

# Röntgenographische Untersuchungen über den Ausscheidungs- vorgang in einer Kupfer-Beryllium-Legierung und den Einfluss von Magnesium- oder Zink-Zusätzen auf ihr Verhalten

Von

Osamu KAWANO, Yotaro MURAKAMI und Kazuyoshi MIURA

(Received December 25, 1968)

Die Untersuchungen über das Ausscheidungsverhalten von Kupfer-1.8 Gew. -% Beryllium Legierungen ohne und mit etwa 0.2 Atom. -% Magnesium oder Zink wurden röntgenographisch mittels Laue-, Kleinwinkel-Streuung-, Einkristall-Schwenk-, und Debye-Scherrer- Aufnahmen durchgeführt. Die Kinetik der Ausscheidung kann wie folgt dargestellt werden: G.P.-Zonen auf {100} Flächen des  $\alpha$ - Mischkristalls, Zwischenphase- $\gamma'$  mit einem Zonenzustand, und Gleichgewichtsphase- $\gamma$ .

Bei der magnesiumhaltigen Legierung hemmt die Abnahme der Übersättigung des Mischkristalls an Beryllium-Atomen zufolge einer bedeutenden Ausscheidung der Zwischenphase- $\gamma'$  die diskontinuierliche Ausscheidung. Andererseits wird bei der zinkhaltigen Legierung das Wachstum der G.P.-Zonen aktiv, und die feineren Ausscheidungsteilchen der  $\gamma'$ -Phase, die in dieser Arbeit  $\gamma'$ -Zonen bezeichnet werden, können nicht größer werden. Die mehreren übersättigten Beryllium-Atome und die Spannung um die G.P.-Zonen und die  $\gamma'$ -Zonen verursachen die diskontinuierliche Ausscheidung. Für die beschleunigte Bildung der G.P.-Zonen bei Zusätzen von Magnesium oder Zink kann dahingehend gedeutet werden, daß sich die bei der Zonenbildung Spannungen durch diese Elemente vermindern, und daß die bei der Zonenbildung behilflichen Leerstellen in diesen Legierungen stabiler werden.

## 1. Einleitung

Über den Ausscheidungsverlauf von Kupfer-Beryllium-Legierungen, die zugrundeliegenden Entmischungsvorgänge und die diskontinuierliche Ausscheidung wurden bereits mehrfach röntgenographische, elektronenoptische und mikroskopische Untersuchungen, sowie Messungen der Änderungen physikalischer Eigenschaften wie der Härte und des elektrischen Widerstands durchgeführt<sup>1) bis 9)</sup>. Von den allgemeinen Ergebnissen kann die Existenz eines dreistufigen Entmischungsvorganges, der aus Guinier-Preston Zonen, die parallel den Würfelflächen angeordnet sind, Zwischenphase- $\gamma'$  mit einer Atomanordnung, die sowohl als Überstruktur des flächenzentrierten  $\alpha$ -Gitters als auch als eine tetragonal raumzen-

---

\* Institut für Metallurgie

trierte Struktur mit geordneter Atomverteilung aufgefaßt werden kann, und Gleichgewichtsphase- $\gamma$  mit einer kubisch raumzentrierten Struktur besteht, angenommen werden.

Um die diskontinuierliche Ausscheidung aufzuhalten, werden üblicherweise verschiedene Elementen, wie z.B. Co, Ni, oder Fe, zu den technischen Legierungen zugesetzt<sup>10), bis 12)</sup> und nach der Abschreckung werden die Legierungen kalt verformt<sup>5), 13)</sup>. Untersuchungen über den Einfluß verschiedener Elemente auf die diskontinuierliche Ausscheidung bei Kupfer-Beryllium Legierungen<sup>12)</sup> zeigten, daß diejenigen Zusatzelemente, die die diskontinuierliche Ausscheidung fördern, einen Atomradius aufweisen, der von dem des gelösten Elementes nur wenig abweicht, während Elemente mit einem stark abweichenden Atomradius im allgemeinen die kontinuierliche Ausscheidung begünstigen.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>14)</sup> wurde zusammenfassend das Ergebnis von mikroskopischen Untersuchungen und Widerstandsmessungen an Kupfer-Beryllium oder Kupfer-Beryllium-Kobalt Legierungen ohne und mit Zusatzelementen, wie Cd, Zn, Mg, Ce und Y, die hexagonal dichtest gepackte Strukturen haben, berichtet. In dieser Mitteilung wurde gezeigt, daß durch geringe Magnesiumzusätze der Anteil der diskontinuierlichen Ausscheidung stark abnimmt und daß sich durch Zusatz von Zink zu einer kobaltfreien Legierung der Anteil der diskontinuierlichen Ausscheidung erhöht. Zweck der vorliegenden Arbeit soll es sein, in Hinblick auf eine Klärung des Einflusses der Zusatzelemente auf die diskontinuierliche Ausscheidung einen Überblick über das Ausscheidungsverhalten der binären Kupfer-Beryllium Legierung sowie über den Einfluß von Magnesium- oder Zink-Zusätzen auf das Ausscheidungsverhalten durch röntgenographische Untersuchungen zu gewinnen.

## 2. Versuchsdurchführung

*Probenherstellung:* Für die vorliegende Untersuchung wurden unter Argon im Aluminatiegel geschmolzene Kupfer- 2 Gew.- % Beryllium Legierungen ohne und mit ca. 0.2 Atom.- % Magnesium und Zink verwendet. Als Ausgangsstoffe dienten reinstes Kupfer und Beryllium mit einem Reinheitsgrad über 99.99% bzw. 99.5%. Magnesium oder Zink mit einem Reinheitsgrad von 99.99% wurden den geschmolzenen Legierungen zugesetzt. Die Ergebnisse der chemischen Analyse sind in Tabelle 1 eingetragen.

Die Gußproben wurden zunächst in Argon bei einer Temperatur von 800°C 24 Stunden lang homogenisiert und dann mit Zwischenglühung im Wasserstoff bei 780°C zu Blech mit 1.0 mm Dicke und 10 mm Breite kalt gewalzt. Die für die Untersuchungen notwendigen Einkristalle wurden durch eintägiges Glühen in

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Gew.-%.  
(Atom.-% in Klammer).  
Die Zeichnungen der spektroskopischen Analyse zeigen;  
M > W > VW > VVW > tr.

