

镁-锌时效合金中一维 过渡相 β'_2 的晶体学研究*

苏千武 许顺生
(中国科学院上海冶金研究所)

提 要

采用X射线衍射方法,显示出镁-5 Wt% 锌合金在165℃时效初期有两种过渡相 β'_1 和 β'_2 共存。对细杆状过渡相 β'_2 的一维衍射现象进行了详细分析。这种过渡相具有六角点阵结构,其[0001]轴是杆的长轴,它的点阵常数及与母相间的取向关系经测定为: $a_{\beta'_2} = 13.2 \text{ \AA}$, $c_{\beta'_2} = 5.25 \text{ \AA}$, $[0001]_{\beta'_2} // [0001]_M$, $\langle 1010 \rangle_{\beta'_2} // \langle 1010 \rangle_M$ 。文中还讨论了由于 β'_2 沉淀于基体中产生点阵畸变的问题。

一、引 言

时效合金在时效过程中,往往析出一维、二维或三维的亚稳定相,即所谓过渡相。以往有关这方面的研究工作大都属于基体为面心立方结构的合金,而对基体为六角结构的合金,在时效过程中出现过渡相的晶体学研究还很少报道。关于镁-锌合金的研究结果^[1-5]也互不一致。在有些工作中仅得出一种过渡相,有的文章虽报道了镁-锌合金时效过程析出两种过渡相,但在不同工作中所给出过渡相的形态及取向也各不相同,对它们的结构及一维衍射现象未作充分的实验及分析。所以这方面的工作还有进一步研究的必要。

以镁-锌为基的镁合金为高强度的工业合金,它们的时效强化机理是一个值得重视的课题。本文采用简单的单晶X射线照相术,对镁-5%锌(重量百分数,下同)合金的过渡沉淀相 β'_1 和 β'_2 进行了研究,求出杆状过渡相 β'_2 晶体的点阵参数及其与母相间的取向关系。对一些一维衍射现象进行了较详细的分析。关于另一亚稳过渡相 β'_1 以及镁-锌合金时效过程中其他析出物的晶体学问题将另行报道^[6]。

二、实验方法

1. 试样制备及处理

使用纯度为99.9%的镁和纯度为99.99%的锌,合金成分配比为含锌5%。用低碳

* 1978年11月8日收到。

钢制成的坩埚在有氩气气氛保护的电炉中熔炼,熔炼温度为 $700-750^{\circ}\text{C}$,经搅拌后静置 50 分钟,将坩埚浸入水位逐渐上升的冷水中冷却。然后将铸锭切削去除外皮及头尾,在 $(380 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 的炉中及饱和镁蒸气的保护下,均匀化退火约 4 天,再在 $(400 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下挤压成直径为 1.5 mm 的细棒。用应变再结晶法,可获得直径约为 0.6—0.8 mm 的单晶。用此单晶进行热处理及 X 射线照相。所有时效热处理均系将单晶试样固定在测角台上一同在恒温烘箱中进行,时效时间系累加计算。

2. X 射线照相

将上述单晶试样,参照文献[6]报道的硬度测量结果,选取 165°C 时效一,两小时及 190°C 时效两小时等几种处理,然后进行 X 射线照相。采用特殊劳厄法^[7],使用未滤波的 X 射线源。底片须经充分曝光(一般需六小时),使漫散的异常衍射花样显现。底片与试样距离,除特加说明者外,一般取 30mm 左右。转动试样拍摄了一系列不同晶体取向的 X 射线照片。

三、实验结果

我们对镁-锌合金时效过程硬度和结构变化的研究工作^[6]指出,当镁-5% 锌合金在 165°C 时效半小时后,时效硬度曲线上出现一个硬度峰,此峰约持续到一小时左右;继续时效后,合金硬度下降,随着时效时间的增加,再行缓慢上升,至 100—200 小时之间出现第二个硬度峰(比第一个峰要高得多),然后再行下降,合金进入过时效阶段。在 190°C 或更高温度时效,则第一个峰观察不到。可以认为在 165°C 时效过程中,在稳定的沉淀相 $\beta(\text{MgZn})$ 形成前,合金内出现了两种共格的过渡相 β'_1 和 β'_2 。它们和硬度曲线上两个峰值相对应。靠近这些硬度峰附近试样的 X 射线衍射分析结果如下:

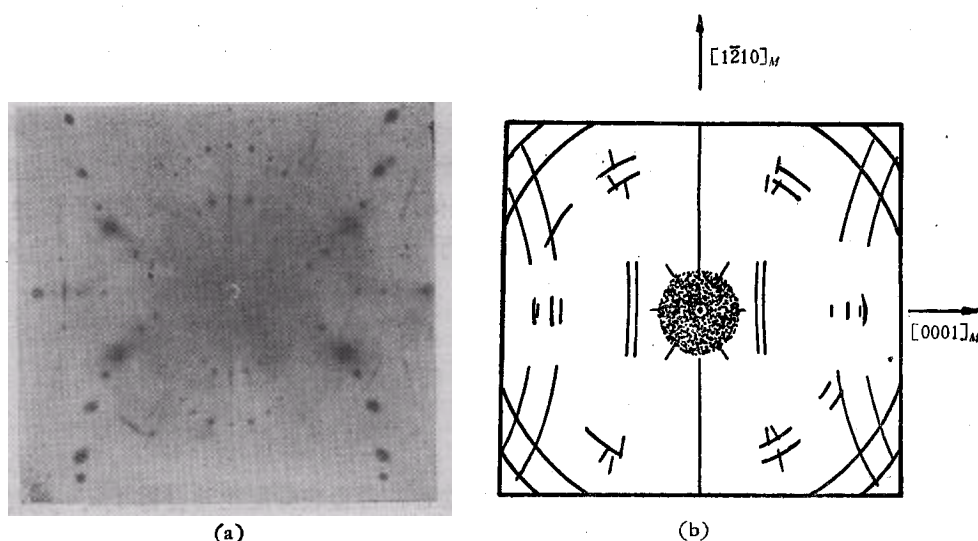


图1 镁-锌(5Wt%)合金单晶 165°C 时效一小时的特殊劳厄法衍射照相
(X 射线沿 $[10\bar{1}0]_M$ 方向入射, $D \approx 50 \text{ mm}$)

1. 将在 165°C 时效一小时的试样, 用未经过滤的铜靶 X 射线(下同, 特殊情况另加说明)照射。X 射线沿基体的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向水平入射, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向竖直向上, 得到图 1(a) [图 1(b) 为其中异常衍射花样的描绘], 其中除去属于基体的劳厄斑点外, 还有三组异常衍射条纹出现:

(1) 以底片中心为中心的 4 个同心圆环, 圆环是不连续的, 它上面的线段约略呈六次对称, 其中左右两个线段中心在底片的赤道线上。

(2) 在底片中心附近, 通过中心约呈六次对称的漫散条纹线段。这一些线段在原底片上是清晰可见的。

(3) 左右对称的一组双曲线, 其对称线是通过底片中心的竖直线。双曲线上线段也是不连续的, 靠近的两条明暗相间, 分别是由 K_α 和 K_β 双线所衍射。

2. 将在 165°C 时效两小时的合金试样, 按上述同样取向拍照, 得到图 2。此时只有底片中心附近的漫散条纹及双曲线条纹, 另一组同心圆环花样消失。

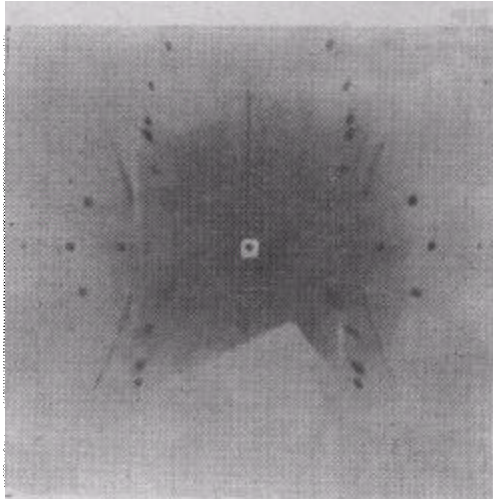


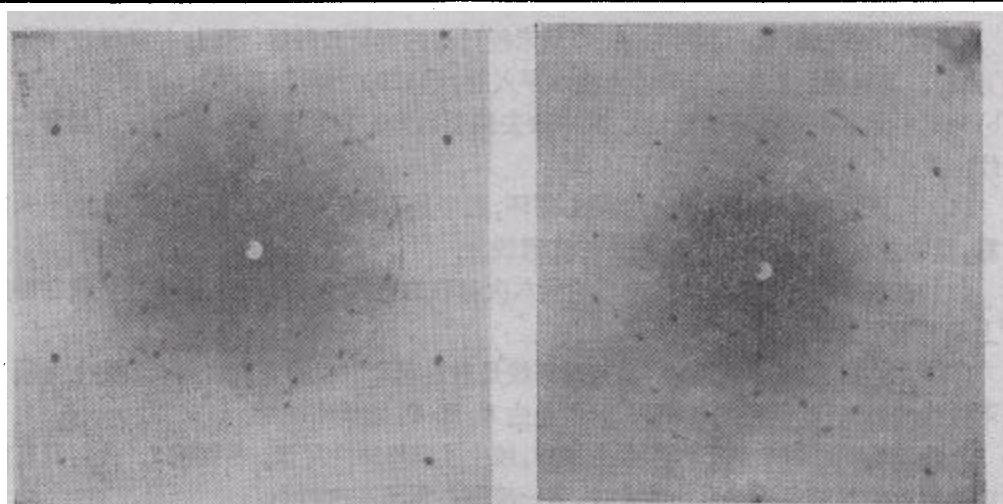
图 2 拍照条件同图 1 的衍射花样, 但合金在 165°C 时效两小时

3. 将经 190°C 时效两小时的试样, 用几种不同靶(铜、钴及铬)的 X 射线, 沿平行于基体的 $[0001]$ 方向入射拍照, 得到图 3(a)–(c)。每幅照片中各有两个或更多的同心圆环, 同级衍射的圆环直径与所用特征辐射波长成正比。这些圆环也是断续的, 每段由几个斑点构成一组(在图 3(b) 上看得最清楚), 这些斑点组以底片中心为中心呈明显的六次对称, 其中左右各有一斑点组通过底片的赤道线。

4. 将在 190°C 时效两小时试样用铜靶照相, X 射线束沿基体的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向水平入射, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向竖直向上, 得到的图 4, 与图 2 相同。

5. 将上述试样绕基体的 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 轴转动较小角度, 使入射 X 射线束方向介于基体的 $[0001]$ 与 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 之间, 则得到通过底片中心的椭圆形异常衍射条纹。选择适当的转角, 使 CuK_α 辐射的反射球正好与基体的某个倒易结点平面上某些结点相交, 则得到一组通过基体衍射斑点的椭圆形衍射条纹, 如图 5 所示。

6. 绕 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向转动晶体, 使入射线束与基体的 $[0001]$ 大约成 29° 角(参见下节), 得到图 6。在图 6 的右方有两条成直线的异常衍射条纹, 分别为 K_α 与 K_β 的衍射效应, 每条



(a) 铜靶

(b) 钴靶

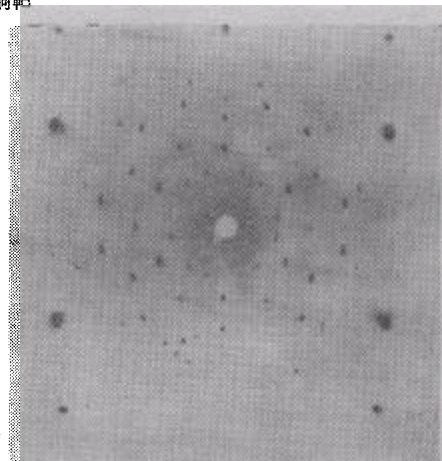
(c) 铬靶 ($D \approx 25\text{mm}$)

图3 镁-锌合金经 190°C 时效两小时后, X射线沿 $[0001]_M$ 方向入射, $[\bar{1}\bar{2}10]_M$ 向上, 得到不同靶特殊劳厄衍射照相

