

812

Reprinted from

**Metal
Science**

Effects of impurities and pores on fire-cracking of lead-containing α -nickel silvers

H.-W. Schläpfer and W. Form

Work on α -Cu-18Ni-19Zn-Pb alloys showed that fire-cracking sensitivity is caused primarily by impurities and by micropores around Pb particles along grain boundaries. In a certain impurity range, fire cracking depends also on the type of heat treatment preceding cold work. In the case of cyclic heat treatments, only the last cycle is responsible for the fire-cracking behaviour of such alloys. Specimens can thus be sensitized at will for fire cracking. Heat treatment also influences fire cracking through the formation of micropores which subsequently act as crack initiators. Reversible pore formation must be caused by the variability of the wetting capacity of liquid lead and the matrix. Good wetting, as a result of liquid metal embrittlement, produces many pores around lead particles and conditions an alloy for fire cracking. Furthermore, wettability is influenced by the impurity content. In order to avoid fire cracking, appropriate additions must be made to reduce wettability below a critical level for liquid metal embrittlement, or the micropores must be closed by sintering during isothermal annealing prior to cold work.

Manuscript received 12 January 1978; in final form 22 June 1978. H.-W. Schläpfer, DSc, is now at the Research Laboratories of Sulzer Brothers Ltd, Winterthur. W. Form, DSc, FIM, is in the Institute of Structural Metallurgy, University of Neuchâtel, Switzerland, where the work was carried out.

On the basis of most recent results, fire cracking (FC) may be defined as a macroscopic, explosive-like annealing fracture which occurs during the rapid heating of certain materials which contain a low-melting phase and which have been inhomogeneously deformed.¹ The fracture path is invariably intercrystalline.

Fire-cracking has been studied in depth by only two groups of researchers;^{2,3} others treat it in a more general way.^{4,5} Review articles on the subject have been written by Bailey⁶ and more recently by Schläpfer.⁷ All workers in this field agree that in order for FC to occur, a critical level of internal stress must be attained. Furthermore, impurities are considered to have a negative effect. Mn, Fe, and Bi, as well as the practically insoluble Pb, are assumed to be particularly damaging; this has not, however, been examined in detail. Isler and Form³ have shown conclusively that the presence of Pb as a liquid phase is a necessary condition for FC to occur, and that FC is a special

case of liquid metal embrittlement (LME). The presence of pores acting as crack initiators is also considered to be an important factor. Our recent studies confirm that internal stresses, pores, and a liquid phase (Pb) are indeed necessary, but by no means sufficient, for FC to take place.

Cold-worked Pb-containing α -nickel silvers are particularly prone to FC. This alloy system cracks at the melting temperature of the Pb-0.5%Zn eutectic, i.e. at 318°C,³ designated the fire-cracking temperature. In line with our recent work⁷ we are now able to distinguish between three material categories with respect to FC sensitivity:

- Category I—those which are insensitive under any condition,
- Category II—those whose FC sensitivity can be varied at will and in a predictable way through appropriate heat treatments prior to cold work, and
- Category III—those which are so highly FC-sensitive that no treatment prior to cold-work leads to a desensitized state.

In this connection it is important to point out that when materials of Category II are thermally cycled (up to 7 cycles were performed), only the last cycle determines the degree of FC sensitivity.⁸ In other words, the structure of these materials can be conditioned in a reversible way to provide FC sensitivity or insensitivity. The present studies show that this reversibility phenomenon results from a rather complex interaction between pores, Pb, impurities, and/or intentional additions, and that it is of central importance in the understanding of the FC mechanism. This paper reports on work carried out to find the key to these complex interactions. To minimize the effects of variations in chemical composition, amount of pores, or fabrication parameters, only materials of Category II were used so that the degree of FC sensitivity could be varied.

MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURES

The chemical analyses of the alloys examined are given in Table I. The total oxygen content, determined by the method of melt extraction with the addition of Ni and Ce, is probably subject to a large error.

The casting and extrusion processes employed have been described elsewhere.⁹ It should only be mentioned here that Mn was added as a deoxidizing agent shortly before pouring. The FC test was conducted on cold-worked (35% in three steps) cylindrical bars 13 mm in diameter and 40 mm long. These were placed in the external coil of a high-frequency induction furnace and rapidly heated through the FC temperature range. The onset of cracking, if it occurred, could thus be directly observed. To make sure that no prior

Table I Nominal composition of tested nickel/silver alloys. Cu-18Ni-19Zn-Pb, in decreasing order of total impurity content, wt-%

Alloy	Impurities and special additions											Total O ₂ , wt-ppm
	Main elements					Impurities and special additions						
	Cu	Ni	Zn	Pb	Fe	Mn	Al	Sn	Si	Cr	Special	Total
A	61.11	18.65	bal.	1.02	0.11	0.32	—	<0.01	<0.01	—	—	0.44
B	61.10	18.58	bal.	1.00	0.01	0.15	—	<0.01	<0.01	—	0.10MM*	0.23
C	62.48	18.63	bal.	1.16	0.05	0.01	0.02	<0.01	<0.01	—	0.13Ag	0.23
D	61.58	18.05	bal.	0.94	0.06	0.07	0.01	0.03	<0.01	<0.01	—	0.19
E	61.72	18.25	bal.	0.90	0.03	0.08	0.01	0.03	<0.01	<0.01	—	0.17
F	61.57	18.02	bal.	0.90	0.04	0.06	0.01	0.03	<0.01	<0.01	—	0.16
G	61.78	18.35	bal.	0.79	0.03	0.03	0.01	0.02	<0.01	<0.01	—	0.10
H	61.80	18.58	bal.	0.25	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	—	—	0.06

* MM: Mischmetal

fissures were present which could have been provoked by hydrogen embrittlement, all specimens were pickled and carefully examined for surface cracks under binoculars before being subjected to the FC test. In line with previous results, the heating rate could be varied within a wide margin without any effect on the FC tendency.³ In those cases where FC did not occur with the ordinary cylindrical specimens, a second type of specimen was used which contained a milled notch, 1 mm deep, on one of the front faces. Owing to the resulting stress concentration and triaxiality these latter samples tended to be more FC sensitive. If they failed in the FC test, they were labelled half-sensitive.

Other experimental details of specimen preparation as well as of the heat treatments and the measuring techniques employed have been published previously.^{3,7-9}

RESULTS

In Table II the total impurity content for each material is listed with the corresponding FC behaviour. It can be seen that materials which contain more than 0.19% impurities (Alloys A-D) are always insensitive. On the other hand, materials with less than 0.1% impurities (Alloys G and H) are always sensitive, whereas the materials of Category II (Alloys E and F) are situated in between.

Heat treatment

As indicated in the introduction the results reported here mainly concern materials of Category II. The behaviour induced by various heat treatments prior to final cold work can be summarized as follows.

- (i) When quenched into brine or into water from above 700°C, the materials become FC-sensitive; holding time is not important.
- (ii) When cooled in oil or air from the same temperature range, or when rapidly quenched from below 700°C, no FC sensitivity results.
- (iii) Isothermal annealing between 300 and 600°C permits desensitization of previously water-quenched samples—the higher the temperature the shorter the annealing time. For instance, annealing for 1 h at 500°C was sufficient for desensitization, whereas more than 190 h was needed if isothermal annealing was conducted at 350°C.⁸

As mentioned previously, if one conducts several heat-treatment cycles between above 700°C and room temperature, then only the last cooling rate prior to cold-work controls the FC sensitivity. This result is also independent of whether or not isothermal treatments between 300 and 600°C are inserted into the cycle.

