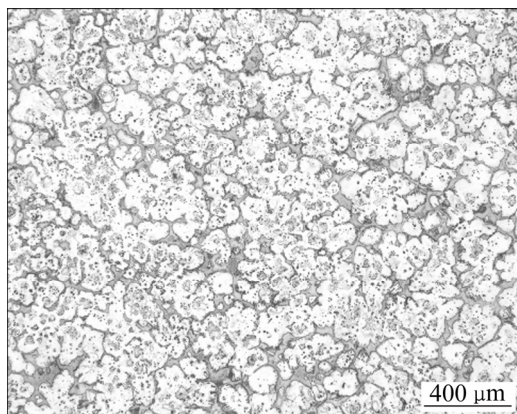


图 8 均匀化态合金金相照片

Fig. 8 Metallographic photo of homogenized alloy

进一步在 SEM 下对均匀化态合金中的第二相进行观察, 其结果如图 9 所示。经过(515 °C, 48 h)均匀化热处理后, 合金中晶界处的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{RE}$ 相与 $\text{Mg}_5(\text{RE}, \text{Zn})$ 相全部回溶, 剩余的第二相主要为 LPSO 相。晶界上的 LPSO 由铸态时的不规则块状转变为断续的短棒状, 如图 9(a)所示。方块状的富 RE 相在热处理过程中未发生明显变化(见图 9(b))。球状的富 Zr 颗粒在均匀化热处理后, 形成由不规则棒状颗粒组成的团簇(见图 9(c)), 根据 EDS 结果(摩尔分数, %), 团簇中的棒状颗粒为 Zn-Zr 相。

2.2.2 TEM/STEM 结果

1) 晶界相

经过均匀化处理后, 合金晶界残留的第二相主要为 LPSO 结构相, 其 HAADF-STEM 像如图 10(a)所示。对晶界残留的 LPSO 相沿 $[11\bar{2}0]_a$ 带轴进行 SAED 分析, 结果如图 10(b)所示, 其衍射斑点特征符合 14H-LPSO 相的衍射特征, 说明均火态合金中残留的 LPSO 相主要具有 14H 结构。沿 $[11\bar{2}0]_a$ 带轴进行高分辨 HAADF-STEM 观察, 其结果如图 10(c)所示, 晶界附近 LPSO 相由 4 个 RE/Zn 原子层和 3 个 Mg 原子层沿 $[0001]_a$ 方向交替堆垛形成, 其堆垛序列为 ABACBCBCBCABABA, 呈现出 14H-LPSO 的结构特征。在该体系镁合金中, 18R-LPSO 为亚稳结构, 在热处理过程中会转变为 14H-LPSO^[17], 经过(515 °C, 48 h)均匀化热处理后, 合金中的 LPSO 相主要为 14H 结构。

为进一步探究晶界残留的 LPSO 相的晶体结构特征, 对多个样品不同区域的晶界残留 LPSO 相进行观察。图 11(a)所示为沿 $[11\bar{2}0]_a$ 带轴观察的晶界 LPSO 相的 HAADF-STEM 像。将图 11(a)中区域