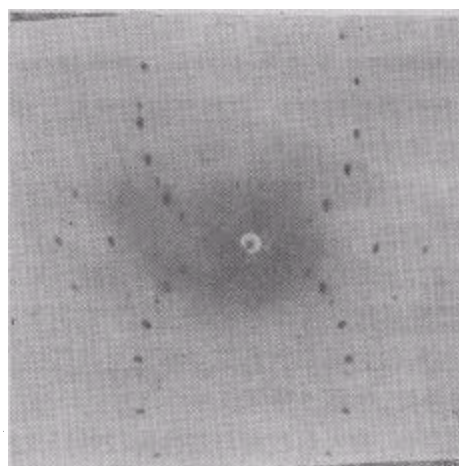
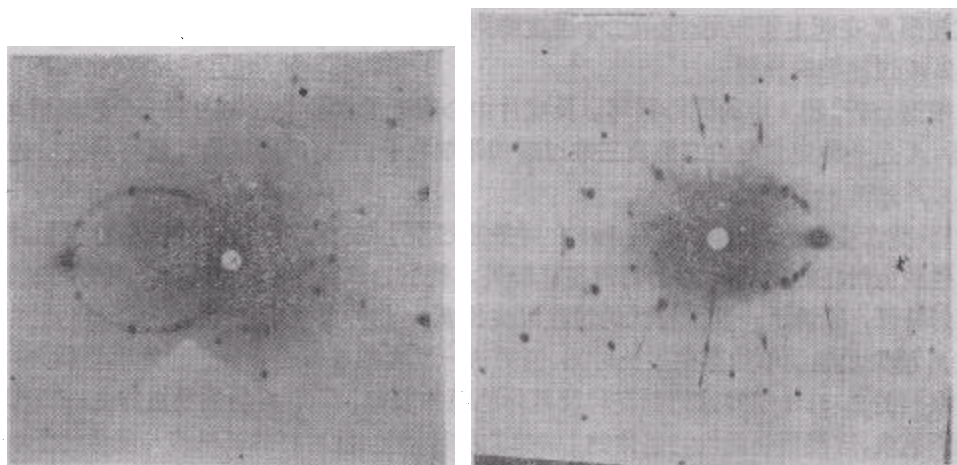


图4 实验条件同图3(a), 但X射线沿 $[10\bar{1}0]_M$ 方向入射, $[\bar{1}\bar{2}10]_M$ 向上



(a) CuK 特征辐射反射球与 $(12\bar{1}0)_M$ 、 $(10\bar{1}1)_M$ 倒易结点交截

(b) 反射球与 $(0001)_M$ 倒易结点交截

图 5 镁-锌合金 190°C 时效两小时后的特殊劳厄衍射照相 $[10\bar{1}0]_M$ 竖直向上

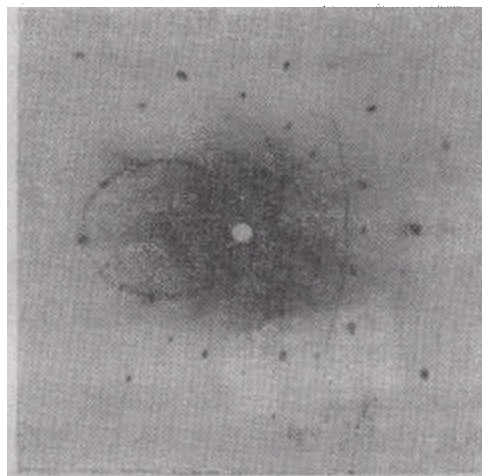


图 6 镁-锌合金经 190°C 时效两小时后, $[12\bar{1}0]_M$ 竖直向上, 使 CuK 特征辐射反射球中心落在 β'_2 一维晶体某一倒易面上时的异常衍射花样入射 X 射线与 $[0001]_M$ 大约成 29° 夹角(参看图 10)

直线由规则排列的断续线段所组成。

四、实验结果的分析

1. 根据时效时间和硬度曲线的形状, 结合上述 X 射线工作结果的分析, 可以推断出合金在时效过程中出现了两种过渡相, 由于共格畸变的作用, 使合金硬度增加。在 165°C 时效曲线的第一个峰处, 相应的 X 射线衍射花样中两种过渡相的衍射效应同时存在, 越过第一个硬度峰后, 相应的衍射花样中一个过渡相的衍射效应消失, 只剩下另一个过渡相的衍射效应。由此可知, 在第一个硬度峰处两个过渡相虽同时存在, 但合金硬度的升高是第一

