

LUCJA CIEŚLAK, RYSZARD NOWIŃSKI

RODZAJ WYDZIELANIA W BRĄZIE BERYLOWYM  
UTWARDZANYM DYSPERSYJNIE

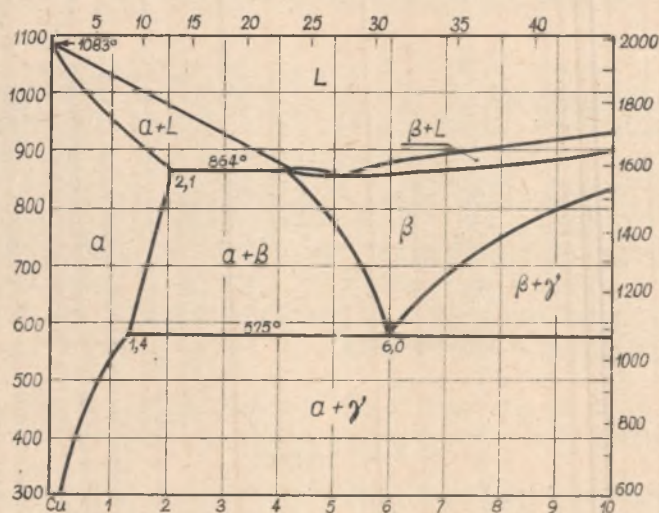
Streszczenie: Zbadano współzależność ciągłego i nieciągłego wydzielania przy starzeniu brązu berylowego w różnych temperaturach. Wykazano przy pomocy badań twardości, metalograficznych i rentgenograficznych, że wydzielania ciągłe i nieciągłe występują jednocześnie. Określono kinetykę wydzielania w brązie berylowym odlewany i przerobionym plastycznie oraz podano rodzaje wydzielania w stosowanym brązie berylowym.

1. W S T Ę P

Zjawisko wydzielania przy starzeniu było intensywnie badane w ostatnich latach, ze względu na zastosowanie nowych stopów metali nieżelaznych, z których większość podlega utwardzaniu dyspersyjnemu. Początkowo wydzielanie przy starzeniu rozpatrywane było jako proces jednofazowy, obejmujący tworzenie i wzrost cząstek wydzielającej się fazy. Rozwój metod badawczych, zwłaszcza rentgenograficznej analizy strukturalnej pozwolił na dokładne zbadanie zmian strukturalnych w starzonych stopach. Wykazane zostały różnice wydzielania w niskich i wysokich temperaturach oraz wielostopniowość procesu wydzielania w określonej temperaturze starzenia.

## 2. Proces utwardzania dyspersyjnego stopów Cu-Be

Wysokie własności wytrzymałościowe i elektryczne brązu berylowego (1) oraz skomplikowany mechanizm wydzielania przy starzeniu spowodowały, że układ Cu-Be był przedmiotem wielu badań i publikacji. Nowsze badania przedstawiają wydzielanie w stopach Cu-Be jako proces przebiegający w dwu lub trzech stadiach, z różnym mechanizmem wydzielania dla niskich i wysokich temperatur starzenia. Przy niskotemperaturowym starzeniu zachodzą w początkowym okresie

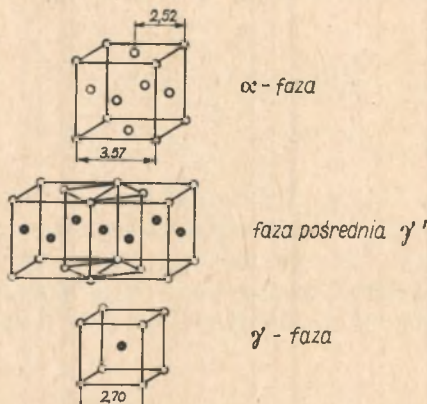


Rys. 1. Wykres równowagi Cu-Be

zmiany w roztworze przesyconym  $\alpha$ , bez wydzielania nowej fazy, z własną powierzchnią rozdziału. Długotrwałe starzenie powoduje powstanie skupień w wyniku segregacji składu, związanej z pewnym zmniejszeniem energii swobodnej układu.

W miejscach segregacji grupują się atomy berylu, tworząc strefy Guinier-Prestona. Płytki bogate w beryl grupują się na płaszczyznach  $\{100\}$  osnowy. Guinier i Jaquert (2) oceniają ich wielkość na 150 Å. Występowanie stref Guinier-Prestona potwierdzają również inne badania jak Guy'a Barrett'a i Mehl'a (3). Natomiast co do przejścia tych płytek w wydzielania końcowe istnieją duże różnice

zdań. Guinier i Jaquet sugerują na podstawie diagramów rentgenowskich przejście tych płytek bogatych w beryl przy dalszym starzeniu wprost w wydzielenia końcowe  $\gamma$ . Zaś Guy, Barrett i Mehl zakładają istnienie przejściowych wydzieleni pośrednich o siatce tetragonalnej, spójnych z osnową - rys.2. Zależność orientacji krystalograficznej



Rys.2. Zależność pośredniej fazy  $\gamma'$  z fazą  $\alpha$  i  $\gamma$  wg Guya (3)

osnowy i wydzieleni może być wówczas podana następująco:

$$(001)\alpha \parallel (001)\gamma$$

$$(010)\alpha \parallel (011)\gamma$$

Gruhl i Wassermann (4) określili parametry tej siatki:  $a = 2,50 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,54 \text{ \AA}$ . Równocześnie z pojawieniem się na rentgenogramach refleksów fazy  $\gamma'$ , ostre dotychczas linie roztoru stałego  $\alpha$  rozmywają się. Rozmycie to przypisywane jest odkształceniom sieciowym fazy  $\alpha$ , spowodowanym koherencją wydzieleni  $\gamma'$  na płaszczyznach (100).