Legierung	Zugesetzt. Menge			Chemische Zusammensetzung		
	O	M	Z	O	M	Z
Be	2.00 (12.6)	2.01 (12.6)	2.00 (12.6)	1.76	1.80	1.91
Mg	—	0.086 (0.2)	—	—	W.	tr.
Zn	—	—	0.23 (0.2)	—	—	M.
Al	—	—	—	0.02	0.01	tr.
Si	—	—	—	0.01	tr.	0.002
Fe	—	—	—	tr.	tr.	tr.
Cu	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest

Argon bei 880°C nach vorangegangener kritischer Reckung (1.5 bis 2.0%) erhalten. Sie wurden vorsichtig aus dem Blech geschnitten und auf für die Untersuchungen optimale Dicke von 0.1 mm chemisch und elektrolytisch abgeätzt. Das chemische Polierbad bestand aus Schwefelsäure 10 cc, Salpetersäure 2.7 cc, Salzsäure 0.6 cc und Wasser 20 cc, und das elektrolytische Polieren wurde in einer Lösung aus Ortho-Phosphorsäure 100 cc mit Chromsäure 50 gr. durchgeführt. Nachdem die Proben bei der Temperatur von 780°C eine Stunde lang in Wasserstoffatmosphäre erhitzt worden waren, wurden sie schließlich ins Eiswasser abgeschreckt. Diese Wärmebehandlung erwies sich für die Homogenisierung der Proben als ausreichend. Dann wurden die Kristalle in eine einfache Halterung gespannt, die reproduzierbar in den Goniometerkopf eingeführt werden konnte. Es wurde dadurch erreicht, daß mit einer einmaligen Orientierung des Einkristalls die gesamte Aufnahmeserie durchgeführt werden konnte, wobei man zur Glühung den Kristall jeweils in seiner Halterung beließ. Alle Proben wurden bei 250°C in Argon ausgelagert.

*Laue-Durchstrahl-Aufnahme:* Das Laue-Durchstrahlverfahren wurde für orientierende Vorversuche über den Ausscheidungsvorgang angewandt. Dabei wurde Cu-K<sub>α</sub> Strahlung benutzt, und die Belichtungszeit betrug bei 38 Kv Röhrenspannung und 60 mA Röhrenstromstärke 1 Stunde. Der Abstand zwischen dem Film und der Probe war 35 mm. Als Einstrahlungsrichtung der Röntgenstrahlen wurde die [100]-Richtung der Matrix gewählt.

*Kleinwinkelstreuung-Aufnahme:* Zur genauen Untersuchung des Entmischungsverhaltens waren Röntgen-Kleinwinkelstreuungs-Aufnahmen mit monochro

matischer Kupfer Strahlung notwendig. Bei einem Abstand von 100 mm zwischen dem Film und der Probe betrug die Belichtungszeit 24 Stdn.

*Einkristall-Schwenk-Aufnahme:* Die Einkristall-Schwenk-Aufnahmen wurden mit monochromatischer Kupferstrahlung gemacht, wobei der Kristall um  $30^\circ$  um eine [001] Achse gedreht wurde. Die Einstrahlrichtung war anfänglich [100]. Die Belichtungszeit betrug ebenfalls 24 Stdn. Der Radius der zylindrischen Kammer wurde mit einem KCl-Einkristall genau gemessen, und betrug 35.37 mm.

*Debye-Scherrer-Aufnahme:* Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden an polykristallinen Blechen von etwa 1 mm Dicke mit Hilfe eines Philips Norelco Apparates durchgeführt. Sie dienten zur Bestimmung der Gitter Konstanten.

### 3. Versuchsergebnisse

*Laue-Durchstrahl-Aufnahme:* Zur Untersuchung der Ausscheidung der in Tabelle 1 angeführten Legierungen wurde das Laue-Durchstrahlverfahren angewandt. Die Einkristalle wurden nach der Auslagerung von 30 Minuten, 1, 3, 7 und 18 Stunden bei  $250^\circ\text{C}$  in der [100]-Richtung bestrahlt. Bild 1 zeigt eine Aufnahme der Legierung-M nach dem Abschrecken von  $780^\circ\text{C}$ . In dieser Aufnahme findet man nur einen schwachen vierfachen Stern, der auf thermische Gitterschwingungen zurückzuführen ist. Für die Aufnahme in Bild 2 wurde derselbe Kristall 30 Minuten bei  $250^\circ\text{C}$  angelassen. Das Bild zeigt deutlichen "Asterismus", ein Zeichen für die Verzerrung der Matrix bei der Entmischung. Diese Matrixverzerrung wurde in allen drei Legierungen gefunden. Die große Differenz zwischen dem Volumen der Kupfer- und Beryllium-Atome (etwa 20%) soll eine erhebliche Spannungsrückwirkung auf die umgebende Matrix ausüben. In Bild 2 wird auch die Existenz von geneigten Streifen in der Form eines X gezeigt, die den kleinen Ausscheidungsteilchen von  $\gamma'$  auf (112)-Flächen des  $\alpha$ -Mischkristalls zugeordnet werden. Bilder 3, 4 und 5 zeigen die Aufnahmen von 3 Stunden bei  $250^\circ\text{C}$  angelassenen Legierungen. Die kreuzförmigen Streifen in der Form eines +, die in dem Zentrum des Filmes gesehen werden, sind bei der Legierung-Z am stärksten. Das bedeutet, daß das Wachstum der G. P.-Zonen auf (100)-Flächen bei den zinkhaltigen Legierungen am leichtesten ist. Die geneigten Streifen in der Form eines X sind bei der Legierung-M sehr stark. Ähnliche Ergebnisse wurden nach weiterem Anlassen bei zu 18 Stunden erhalten. Bild 6 ist die Aufnahme der Legierung-Z, die 48 Stunden bei  $250^\circ\text{C}$  angelassen wurde. Ein Ring kann deutlich bemerkt werden, der auf die diskontinuierliche Ausscheidung der Gleichgewichtsphase- $\gamma$  zurückzuführen ist.

*Kleinwinkelstreuung-Aufnahme:* Um das Wachstumsverhalten der Teilchen in einem Korn zu untersuchen, wurde die Kleinwinkelstreuungsmethode mit

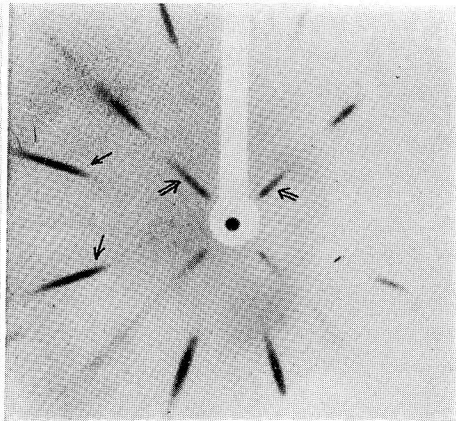
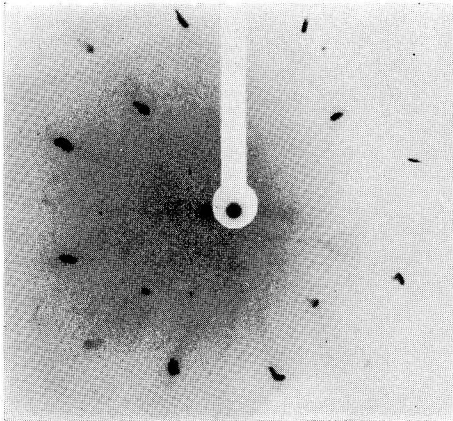


Bild 1. Laue-Aufnahme von der Legierung-M nach Abschrecken von 780°. Strahlrichtung [100].