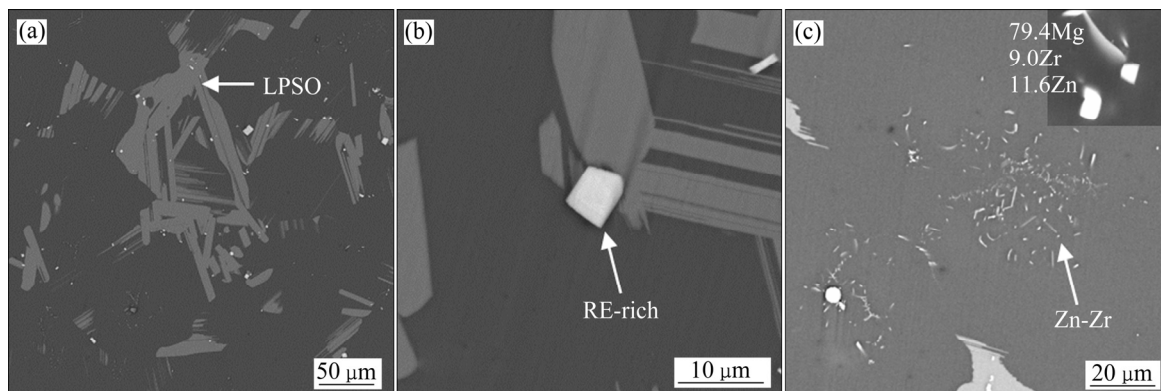


图 9 均匀化态合金背散射电子像

Fig. 9 BSE images of homogenized alloy: (a) Residual second phase at grain boundary; (b) RE-rich phase; (c) Zn-Zr clusters

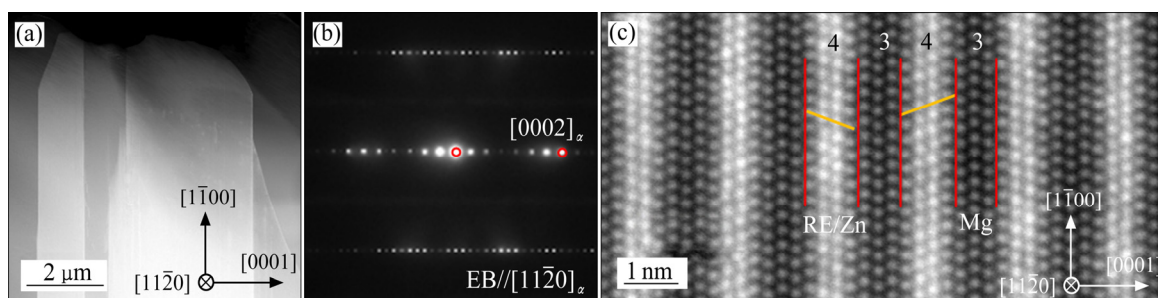


图 10 均匀化态合金中晶界块状 LPSO 相沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 观察的 HAADF-STEM 像和 SAED 谱

Fig. 10 HAADF-STEM images and SAED pattern of bulk LPSO phases observed along $[11\bar{2}0]_\alpha$ in homogenized alloys:

(a) SAED pattern; (b) HAADF-STEM image of bulk LPSO phase; (c) High resolution HAADF-STEM image

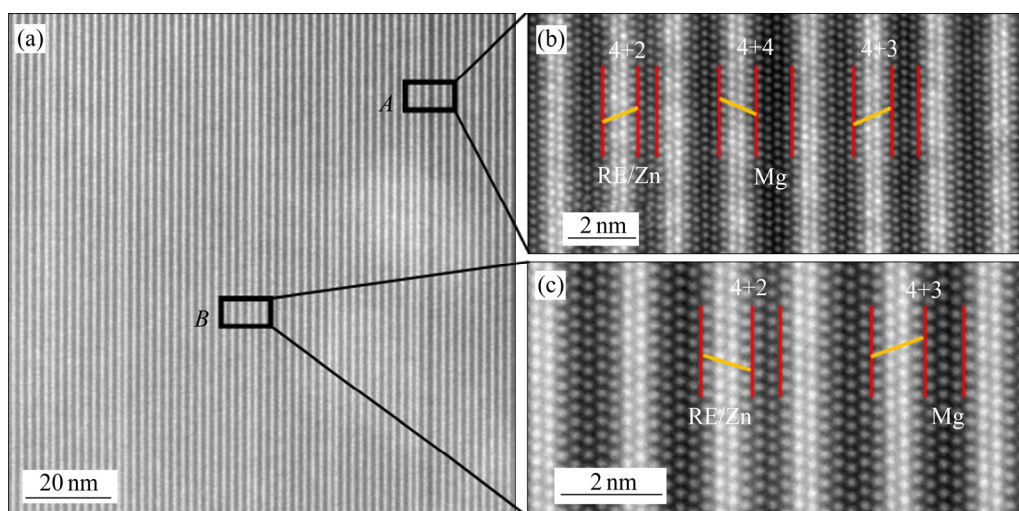


图 11 均匀化态合金中具有不完整周期的 LPSO 相沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 带轴观察的 HAADF-STEM 像