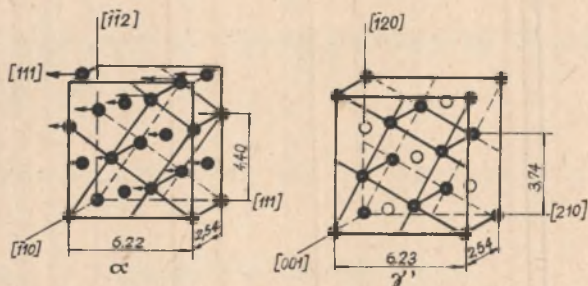
Geisler, Mallery i Steigert (5) postulują istnienie dwóch struktur pośrednich. Według nich przejście do wydzieleni końcowych odbywa się przez następujące etapy:

- a) wydzielenia pośrednie  $\gamma''$  z siatką jednoskośną przestrzennie centryczną o parametrach:  $a = b = 2,54 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,24 \text{ \AA}$  i  $\beta = 85^\circ 25'$  spójne z osnową na płaszczyznach (100) osnowy,

- b) wydzielenia pośrednie  $\gamma'$  z siatką tetragonalną przestrzennie centryczną o parametrach  $a = b \approx 2,79 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,54 \text{ \AA}$ , spójne z osnową na płaszczyznach (112) osnowy,
- c) wydzielenia końcowe  $\gamma$  z siatką kubiczną typu chlorecu.
- Zależności krystalograficzne  $\alpha$  i  $\gamma'$  mają postać:

$$\begin{aligned} (111)\alpha &\parallel (110)\gamma' \\ [110]\alpha &\parallel [001]\gamma' \end{aligned}$$

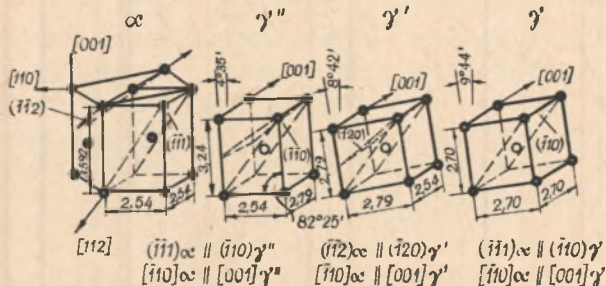
Struktury te - rys.3 i 4 - występują w kolejności  $\gamma'' - \gamma' - \gamma$ , lecz istnieje jednak możliwość występowania ich obok siebie. Jako potwierdzenie swojej hipotezy podają oni zależności krystalograficzne pomiędzy poszczególnymi fazami. Stopy starzone w temperaturach wyższych wykazują



Rys.3. Mechanizm tworzenia spójnych wydzieleni  $\gamma'$  z osnowy  $\alpha$  wg Geislera (5)

w pierwszym okresie starzenia okres inkubacji, w którym tworzą się trwale zarodki (3). Proces przebiega bez tworzenia się fazy pośredniej. Wydzielanie fazy  $\gamma'$  następuje spontanicznie zarówno przy granicach jak i w środku ziarn. Jednak badania na mikroskopie elektronowym (pow. 30 000 x) (6) stwierdziły występowanie fazy pośredniej  $\gamma''$  jeszcze przy temperaturze starzenia  $420^\circ\text{C}$  w sąsiedztwie mieszaniny z dużymi płytkami fazy  $\gamma$ .

Charakterystyczną cechą procesu wydzielenia w brązie berylowym jest pasmowość, obserwowana na polerowanej i trawionej powierzchni próbki po starzeniu.



Rys.4. Siatki struktur i ich wzajemna orientacja w starzonym stopie Cu Be wg Geislera ( 5)

Massing i Dahl (3) badając stop o zawartości 2,5% Be tłumaczyli występujące w fazie  $\alpha$  i  $\beta$  pasma jako początek wydzielenia wzdłuż uprzewilejowanych płaszczyzn bardzo drobnych kryształków  $\gamma$  i miejscowy rozpad kryształków  $\beta$  na  $\alpha$  i  $\gamma$ .

Desch (7) określił tę płaszczyznę jako (111) osnowy. Na niej występuje wydzielenie drobnych cząstek  $\gamma$  wzdłuż linii poślizgu. Guinier i Jaquet analizując pasma występujące w osnowie  $\alpha$  i fazie  $\beta$  stwierdzili, że pasmowatość powstaje jako wynik odkształceń mechanicznych wzdłuż płaszczyzn (110) osnowy, spowodowanych naprężeniami wydzielenia. Równocześnie z pasmowatością pojawiają się ciemnotrawiące się wydzielenia w postaci stref przy granicach ziarn.

Bumm (10) określił je jako "mikrospowo niejednorodne wydzielenia". Przy dalszym starzeniu ciemne obszary przy granicach rozszerzają się do środka ziarna i po osiągnięciu odpowiednich rozmiarów zatrzymują się, nie wykazując dalszego wzrostu nawet po bardzo długim starzeniu. Stwierdzono, że ciemne strefy nie występują przy wszystkich granicach oraz, że ich występowanie jest ściśle związane z wzajemną orientacją sąsiadujących ziarn. Obserwacje na mikroskopie elektronowym wykazały, że obszary przy granicach ziarn przedstawiają strukturę składającą się z płytek fazy  $\gamma$  w roztworze stałym  $\alpha$ . Szybsze wydziela-

nie się fazy  $\gamma$  na granicach ziarn spowodowane jest deformacją sieci w wyniku naprężeń na granicach ziarn. Reakcja przy granicach ziarn posiada wszystkie cechy procesu rekrytalizacji po zgnioście.

Wielkość płytek powiększa się ze wzrostem czasu starzenia i podwyższeniu temperatury.

Na proces wydzielania w stopach Cu Be mają także wpływ inne czynniki, takie jak skład chemiczny stopu, temperatura i czas przesycaenia, przeróbka plastyczna po przesycaeniu i inne. Mogą one zmniejszać obszary nieciągłego wydzielania przy granicach ziarn na korzyść wydzielen w środku ziarn, mogą również wpływać na zwiększenie pasmowatości w środku ziarna.

### 3. Badania własne

Praca miała na celu zbadanie współzależności ciągłego i nieciągłego wydzielania przy starzeniu brązu berylowego w różnych temperaturach. Własności mechaniczne oraz przewodność elektryczna są ściśle związane z postacią wydzielen, stąd duże znaczenie praktyczne badań nad rodzajem wydzielania w stopach utwardzanych dyspersyjnie.

W szczególności zadaniem niniejszej pracy było:

- a) zbadać występowanie wydzielen przy granicach ziarn w czasie starzenia oraz
- b) wyjaśnić różnice przemian zachodzących przy granicach i w środku ziarn.

Celem końcowym było określenie kinetyki wydzielania przy starzeniu na podstawie badań metalograficznych, pomiarów twardości i mikrotwardości oraz badań rentgenograficznych metodą Debye-Scherrera.