Role of impurities

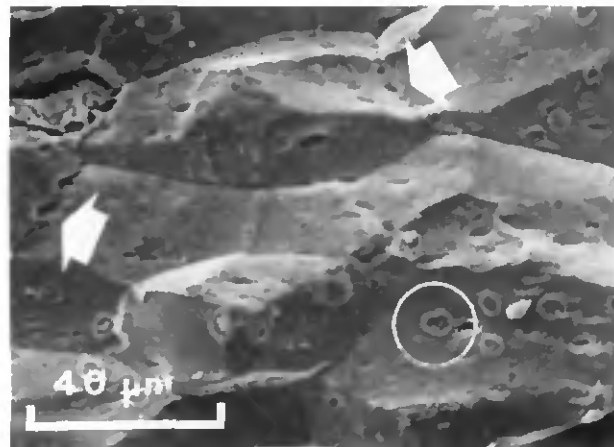
From the results contained in Table II as well as from other tests carried out⁷ we can deduce some important trends as far as the effect of the total impurity content is concerned. Thus, with *decreasing* total impurity content the following parameters *increase*:

- (i) FC sensitivity,
- (ii) grain size,
- (iii) macroscopic as-cast porosity,
- (iv) minimum time to desensitize a material during isothermal annealing—for instance, at 450°C Alloys E and F (impurity contents 0.16 and 0.17%, respectively) are desensitized after 11 h, whereas Alloy G (impurity content 0.06%) is desensitized only after 100 h, and

Table II Influence of total impurity content on fire cracking and other related properties in decreasing order of total impurity content

Material type	Alloy	Impurities and special additions, wt-%					As-cast porosity (macroscopic)	Grain size, μm	Fire-cracking behaviour		
		Total	Mn	Fe	Others	As-extruded			750 C/air	750 C/H ₂ O	
I	A	0.44	0.32	0.11	—	None	18	—*	—	Quench-cracked	
I	B	0.23	0.15	0.01	0.1MM	None	22	—	—	—	
I	C	0.23	0.01	0.05	0.13Ag	High	18	—	—	—	
I	D	0.19	0.07	0.06	—	Low	20	—	—	—	
II	E	0.17	0.08	0.03	—	Low	30	—	—	+	
II	F	0.16	0.06	0.04	—	Medium	40	-/+	—	+	
III	G	0.10	0.03	0.03	—	Medium	45	+	+	+	
III	H	0.06	0.01	0.01	—	High	35	+	+	+	

* — insensitive, -/+ semi-insensitive, + sensitive



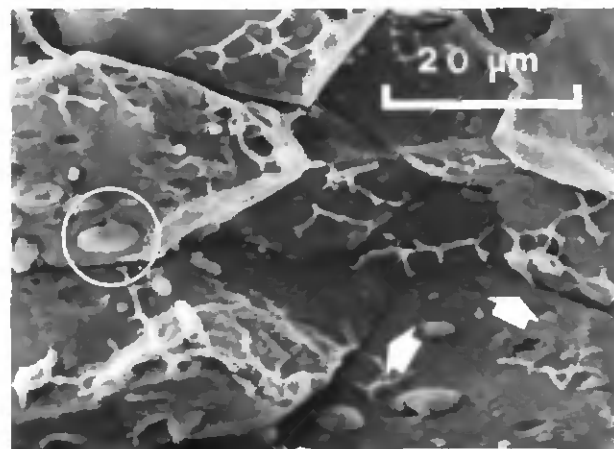
1 Fracture surface of slightly FC sensitive specimen of Alloy G with Pb-rich craters (encircled) and non-continuous partially sintered secondary cracks along grain boundaries (arrows).

(v) number of crater-like formations visible on some FC fracture surfaces (Fig. 1). (EDAX analysis clearly identified these craters as very rich in Pb).

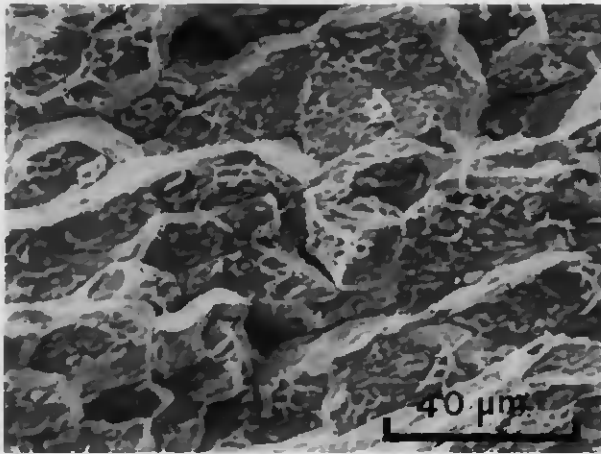
On the other hand, the following parameters decrease with decreasing total impurity content:

- (i) manganese content (exception: Alloy C because of specially added Ag),
- (ii) cooling rate for which densitization becomes possible when cooling from above 700 C (alloys of Category I are not FC-sensitive even after a brine quench, whereas those of Category III are desensitized only when the cooling rate in the furnace (measured at the specimens surface) falls below about 2 K min^{-1}), and
- (iii) number of Pb particles which remain on the FC fracture surface, i.e. at the grain boundaries of sensitive specimens.

Furthermore, a thin film-like honeycomb structure with a large number of interlinked dimples was found (Figs. 2 and 3), and this occurred predominantly on the fracture surface of alloys with high levels of impurities. This film contains



2 Fracture surface of strongly FC sensitive specimen of Alloy E with intact Pb particles (encircled) and continuous, wide open secondary cracks along grain boundaries (arrows).



3 Typical fracture surface of Alloy F with high impurity content and with large number of interlinked and flat dimples along grain boundaries.

about one-third more Zn and much more impurity than the surrounding matrix and, in addition, practically all the available Pb.

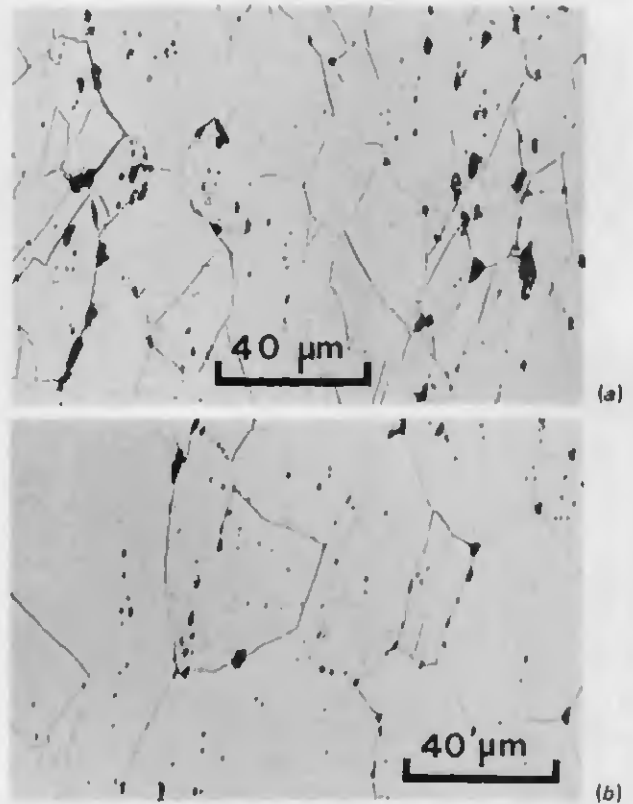
It is particularly noteworthy that the as-cast porosity varies in parallel with the Mn content. It appears, thus, that Mn exerts a major role on the FC sensitivity in these materials. On the other hand, special additions such as Ag may also render a material totally FC-insensitive, even in the presence of a low Mn content. As is clearly evident from Table II, there is no correlation between as-cast porosity and Fe content. As far as Mischmetal is concerned, which according to Rühle¹⁰ and Schühker¹¹ should have a desensitizing influence, the present results are not conclusive.

Using TEM analysis it was found that specimens with a high impurity content contained many cuboidal precipitates with an edge length of about 20 nm. As shown elsewhere,⁹ these particles are of a normal spinel type, i.e. (Zn, Mn, Fe) (Fe, Mn)₂O₄. In order to find out whether this spinel would be taken into solution when heated at 700°C, some samples were quenched after a holding time of 24 h. Observations in the TEM clearly showed that, instead of dissolving, these cuboidal precipitates actually grew to about three times their initial size, and that, in addition, the number of particles did not diminish markedly. It is, therefore, concluded that these spinel particles cannot account for the reversibility of FC sensitivity.