Fig. 11 HAADF-STEM images of different forms of LPSO phases with incomplete period along $[11\bar{2}0]_\alpha$ in homogenized alloy: (a) HAADF-STEM image of residual LPSO phase at grain boundary; (b) Zoom in area A; (c) Zoom in area B

A、B 放大观察(见图 9(b)、(c)), 发现在 14H 结构的堆垛序列中, 局部区域存在具有 4 个 RE/Zn 原子层+2 个 Mg 原子层以及 4 个 RE/Zn 原子层+4 个 Mg 原子层的堆垛结构, 分别为 18R-LPSO 和 24R-LPSO 沿 $[0001]$ 方向的堆垛结构单元。这表明该 14H-LPSO 相堆垛周期性不完整, 可能是由于均匀化热处理过程中, 18R-LPSO 向 14H-LPSO 转变时, 转变不完全, 并经历了亚稳的中间态。该中间态可能具有 24R-LPSO 的结构特征, 在其他合金 LPSO 的转变过程中, 也有学者报道过相关的现象^[10, 18]。

2) 晶内析出相

为了进一步探究均匀化热处理后晶内析出相的结构特征, 分别沿晶带轴 $[0001]_\alpha$ 和 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 对晶粒内部进行选区电子衍射及高分辨 HAADF-STEM 像观察。

沿 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 方向观察时, 在晶粒内部几乎观察不到铸态合金中的 LPSO 构建块(见图 12(a)), 仅在少数区域发现了单独存在的片层状相(见图 12(b)); 在 $[11\bar{2}0]_\alpha$ 方向的 SAED 谱中仅观察到 α -Mg 的衍射点, 未发现明显的衍射芒线(见图 12(c)), 也进一步说明 LPSO 构建块数量很少, 不足以形成衍射信息。进一步对该片层状相进行高分辨 HAADF-STEM 观察(见图 12(d)), 发现这种片层状相为具有单一 4 层 RE/Zn 原子层的 LPSO 构建块单元。说明经过 515 °C、48 h 均匀化热处理后, 晶内的 LPSO 构建块大量回溶, 只剩下极少数由单个 LPSO 构建块单元组成的 LPSO 构建块。

沿 $[0001]_\alpha$ 方向观察, 在均匀化态合金的基体中发现与铸态合金类似的 RE/Zn 原子团簇, 如图 13 所示。均匀化态合金中 RE/Zn 原子团簇分布与铸态