#### 4. Materiał i obróbka cieplna

Do badań użyto brązu berylowego Br B2 z wytopu przemysłowego o następującym składzie chemicznym:

Składnik	Cu	Be	Ni	Fe	Si
% ciężarowy	96,72	2,20	0,56	0,11	0,024

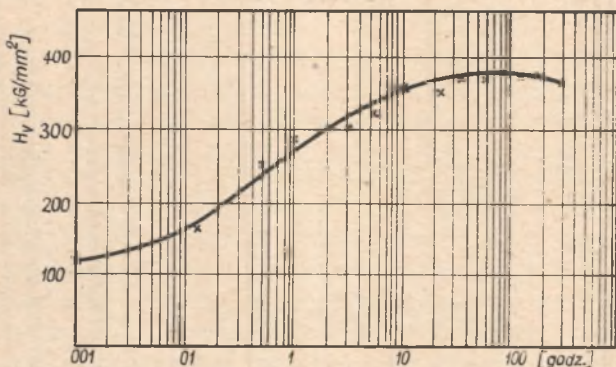
Materiał dostarczony był jako odlewany oraz jako przerobiony plastycznie w postaci prętów. Pobrano próbki o wymiarach  $\varnothing$  19 mm, gr. 5 mm. Obróbka cieplna polegała na przesycaniu i następnym starzeniu w różnych temperaturach. Przesycanie przeprowadzono w piecu elektrycznym oporowym typu "Borel" w temperaturze  $800^{\circ}$  przez 1,5 godz. z chłodzeniem w wodzie. Próbki starzono w trzech temperaturach  $250^{\circ}$ ,  $350^{\circ}$  i  $450^{\circ}\text{C}$ . Starzenie w  $250^{\circ}\text{C}$  przeprowadzono w suszarce elektrycznej z samoczynną regulacją w czasie od 0 do 250 godz., natomiast starzenie w  $350^{\circ}$  i  $450^{\circ}\text{C}$  w piecu elektrycznym z wymuszonym obiegiem powietrza w czasie od 0 do 100 godz. Po wyjęciu z pieca próbki chłodzono na wolnym powietrzu.

#### METODY I WYNIKI BADAŃ

#### 5. Pomiar twardości i mikrotwardości

Pomiary twardości przeprowadzono na próbkach polerowanych i trawionych 10% kwasem chromowym. Twardość mierzono metodą Vickersa na mikrodiurometrze firmy Hauser typ 249, przy obciążeniu 5 kG. Pomiary mikrotwardości wykonano na mikrotwardościomierzu PMT - 3 przy obciążeniu 50 G. Ze względu na wielkość ziarna do pomiaru mikrotwardości wybrano próbki z materiału odlewane starzonego w temperaturze  $350^{\circ}$  i  $450^{\circ}\text{C}$ . Na każdej próbce mierzono mikrotwardość środka ziarn, obszaru przy granicach oraz fazy  $\beta$ . Wyniki pomiarów twardości zestawiono na rysunkach 5 - 10. Twardość stopu przesyconego w temperaturze  $800^{\circ}\text{C}$  i starzonego w temperaturze  $250^{\circ}\text{C}$  wzrasta powoli w sposób jednakowy dla stopu odlewane go i przerobionego plastycznie - rys.5. Krzywa twardości dla

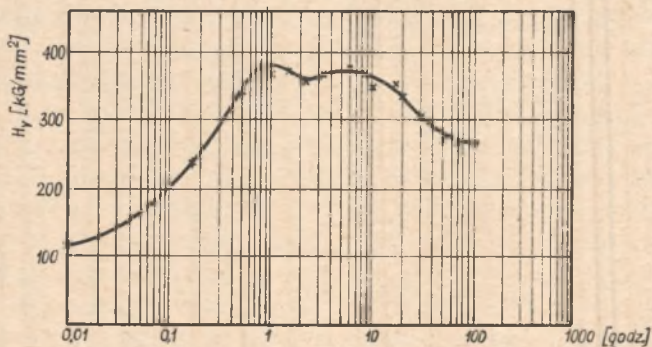
materiału odlewane go osiąga maksimum po około 100 godz. starzenia, natomiast dla przerobionego plastycznie po około 250 godz. Maksymalna twardość w obu przypadkach jest prawie taka sama i wynosi około 380  $\text{kG/mm}^2$  Vickersa.



Rys.5. Wykres twardości stopu CuBe, materiał odlewany temp. starzenia 250°C

Podwyższenie temperatury starzenia do 350°C nie powoduje wzrostu maksymalnej twardości, ale skraca wybitnie czas starzenia do 1 godziny.

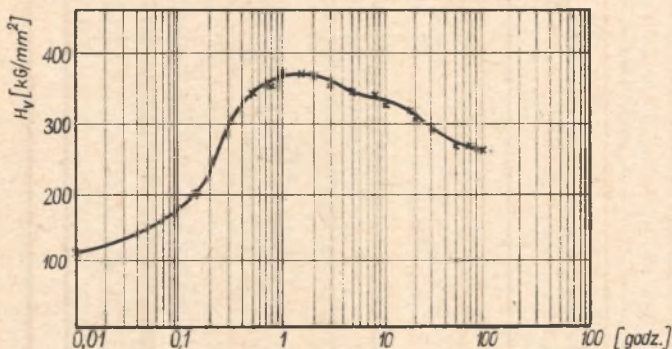
Równocześnie krzywa twardości wykazuje dwa maksima, bardzo wyraźne zwłaszcza dla materiału odlewane go. Pierwsze maksimum dla materiału odlewane go jest ostre ( $H_v = 390 \text{ kg/mm}^2$  po 1 godz. starzenia), po nim następuje wyraźny spadek. Drugie maksimum osiągnięte po 16 godz. ( $H_v = 380 \text{ kg/mm}^2$ ), posiada łagodny przebieg (krzywa płaska).



Rys.6 Wykres twardości stopu CuBe, materiał odlewany, temperatura starzenia 350°C

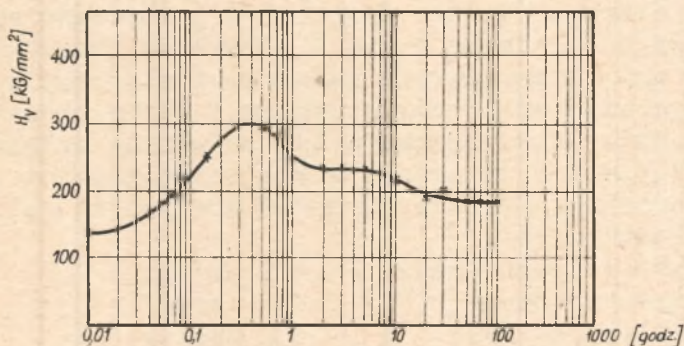


W materiale przerobionym plastycznie po pierwszym maksimum ( $H_V = 380 \text{ kg/mm}^2$  po 1,5 godz. starzenia) występuje punkt przegięcia i powolny spadek twardości - rys.6 i 7.