Metallography

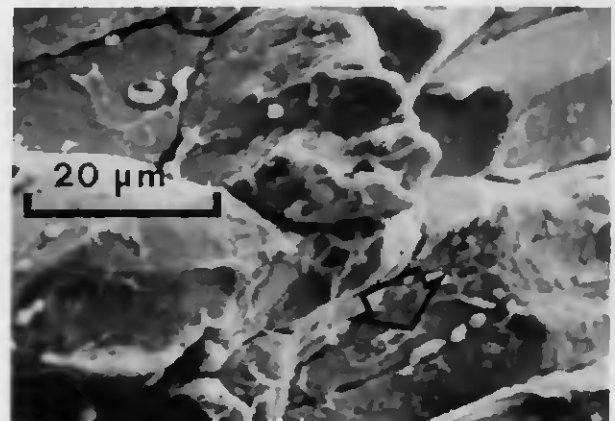
As far as pores are concerned, it is found (Table II) that as-cast porosity is not a clear-cut criterion for the prediction of the FC sensitivity. Therefore, the micropores of 1–10 μm diameter which are situated along the grain boundaries in the as-extruded state were examined. However, since it is virtually impossible to distinguish between Pb and these pores (respectively microcracks) in the light microscope we were looking primarily for variations of the pore density as a result of changes in heat-treatment parameters and not at the absolute pore density in the as-extruded state.

The results clearly show that a given sample in a sensitive condition contains more pores than the same sample in a desensitized state and that this variation in pore density is reversible in the same manner as the FC sensitivity. Subsequent cold work does not change this pore density. This is clearly evident from Fig. 4(a) and (b) which are typical micrographs of sensitive and insensitive specimens of



4 Longitudinal sections of deformed Alloy F: (a) very sensitive as-quenched, and (b) insensitive, isothermally heated state.

the same material. By means of SEM we also found that pores are preferentially situated around lead particles (Fig. 5). This is not surprising in view of the fact that alloys without Pb do not contain such pores. In addition, the fractographic study in the SEM revealed that the sensitive samples contained many widely open and continuous secondary cracks along the grain boundaries (Figs. 2 and 5), and that these became progressively disconnected during an isothermal anneal, i.e. during desensitization. This means that the total pore volume diminished and that, consequently, grain boundary cohesion is improved. Furthermore, with increasing impurity content the number



5 Fracture surface of Alloy G in sensitive state, revealing elongated pore around Pb particles (arrow) and wide open secondary cracks.

of pores formed during quenching decreases. This latter result was confirmed by the mechanical behaviour in the tensile test. Thus, the variation in necking Z which may be considered a measure for the pore density,^{1,2} becomes less as the amount of impurities increases. This is illustrated by the following examples:

Alloy	Total impurity content, wt-%	ΔZ , %
D	0.19	14
F	0.16	33
G	0.10	55

where ΔZ refers to the percentage difference in necking strain between the quenched (taken as 100%) and the air-cooled sample.

General review of results in relation to a possible FC-mechanism

1. Alloys containing a total of about 0.1% impurities can be conditioned at will for FC by heat treatment above 700°C. Quenching into water produces sensitive specimens, whereas slow cooling leads to insensitive specimens. Furthermore, all sensitized materials can be desensitized after quenching by isothermal annealing between 300 and 500°C. Obviously, desensitization is a thermally activated process.

2. Only the last heat treatment and cooling rate prior to cold work are responsible for the degree of FC sensitivity. In other words, for these alloys, FC conditioning is reversible. Similarly, the pore density is also reversible. Pores are formed only in the presence of Pb particles and are arranged preferentially around these. The absolute value of the pore density is no measure for the FC sensitivity; rather, it is the variation of the pore density with heat treatment that appears to be significant in this respect. The pores surrounding the Pb particles can clearly be identified as intercrystalline secondary cracks. The extent of these cracks diminishes strongly during isothermal annealing, i.e. during the thermal desensitization.

3. The following interesting relations are found with decreasing total impurity or manganese content: the FC sensitivity, the as-cast porosity, the number of Pb craters in the fracture surface, and the difference in pore density and in ductility⁷ between water-quenched and air-cooled samples all increase, whereas the number of intact Pb particles in the fracture surface and the maximum cooling rate necessary for desensitization decrease.

On the basis of the results in Table II first impressions may lead one to propose a relationship between the iron content and the FC tendency. However, closer examination shows that such a relation is subject to three exceptions which cannot be explained on the basis of the present results (Alloys E, F, and G in the extruded and air-cooled condition, respectively). No such exceptions are found for the Mn content (the case of Alloy C has been explained above). Nevertheless, the separate effect of Fe is being more closely analysed at present. What appears to be certain is that an increasing Fe content favours quench cracking (Alloy A).

As was pointed out in the introduction, Bi has also been suggested as the possible damaging ingredient in the FC phenomenon. However, it is well known that trace amounts of Bi would give rise to considerable difficulty in extrusion. This was not encountered in the preparation of the material used in the present study. Furthermore, plasma emission

spectrometry (limit of resolution ≈ 100 ppm) did not reveal any trace of Bi in the highly FC sensitive Alloy G or in the totally insensitive Alloy D.

Finally, we must take into account some of the pertinent results of work published previously.⁸ Contrary to what we thought previously, the degree of order of the lead-bearing α -nickel silvers is not related to FC sensitivity. Furthermore, the dislocation structure of cold-worked specimens, although strongly dependent on prior heat treatment, does not correlate with FC sensitivity either. It must also be pointed out that FC can be considered a special case of LME between liquid Pb and α -nickel silver, since, in the wetting condition, these two phases form a specific embrittlement pair.^{3,13,15}

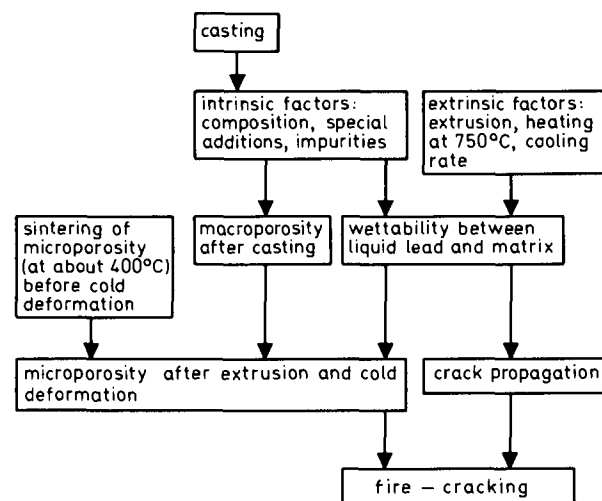
FIRE-CRACKING MECHANISM

Factors controlling fire cracking

1. For a material of a given composition the pore density is one of the two important FC-controlling factors. Pores are formed during heat treatment above 700°C, accompanied by the wetting of nickel silver through liquid Pb. In FC-sensitive samples wetting is considerable, even in the absence of stress. Thus, Pb particles with very small dihedral angles are retained during cooling, which leads to microcracks around these particles as a result of notch effects. These cracks remain during cold work and subsequently act as crack initiators during the FC test.

2. The other controlling factor is crack propagation at the FC temperature (318°C). It is also determined by the wetting tendency, but this time under stress (internal stresses induced by cold-work) and at the melting point of the Pb-Zn eutectic.³ Obviously, in order for FC to occur, lowering of the fracture stress near the pores (through the action of LME) must be sufficient for the internal stresses alone to be able to account for the increase in fracture surface.

3. The wettability itself depends on intrinsic and extrinsic factors. The former include composition, amount of impurities, and intentional additions. Extrinsic parameters pertain, above all, to extrusion and heat treatment around 750°C and to cooling rate. They exert an adverse effect only if the total impurity content is less than 0.18%. The variation of these extrinsic parameters in this latter case permits the variation of the FC sensitivity at will.



6 Block diagram of interdependence of factors affecting fire-cracking mechanism.

4. If one makes abstraction of mechanical or thermal stress relief after cold work, then desensitization can be achieved only by impurity-induced reduction of wettability or pore density. This is possible either through special additions, slow cooling or an appropriate combination of the two. Apparently, specific impurities segregate to the phase boundaries between liquid Pb and nickel silver. In addition, sintering of the pores can be achieved also through isothermal annealing. Figure 6 is a schematic representation of the proposed FC mechanism.