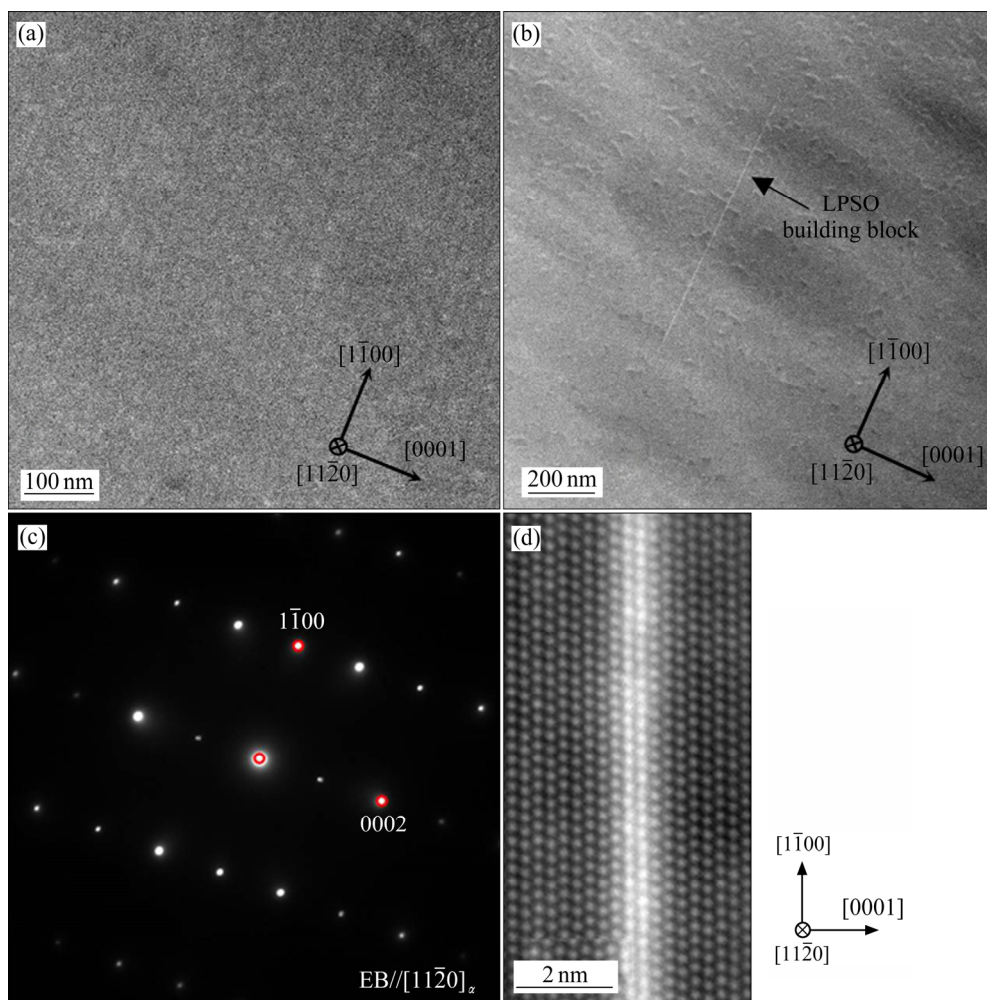


图 12 均匀化态合金在晶内沿 $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ 方向观察 HAADF-STEM 像及 SAED 谱

Fig. 12 HAADF-STEM images and SAED patterns observed along $[11\bar{2}0]_{\alpha}$ in homogeneous alloy inside grain: (a) HAADF-STEM image inside grain; (b) LPSO block observed along $[11\bar{2}0]_{\alpha}$; (c) SAED pattern observed along $[11\bar{2}0]_{\alpha}$; (d) High-resolution HAADF-STEM image of LPSO building block