Bild 2. Laue-Aufnahme von der Legierung-M, 30 Min. 250°. Strahlrichtung [100].

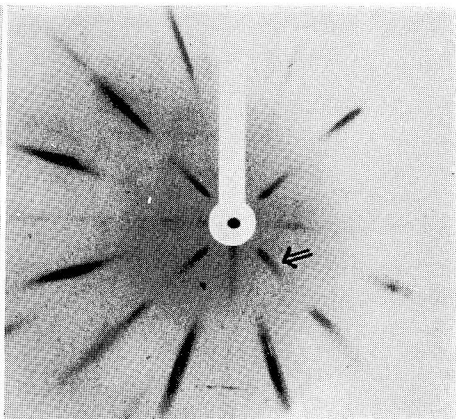
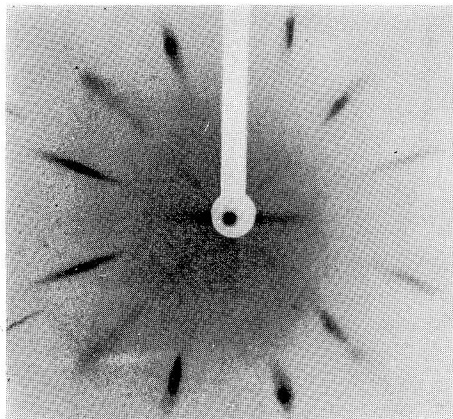


Bild 3. Laue-Aufnahme von der Legierung-O, 3 Std. 250°. Strahlrichtung [100].

Bild 4. Laue-Aufnahme von der Legierung-M, 3 Std. 250°. Strahlrichtung [100].

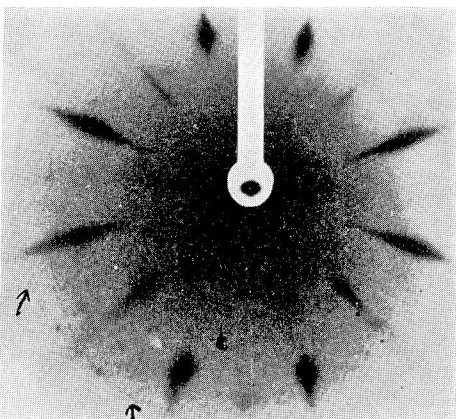
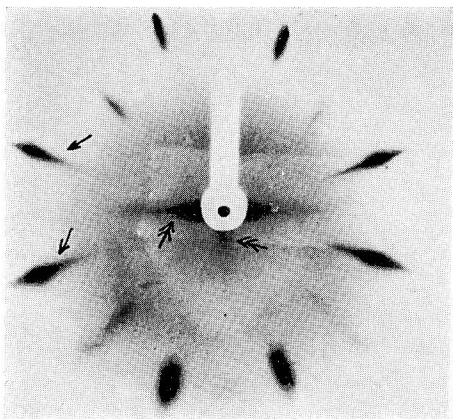


Bild 5. Laue-Aufnahme von der Legierung-Z, 3 Std. 250°. Strahlrichtung [100].

Bild 6. Laue-Aufnahme von der Legierung-Z, 48 Std. 250°. Strahlrichtung [100].

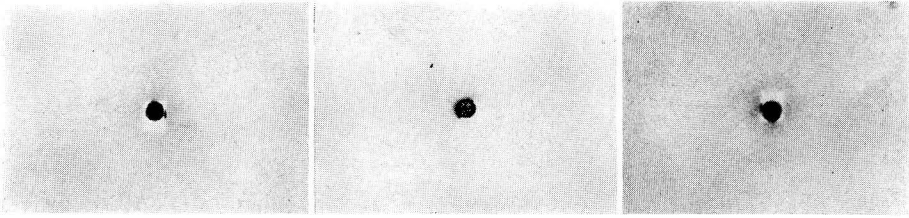


Bild 7-a. Leg. O, nach Abschrecken von 780°.

Bild 8-a. Leg. M, nach Abschrecken von 780°.

Bild 9-a. Leg. Z, nach Abschrecken von 780°.

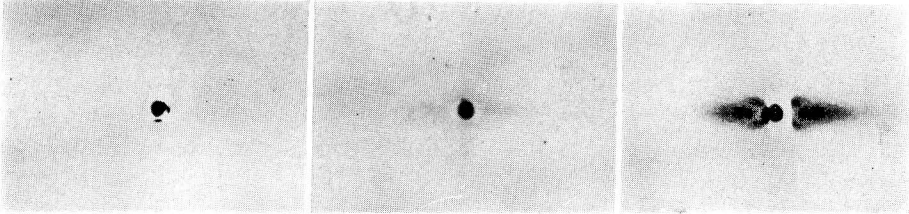


Bild 7-b. Leg. O, Auslagerung 30 Min.

Bild 8-b. Leg. M, Auslagerung 30 Min.

Bild 9-b. Leg. Z, Auslagerung 30 Min.

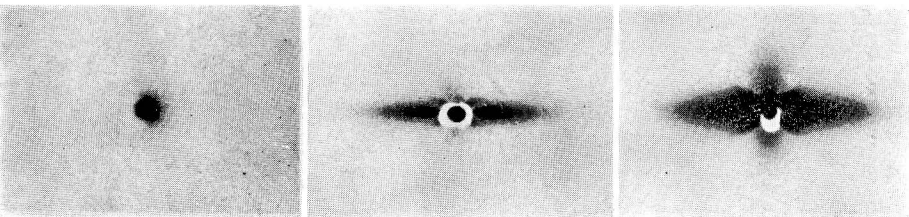


Bild 7-c. Leg. O, Auslagerung 1 Std.

Bild 8-c. Leg. M, Auslagerung 1 Std.

Bild 9-c. Leg. Z, Auslagerung 1 Std.

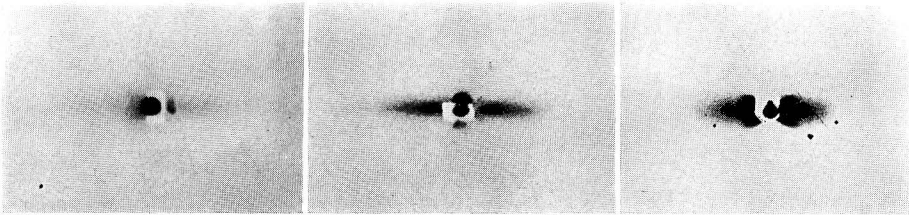


Bild 7-d. Leg. O, Auslagerung 3 Std.

Bild 8-d. Leg. M, Auslagerung 3 Std.

Bild 9-d. Leg. Z, Auslagerung 3 Std.