DISCUSSION OF PROPOSED FC MODEL

Although the FC phenomenon has already been listed by Isler and Form³ under LME, we would like to take up this classification again with respect to wettability. From the literature^{13,14} one may deduce that liquid lead does not wet nickel silvers at 350°C without stresses being present. This seems to contradict theoretical considerations and empirical rules which indicate strongly that copper alloys should be wetted by Pb and form an embrittlement pair.¹⁵ From experience one knows that the necessary intimate contact cannot easily be produced because of oxidation, for instance, and this may well be the reason why one finds only a few wettability references with respect to this embrittlement pair.¹³⁻¹⁶ In the present case, however, the Pb is enclosed in the matrix, and this makes wetting between the pure components much more easy, in line with theory. An excellent review of LME mechanisms has been published by Kamdar.¹³

With regard to Point 1 of our model it must be remembered that in the absence of Pb no pores are produced nor can any FC sensitivity be induced. Also, in the Pb-containing alloys the pores or microcracks occur preferentially around the Pb particles. In this connection it was important to be able to show conclusively that FC reversibility had nothing to do with ordering or with spinel precipitation. Rather, it paralleled the pore-density reversibility and moreover, it was nil if a specimen was quenched from below 700°C, i.e. if an insufficient number of crack nuclei was produced. An argument in favour of the importance of wettability as a controlling factor is that this parameter is also reversible and that the holding time at 700°C is relatively unimportant. According to Beere¹⁷ in the critical heat-treating temperature range the dihedral angle between Pb and Cu drops abruptly from 30° to 0°. During rapid quenching this high wettability is retained, whereas during slow cooling it is gradually reduced, thus making formation of pores difficult.

An interesting point in support of the wettability hypothesis derives from the SEM observation of the Pb craters on one hand, and of the intact Pb particles which remain on the fracture surface after the FC test on the other hand. The Pb craters are observed more frequently the lower the amount of impurities. For the intact Pb particles the opposite applies. This result can easily be explained on the basis of the wettability concept: in the case of good wettability the Pb particles along the intercrystalline fracture path are separated since the liquid cohesion within a Pb particle is inferior to the cohesion between liquid Pb and solid matrix. This leads to the Pb craters. On the other hand, if wettability is poor, the cohesion between the liquid Pb particles and the matrix is weak or nil, and, therefore, the Pb particles remain intact during crack propagation, i.e. separation occurs along the Pb/matrix interface. As pointed out previously, the variation in wettability must be caused by impurity reactions at the phase boundary.¹⁸

At this point we may also mention that the Pb-containing

nickel silvers become tougher with increasing total impurity content, presumably because Pb does not wet the matrix, and, therefore, the mechanical behaviour is less affected by this phase.⁷ This also explains why the intercrystalline fracture path of nearly insensitive specimens, with an impurity content on the high side, is based on the process of micropore coalescence. This clearly points to a fracture mechanism which is locally ductile although it is macroscopically brittle.

In an attempt to support Point 2 of the model the alloy containing Ag is considered. Despite a considerable amount of as-cast porosity (since the Mn content is low) and microcracks after extrusion, this alloy could not be FC sensitized. This illustrates the fact that the absolute pore content is no indication for the tendency to crack during the FC test.

Point 3 concerns the dependence of the wettability on extrinsic and intrinsic factors. This is illustrated by the results in Table II which show that several properties change clearly in one direction only with lowering impurity content. The same applies to the differences in mechanical behaviour between samples which have been heat treated and quenched differently. The most convincing evidence is, however, that the differences in pore density as a function of impurity content and heat treatment could independently be confirmed by various methods (LM, SEM, necking, and elongation).

Arguments in favour of Point 4 relating to desensitization can be advanced indirectly from the results obtained. For instance, the reduction of wettability through impurities can be deduced in the SEM from the formation of the very thin grain-boundary film which is strongly enriched in Pb and impurities. The tendency of impurities to migrate to the boundary between liquid and solid metal and thus reduce wettability has been reported elsewhere.^{13,18} Direct proof of this was not obtained in the present work. However, as far as the sintering of pores is concerned, our observations by optical and scanning microscope clearly support such a view, notably by the disappearance of the interconnected secondary cracks.

Finally let us mention a few interesting results. According to the above interpretation the Pb particles play an important role for the occurrence of FC, particularly during the heat-treatment processes and when in the liquid state. The present results refute the idea of Ruehle¹⁰ that the formation of pores around Pb only occurs during cold work. Furthermore, the reversibility heat treatments, leading to considerable grain coarsening, suggest strongly that the grain size is not of primary importance for the FC sensitivity, as has been assumed on the basis of the intercrystalline fracture path.^{2,3}

As our preliminary determination of the total oxygen content has shown, Mn does not solely act as a deoxidizing agent. In fact, no correlation was found between the Mn and the oxygen content. Furthermore, since the as-cast porosity cannot be related to the oxygen content either, we are led to believe that the porosity, which should occur primarily in a reducing atmosphere,³ must be controlled by other parameters such as lead or spinel particles.

CONCLUSIONS

It is clear that the practical way to eliminate the FC phenomenon is to control the impurity parameters at the boundary. The questions remain open as to which impurities are most efficient in this respect. In order to answer this question, the effect of specific small additions to Pb-containing nickel silvers on wettability must first be

understood more clearly. Work aiming in this direction is in progress.

ACKNOWLEDGEMENT

This work represents part of the experimental study of the doctoral thesis of H.-W. Schläpfer. The authors wish to acknowledge the support of the Swiss National Foundation for Scientific Research.

REFERENCES

1. H.-W. SCHLAEPFER and W. FORM: *Metall.* 1978, **32**, H. 2, 135.
2. E. O. JONES and E. WHITEHEAD: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1926, **73**, 843.
3. P. ISLER and W. FORM: *J. Met.*, 1972, **100**, 107.
4. W. M. BALDWIN: *Proc. ASTM*, 1949, **49**, 1.
5. C. H. DESH: *J. Metals*, 1910, **4**, 235.
6. A. R. BAILEY: *Metall. Rev.*, 1961, **6**, 101.
7. H.-W. SCHLAEPFER: doctoral thesis, Neuchâtel, 1977.
8. H.-W. SCHLAEPFER and W. FORM: *Z. Metallkd.*, 1978, **69**, H. 3, 143.
9. H.-W. SCHLAEPFER and W. FORM: *ibid.*, 1977, **68**, H. 1, 62.
10. M. RUEHLE: *Metall.*, 1976, **30**, 416.
11. P. SCHUEHKER: *ibid.*, 1969, **23**, 1135.
12. B. I. EDELSON: *Trans. ASM*, 1962, **55**, 230.
13. M. H. KAMDAR: 'Embrittlement by liquid metals', vol. 15, No. 4, 1973: Oxford (Pergamon Press).
14. R. CHADWICK: *J. Inst. Met.*, 1969, **97**, 93.
15. K. H. BUCHNER and D. L. ALBRIGHT: *Z. Metallkd.*, 1973, **64**, 818.
16. R. EBORALL and P. GREGORY: *J. Inst. Met.*, 1955/6, **84**, 88.
17. W. BEERE: *Acta Metall.*, 1975, **23**, 131.
18. M. K. BERNETT: private communication, 1977, Naval Res. Lab., Washington DC.

© THE METALS SOCIETY 1979

VACANCIES '76

Proceedings of a conference on 'Point defect behaviour and diffusional processes', organized by The Metals Society and held at The Royal Fort, University of Bristol, on 13-16 September 1976.

Contains the 23 papers presented during sessions on: the fundamental properties of point defects; point defect aggregates and their effects on properties; microstructure and creep; and oxidation. Provides an up-to-date research review and is also broadly educational in scope.

297 x 210mm x+226pp, illustrated Ordering code No. 186 ISBN 0 904357 10 4

**Price: UK £22.50 (Metals Society Members £18.00) post free;
Overseas \$65.00 (Members \$52.00) post free.**

Send orders with full remittance and quoting code no. to:

Sales Department: The Metals Society, 1 Carlton House Terrace,
London SW1Y 5DB

Influence of grain boundary structure on discontinuous precipitation in austenitic steel

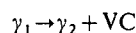
M. H. Ainsley, G. J. Cocks, and D. R. Miller

Discontinuous precipitation in an austenitic Fe-Mn-V-C alloy has been studied using transmission electron microscopy of extraction replicas and thin foils. The vanadium carbide precipitates formed during the discontinuous reaction are present either as particles or as long fibres. The coincidence site lattice model for high-angle grain boundaries has been used to relate each precipitate morphology to the nature of the grain boundary at which it forms. Fibrous precipitation occurs behind those boundaries in which there is a comparatively high density of coincidence sites, whereas particulate precipitation occurs at low coincidence boundaries.