个过渡相 β'_1 在起主要作用;而第二个硬度峰则与第二个过渡相 β'_2 有关。

2. β'_1 过渡相的分析

根据分析,图 1 中的同心圆环以及底片中心附近的漫散条纹均由第一个过渡相 β'_1 所引起。 β'_1 是一种亚稳定的二维及三维过渡相微细粒子,其有关的结构问题将另文报道。

3. β'_2 过渡相的分析

镁-锌合金过饱和固溶体,经 165°C 时效超过两小时,或 190°C 时效一小时以上,相应的 X 射线衍射花样中属于 β'_1 的衍射花样消失,剩下的一组异常衍射条纹,具有明显的一维衍射特征,来源于一种细杆状的过渡沉淀相 β'_2 。此种过渡相在时效初期就和 β'_1 共存,而在 β'_1 消失后继续单独存在很长时间,说明这一过渡相与母相有较好的共格关系。

根据图 2, 3, 4 中异常衍射花样及基体的晶体取向,得知 β'_2 的倒易点阵由一系列倒易面所组成,这些倒易面均与基体的 [0001] 方向垂直,即 β'_2 杆的长轴应与基体的 [0001] 方向平行。根据一维点阵的衍射原理,以及有关照相中双曲线和圆环的分布,可以计算 β'_2 长轴方向上的等同周期为

$$C_{\beta'_2} = (\cos \varepsilon_H - \cos \alpha_H) = H\lambda, \quad (1)$$

式中 H 为衍射级数, ε_H , α_H 分别为入射及衍射 X 射线与一维轴所成的夹角。通过对图 3 (a) 中两对圆环计算,得出 $C_{\beta'_2}$ 的平均值为 5.25 Å。如果圆环或双曲线的级数不明确,则可采用下式计算:

$$C_{\beta'_2} = \frac{\lambda}{\cos \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{x_1}{D} \right) \right] - \cos \left[\operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{x_2}{D} \right) \right]}, \quad (2)$$

其中 x_1 、 x_2 分别为 H 级及 $(H+1)$ 级衍射圆环的半径, D 为试样至底片距离。 D 的较精确求法可参阅有关文献[6]。由(2)式所求得的 C 值必须代回(1)式中检验,检验 H 是否为整数,如果不是整数则可能是德拜环而不是一维衍射圆环。

图 2 至图 4 中双曲线和圆环上强度均不一致,形成不连续的线段,每段中也是中部较强,两边较弱,类似于在圆环及双曲线上迭加一些强度不等的漫散斑点。这些斑点的排列具有一定的规律性,在图 3(b) 中特别明显,由四个斑点组成一组,并依底片中心呈明显的六次对称,左右两组的中点正在底片赤道线上,说明这种细杆状的过渡相已具有一定的结构。由上述斑点组的六次对称情况推断, β'_2 应具有六角点阵结构,和基体同属一个晶系。根据图 3 所对应的基体取向以及衍射几何,可以得出 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\beta'_2} // \langle 10\bar{1}0 \rangle_M$ 的取向关系。

理想的一维晶体倒易点阵应由一系列平行的、无限大的倒易面所构成,倒易面法线与一维晶体取向平行。但由上述实验结果及分析得知,每个 β'_2 倒易面已退化成为许多小片,每个小片具有有限的面积和一定的厚度(厚度比小片直径小得多),这些小片的中心构成一个六角的面点阵。每个小片的密度并不均匀,在中心处较高,边缘处较低,这种倒易面网如图 7 所示。面网上的各小片中心和镁基体的(0001)倒易面上结点有一定的共格关系。由于反射球和各小片相交在不同部位,因此得出强度不同的线段。图 8 给出了相应于 $\text{CuK}\alpha$ 、 $\text{CoK}\alpha$ 及 $\text{CrK}\alpha$ 辐射三种反射球与 β'_2 倒易面网交截的示意图[图中略去了小片密度的示意图,可参看图 7],可以说明图 3 (a), (b), (c) 三张照片中一维衍射条纹上斑点的排列及强度变化的情况。