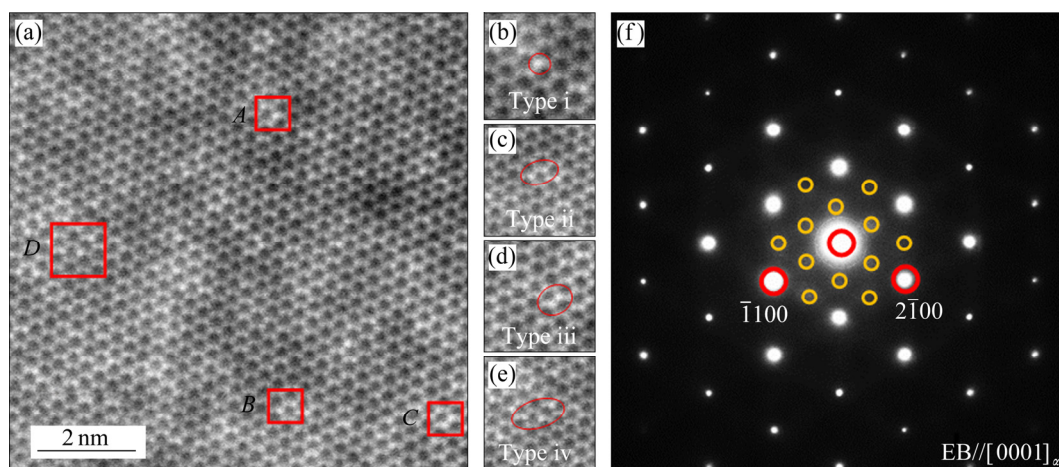


图 13 在均匀化态合金晶内沿 $[0001]_{\alpha}$ 观察到的不同分布方式的 RE/Zn 原子团簇结构及 SAED 谱

Fig. 13 Different types of RE/Zn atomic cluster structures observed along $[0001]_{\alpha}$ in homogenized alloy crystal: (a) Different types of RE/Zn atomic clusters distribution; (b) Zoom in area A in Fig. 13(a); (c) Zoom in area B in Fig. 13(a); (d) Zoom in area C in Fig. 13(a); (e) Zoom in area D in Fig. 13(a); (f) SAED pattern observed along $[0001]_{\alpha}$

合金类似, 存在如图 7 中(i, ii, iii)的 3 种分布方式。此外, 在均匀化态合金中还观察到了另一种分布方式: (iv)沿边长为 $\sqrt{3}a/3$ 的六角环对角线位置分布的 RE/Zn 原子柱(见图 13(e))。在 SAED 谱中的两个主衍射斑点之间观察到弱的额外衍射斑点(图 13(f)中黄色圆形位置), 与上述 RE/Zn 原子团簇对应。经过均匀化热处理后, RE/Zn 原子团簇的数量未发生明显变化, 形成了 Mg-Gd-Y 系镁合金 β' 析出序列 GP 区的早期结构。

3 结论

1) Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr 铸态合金的微观组织由 α -Mg 基体、晶界上不连续的网状共晶组织、方块状的富 RE 相以及颗粒状的富 Zr 相组成。其中共晶组织包括 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{RE}$ 相(FCC, 晶格参数为 $a=0.72\text{nm}$)、 $\text{Mg}_5(\text{RE}, \text{Zn})$ 相(FCC, 晶格参数为 $a=2.24\text{nm}$)、块状 LPSO 结构相; 晶内存在少量就有不完整周期堆垛结构的片层状 LPSO 构建块。块状 LPSO 相以 18R 结构为主, 存在少量的 14H-LPSO 相; 在局部区域观察到具有 4+1 结构堆垛特征的不完整周期的 LPSO 相。

2) 采用 FIB 技术在 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{RE}$ 相与 $\text{Mg}_5(\text{RE}, \text{Zn})$ 相共存的区域取样并观察 HAADF-STEM 像及 SAED 谱。结果表明, $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{RE}$ 相与 $\text{Mg}_5(\text{RE}, \text{Zn})$ 相均为 FCC 结构, 其晶格常数分别为 $a_{(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{RE}} = 0.72\text{nm}$ 和 $a_{\text{Mg}_5(\text{RE}, \text{Zn})} = 2.24\text{nm}$, 其晶面间距存在 $d(\bar{2}20)_{\text{Mg}_5(\text{RE}, \text{Zn})} = 3d(\bar{2}20)_{(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{RE}}$ 。

3) 经过(515 °C, 48 h)均匀化热处理后, 晶界处的 $(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{RE}$ 相及 $\text{Mg}_5(\text{RE}, \text{Zn})$ 相回溶至基体中, 剩余的相主要为断续短棒状的 14H-LPSO 相; 在晶界残留的 14H-LPSO 相中的局部区域, 存在具有 4+2 结构和 4+4 结构的堆垛特征。晶粒内的富 Zr 颗粒分散为形状不规则的 Zn-Zr 颗粒团簇; 富 RE 相在均匀化过程中未发生明显变化。