Manuscript received 24 July 1978. M. H. Ainsley, BAppSc, G. J. Cocks, MSc, PhD, and D. R. Miller, MSc, PhD (Melb), PhD (Cantab), FIE Aust., are in the Materials Engineering Group, Department of Chemical Engineering, University of Adelaide, South Australia.

Fibrous carbide precipitates have been observed in a number of alloy steels¹⁻³ but the precise conditions which lead to the development of this unusual precipitate morphology have not been clearly delineated. Detailed studies of the precipitation reactions have been complicated by the fact that the fibres are often observed in close association with other precipitate morphologies, e.g., rod-like and particulate, so that the experimental conditions favouring the formation of one or other of the various precipitation modes have proved difficult to establish. In most instances, precipitation of the alloy carbides accompanies transformation of the parent austenite to ferrite (interphase precipitation) and any austenite which remains undergoes a martensitic reaction on cooling to room temperature. These transformations have complicated crystallographic studies of the precipitation reaction. During a study of pearlite formation, Dippenaar and Honeycombe⁴ made use of the fact that the stability of austenite is increased by the addition of manganese to the extent that in an Fe-13Mn-0.8C* alloy the martensitic transformation is completely suppressed at room temperature. During that work, Dippenaar⁵ found that in a Fe-Mn-V-C alloy, under some transformation conditions, fibrous precipitates of vanadium carbide could be produced in a stable austenitic matrix. The reaction giving rise to the fibrous VC precipitates begins at the austenite grain

boundaries and is accompanied by the simultaneous migration of the boundary. It is, therefore, a discontinuous reaction^{6,7} which can be described by the expression:



where γ_1 refers to the austenite, supersaturated with respect to VC, in the grain into which the boundary migrates and γ_2 the austenite in the grain in which precipitation occurs. Discontinuous precipitation of this kind represents a special case of grain boundary precipitation but because the boundaries migrate to form extensive nodular colonies of austenite and precipitate, it affords a very convenient opportunity to relate the nature of the precipitate and the mechanism of growth of the colony to the crystallography of the migrating boundary at which the precipitation takes place.

EXPERIMENTAL

The range of composition and heat-treatment conditions which lead to fine discontinuous precipitation of VC in an austenitic matrix in Fe-Mn-V-C alloys has been reported in detail elsewhere.⁸ For the present investigation, an alloy of composition Fe-13Mn-2V-0.8C which was solution treated at 1300°C, water quenched, and aged in the temperature range 500 to 700°C contained well-developed colonies of discontinuous precipitate. Outside this comparatively narrow temperature range other reactions were observed. At lower transformation temperatures pearlite was produced while at higher temperatures, coarse discontinuous and general matrix precipitation occurred simultaneously. A detailed account of the high-temperature reactions will be given later.

The fine discontinuous reaction was studied using transmission electron microscopy of carbon extraction replicas and thin foils.

RESULTS

Precipitate morphology and distribution

Although it is clear from optical metallography that the precipitation reaction originates at the austenite grain boundaries (Fig. 1), the precipitate is too fine to be resolved in the optical microscope. However, the individual precipitates can be resolved in the electron microscope and it is then apparent that the VC precipitates are present either as long thin fibres (fibrous precipitation) or as very fine particles (particulate precipitation). Both fibrous and particulate precipitates display a cube-cube orientation relationship with the parent austenite. Some grain boundary nodules contain only particulate precipitates; more commonly the nodules contain both fibrous and particulate precipitates, and when this occurs two different

* Alloy compositions are given as wt-%.

Fire-Cracking und Ordnungsphänomene in α -Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen mit Blei

Hans-Walter Schlaepfer und Willy Form

(Institut für strukturelle Metallurgie der Universität Neuenburg, Schweiz)



Sonderdruck aus Zeitschrift für Metallkunde
Band 69 (1978), H. 3, S. 143–148
DR. RIEDERER VERLAG GMBH STUTTGART

Fire-Cracking und Ordnungsphänomene in α -Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen mit Blei

Hans-Walter Schlaepfer und Willy Form

(Institut für strukturelle Metallurgie der Universität Neuenburg, Schweiz)

Das Problem des fire-cracking wird in verschiedenen kaltverformten α -Neusilber mit Blei unter spezieller Berücksichtigung von Ordnungsphänomenen analysiert. Durch gezielte Glühungen vor der Kaltverformung kann das fire-cracking nach Wunsch beeinflusst werden, wobei auf den ersten Blick der Ordnungszustand eine wichtige Rolle zu spielen scheint: Ungeordnete Proben erhöhen, geordnete Proben vermindern die Anfälligkeit auf fire-cracking. Detailliertere Untersuchungen zeigten jedoch, daß Ordnungsphänomene nur bei gewissen Verunreinigungsgehalten wichtig sind und wenn zudem die Zusammensetzung um die vollständig fernordnungsfähige Legierung $\text{Cu}_2\text{NiZnPb1}$ herum liegt. Bei anderen α -Neusilbern scheinen die Verunreinigungen und Poren wichtiger zu sein als die Ordnungsphänomene.

Fire-Cracking and Ordering in α -Copper-Nickel-Zinc-Alloys with Lead

The effect of ordering phenomena on the fire-cracking of cold worked lead-containing α -nickel silvers has been studied. Fire-cracking can be affected at will by specific heat treatments prior to cold working. One is tempted to attribute this to ordering, since it is found that disordered specimens are more and ordered specimens less sensitive to fire-cracking. More detailed work brings out, however, that ordering is only important with certain contents of impurities, provided that, at the same time, the chemical composition of the alloy is about that of the long range ordering alloy $\text{Cu}_2\text{NiZnPb1}$. With other lead-containing nickel silvers it seems that impurities and pores are more important than ordering phenomena.

Aufgrund neuerer Ergebnisse¹⁾²⁾ kann „fire-cracking“ (fc; Glühbruchempfindlichkeit, Glührissigkeit, Feuerrisigkeit) als makroskopischer, explosiver und interkristalliner Glühbruch definiert werden, der beim schnellen Aufheizen von gewissen inhomogen verformten Materialien auftritt. Vor allem die bleihaltigen α -Neusilber sind auf diesen Bruch anfällig. Das heute noch schlecht kontrollierbare Rißphänomen tritt beim Schmelzpunkt des Bleis (ca. 320°C) auf.

Obwohl gewisse grundlegende Aspekte des fc dank einer neueren Arbeit von Isler und Form²⁾ heute besser verstanden werden, gibt es noch Parameter, deren Einfluß auf das fc entweder gar nicht oder nicht genügend abgeklärt worden sind. Wir betrachten folgende Einflußgrößen auf das fc als wichtig: Legierungszusammensetzung, Art und Menge von Verunreinigungen und speziellen Zugaben, Blei, Poren, Versetzungsstruktur und damit auch mikroskopische Eigenspannungen, Korngröße, Wärmebehandlungen vor der Kaltverformung und Ordnungsphänomene. Letztere zwei Aspekte gewannen an Bedeutung, nachdem wir im Verlauf einer größeren Studie³⁾ herausgefunden hatten, daß der Grund der fc-Empfindlichkeit von gewissen α -Neusilber nach Wunsch durch gezielte thermische Behandlungen vor der Kaltverformung beeinflusst werden kann. Der Zusammenhang zwischen dem fc und diesen Wärmebehandlungen ließ vermuten, daß die in Neusilber bekannten Ordnungsphänomene auf das fc einen gewichtigen Einfluß ausüben könnten. Eine genauere Untersuchung dieser Phänomene drängte sich daher auf.

Als Ziel dieser Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, die folgenden zwei Punkte zu klären:

— Einfluß von Wärmebehandlungen auf die fc-Empfindlichkeit verschiedener α -Neusilber mit Blei;

— Vergleich der Strukturen von fc-empfindlichen mit fc-unempfindlichen Proben im unverformten und im verformten Zustand.