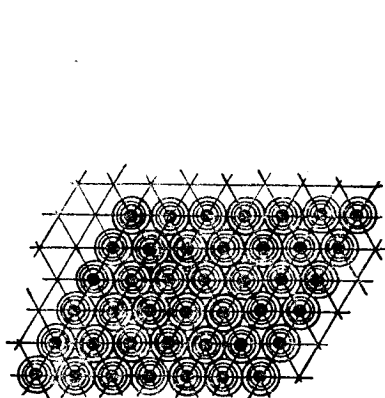


图7 β'_2 杆状晶体的一个倒易面网示意图
(考虑了倒易小片的密度,但未考虑结构消光因素)

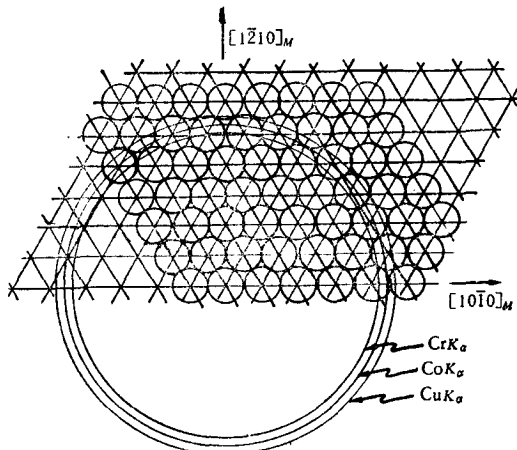


图8 镁-5%锌时效合金中过渡相 β'_2 的一层倒易面网与各特征X射线反射球相交的小圆示意图
(与图3比较)

根据圆环或双曲线上相邻线段中点间距离,可以计算出倒易面网上两个相邻小片中中心间距离,进而求出另一个晶体方向的等同周期 $a_{\beta'_2}$,但为了使结果更精确起见,我们采用了下述实验方法,并据之进行分析。

选择一定波长的辐射,并计算出入射线束与倒易面网法线(也就是基体的 $[0001]_M$ 方向)所成角度,使得反射球的中心正好落在—层倒易面网上,则相应的一维衍射条纹将在底片上的一侧形成一条直线,如图9所示。在该图中 o 为一维倒易点阵原点,0,1,2,3等分别表示各层倒易面的投影线, C_α , C_β 分别表示 CuK_α 及 CuK_β 反射球中心, α_H, β_H 分别为相应反射球平行图面的大圆弧, α_V, β_V 分别是相应的反射球垂直图面的大圆投影, I_0 ,

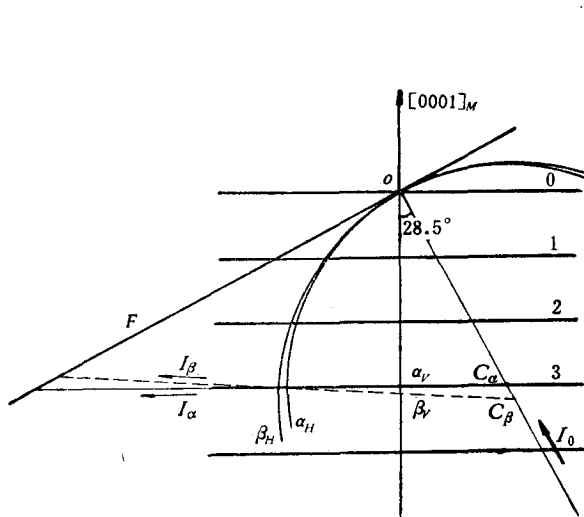


图9 为获得直线状一维衍射花样,采用照相条件的计算结果在平面上的投影图

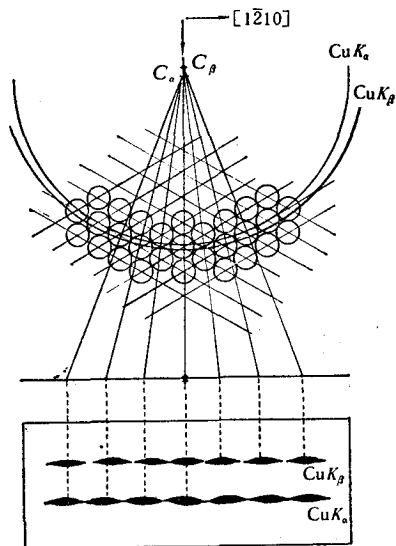


图10 为计算 β'_2 过渡相参数之一,在预定的拍照条件下,获得图6的晶体几何解析结果(与图6比较)