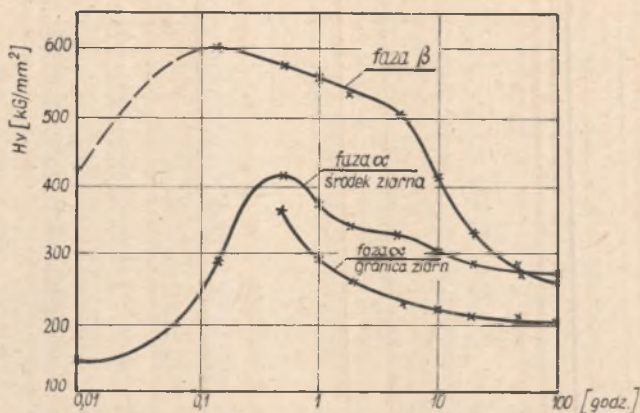
Rys.7. Wykres twardości stopu CuBe materiał przerobiony plastycznie, temp. starzenia  $350^\circ\text{C}$ .

Dalsze podwyższenie temperatury starzenia do  $450^\circ\text{C}$  powoduje spadek wartości maksymalnych do około  $H_V = 300 \text{ kg/mm}^2$  dla materiału odlewanych i około  $H_V = 260 \text{ kg/mm}^2$  dla materiału przerobionego plastycznie oraz dalsze skrócenie czasu starzenia (maksimum krzywej powstaje po 20 - 25 minutach). Dłuższe czasy starzenia powodują spadek twardości z charakterystycznym przegięciem krzywej - rys.8.



Rys.8. Wykres stopu CuBe, materiał odlewany, temperatura starzenia  $450^\circ\text{C}$

Pomiary mikrotwardości wykazują, że najwyższą twardość posiada faza  $\beta$  - rys. 9. Krzywe mikrotwardości środków ziarn fazy  $\alpha$  posiadają podobny charakter jak krzywe makrotwardości tych samych próbek - rys. 6 i 9 oraz osiągają



Rys. 9. Wykres mikrotwardości stopu CuBe, materiał odlewany temperatura starzenia 350°C.

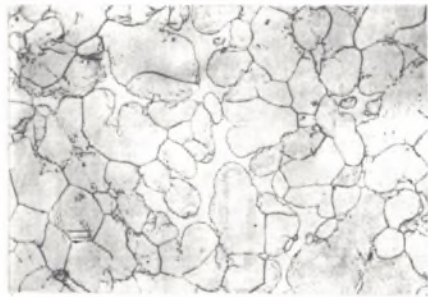
maksimum po tych samych czasach starzenia. Najniższą twardość wykazują obszary przy granicach ziarn fazy  $\alpha$ . Twardość tych obszarów spada w sposób ciągły.

## 6. Badania metalograficzne

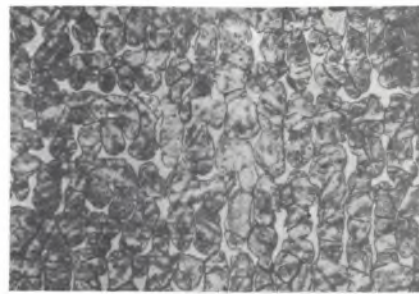
Próbki do badań metalograficznych przygotowano na papierach ściernych do 6/0 włącznie i polerowano mechanicznie zwilżając tlenkiem glinu z dodatkiem amoniaku. Wypolerowane próbki przemywano benzenem i trawiono w roztworze wodnym amoniaku, wody utlenionej (3%) i nadsiarczanu amonu (2,5%). Skład roztworu był zmieniany zależnie od czasu starzenia i związanej z tym intensywności trawienia powierzchni. Przeciętny skład odczynnika (objętościowo) był następujący:

amoniak (roztwór wodny)	- 5 części
nadsiarczan amonu (2,5%)	- 3 części
woda utleniona (3%)	- 2 części
woda destylowana	- 0 lub 2-5 części