Diese Aspekte sollen vor allem unter besonderer Berücksichtigung der in unseren Legierungen vorkommenden Ordnungsphänomene diskutiert werden.

Die CuNiZn-Legierungen besitzen in ihrem ausgedehnten Konzentrationsbereich homogener α -Mischkristalle verschiedene Ordnungstypen. Wie der Raumtemperaturschnitt des CuNiZn-Phasendiagramms⁴⁾⁵⁾ zeigt (Bild 1), erfolgt von den binären Randsystemen ausgehend ein Übergang von der CuNi-Nahentmischung zum sog. K-Zustand. Im mittleren Konzentrationsbereich existiert die Fernordnungsphase Cu_2NiZn vom Typ Cu_3Au ^{6) bis 11)} (Strukturberichtssymbol L1_2). Dabei gilt es heute als gesichert, daß die Zn-Atome die Ecken des kfz-Würfels besetzen und daß die Ni- und Cu-Atome statistisch auf die Flächenmitten verteilt sind. Die kritische Ordnungstemperatur T_k dieser Zn-Ordnung liegt für die Legierung Cu_2NiZn mit der exakten stöchiometrischen Zusammensetzung bei ca. 480°C^{6) bis 9)}. Bei davon abweichender Zusammensetzung liegt T_k tiefer^{6) 12)}. Die Legierung der ungefähren Zusammensetzung $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Zn}$ ist ein typisches Beispiel für den K-Zustand, d.h. für einen speziellen Fall von Nahordnung (SRO)^{4) 13)}. Nach Warlimont und Aubauer¹⁴⁾ liegt bei der Nahordnung mit dem K-Effekt eine Dispersion von kleinen stabilen und nicht wachstumsfähigen geordneten Bereichen in einer ungeordneten Matrix vor. Im Gegensatz zu normalen nahgeordneten Legierungen zeigen diese Legierungen beim Verformen eine elektrische Widerstands anomalie.

Das Verformungsverhalten der Legierung Cu_2NiZn ^{15) bis 18)} stimmt weitgehend mit demjenigen von anderen L1_2 -Systemen wie Cu_3Au und Ni_3Mn überein

Betrachten wir nun die fc-Sensibilität in Funktion der Wärmebehandlungen, so stellen wir ein identisches Verhalten der Legierungen 1 bis 3 fest, und zwar:

– Glühungen vor der Kaltverformung von 10 bis 120 min bei Temperaturen zwischen 700 und 800°C zusammen mit bestimmten Abkühlgeschwindigkeiten ermöglichen die fc-Sensibilität zu verändern. Dasselbe gilt für isotherme Glühungen bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C. (Bei Legierungen mit einem totalen Verunreinigungsgehalt von über 0,2 Gew.-% ändert hingegen die fc-Empfindlichkeit durch Wärmebehandlungen nicht³⁾; sie bleiben unempfindlich.)

– Luft- oder Ofenabkühlen (Abkühlgeschwindigkeiten an der Probenoberfläche: ca. 40 bzw. 2°C/min) nach der erwähnten Glühung ergibt vollständig rißunanfällige Proben.

– Abschrecken von 750°C in Wasser oder in Salzsole (ca. 200°C/s) bewirkt fc-empfindliche Proben, d.h. sie werden sensibilisiert.

– Genügend langes isothermes Glühen zwischen 300 und 600°C bewirkt unsensible Proben; sie werden auf fc desensibilisiert. Dabei ist die Abkühlart ohne Einfluß und die Glühung umso länger, je tiefer die Glühtemperatur ist (Tab. 2).

– Nach wiederholtem Glühen (bis 7 mal) bei 750°C, mit zwischendurch abwechslungsweise Abschrecken oder langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur, ist nur die letzte Abkühlgeschwindigkeit für die fc-Empfindlichkeit nach der Kaltverformung entscheidend. Dasselbe gilt auch, wenn zwischendurch noch zusätzlich ein isothermes Glühen als Mittel zur Desensibilisierung eingesetzt wird. Dieses wichtige Resultat wird mit „reversiblen“ fc bezeichnet. Es muß noch hervorgehoben werden, daß während diesen Glühungen ein Kornwachstum von 30 auf über 70 μm stattfindet.

– Wird von 750°C in Öl (100°C/s), oder von unterhalb 700°C in Salzsole abgeschreckt, so werden die Proben nicht fc-empfindlich, d.h. diese Behandlungen vermögen die Rißanfälligkeit nicht zu beeinflussen.

Für die Legierung 4 vom Typ $\text{Cu}_2\text{NiZnPb1}$ ergaben sich folgende Ergebnisse²¹⁾:

– Beim Abschrecken aus ca. 750°C in Wasser werden Risse erzeugt; die fc-Anfälligkeit kann daher nicht geprüft werden. Ein Abkühlen in Öl sowie ein Luftabkühlen erzeugt keine Erhöhung der fc-Empfindlichkeit.

– Beim Ofenabkühlen aus 750°C mit verschiedenen Geschwindigkeiten (10 bis 0,15°C/min) nimmt die Empfindlichkeit beim fc-Test mit langsamer werdender Abkühlung leicht zu, d.h. die anfänglich halb-sensiblen Proben werden ganz sensibel. Dieses Resultat steht im klaren Gegensatz zu den Ergebnissen mit den Legierungen 1 bis 3.

– Einzelne Versuche lassen vermuten, daß ihr Verhalten bezüglich isothermer Glühungen gleich ist wie dasjenige der anderen Legierungstypen. Zum Beispiel wird sie durch eine hundertstündige Glühung bei 300°C vollständig desensibilisiert.

Unverformte Proben im TEM

Die Barren im stranggepreßten und anschließend wärmebehandelten Zustand wurden im TEM auf ihre Versetzungsstruktur hin untersucht, wobei folgende charakteristische Unterschiede der verschiedenartig behandelten Legierungen festgestellt wurden:

– Fc-sensibles Material hat im unverformten Zustand viele Versetzungsringe, -schlaufen und -dipole, sowie stark gebogene Versetzungen (Bild 2a);

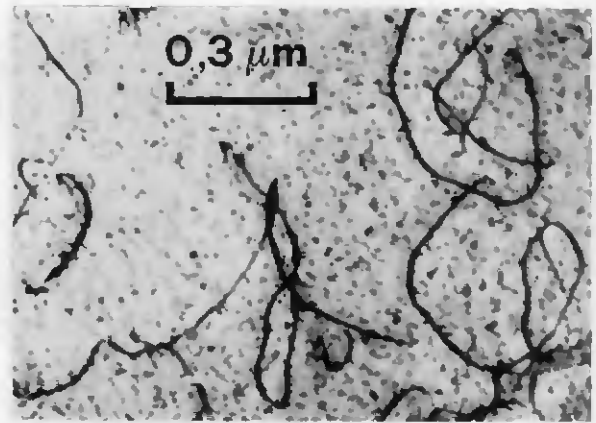


Bild 2a. Legierung 5 nach Glühung bei 750°C und Abschrecken. Typische Versetzungsstruktur einer SRO-Probe.

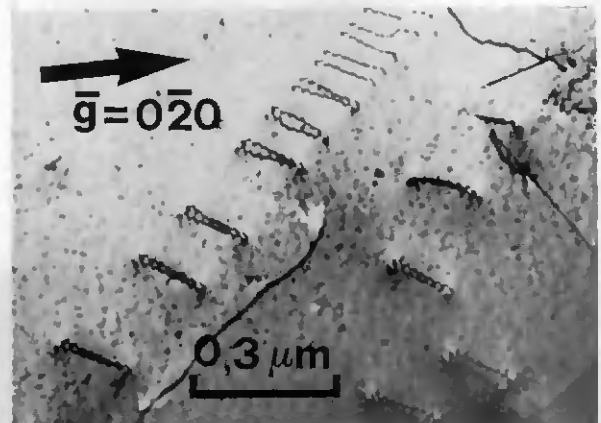


Bild 2b. Legierung 5 nach Glühung bei 750°C, Abschrecken und 500°C/1 h. Überstruktur-Versetzungs-paare; (001)-Lage, Zweistrahlfall.