I_α, I_β 分别表示入射线及 K_α, K_β 衍射线方向, F 表示照相底片投影. 换言之, 也就是选择一定的入射角 α , 使相应的三级衍射角 ε_3 为 90° [参见 (1) 式], 这时衍射圆锥面将成为一个平面. 将 $C_{\beta'_2} = 5.25 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{Cu}K_\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$, $H = 3$ 代入 (1) 式得到

$$\alpha = 28^\circ 20'.$$

因此若使 X 射线束沿与镁基体的 $[0001]$ 方向成 28.5° 左右入射, 则三级的一维衍射条纹将成为一条直线. 因 K_α 和 K_β 波长相近, 故可得靠近的两条直线条纹, 出现在图 6 的右侧, 这时相应的零级衍射条纹为通过底片中心在照片左侧的一个椭圆, 一、二级衍射条纹为顶点在照片右侧的双曲线, 均与实验结果完全一致. 如倒易面退化成为图 7 所示的六角密排小片面网, 则直线条纹上将会出现断续的小线段. 由衍射几何可知, 倒易面网上两个小圆片中心距离在竖直方向上的分量 ξ 为

$$\xi = \frac{R y_1}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + D^2}} = \frac{y_1}{\lambda \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + D^2}}, \quad (3)$$

式中 R 为反射球半径, x_1, y_1 为第一个线段中心在底片上的直角坐标位置. 另一个线段中心正在底片赤道线上, 其 x 坐标为 $x_0 = x_1$, y 坐标为 $y_0 = 0$ (参看图 10). 两个小圆片中心距离也就是六角倒易面网上的一个单位平移矢量长度 $a^*_{\beta'_2}$, 因此

$$a^*_{\beta'_2} = \frac{\xi}{\cos 30^\circ} = \frac{2}{\sqrt{3}} \xi. \quad (4)$$

由于 $a_{\beta'_2} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{a^*_{\beta'_2}}$, 所以

$$a_{\beta'_2} = 1/\xi. \quad (5)$$

根据图 6 中的实验数据计算, 得到结果如表 1 所示.

表 1

辐射	$\lambda(\text{\AA})$	$x_1(\text{mm})$	$y_1(\text{mm})$	$\xi(\text{\AA}^{-1})$	$a^*_{\beta'_2}(\text{\AA}^{-1})$	$a_{\beta'_2}(\text{\AA})$
$\text{Cu}K_\beta$	1.39	30.7	4.25	0.0754	0.0872	13.3
$\text{Cu}K_\alpha$	1.54	42.0	5.84	0.0760	0.0878	13.2

再取其他斑点计算, 得到平均结果为

$$a_{\beta'_2} = 13.2 \text{ \AA}$$

五、讨 论

关于镁-锌合金时效过程的结构变化曾经有过一些报道^[1-5], 但其结果很不一致. 在这些工作中均发现有杆状过渡相出现于时效中期, 杆的长轴和镁基体的点阵基面垂直. 但对它的结构类型、点阵参数以及和母相间的取向关系并未明确报道. 有的工作中虽曾涉及这些问题, 但缺少令人信服的实验证据. 如 Sturkey 与 Clark^[1] 用电子衍射方法发现镁-5% 锌合金在 205°C 时效 10 小时后, 析出与基体 (0001) 面垂直的六角结构杆状过渡相 β' , 其点阵常数为 $a = 5.2 \text{ \AA}$, $c = 8.5 \text{ \AA}$, 与基体的取向关系是: $a_{\beta'} \parallel c_{\text{基}}$, $c_{\beta'} \parallel a_{\text{基}}$. Clark^[3] 用透射电子显微镜方法观察到这种杆状过渡相 MgZn , 杆长与宽度之比约为 10:1, 杆间距离为 $1000-2000 \text{ \AA}$. 高橋恒夫等^[5] 用 X 射线劳厄法及小角散射方法研究了镁-3.6% 锌