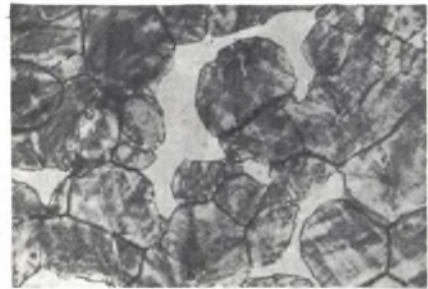
## Opis struktur



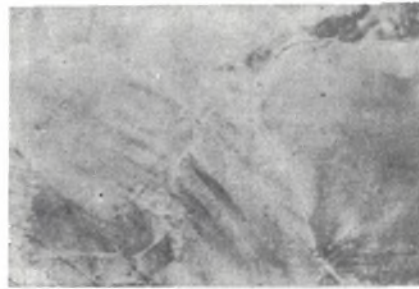
10



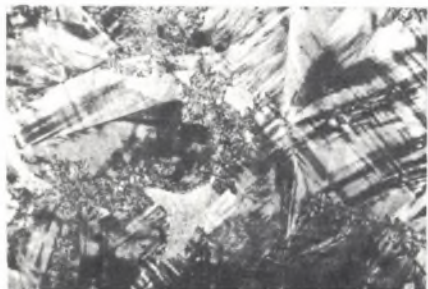
11



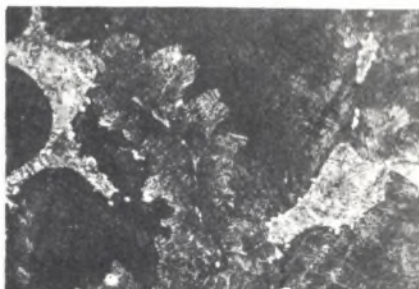
12



13



14



15

Nr rys.	Odczyn. traw.	Struktura pod mikroskopem	Powiększenie
10	$H_2O_2 + NH_4.OH$	Brąz berylowy 2,2% Be, 0,56% Ni odlewany po przesycaaniu w temperaturze 800°C. W osnowie widoczne nieregularne ziarna fazy $\beta$	100 x
11	$H_2O_2 + NH_4.OH$	Struktura brązu berylowego po 100 godz. starzania w 250°C. Stop odlewany. Ciemne ziarna fazy $\alpha$ i białe ziarna fazy $\beta$	100 x
12	$H_2O_2 + NH_4.OH$	Struktura brązu berylowego po 100 godz. starzenia w 250°C, materiał odlewany. Pasmowatość w środku ziarn i wąskie wydzielienia $\gamma$ przy granicach	500 x
13	$H_2O_2 + NH_4.OH$	Brąz berylowy, materiał odlewany. Starzony 150 godz. w 250°C. Wąskie wydzielienia $\gamma$ przy granicach, linie poślizgu przy granicach i na bliźniakach	750 x
14	$H_2O_2 + NH_4.OH + (NH_4)_2S_2O_8$	Brąz berylowy, materiał odlewany. Starzony 30 godz. w 350°C. Widoczne nierównomierne wydzielanie przy poszczególnych granicach ziarn	500 x
15	$H_2O_2 + NH_4.OH + (NH_4)_2S_2O_8$	Brąz berylowy, materiał odlewany starzony 100 godz. w temp. 450°C. Rozpad fazy $\beta$ , duże płytki wydzieleni $\gamma$ w środku ziarn	500 x

Obserwacje mikroskopowe wykonano na mikroskopie typu Reichert.

Na zglądach próbek przesyconych obserwuje się pod mikroskopem jasną fazę  $\alpha$  i nieregularnie rozłożoną białą fazę  $\beta$  - rys. 10. W materiale przerobionym plastycznie ziarna fazy  $\beta$  są wydłużone w kierunku przeróbki. Starzenie w temperaturze  $250^{\circ}\text{C}$  nie powoduje w pierwszym okresie żadnych zmian, które byłyby widoczne pod mikroskopem optycznym. Po 30 godzinach starzenia obserwuje się bardziej intensywne trawienie granic ziarn oraz ciemniejsze zabarwienie powierzchni zglądu. Po 70 godzinach starzenia pojawia się drobna siatka linii w środku ziarn  $\alpha$  oraz nieliczne wąskie pola wydzielen przy granicach. Zjawisko to staje się wyraźne po 100 godzinach starzenia - rys. 11 i 12. Przy dalszym starzeniu obserwuje się dużą ilość utworów bliźniaczych oraz linie poślizgu przy granicach i w środku ziarn - rys. 13. Faza  $\beta$  nie wykazuje żadnych zmian w ciągu całego okresu starzenia w temperaturze  $250^{\circ}\text{C}$ .

Przy starzeniu w temperaturze  $350^{\circ}\text{C}$  pierwsze widoczne zmiany pod mikroskopem obserwuje się po 0,5 godz. Przy granicach ziarn pojawiają się ciemne obszary, które przy dalszym wygrzewaniu rozszerzają się w głąb ziarna. W środku ziarn występuje regularna pasmowatość o różnej orientacji w poszczególnych ziarnach.

Pasma przedstawiają siatkę linii przecinających się pod kątami od  $45^{\circ}$  do  $90^{\circ}$ , kierunek linii zmienia się, gdy w środku ziarna powstaje utwór bliźniaczy. Istnieje wzajemna zależność pasmowatości i wydzielen przy granicach. Gdy pasma dwu sąsiadnych ziarn spotykają się pod małym kątem, wydzielenia przy granicach nie występują. Przy wzroście kąta, wzrasta również szerokość obszarów nieciągłego wydzielenia przy granicach - rys. 14.

Wpływ orientacji dwu sąsiadnych ziarn na wielkość wydzielen przy granicach może być obserwowany w miejscach, gdzie bliźniak spotyka się z granicą ziarna. W miejscach tych występuje wyraźne rozszerzenie obszarów wydzielenia. Strefy przy granicach ziarn posiadają budowę płytkową co widoczne jest przy dłuższych czasach starzenia. Zmiany widoczne są również w ziarnach fazy  $\beta$ . Na powierzchni fazy  $\beta$  pojawiają się ciemne pasma równocześnie z pasmami w ziarnach  $\alpha$  osnowy. Przy dalszym starzeniu pasma ciemnieją i następuje początek rozpadu fazy  $\beta$ . Tworzą się w tych ziarnach drobne płytki fazy  $\gamma$ , podobne do tych ja-

kie istnieją przy granicach ziarn osnowy. Przy starzeniu w temperaturze  $450^{\circ}\text{C}$  ciemne strefy przy granicach oraz pasmowość w środku ziarn osnowy występuje bardzo wyraźnie już po 0,15 godz. starzenia. Dłuższe starzenie powoduje rozrost stref przygranicznych tak, że po 2 godzinach starzenia zajmują one połowę powierzchni ziarn fazy  $\alpha$ . W środku ziarn osnowy następuje zlewanie się drobnych poprzednio linii w grube pasma o ciemnym zabarwieniu. Po kilkudziesięciu godzinach wygrzewania w środku ziarn osnowy powstają drobne płytki z zachowaniem kierunku pasm. Równocześnie ciemne dotychczas obszary przy granicach ziarn stają się jaśniejsze, ujawniając płytkową budowę typu perlitu - rys.15. Widoczny mikroskopowo rozpad fazy  $\beta$  następuje po kilku godzinach wygrzewania. W wyniku rozpadu powstają grube płytki fazy  $\gamma$  w roztworze stałym  $\alpha$ . Po 100 godzinach starzenia na powierzchni zglądu obserwuje się drobne płytki fazy  $\gamma$  w środku pierwotnych ziarn fazy  $\alpha$  oraz grube płytki przy granicach tej fazy i w miejscu fazy  $\beta$ . Faza  $\gamma$  występuje również w postaci skoagulowanej w samej granicy ziarna i w sąsiedztwie rozłożonej fazy  $\beta$  - rys.15. Proces wydzielania zachodzi w ten sam sposób dla materiału odlewanego i przerobionego plastycznie, jednak w ostatnim z nich daje się zauważyć pewne opóźnienie wydzielania. Zaobserwowano, że w materiale przerobionym plastycznie ciemne obszary rozłożone są bardziej równomiernie przy granicach ziarn osnowy oraz posiadają mniejszą szerokość w stosunku do całego ziarna.