4) 铸态合金的基体中存在大量法线方向平行于 $[0001]_\alpha$ 的片层状相, 为不同数量的 LPSO 构建块单元及 Mg 原子层构成的 LPSO 构建块; 经过(515 °C, 48 h)均匀化热处理后, 晶内的 LPSO 构建块大量回溶, 仅剩下极少数由单个 LPSO 构建块单

元构成的 LPSO 构建块。此外, 铸态及均匀化态合金的基体中, 均存在不同分布方式的 RE/Zn 原子的富集, 形成了 Mg-Gd-Y 系镁合金 β' 析出序列 GP 区的早期结构。

REFERENCES

- [1] WESTENG H, RASHED H. Magnesium alloys: Properties and applications[J]. Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys, 2016, 1: 11–19.
- [2] KAWAMURA Y, YAMASAKI M. Formation and mechanical properties of $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{RE}_2$ alloys with long-period stacking ordered structure[J]. Materials Transactions, 2007, 48(11): 2986–2992.
- [3] 蒲治军, 陈东杰, 张奎, 等. 关于镁合金中长周期有序结构的研究综述[J]. 材料导报, 2017, 31(7): 79–82.
PU Zhi-jun, CHEN Dong-jie, ZHANG Kui, et al. A review about long-period stacking ordered structure in magnesium alloys[J]. Materials Review, 2017, 31(7): 79–82.
- [4] 王策, 马爱斌, 刘欢, 等. LPSO 相增强镁稀土合金耐热性能研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(19): 3298–3305.
WANG Ce, MA Ai-bin, LIU Huan, et al. Research progress on heat resistance of magnesium-rare earth alloys reinforced by long period stacking ordered phase[J]. Materials Reports, 2019, 33(19): 3298–3305.
- [5] KAWAMURA Y, HAYASHI K, INOUE A, et al. Rapidly solidified powder metallurgy $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ alloys with excellent tensile yield strength above 600 MPa[J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1172–1176.
- [6] 李婷. EW75 合金的组织结构及在制备加工中的演化[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2013.
LI Ting. Study on the microstructure of EW75 alloy and its evolution during fabrication process[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2013.
- [7] 熊竟成. Mg-Gd-Y 系合金时效析出行为研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2015.
XIONG Jing-cheng. Study on the precipitation behavior of Mg-Gd-Y alloy during aging treatment[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2015.
- [8] 刘伟. Mg-Gd-Y-Zn 系合金时效析出行为的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2019.
LIU Wei. Study on the precipitation behavior of

- Mg-Gd-Y-Zn alloy during aging treatment[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2019.
- [9] 彭永刚. Mg-Gd-Y-Nd(-Zn)合金微观组织结构与力学性能研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2020.
- PENG Yong-gang. Study on microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Nd(-Zn) alloys[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2020.
- [10] ZHU Y M, MORTON A J, NIE J F. Growth and transformation mechanisms of 18R and 14H in Mg-Y-Zn alloys[J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(19): 6562–6572.
- [11] RUAN Y, LI C, REN Y, et al. Phases equilibrated with long-period stacking ordered phases in the Mg-rich corner of the Mg-Y-Zn system[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 68: 147–159.
- [12] CHEN D, LI Y, ZHANG K, et al. Phase constitutions, growth pattern and mechanical properties of Mg-1.4Gd-1.2Y-xZn-0.15Zr(at%) alloys[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(3): 315–323.
- [13] ZHANG S, YUAN G Y, LU C, et al. The relationship between $(\text{Mg,Zn})_3\text{RE}$ phase and 14H-LPSO phase in Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys solidified at different cooling rates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(8): 3515–3521.
- [14] ZHOU W, WANG Z L. Scanning microscopy for nanotechnology[M]. New York: Springer-Verlag, 2007: 1–39.
- [15] LI Z, WANG L, FAN H, et al. O-FIB: far-field-induced near-field breakdown for direct nanowriting in an atmospheric environment[J]. *Light: Science & Applications*, 2020, 9(1): 41.
- [16] ZHU S M, LAPOVOK R, NIE J F, et al. Microstructure and mechanical properties of LPSO phase dominant $\text{Mg}_{85.8}\text{Y}_{7.1}\text{Zn}_{7.1}$ and $\text{Mg}_{85.8}\text{Y}_{7.1}\text{Ni}_{7.1}$ alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 692: 35–42.
- [17] ZHU Y M, MORTON A J, NIE J F. The 18R and 14H long-period stacking ordered structures in Mg-Y-Zn alloys[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(8): 2936–2947.
- [18] MATSUDA M, LI S, KAWAMURA Y, et al. Variation of long-period stacking order structures in rapidly solidified $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 393(1/2): 269–274.