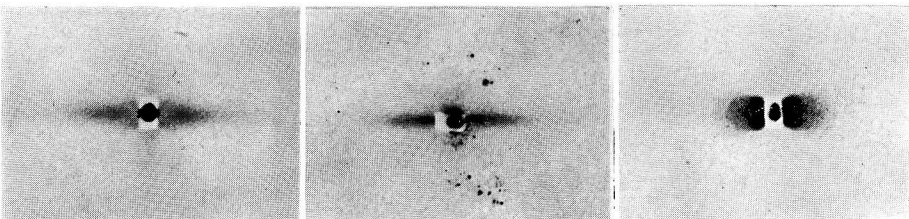


Bild 7-e. Leg. O, Auslagerung 18 Std.

Bild 8-e. Leg. M, Auslagerung 18 Std.

Bild 9-e. Leg. Z, Auslagerung 18 Std.

Bild 7.8 und 9. Kleinwinkel-Streuung-Aufnahmen von der Legierungen O, M und Z, ausgelagert bei 250°.

monochromatischer Kupferstrahlung angewendet. Als Einstrahlungsrichtung der Röntgenstrahlen wurde die [100]-Richtung der Matrix gewählt. Die Proben wurden 30 Minuten, 1, 3, 7 und 18 Stunden bei 250°C angelassen. Die Belichtungszeit betrug 36 Stdn. Die Ergebnisse sind in Bildern 7, 8 und 9 gezeigt. In diesen Bildern werden zwei Arten von Streifen beobachtet. Die erste Art verläuft horizontal, während die zweite Art aus einem Paar kurzer Streifen besteht, die ungefähr 26° zur der Horizontalen geneigt sind. Bei der Temperatur von 250°C wurde die zweite Art der Streifen bei der Legierung-O nach 7 Stdn., bei der Legierung-M nach 1 Std. und bei der Legierung-Z nach 30 Min. beobachtet. Die ersten horizontalen Streifen lassen sich als plättchenförmige G.P.-Zonen von Kupfer- und Beryllium-Atomen auf den (100)-Netzebenen des Mischkristalls deuten<sup>15)</sup>. Die kurzen Streifen, die um ungefähr 26 Grad zu der Horizontalen geneigt sind, können nicht als G.P.-Zonen auf den (100) oder (111)-Ebenen, sondern nur als  $\gamma'$ -Zonen auf den (112)-Ebenen des Mischkristalls gedacht werden. In Übereinstimmung mit diesem Befund steht die Beobachtung von Geisler, Mallery und Steigert<sup>3)</sup>, daß die (120)-Ebene der  $\gamma'$ -Phase parallel zur (112)-Ebene des  $\alpha$ -Wirtgitters liegt.

Die ungefähre Berechnung der Größe der Teilchen zeigt, daß der Durchmesser etwa 1000 Å betragen dürfte. Diese Ausscheidungsteilchen werden als Zwischen-

Tabelle 2. Röntgen-Kleinwinkel-Streuung-Aufnahmen; 250°C-Isotherme.

Legierungen	O	M	Z
Anlaßdauer			
von 780°C abgeschreckt	Keine Streifen	Keine Streifen	Keine Streifen
30 Min.	Keine Streifen	Erste Andeutung von horizontalen Streifen (GP Zonen)	Intensive geneigte und horizontale Streifen ( $\gamma'$ und GP Zonen)
1 Std.	Keine Streifen	Intensive horizontale und schwache geneigte Streifen (GP Zonen und $\gamma'$ )	Beide intensive Streifen ( $\gamma'$ und GP Zonen)
3 Std.	Schwache horizontale Streifen (GP Zonen)	Streifen unverändert	Geneigte Streifen unverändert und Schwächerwerden der GP Zonen Streifen ( $\gamma'$ und GP)
7 Std.	Horizontale und schwache geneigte Streifen (GP Zonen und $\gamma'$ )	Horizontale Streifen (GP Zonen)	Intensive geneigte Streifen ( $\gamma'$ )
18 Std.	Intensive horizontale und schwache geneigte Streifen (GP Zonen und $\gamma'$ )	Schwächerwerden der horizontalen Streifen (GP Zonen)	Intensive geneigte Streifen; horizontale Streifen nahezu verschwunden; ( $\gamma'$ )

phase- $\gamma'$  angenommen. Eine Zusammenstellung der Befunde von Röntgen-Kleinwinkel-Aufnahmen ist in Tabelle 2 enthalten. Die Intensität der horizontalen Streifen war nach gleicher Anlaßdauer bei der Legierung-Z und Legierung-M am stärksten. Bei diesen Legierungen ist auch das Wachstum der G.P.-Zonen stark. Die stärkeren geneigten Streifen bei der Legierung-Z zeigen die Existenz von kleineren Ausscheidungsteilchen der Zwischenphase- $\gamma'$ . Dies wird mit den Ergebnisse von Schwenkaufnahmen verglichen werden. Aus der Länge der Streifen kann die Größe der flächenförmigen Ausscheidungsteilchen ungefähr berechnet werden. Wenn die Quadratplatte des dünnen Ausscheidungsteilchen mit der seitliche länge L parallel zur Oberfläche bestrahlt wird, ist in guter Näherung<sup>16)</sup>.

$$L \cong 2\lambda/u_0^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

wobei  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung und  $u_0$  die Länge der Streifen vom zentralen Punkt in Radiant bedeutet. Die Änderung der Größe der G.P.-Zonen bei den drei Legierungen ist im Bild 10 gezeigt, und eine Zusammenstellung für die feine Zwischenphase- $\gamma'$  bei Legierung-Z ist in Tabelle 3 enthalten.

Bild 10 zeigt, daß die Geschwindigkeit des Wachstums der G.P.-Zonen bei der Legierung-Z gefolgt von Legierung-M am größten ist. Die Größe der Zwischen-

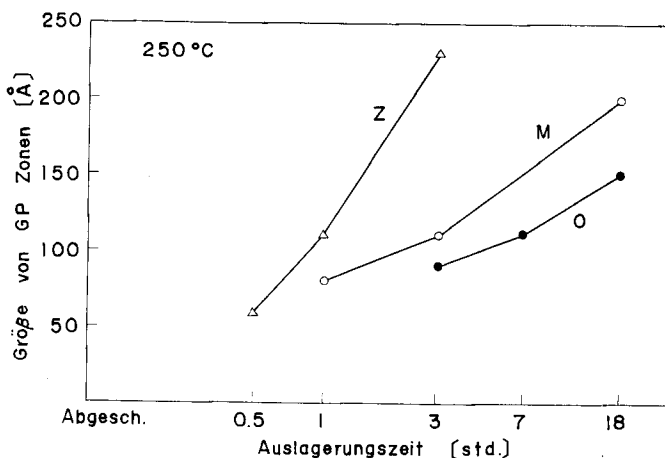


Bild 10. Zeitliche Änderung der Größe von G.P.-Zonen bei 250°C.

Tabelle 3. Größe der Zwischenphase- $\gamma'$  in der bei 250° angelassenen Legierung-Z.