## 7. Badania rentgenograficzne

Badania rentgenograficzne metodą Debye-Scherrera wykonane zostały na aparacie "Mikrometa-Chirana" z lampą kobaltową. Do tego celu użyto kamery okrągłej do próbek płaskich o średnicy  $\varnothing$  63,6mm. Naświetlania dokonano w dwu etapach; najpierw przy prostopadłym ustawieniu próbki w stosunku do promienia pierwotnego, a następnie pod kątem  $25^{\circ}$  w stosunku do promienia, zasłaniając część naświetloną przysłoną ołowianą. Odległość linii na diagramach mierzona była na negatoskopie przystosowanym do pomiarów refleksów rentgenograficznych, znajdującym się w pracowni rentgenograficznej Katedry Metaloznawstwa.

Pomiary stałej sieciowej fazy  $\alpha$ , której znajomość jest konieczna do wskaźnikowania diagramów Debye-Scherrera, wykonane były na aparacie rentgenowskim typu VEM-TUR z lampą miedzianą przy użyciu kamery Dehlingera o średnicy 114,6 mm, metodą promieni wstecznych. Dla roztworu stałego po przesyleniu w temperaturze 800°C otrzymano parametr  $a = 3,582 \text{ \AA}$ . Parametr ten jest najmniejszą wartością stałej sieciowej. Wartość najwyższa została stwierdzona po kilku godzinach starzenia w temperaturze 350°C i wynosiła  $a = 3,613 \text{ \AA}$ . Średnią wielkość stałej sieciowej badanego stopu po starzeniu przyjęto  $a = 3,59 \text{ \AA}$  i tę wartość stosowano do wskaźnikowania.

Diagramy próbek starzonych w temperaturze 250°C przedstawiają ostre linie fazy  $\alpha$  i  $\beta$  o stałych sieciowych około 3,59 Å i 2,70 Å. Po pierwszych trzech godzinach starzenia na diagramach nie obserwuje się żadnych zmian, poza nieznaczną zmianą parametru fazy  $\alpha$ . Linie roztworu stałego  $\alpha$  i fazy  $\beta$  są ciągłe, ostro zarysowane. Po 3 godzinach pojawia się rozmycie linii osnowy i pewne przesunięcie niektórych refleksów. Największe rozmycie prążków występuje po kilkudziesięciu godzinach starzenia, zmniejsza się ono wyraźnie dopiero po 250 godzinach starzenia. Rozszerzenie prążków jest najsilniejsze dla linii (200) i (220). Wartość  $d$  dla płaszczyzny (200) zmienia się od 1,79 Å na początku starzenia do 1,81 Å po kilkudziesięciu godzinach starzenia. Podobne zjawisko, choć w mniejszym stopniu zachodzi dla płaszczyzny (220).

Na diagramach stwierdzono występowanie dwóch niezidentyfikowanych bardzo słabych linii pod kątem około 20,1° i 21,8°.

Linie te występują w różnych czasach i przy wszystkich temperaturach starzenia.

Przy starzeniu w temperaturze 350°C - rys. 16 zmniejszenie intensywności i największe rozmycie linii występuje po 0,5-0,7 i jednej godzinie starzenia. W tym samym czasie obserwuje się przesunięcie linii (200) i (220) podobnie jak w temperaturze starzenia 250°C. Po 3 godzinach starzenia pojawiają się linie (111) i (211) fazy  $\gamma$  o sieci regularnej przestrzennie centrycznej typu chlorku cezu. Refleksy od pozostałych płaszczyzn fazy  $\gamma$  pokrywają się z refleksami fazy  $\beta$ , mającej parametr zbliżony do fazy  $\gamma$ .

Diagramy próbek starzonych w temperaturze 450°C wykazują istnienie fazy  $\gamma$  już po 0,15 godz. i stan taki pozostaje do końca wygrzewania. Linie osnowy oraz fazy  $\gamma$

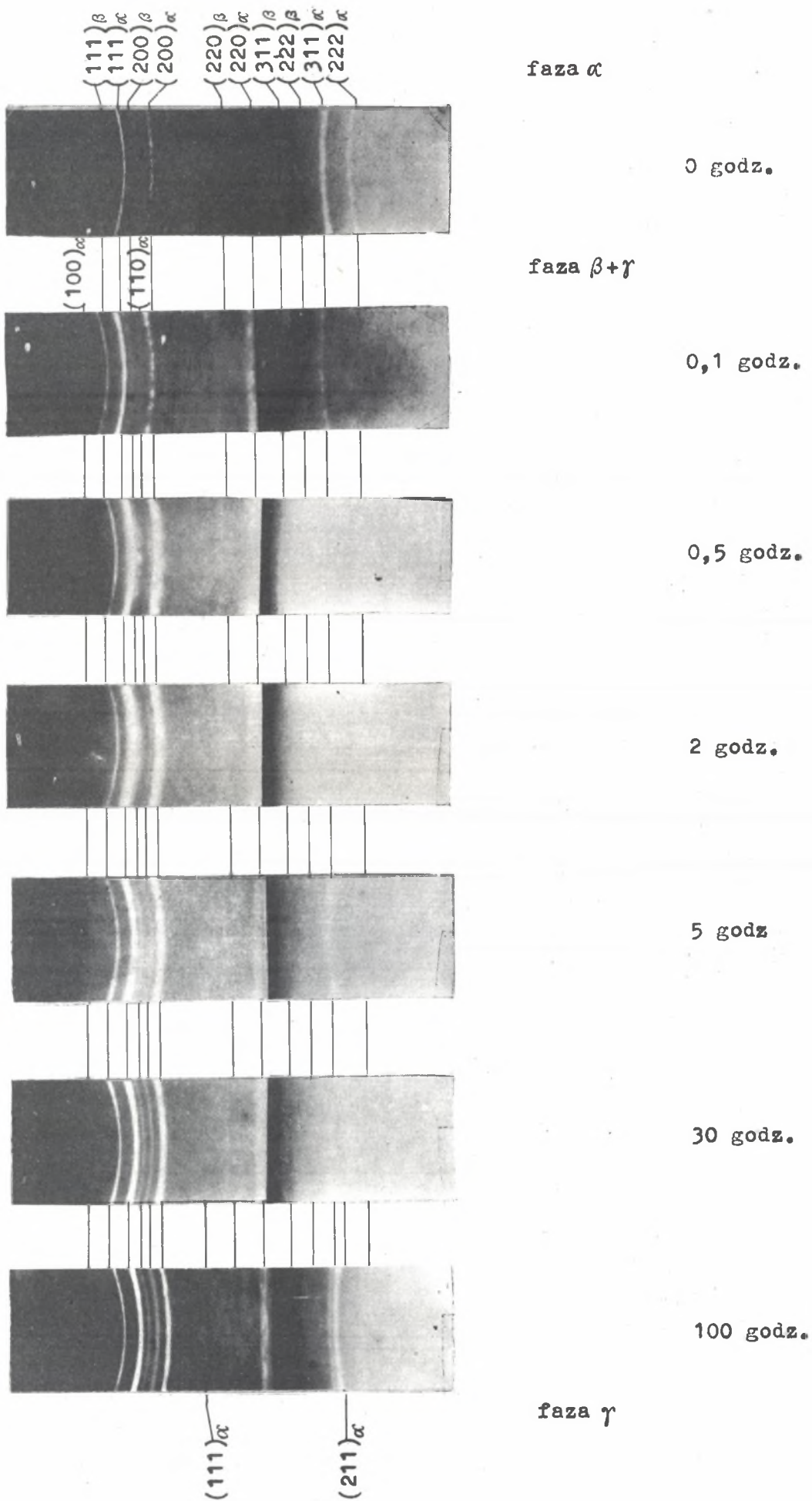
są ostre i wyraźne, nie obserwuje się zmian intensywności, ani odległości poszczególnych refleksów.