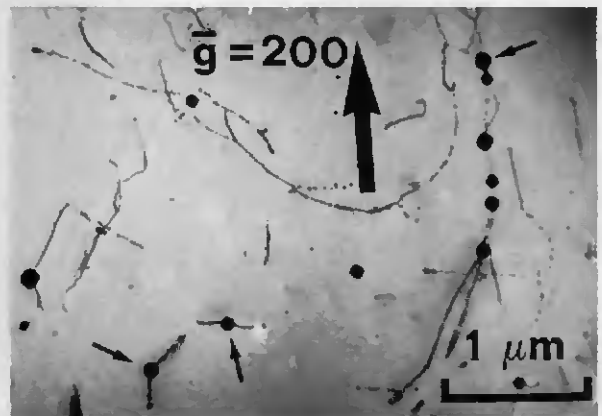


Bild 2c. Legierung 2 nach Glühung bei 780°C, Abschrecken und 450°C/15 h. Spinell- und Bleiausscheidungen (kleine Pfeile) an Versetzungen; (001)-Lage, Zweistrahlfall.

Bild 2a bis c: TEM-Bilder unverformter Legierungen

– in fc-unempfindlichen Proben findet man häufig Überstruktur-Paarversetzungen (Bild 2b) und viele einfache Versetzungen, an denen sich sowohl Blei- als auch andere, noch kleinere Ausscheidungen ablagern (Bild 2c). Die in diesen Proben beobachteten Versetzungslinien sind meist gerade oder leicht gekrümmt. Daß es sich bei diesen Ausscheidungen um ein Mischoxid von der Art eines normalen Spinells vom Typ

(Zn,Fe,Mn)(Fe,Mn)₂O₄ handelt, wurde in einer früheren Veröffentlichung dargelegt²⁰). Dieser Spinell ist unabhängig von Wärmebehandlungen immer vorhanden, d.h. er kann nicht in Lösung genommen werden.

Tabelle 3. Prozentuale Veränderungen von mechanischen Eigenschaften, wenn in Wasser oder Öl abgeschreckte Proben (entspricht 100%) mit luftabgekühlten Proben verglichen werden.

Zugversuchsgrößen	Änderungen in % bei Legierung			
	2	5	4	6
ϵ_{gl}	+10	+6	-17	-10
ψ	+10	0	-33	-10
$\sigma_{0,2}$	-3	0	+78	+28
n	+24	+12	+20	+33

Mechanisches Verhalten

Die für diese Arbeit wichtigen Ergebnisse aus dem Zugversuch sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die angegebenen Zahlen betreffen die prozentualen Änderungen der aufgeführten Parameter zwischen dem abgeschreckten und dem luftabgekühlten Zustand. Die isotherm geglühten Proben verhalten sich ähnlich den luftabgekühlten Proben. Die Gleichmaßdehnung ϵ_{gl} und die Einschnürung ψ werden zur Charakterisierung der Duktilität, der Verfestigungsexponent n als Maß der Verfestigungsgeschwindigkeit und die Streckgrenze $\sigma_{0,2}$ für den Ordnungsgrad aufgeführt. Die wichtigen Punkte dieses Vergleichs zwischen den zwei extremen Abkühlgeschwindigkeiten sind die folgenden:

— Die Legierungen 2 und 5 zeigen in Funktion von Wärmebehandlungen ein anderes mechanisches Verhalten als die Legierungen 4 und 6²²). Während die Duktilität der letzteren Materialien im abgeschreckten Zustand höher ist als im luftabgekühlten, verhalten sich die Legierungen 2 und 5 umgekehrt. Ferner sind die diesbezüglichen Änderungen der Legierungen 4 und 6 größer als diejenigen von 2 und 5.

— $\sigma_{0,2}$ und n reagieren bei allen Legierungen immer in der gleichen Richtung in Funktion der Abkühlgeschwindigkeit.

— Die Gegenwart von Blei verändert den Verformungsmechanismus nicht prinzipiell. Das Blei erhöht allerdings die Empfindlichkeit der gemessenen Parameter auf die Abkühlungsgeschwindigkeit.

Die Legierungen 4 und 6 verhalten sich demnach so, wie wir das gemäß der Literatur^{15) bis 18)} erwartet haben. Die einzige Ausnahme ist ϵ_L .

So zeigt keine bleifreie Legierung beim Zugversuch je ein bereichsweises Fließen (Lüdersdehnung ϵ_L). Alle bleihaltigen Legierungen im langsam abgekühlten oder isotherm geglühten Zustand dehnen sich hingegen anfänglich durch bereichsweises Fließen um rund 0,3%. Dabei geht der Lüdersdehnung keine Streckgrenzenüberhöhung voraus.

Bei der TEM-Studie der verformten Legierungen 1 bis 3 und 5 wurden folgende Beobachtungen gemacht, die hier für die Legierung 3 illustriert werden:

— Abgeschreckte Proben haben ebenes Verformungsverhalten und deutliche Gleitbänder. Ob von 750°C (Bild 3a) oder von 615°C (Bild 3b) aus abgeschreckt

wird, spielt bezüglich der Verformungsstruktur keine Rolle.

— Die Versetzungsstruktur von oberhalb 350°C isotherm geglühten und verformten Proben ist derjenigen der abgeschreckten und verformten Proben ähnlich. Falls unterhalb 350°C isotherm geglüht wird, enthalten die Proben schon vor der Verformung viele regelmäßig verteilte Paarversetzungen, welche dann bei der Verformung zu Versetzungsknäueln und Zellbildung Anlaß geben (Bild 4a und b). Die bei 300°C während 50 h geglühte Probe (stark fc-sensibel) besitzt dieselbe Versetzungsstruktur wie die 110 h geglühte Probe (nur noch sehr schwach fc-sensibel).

Diskussion der Resultate

Mit Ausnahme der Lüdersdehnung ϵ_L ist das mechanische Verhalten unserer Legierungen 4 und 6 vom Typ Cu₂NiZn genau demjenigen aus der Literatur^{15) bis 18)} bekannten identisch. Ein wichtiger Faktor bezüglich fc ist dabei, daß die Proben mit zunehmend duktileren Eigenschaften an Empfindlichkeit verlieren. Bei diesen Legierungen nimmt die Duktilität mit größer werdender Ordnung ab. Die Proben sind demzufolge im luftabgekühlten Zustand, welcher einem Fernordnungsgrad von rund 0,8 entspricht^{16) 22)}, viel rißanfälliger als im abgeschreckten, welcher aufgrund unserer eigenen Beobachtungen und nach Yoshioka et al.¹⁶⁾ nur leicht nahegeordnet ist. Weil ja das Blei an den Tendenzen des Verformungsverhaltens nichts ändert (Tab. 2), darf man deshalb auf einen wesentlichen Einfluß von Fernordnungsphänomenen auf das fc-Verhalten in α -Neusilber der ungefähren Zusammensetzung Cu₂NiZnPb1 schließen.

Bevor wir den Einfluß der plastischen Verformung auf das fc in Legierungen vom Typ Cu18Ni19Pb1 und Cu12Ni25ZnPb1 betrachten, wollen wir kurz einige interessante Nebenergebnisse erläutern: So zeigen beispielsweise spezifische Resultate, daß das bereichsweise Fließen bei unseren Verformungsgeschwindigkeiten vom Blei und von den Verunreinigungen (Spinell), nicht aber vom Ordnungsgrad abhängt. Daß diese Lüdersdehnung trotzdem eher in geordneten Proben beobachtet wird, ist damit zu begründen, daß die für das Ordnen nötigen Wärmebehandlungen Blei- und Spinellausscheidungen an Versetzungen zur Folge haben (Bild 2c). Zudem haben Legierungen mit mehr Verunreinigungen ausgeprägteres bereichsweises Fließen ϵ_L , und dies ändert sich nicht mit der Legierungszusammensetzung. In der Literatur herrschen noch Unklarheit und gegensätzliche Auffassungen über die Ursache der Lüdersdehnung in ordnungsfähigen Neusilbern. So zieht Staender¹⁵⁾ nach ausführlichen Untersuchungen ebenfalls den Schluß, daß Fremdatome die Ursache dieser Streckgrenzenunregelmäßigkeit sein könnten, während in den Arbeiten von Bartsch¹⁷⁾ und Phillips und Jones¹⁸⁾ die Wichtigkeit der Ordnung hervorgehoben wird. Bezüglich des fc kann man jedenfalls sicher sagen, daß das deutliche Auftreten einer Lüdersdehnung ein klarer Hinweis auf das Fehlen einer fc-Rißanfälligkeit ist.