Anlaßdauer	30 Min.	1 Std.	3 Std.	18 Std.
Größe (Å)	1400	1400	1700	2300



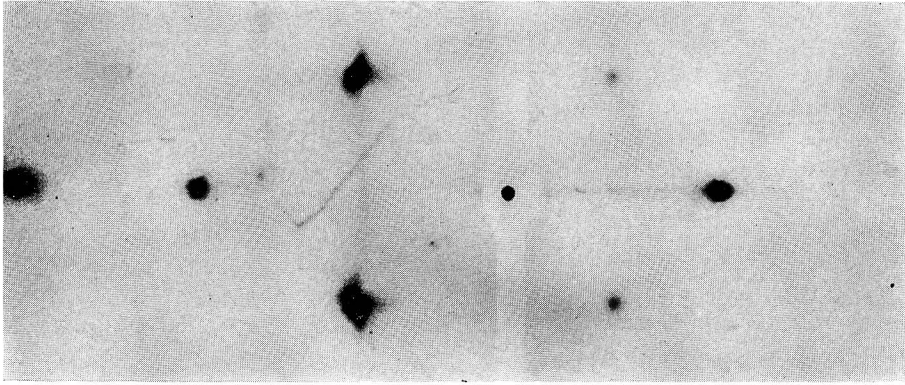


Bild 11. Schwenk-Aufnahme der Legierung-O, Auslagerung 30 Min. bei 250°. Monochromatische Cu-K $\alpha$ -Strahlung. Vertikale Richtung [001], Einstrahlrichtung [100].

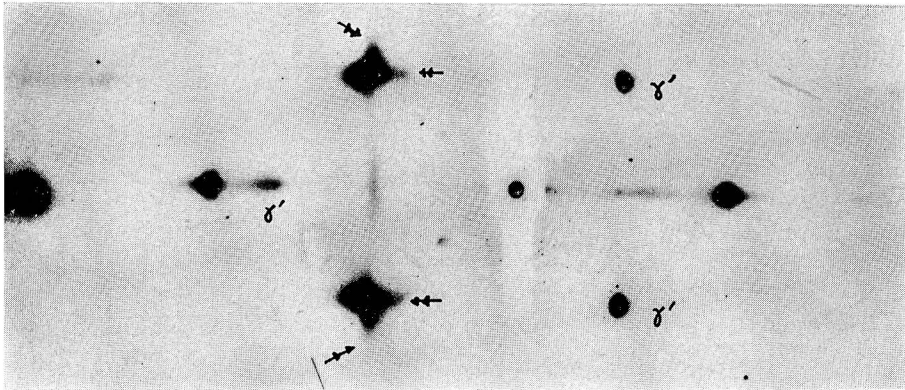


Bild 12. Schwenk-Aufnahme der Legierung-O, Auslagerung 18 Std. bei 250°. Strahlung und Orientierung wie bei Bild 11.

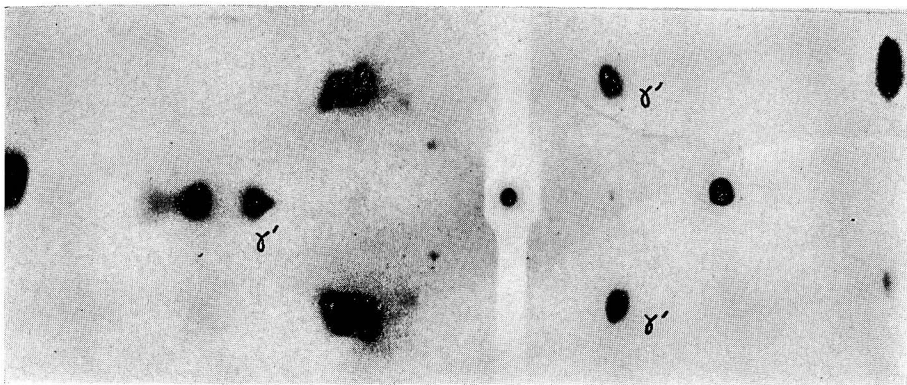


Bild 13. Schwenk-Aufnahme der Legierung-M, Auslagerung 18 Std. bei 250°. Strahlung und Orientierung wie bei Bild 11.

phase- $\gamma'$  bei der Legierung-Z (Tabelle 3) soll kleiner als das normale Ausscheidungsteilchen sein.

*Schwenk-Aufnahme:* Die Bildung der G.P.-Zonen und das Ausscheidungsverhalten, besonders die Ausscheidung der Zwischenphase- $\gamma'$ , im Korn, wurden bei drei Legierungen mittels Schwenk-Aufnahmen der bei  $250^\circ$  angelassenen Proben untersucht. Der Kristall wurde  $30^\circ$  um eine  $[001]$ -Achse gedreht und die anfängliche Einstrahlrichtung war  $[100]$ . Typische Aufnahmen sind in den Bildern 11~16 wiedergegeben, und Bild 17 zeigt eine schematische Zusammenstellung der Reflexe und Streifen in diesen Schwenk-Aufnahmen. Die Gitterkonstante der Matrix liegt bei den verschiedenen angelassenen Proben mittels Debye-Scherrer Methode, wie nachher gezeigt wird, zwischen  $a=3.57$  bis  $3.62 \text{ \AA}$ . Unter der Annahme, daß die mittlere Gitter-Konstante  $a=3.60 \text{ \AA}$  ist, konnte die Indizierung der Aufnahme, wie sie in Tabelle 4 angegeben ist, durchgeführt werden. Die Reflexe Nr. 2, 4, 8, 9, 12 und 14, werden für die Reflexe der Zwischenphase- $\gamma'$  gehalten, weil die Gitterabstände für diese Reflexe mit denen, die für die tetragonal raumzentrierte Struktur<sup>3)</sup> mit  $a=2.79 \text{ \AA}$  und  $c=2.54 \text{ \AA}$  berechnet werden, gut übereinstimmen. Die Reflexe  $(110)$  und  $(001)$  der  $\gamma'$ -Phase entsprechen ziemlich gut den Reflexen  $(111)$  bzw  $(110)$  des geordneten  $\alpha$ -Mischkristalls. Aber der Reflex  $(111)$  der  $\gamma'$ -Phase (Nr. 8) kann nicht mit einem Reflex des geordneten  $\alpha$ -Mischkristalls korreliert werden. Die polykristallinen Reflexlinien I, II, III, IV, V, VI und VII entsprechen den Reflexen der kubisch flächenzentrierten