### 8. Dyskusja wyników

Badany brąz berylowy zawiera po przesyleniu dużą ilość fazy  $\beta$  i charakteryzuje się znaczną twardością ponad 100 kg/mm<sup>2</sup> wg Vickersa. Obecność nierozpuszczonej fazy  $\beta$  może być wytłumaczona wpływem niklu (0,56%) na rozpuszczalność berylu w miedzi w stanie stałym (12). Przy małych już zawartościach niklu rozpuszczalność berylu w miedzi zmniejsza się bardzo znacznie, duża więc część berylu nie bierze udziału w procesie utwardzania osnowy. Fakt ten potwierdza również duża wartość parametru fazy  $\alpha$  ( $a=3,59 \text{ \AA}$ ). Zawartość berylu w osnowie określona z parametru fazy  $\alpha$  (11) wynosi około 1,3%. Wyraźne podobieństwo przebiegu krzywych twardości i mikrotwardości fazy  $\alpha$  wskazuje na to, że osnowa i występujące w niej zmiany mają zasadniczy wpływ na własności stopu po starzeniu.

Zestawiając wyniki badań twardości, metalograficznych i rentgenograficznych można założyć następujący przebieg wydzielania w brązach berylowych:

Dla stopów starzonych w niskich temperaturach (250°C) wydzielanie następuje bez okresu inkubacji z szybkim wzrostem twardości przy braku zmian metalograficznych i rentgenograficznych w pierwszym okresie starzenia (w czasie od 0 do 3 godz.). Okres ten mógłby odpowiadać tworzeniu się stref Guinier-Prestona. Istnienie stref może być potwierdzone przez badanie pojedynczego kryształu. Ponieważ nie badano powstawanie stref, istnienie ich można przyjąć przez analogię z wynikami badań nad tworzeniem się stref Guinier-Prestona (2,3). Przyczyną dalszego wzrostu twardości (w czasie starzenia od 3 do 70 godz.) nie mogą już być strefy Guinier-Prestona. Badania metalograficzne nie wykazują wprawdzie jeszcze żadnych zmian ale obserwuje się wyraźne zmiany na rentgenogramach tych próbek. Nie stwierdza się w tym czasie starzenia refleksów wydzieleni końcowych, jednak widoczne są zmiany na refleksach osnowy pochodzących od płaszczyzn uprzewilgowanych w procesie wydzielania w stopach Cu-Be, to jest płaszczyzn (200) i (220). Przesunięcie tych linii wska-



Rys.16. Diagramy próbek starzonych w temperaturze 350°C



zuje na wzrost odległości między płaszczyznowych, podczas gdy odległość między płaszczyznami (111) osnowy pozostaje praktycznie bez zmian.

Występujące równocześnie duże rozmycie refleksów osnowy i osłabienie intensywności świadczy o silnym zniekształceniu sieci krystalicznej. Powiększenie odległości międzypłaszczyznowych może nastąpić na skutek zastępowania atomów berylu o mniejszej średnicy atomowej 1,13 Å przez atomy miedzi 1,27 Å. Te zmiany w siatce mogą być tłumaczone istnieniem stanu pośredniego, w którym wydzielenia pośrednie pozostają koherentne z siecią osnowy. Stwierdzenie występowania wydzieleni pośrednich jest utrudnione przez duże rozmycie linii pojawiające się po 3 godzinach starzenia. Zmniejszenie intensywności linii i mała średnica kamery (63,6 mm) powodują, że na diagramach wykrywalne są tylko wyraźne zmiany strukturalne. Według Gruhla i Wassermana (4) wydzielenia pośrednie stanowią koherentną z osnową nadstrukturę fazy  $\alpha$ -rys.1, większość linii wydzieleni  $\gamma'$  i osnowy pokrywa się więc ze sobą. Również przyjęcie dla fazy  $\gamma'$  zgodnie z Geislerem (5) sieci tetragonalnej przestrzennie centrycznej o parametrach  $a=b=2,79$  Å i  $c=2,54$  Å prowadzi do refleksów o kątach odbicia zbliżonych do kątów odbicia osnowy  $\alpha$  i fazy  $\beta$ , co przy dużym rozmyciu i małej intensywności refleksów utrudnia lub czyni niemożliwym ich identyfikację. W tej sytuacji należy ograniczyć się do stwierdzenia, że nie wykryto refleksów fazy  $\gamma'$ . Pojawienie się w dalszym okresie starzenia (70-250 godz.) wydzieleni na granicach ziarn oraz pasmowatości w środku ziarn świadczy o równoczesnym przebiegu wydzielenia przy granicach jak i w środku ziarna. Wydzielenie przy granicach ziarn następuje w wyniku fazowego zgniotu, który spowodowany jest różną gęstością osnowy i wydzieleni. O wielkości tego zgniotu świadczy pojawienie się w materiale odlewanym utworów bliźniaczych i linii poślizgu. W zgniecionych warstwach osnowy następuje rekrytalizacja postępująca od granicy do środka ziarna. Faza  $\gamma'$  powstaje w tych obszarach przez zarodkowanie i wzrost płytek, analogicznie do przemiany eutektoidalnej w układzie żelazo-węgiel. Pasmowość i wydzielenie przy granicach są związane z deformacją plastyczną sieci osnowy i istnieje wzajemna współzależność obu zjawisk. Zgniot przy granicach zależy od zarodkowania i

wzrostu fazy  $\gamma'$  spójnej z osnową, z kolei rekrytalizacja przy granicach ułatwia wydzielenie fazy  $\gamma'$ . Wielkość zrekrystalizowanych obszarów zależy od temperatury i czasu starzenia. Zatrzymanie procesu wydzielenia przy granicach ziarn, które obserwuje się przy wyższych temperaturach starzenia i dłuższych czasach tłumaczy się powstaniem wydzielen  $\gamma'$  w środku ziarn osnowy. Można więc stwierdzić, że wydzielenia nieciągłe (przy granicach ziarn) i ciągłe (na całym obszarze ziarna) określane także jako wydzielenia "mikroskopowo niejednorodne" i "mikroskopowo jednorodne" występują jednocześnie. Starzenie w temperaturze 250° przez 250 godz. nie prowadzi do zakończenia procesu wydzielenia (nie osiągnięto spadku twardości).