合金的时效过程, 发现在直到 140°C 温度时效时, 合金中析出两种共格的杆状过渡相, 其中 β'_1 垂直于基体的 (0001) 面, β'_2 垂直于基体的 $\{10\bar{1}0\}$ 面。在我们的工作中发现 β'_2 杆状过渡相垂直于基体的 (0001) 面, 和其他作者的结果大致相同, 但我们所求出的 β'_2 点阵参数以及与基体的取向关系, 还有一些典型的一维衍射花样, 都是他们所未曾报道的。

我们曾经测定镁-5% 锌合金过饱和固溶体在室温的点阵常数为 $a = 3.195 \text{ \AA}$, $c = 5.184 \text{ \AA}$ 。利用这个数据以及上述 β'_2 的结构等同周期, 可以计算由于过渡相共格沉淀所引起的基体畸变量。计算的结果是 β'_2 在基体 a 轴方向引起的畸变量为 3.3%, 在 c 轴方向为 1.3%。由于 β'_2 的 c 轴和基体的 c 轴方向上共格性很好, 所以在这个方向上容易成长成为一维杆状晶体, 并能在时效过程中存在很长时间。 β'_2 是镁-锌时效合金中重要的强化相^[8]。在 165°C 温度下时效, β'_2 在开始出现后相当长时间内合金硬度并不上升, 说明 β'_2 的生核成长需要一个很长的孕育期。

六、结 论

1. 通过 X 射线特殊劳厄法实验, 并参考时效硬度曲线, 确定镁-5% 锌合金在 165°C 时效过程中有一种杆状的一维过渡相析出。获得了一系列典型的一维衍射花样。

2. 根据实验结果分析, 得出这种杆状过渡相 β'_2 具有六角点阵结构, 其长轴为六次旋转对称轴, 它的点阵参数以及与基体的取向关系如下:

$$a_{\beta'_2} = 13.2 \text{ \AA}, \quad c_{\beta'_2} = 5.25 \text{ \AA}, \\ [0001]_{\beta'_2} // [0001]_M, \quad \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\beta'_2} // \langle 10\bar{1}0 \rangle_M.$$

3. β'_2 与母相有一定的共格关系, 由于它和母相在 c 轴方向上的等同周期非常接近, 畸变量很小, 所以较易在这个方向上成长为一维杆状沉淀。它在基体的另一个方向上造成的点阵畸变量也不大, 所以能在基体中相当长时间地存在下去。

工作中得到中国科学院上海冶金研究所 X 射线实验室其他同志的协助和讨论, 特此志谢。

参 考 文 献

- [1] L. Sturkey, J. B. Clark, *J. Inst. Met.*, **88**(1959—1960), 177.
- [2] Y. Murakami, O. Kawano, H. Tamura, *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, **24**(1) (1962), 93. [见 *Met. Abstract*, **30**(1962), 192.]
- [3] J. B. Clark, *Acta Met.*, **13**(1965), 1281.
- [4] 美马源次郎, 田中靖三, 日本金属学会誌(日文), **33** (1969), 796; **35** (1971), 345.
- [5] 高桥恒夫, 小岛阳, 鹰西清, 轻金属(日文), **23** (1973), 376.
- [6] 许顺生、苏千武, 金属学报(待发表).
- [7] A. H. Geisler, J. K. Hill, *Acta Cryst.*, **1**(1948), 238.
- [8] 胡素辉、苏千武、许顺生, 金属学报, **8** (1965), 475.

A CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATION ON THE ONE-DIMENSIONAL TRANSITION PHASE β_2 IN AN AGED Mg-Zn ALLOY

SU QIAN-WU XU SHUN-SHENG

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The co-existence of two transition phases β_1' and β_2' at the initial stage of 165°C aging of a Mg-5% Zn alloy was shown by means of X-ray diffraction method. The one-dimensional diffraction phenomena of the thin rod-like transition phase β_2' were investigated in detail. This transition phase has a hexagonal lattice structure, its long axis is the 6-fold symmetry axis $[0001]_{\beta_2'}$. The lattice constants of β_2' and its orientational relationship with the magnesium matrix are found as follows:

$$a_{\beta_2'} = 13.2\text{\AA}, c_{\beta_2'} = 5.25\text{\AA}, [0001]_{\beta_2'} // [0001]_M, \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\beta_2'} // \langle 1010 \rangle_M.$$

The problem concerning the lattice distortion of the matrix by precipitation of the β_2' phase has been discussed.