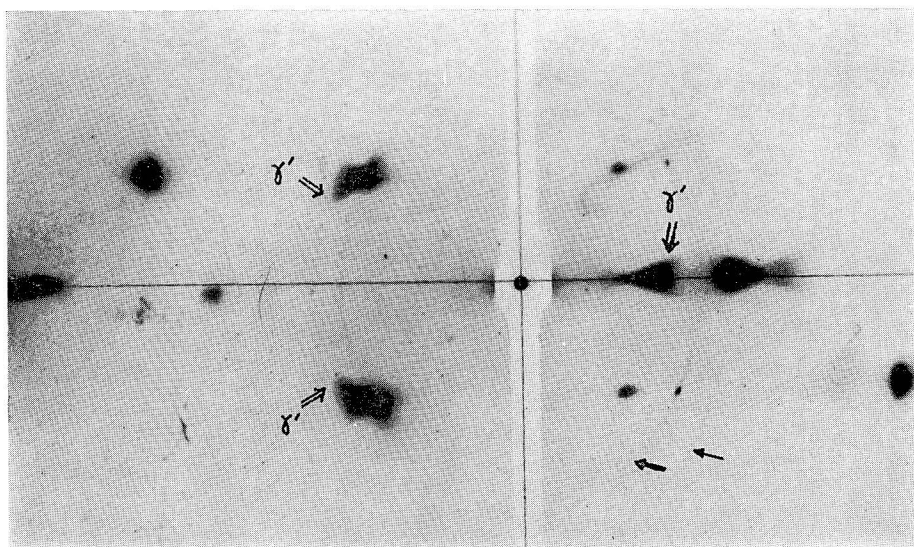


Bild 14. Schwenk-Aufnahme der Legierung-Z, Auslagerung 18 Std. bei  $250^\circ$ . Strahlung und Orientierung wie bei Bild 11.

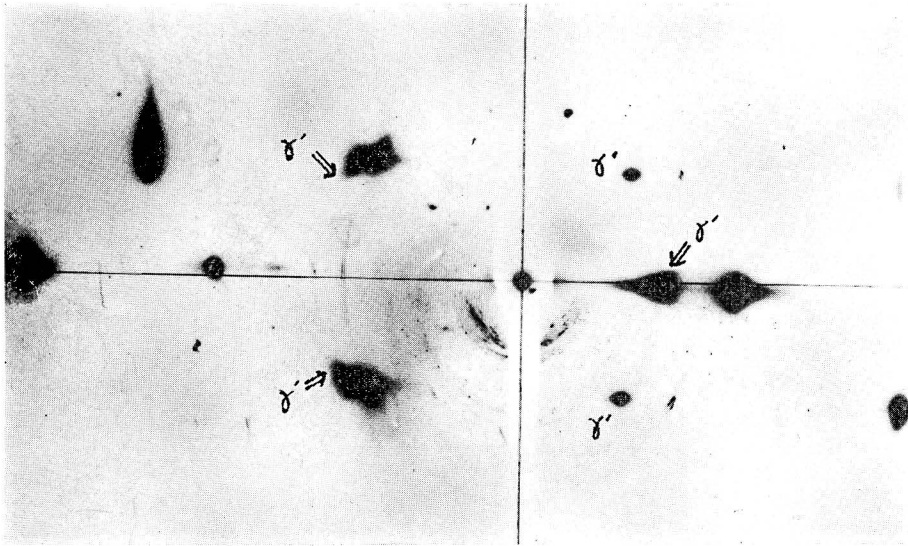


Bild 15. Schwenk-Aufnahme der Legierung-Z, Auslagerung 48 Std. bei 250°. Strahlung und Orientierung wie bei Bild 11.

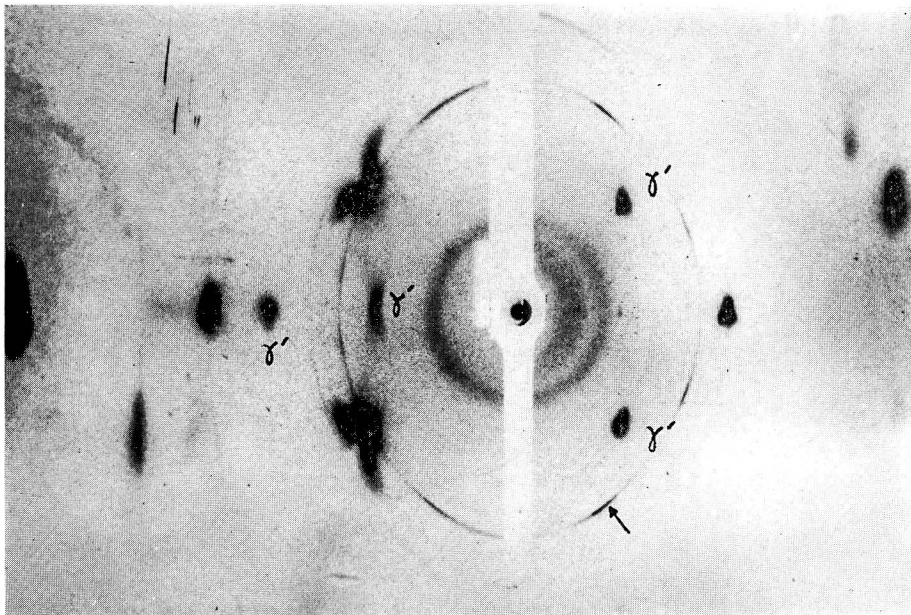


Bild 16. Schwenk-Aufnahme der Legierung-M, Auslagerung 120 Std. bei 250°. Strahlung und Orientierung wie bei Bild 11.

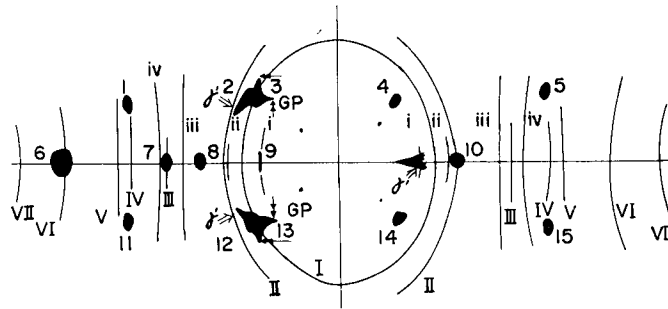


Bild 17. Schematische Darstellung der Reflexe und Streifen in den Schwenk-Aufnahmen.

Tabelle 4. Indizierung der Matrix und Ausscheidungsphase.

Reflex Nummer	Gitter	Indizierung
1, 5, 11, 15	Matrix	311
3, 13	"	111
6	"	400
7	"	220
10	"	200
2, 12	Zwischenphase $\gamma'$ ( $a=2.79 \text{ \AA}$ $c=2.54 \text{ \AA}$ , B.C. Tetragonal)	110
4, 9, 14		001
8		111
I	Matrix	111
II	"	200
III	"	220
IV	"	311
V	"	222
VI	"	400
VII	"	331
i	Gleichgewichts-Phase $\gamma$ ( $a=2.70 \text{ \AA}$ , CsCl Struktur)	100
ii		110
iii		200
iv		210

Matrix mit dem Gitterparameter  $a=3.67 \text{ \AA}$ . Die anderen Reflexlinien, i, ii, iii und iv gehören zu der Gleichgewichtsphase- $\gamma$  mit kubisch raumzentrierter Struktur<sup>3)</sup> und einem Gitterparameter  $a=2.70 \text{ \AA}$ . Die Streifen, welche mit Pfeilen gekennzeichnet sind, gehören zu den auf den  $\{100\}$  Matrixebenen gebildeten flächenförmigen G.P.-Zonen und zu der ebenfalls flächenförmigen feinen Zwischenphase- $\gamma'$ , welche vielleicht auf den  $\{112\}$  Matrixebenen liegt. Diese Streifen wurden

Tabelle 5. Schwenk-Aufnahmen; 250°C-Isotherme.