Podwyższenie temperatury starzenia do 350°C powoduje w pierwszym okresie starzenia podobne zachowania się stopu jak w temperaturze 250°C. Można więc sądzić, że zmiany strukturalne zachodzą również w podobny sposób ze zwiększoną tylko szybkością. Przebieg wydzielenia dla tej temperatury byłby następujący:

W pierwszym okresie starzenia tworzą się wydzielenia pośrednie, które powodują szybki wzrost twardości z maksimum po 0,7 - 1 godz. dla materiału odlewanego i 1,5 - 2 godz. dla materiału przerobionego plastycznie. Spadek twardości po osiągnięciu maksimum spowodowany jest zanikiem tetragonalności wydzielen  $\gamma'$ , co na rentgenogramach przejawia się zmniejszeniem rozmycia refleksów i powrotem linii (200) i (220) w początkowe położenie. Również dwie nowe linie pojawiające się po 3 godzinach starzenia mogłyby odpowiadać sieci wydzielen  $\gamma'$  pośrednich podanej przez Geislera, przy założeniu większego parametru wydzielen. Drugie maksimum twardości dla stopu odlewanego i przegięcie krzywej twardości dla stopu przerobionego plastycznie odpowiada tworzeniu się końcowych wydzielen  $\gamma'$  stwierdzonych metalograficznie i rentgenograficznie.

W temperaturze starzenia 450°C wydzielenia końcowe  $\gamma'$  pojawiają się już po 0,15 godz. starzenia. Przy dalszym starzeniu następuje wzrost cząstek do mikroskopowo widocznych rozmiarów.

Na diagramach istnieją tylko refleksy fazy  $\alpha$  i  $\gamma$ . Inne zmiany, o ile występują muszą zachodzić w pierwszych minutach starzenia.

Spadek mikrotwardości fazy  $\beta$  (już po 0,5 godz. starzenia) świadczy o tym, że rozpad fazy następujące znacznie wcześniej, niż jest to widoczne na zdjęciach mikroskopowych.

### 9. Wnioski

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Mechaniczne własności brązu berylowego po starzeniu są określone przez:
  - a) ilość fazy  $\beta$  po przesyleniu,
  - b) zawartość berylu w osnowie  $\alpha$ ,
  - c) wielkość obszarów nieciągłego wydzielenia przy granicach ziarn.
2. Wydzielenie ciągłe i nieciągłe występuje jednocześnie.
3. Wydzielenie przy granicach ziarn zależne jest od temperatury i czasu starzenia oraz wzajemnej orientacji ziarn osnowy.
4. Kinetyka wydzielenia w brązie berylowym odlewany i przerobionym plastycznie jest taka sama. Zmiany w stopie przerobionym plastycznie zachodzą wolniej i bardziej łagodnie niż dla stopu odlewane.
5. Przy starzeniu brązu berylowego występują trzy rodzaje wydzielenia:
  - a) rekrytalizacja osnowy, zarodkowanie i wzrost płytek przy granicach ziarn,
  - b) tworzenie wydzieleni pośrednich  $\gamma'$ , a następnie wydzieleni końcowych w środku ziarn fazy  $\alpha$ ,
  - c) rozpad fazy  $\beta$  na fazę  $\gamma$  i roztwór stały  $\alpha$ .
6. Wysoka twardość po starzeniu spowodowana jest tworzeniem się fazy  $\gamma'$ .

## LITERATURA

1. F.Staub, M.Tokarski - Obróbka cieplna. Wydawnictwo Górniczo-Hutnicze, Katowice 1958.
2. A.Guinier, P.Jaquet - Revue metall. 41 (1) 1944, str.1.
3. A.G.Guy, C.S.Barrett, R.F.Mehl - Trans. AIME, 175, 1948, str. 216.
4. W.Gruhl, G.Wassermann - Metall 5/6 i 7/8, 1951, str. 93 i 141
5. A.H.Geisler, J.M.Mallery, F.F.Steigert - J.Metals 4, 1952, str. 307.
6. A.Sautnier - Revue de metallurgie 51/7 1954, str.467.
7. C.H.Desch - The Chemistry of Solids, Ithaca, N.Y. Cornell Univ.Press 1934, str. 146.
8. J.T.Richards - Acta Metallurgica 3, 1955.
9. R.Glocker - Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1958, str 329.
10. H.Bumm - Ztsch. Metallkunde 29, 1937, str. 30.
11. O.Dahl, E.Holm, G.Massing - Wiss Veröff.Siemens - konzern 8, 1929, str. 154.

### Род выделений в бериллиевой бронзе

Исследована зависимость непрерывного и прерывистого выделения при старении бериллиевой бронзы в различных температурах. Исследования твердости, металлографические и рентгенографические показали, что непрерывные и прерывистые выделения выступают одновременно. Определено кинетику выделения в бериллиевой литой и катаной бронзе, а также подано род выделения в исследованной бериллиевой бронзе.

### Die Art der Ausscheidungen in den Berylliumbronze nach der Aushärtung

Die Arbeit sollte die Abhängigkeit zwischen den mikroskopisch homogenen und mikroskopisch inhomogenen Ausscheidungen bei der Aushärtung von Berylliumbronze feststellen. Es wurde gezeigt, dass mikroskopisch homogenen und inhomogenen Ausscheidungen gleichzeitig auftreten.

Die Kinetik der Ausscheidung bei gegossenen und plastischverformten Berylliumbronze wurde bestimmt und die Art der Ausscheidungen in ausgehärteten Berylliumbronze angegeben.