Microstructures of as-cast and homogenized Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr alloy

PANG Zheng^{1,2,3,4}, DU Zhi-wei^{1,2,3,4}, LI Ting^{1,2,3,4}, HAN Xiao-lei^{1,2,4}, LI Yong-jun⁵, PENG Yong-gang^{1,2,4},
MA Ming-long⁵, CHE Cong^{1,2,4}, CUI Qiao-qi^{1,2,4}, LI Cong^{1,2,4}, XU Yun-pei^{1,2,4},
LIU Shu-feng^{1,2,4}, BU De-hao^{1,2,3,4}

- (1. National Center of Analysis and Testing for Nonferrous Metals and Electronic Materials,
GRINM Group Co., Ltd, Beijing 100088, China;
2. Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd., Beijing 101407, China;
3. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;
4. China United Test and Certification Co., Ltd., Beijing 101407, China;
5. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Processes,
GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: The microstructure and the second phase of Mg-7Gd-5Y-1Nd-2Zn-0.5Zr alloy in as-cast and (515 °C, 48 h) homogenized state were observed and analyzed by using focused ion beam(FIB) preparation technology, transmission electron microscopy(TEM), high-angle-annular-dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM), scanning electron microscopy(SEM) and other technical means. The results show that grain boundary eutectic phase of the as-cast alloy consists of (Mg, Zn)₃RE phase (FCC, $a=0.72$ nm), Mg₂(RE, Zn) phase (FCC, $a=2.24$ nm) and bulk long-period stacking ordered(LPSO) phase. The bulk LPSO phase is mainly 18R structure with a small amount of 14H structure and incomplete period LPSO structure in local position. In addition, there are micron RE-rich phases distributed near the eutectic phase and micron-scale Zr-rich particles distributed inside the grains. After homogenization treatment at (515 °C, 48 h), (Mg, Zn)₃RE phase and Mg₂(RE, Zn) phase are completely dissolved. The bulk LPSO phase is mainly 14H structure with transition LPSO phases of different crystal structures. Inside the grains of the as-cast alloy, observed along $[11\bar{2}0]_{\alpha}$, it is found that there are several atomic layers to nano-scale LPSO building blocks, consisting of different numbers of LPSO building block units (4 RE/Zn atomic layers) and Mg atoms layer alternate stacking structure. The stacking sequence of RE/Zn and Mg atomic layers does not have a complete periodicity. After homogenization treatment, the LPSO building blocks inside the grain are almost dissolved, only a very small number of individual LPSO building block units remaining. There are multiple distribution modes of RE/Zn-rich atoms in the crystal grains observed along the $[0001]_{\alpha}$, which are the early structures of the GP zone in the β' precipitation sequence of the Mg-Gd-Y magnesium alloy aging process.

Key words: Mg alloys; long-period stacking ordered structures; HAADF-STEM; LPSO building blocks

Foundation item: Projects(51871195, 51501015) supported by supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(TC170A5SU-1) supported by the National New Material Testing and Evaluation Platform, China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-06-30

Corresponding author: DU Zhi-wei; Tel: +86-10-82241349; E-mail: duzhiwei@gbtcgroup.com

(编辑 李艳红)