Legierungen Anlaßdauer	O	M	Z
von 780°C abgeschreckt	Nur Matrix-Reflexe	Nur Matrix-Reflexe	Nur Matrix-Reflexe
30 Min.	GP-Zonen Streifen, und Reflexe von $\gamma'$ (Nr. 4, 14)	GP-Zonen Streifen, und Reflexe von $\gamma'$ (Nr. 4, 8, 14)	GP-Zonen und $\gamma'$ Streifen und schwächer Reflexe von $\gamma'$ (Nr. 4, 14)
1 Std.	GP-Zonen Streifen und Reflexe von $\gamma'$ (Nr. 4, 8, 14)	GP-Zonen Streifen und starke Reflexe von $\gamma'$ (Nr. 4, 8, 14)	$\gamma'$ und GP-Zonen Streifen und schwache Reflexe von $\gamma'$ (Nr. 4, 14)
3 Std.	Intensive GP-Zonen Streifen und Reflexe von $\gamma'$ (Nr. 4, 8, 14)	GP-Zonen Streifen nahezu verschwunden, $\gamma'$ -Reflexe sehr intensive und scharf	Intensive $\gamma'$ Streifen und schwächer GP-Zonen Streifen, aber $\gamma'$ -Reflexe sind ziemlich schwach
18 Std.	Intensive GP-Zonen Streifen und $\gamma'$ -Reflexe, keine Ringe.	$\gamma'$ -Reflexe sehr intensiv und scharf, keine Ringe.	Ringe von kubisch flächenzentrierter Matrix (I, II), (diskontinuierliche Ausscheidung) intensive $\gamma'$ Streifen.
48 Std.	—	—	Starke diskontinuierliche Ausscheidung, starke $\gamma'$ -Streifen und Reflexe.
120 Std.	—	Intensive $\gamma'$ -Reflexe und Ringe von kubisch flächenzentrierter Matrix, (diskont. Ausscheidung)	—

auch mit der Laue- und Kleinwinkel-Streuungs Methode beobachtet. Die Ergebnisse der Schwenkaufnahmen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Das Ausscheidungsverhalten der Zwischenphase- $\gamma'$  ist vom Bild 13 bei der Legierung-M am merkwürdigsten. In der Legierung-Z sind die Ausscheidungs-  
teilchen von  $\gamma'$  so fein, daß man auf den Aufnahmen deutlich  $\gamma'$ -Streifen mit  
schwächeren Reflexen bemerken kann. Die diskontinuierliche Ausscheidung tritt  
in der Legierung-Z früher als in den anderen Legierungen auf.

*Debye-Scherrer Methode:* Die zeitliche Änderung des Gitterparameters der  
Matrix bei der Ausscheidung des vielkristallinen Versuchsmaterials ist im Bild 18  
dargestellt. Der Gitterparameter wurde als Mittelwert aus den Reflexlinien  
(220) und (311) der Matrix berechnet. In Bild 18 steigt die Kurve für die  
Legierung-M schon nach 30 minütigem Anlassen. Dieses Ergebnis kann mit  
dem der Schwenk-Aufnahmen verglichen werden. Bei der Legierung-M wird die  
Ausscheidung der Zwischenphase- $\gamma'$  beschleunigt. Bei der Legierung-Z erfolgt  
die Ausscheidung langsam. Trotzdem beobachtet man auf den Schwenk-

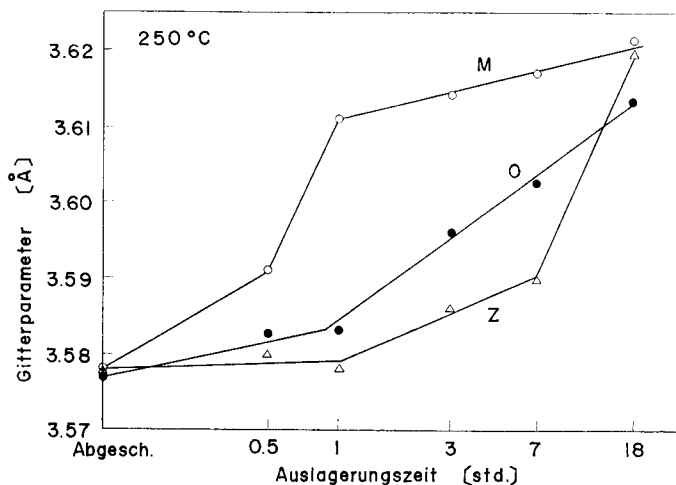


Bild 18. Zeitliche Änderung des Gitterparameters der Matrix bei 250°C.

Aufnahmen sehr feine Ausscheidungsteilchen von  $r'$ . In diesem Falle glauben wir, daß die geringe Zunahme des Gitterparameters bis zu sieben stündigem Anlassen durch Diffusion der Be-Atome zu den Korngrenzen verursacht wird. Bei weiterem Anlassen über 7 Stunden hinaus wird die diskontinuierliche Ausscheidung sehr aktiv. Hierbei kann auch die Ausscheidung der Zwischenphase- $r'$  langsam entstehen. Bei den Legierungen-Z, die 18 Stunden bei 250°C gusgelagert wurden, wurden die Reflexlinien von  $\alpha$ -Mischkristall beobachtet. Die Gitterparameter sind 3.67 Å bzw. 3.66 Å.

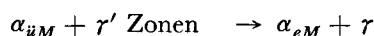
#### 4. Besprechung der Versuchsergebnisse

Bei der zinkhaltigen Legierung-Z, in der der Zusatz von Zink den Anteil der diskontinuierlichen Ausscheidung erhöht, wird das Wachstum der G.P.-Zonen aktiv und die feineren Ausscheidungsteilchen der Zwischenphase- $r'$  haben erhöhte Stabilität. Bei der magnesiumhaltigen Legierung-M, andererseits, werden die Bildung der G.P.-Zonen und besonders die Ausscheidung der Zwischenphase- $r'$  beschleunigt. Mit diesem Ergebnis kann der Zusammenhang zwischen dem Ausscheidungsverhalten innerhalb der Körner und der diskontinuierlichen Ausscheidung<sup>17),18)</sup> diskutiert werden. Die Kinetik der Umwandlungsvorgänge bei Kupfer-Beryllium Legierungen kann gemäß der vorliegenden Untersuchung wie folgt dargestellt werden: Einphasige Entmischung in der Form plättchenförmiger Ansammlungen von Berylliumatomen (G.P.-Zonen) auf beliebigen  $\{100\}$ -Flächen des  $\alpha$ -Mischkristalls; ein noch nicht genau aufgeklärter Übergangszustand der Zwischenphase- $r'$  mit einem Zonenzustand, der aus den G.P.-Zonen hervorgeht;

die Bildung der Gleichgewichtsphase- $\gamma$  (CuBe). Die genauere strukturelle Aufklärung der  $\gamma'$ -Zonen steht zur Zeit noch aus. Ihre Bildung kann man sich in der Weise vorstellen, daß sich jeweils in einem relativ kleinen Volumenbereich mit a priori statistisch größerer Häufigkeit von Berylliumatomen spontan mehrere in wenigen Netzebenenabständen parallel übereinander liegende G.P.-Zonen ausbilden. Die hier als  $\gamma'$ -Zonen bezeichnete spezielle Anordnung von G.P.-Zonen läßt sich als eindimensionaler Ordnungszustand auffassen. Die Ausscheidung der Gleichgewichtsphase- $\gamma$  setzt offenbar zuerst in Gefügebereichen ein, in denen vorwiegend  $\gamma'$ -Zonen vorhanden sind. Die  $\gamma$ -Phase bildet sich von verschiedenen Übergangszuständen diskontinuierlich:



bzw.



wobei  $\alpha_{\ddot{u}M}$  bzw.  $\alpha_{eM}$  den übersättigten bzw. nicht vollständig entmischten  $\alpha$ -Mischkristall bedeuten. In der zinkhaltigen Legierung-Z haben wir starke Streifen von G.P.-Zonen und  $\gamma'$ -Zonen innerhalb Körnern, während in der Legierung-M viele, ziemlich größere Ausscheidungsteichen der Zwischenphase- $\gamma'$  auftreten. Dies kann als Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der diskontinuierlichen Ausscheidung dienen. Neulich haben G. Kunze und P. Wincierz<sup>8), 19)</sup> gefunden, daß die Aktivierungsenergie für die Bildung der G.P.-Zonen mit der für die diskontinuierliche Ausscheidung identisch ist. Weil die Aktivierungsenergie für die Bildung von G.P.-Zonen mit der für die Wanderung von Leerstellen gleichgesetzt wird, muß man an einen vorherrschenden Einfluß der Leerstellen auf die diskontinuierliche Ausscheidung denken. Die Zusatzelemente, die die Bildung der G.P.-Zonen beschleunigen, machen die Bewegung der Leerstellen leicht, und deshalb beschleunigen sie auch die diskontinuierliche Ausscheidung. Dieser Vorschlag widerspricht nicht der bisherigen Ansicht<sup>20) 21)</sup>, daß der Fortgang der diskontinuierlichen Ausscheidung durch die von vereinzelt G.P.-Zonen in der Matrix verursachten Spannungen erleichtert wird. In der magnesiumhaltigen Legierung wird die Ausscheidung der  $\gamma'$ -Phase sehr stark beschleunigt, weshalb der Anteil der übersättigten Beryllium-Atome abnimmt. Trotz der Spannung in der Matrix ist die diskontinuierliche Ausscheidung in dieser Legierung daher nicht leicht. In der zinkhaltigen Legierung soll die diskontinuierliche Ausscheidung an den Korngrenzen der Ausscheidung der Zwischenphase- $\gamma'$  vorangehen.

Die Ursache, daß die Bildung der G.P.-Zonen mit den Zusätzen von Magnesium oder Zink beschleunigt wird, kann darin bestehen, daß die bei der Zonenbildung entstehenden Spannungen durch diese Elementen vermindert

werden und daß die bei der Zonenbildung behilflichen Leerstellen in diesen Legierungen stabiler werden.

### 5. Zusammenfassung

Das Ausscheidungsverhalten des übersättigten  $\alpha$ -Mischkristalls mit etwa 1.8% Be und die Beeinflussung durch Zusatzelemente von 0.2 Atom.-% Magnesium oder Zink, besonders auf die diskontinuierliche Ausscheidung, wurden bei der Auslagerungstemperatur von 250°C röntgenographisch mit Laue-, Kleinwinkelstreuung-, Einkristall-Schwenk- und Debye-Scherrer-Aufnahmen verfolgt.

Bei der magnesiumhaltigen Legierung werden die Bildung von G.P.-Zonen und besonders die Ausscheidung der  $\tau'$ -Phase beschleunigt. Eine Verringerung der übersättigt gelösten Beryllium-Atome zufolge einer bedeutenden Ausscheidung der Zwischenphase- $\tau'$  kann die diskontinuierliche Ausscheidung hemmen.

Andererseits wird bei der zinkhaltigen Legierung das Wachstum der G.P.-Zonen aktiv, und die feineren Ausscheidungsteilchen der  $\tau'$ -Phase, die in dieser Arbeit  $\tau'$ -Zonen bezeichnet werden, können nicht größer werden. Die Größe der  $\tau'$ -Zonen beträgt in diesem Falle ungefähr 1500~2000 Å. Die mehr übersättigten Beryllium-Atome und die Spannung um die G.P.-Zonen und die  $\tau'$ -Zonen verursachen die diskontinuierliche Ausscheidung.

### Literatur

- 1) A. Guinier und P. Jaquet; Rev. Mét., **41** (1944) 1.
- 2) A. G. Guy, C. S. Barret und R. F. Mehl; Trans. AIME., **175** (1948) 216.
- 3) A. H. Geisler, J. H. Mallery und F. E. Steigert; J. Metals, **4** (1952) 307.
- 4) W. Köster und H. P. Rave; Z. Metallkde, **52** (1961) 252.
- 5) H. Thomas; Z. Metallkde, **52** (1961) 750.
- 6) K. Tanaka, U. Mannami und K. Izumi; Acta Met., **11** (1963) 79.
- 7) R. J. Price und A. Kelly; Acta Met., **11** (1963) 915.
- 8) G. Kunze und P. Wincierz; Z. Metallkde, **55** (1964) 355.
- 9) I. Pfeiffer; Z. Metallkde, **56** (1965) 465.
- 10) P. A. Beck; J. A. P., **20** (1949) 666.
- 11) H. Thomas, U. Wilke-Dörfult; Z. Metallkde, **50** (1959) 466.
- 12) H. Böhm; Z. Metallkde, **52** (1961) 564.
- 13) A. R. Entwisle, J. K. Wynn; J. Inst. Metals, **89** (1960/1961) 24.
- 14) Y. Murakami, H. Yoshida, T. Kawashima und S. Yamamoto; J. Jap. Inst. Met., **30** (1966) 508.
- 15) A. H. Geisler und J. K. Hill; Acta Cryst., **1** (1948) 238.
- 16) A. Guinier; Ann de Phys., **12** (1959) 161.
- 17) H. Böhm; Z. Metallkde, **50** (1959) 87.
- 18) H. Böhm; Z. Metallkde, **52** (1961) 518.
- 19) G. Kunze, P. Wincierz; Acta Met., **12** (1964) 684.
- 20) A. H. Geisler in R. Smoluchowski; Phase Transformations in Solids, John Wiley, New York, (1951) 387.
- 21) M. S. Sulonen; Acta Met., **12** (1964) 749.