Beim Vergleich des fc-Verhaltens der Legierung Cu12Ni25ZnPb1 mit den Legierungen vom Typ Cu18Ni19ZnPb1 findet man keinen Unterschied. Daraus folgt, daß bezüglich fc nicht zwischen normaler SRO und SRO mit K-Effekt unterschieden werden muß.

Die ausgesprochen starke Krümmung, welche viele Versetzungen im abgeschreckten Zustand besitzen (Bild

2a), ist nach Stoloff und Davies¹⁹⁾ auf die hohen Reibungskräfte zurückzuführen, welche für nahgeordnete Legierungen typisch sind. Es scheint also, daß selbst aus 800°C in Salzsole abgeschreckte Neusilber noch nahgeordnet sind. Dieses Ergebnis stimmt mit demjenigen von Yoshioka et al.¹⁶⁾ gut überein, und wird zu-

sein kann. Dies widerspricht in einem gewissen Maß den Ergebnissen von Isler¹⁾.

Im folgenden kommen wir wieder auf die Hauptresultate zurück. Dabei wollen wir jetzt bei den nicht vollständig fernordnungsfähigen Legierungen 1 bis 3 die-

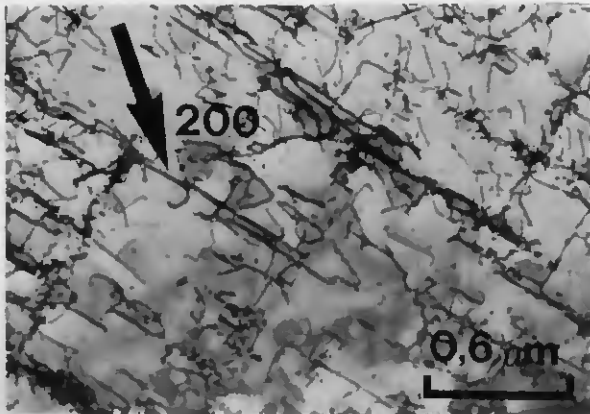


Bild 3a. Abgeschreckt von 750°C

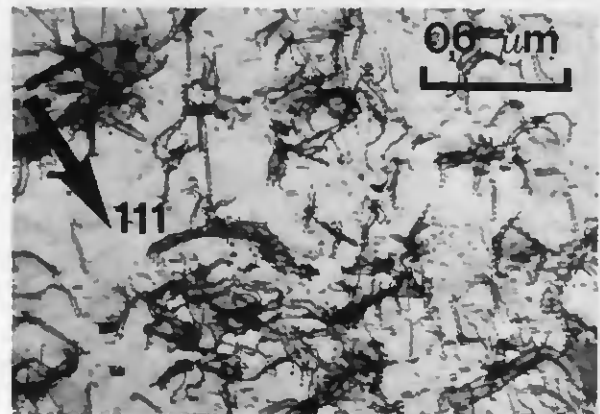


Bild 4a. Glühzeit 120 h.

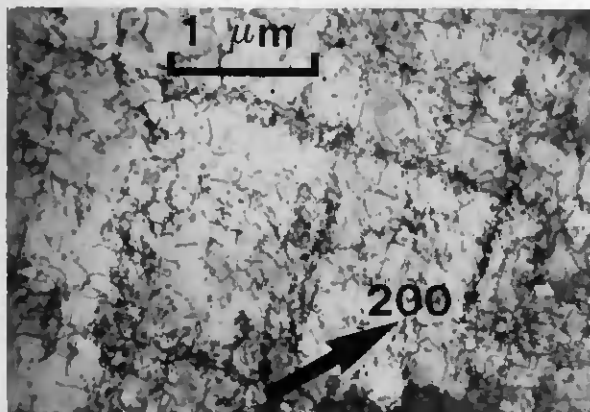


Bild 3b. Abgeschreckt von 615°C

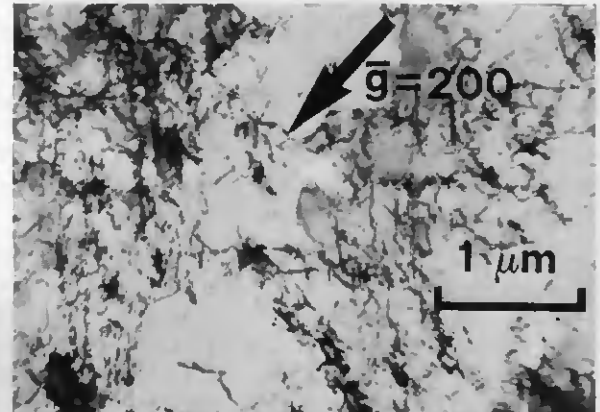


Bild 4b. Glühzeit 48 h.

Bild 3a und b. TEM-Bilder der ca. 13% verformten Legierung 3 nach Abschrecken. Ebenes Verformungsverhalten; (001)-Lagen, Mehrstrahlfälle.

Bild 4a und b. TEM-Bilder der ca. 13% verformten Legierung 3 nach Abschrecken aus 780°C und isothermem Glühen bei 300°C; Versetzungsknäuel und Zellbildung; Mehrstrahlfall in (121)-Lage (a) und Zweistrahlfall in (001)-Lage (b).

dem durch die typische Versetzungsstruktur der abgeschreckten und verformten Proben (Bild 3a) untermauert. Ob das nicht vollständig fernordnungsfähige Material Paarversetzungen enthält, weil es eine homogene Teilordnung oder geordnete Bereiche in einer ungeordneten Matrix besitzt, wurde nicht abgeklärt. Hingegen können wir aus diesen Paarversetzungen auf die T_k dieser Legierungen schließen: In der Legierung Cu₂NiZn können Paare bei Proben beobachtet werden, die nach dem Abschrecken kurzzeitig bei 400°C geglüht werden²²⁾. Bei den anderen Legierungen treten Überstrukturversetzungen nur auf, wenn man unter 350°C während ca. 100 h glüht. Oberhalb 350°C scheint die Ordnung nur sehr gering zu sein. Damit können wir indirekt die erst kürzlich veröffentlichten Ergebnisse von Vrijen et al.⁶⁾ bestätigen, die für eine ähnliche Legierung eine T_k um 400°C gefunden haben.

Bei den zyklischen Wärmebehandlungen, welche die Reversibilität des fc aufzeigten, fand eine Verdoppelung der Korngröße statt, was aber keinen Einfluß auf die fc-Empfindlichkeit ausübte. Daraus folgern wir, daß die Korngröße für das fc nur von sekundärer Wichtigkeit

jenigen Argumente, welche für einen Einfluß der Ordnungsphänomene sprechen, denen gegenüberstellen, welche gegen die Ordnung als einen wichtigen fc-Faktor sprechen. Für einen Ordnungseinfluß sprechen folgende Tatsachen:

- Fc-Empfindlichkeit und Ordnungsphänomene sind ein in unserem Sinn reversibler Vorgang.
- Schnelles Abschrecken aus Temperaturen oberhalb 750°C gibt ein Mindestmaß an Ordnung und tatsächlich auch ein sensibles Material.
- Langsames Abkühlen (Ofen, Luft, Öl) gibt einen hohen Ordnungsgrad und bewirkt beim fc-Test kein Aufreißen. Eine Ordnungsbildung durch isothermes Glühen um 400°C herum verursacht ebenso eine Desensibilisierung. Es handelt sich in jedem Fall um thermisch aktivierte Vorgänge.

Gegen einen Einfluß der Ordnung sprechen folgende Ergebnisse:

- Die durch Ordnung bedingten Änderungen des Versetzungsverhalten beim Verformen gehen nicht parallel mit Änderungen in der Reißanfälligkeit. Die

Variation der Duktilität mit der Ordnung ist nur in vollständig fernordnungsfähigen Legierungen wichtig.

— Aus der untergeordneten Bedeutung der Versetzungsstruktur folgt auch die Unwichtigkeit der mikroskopischen Eigenspannungen für das fc. Dieses Ergebnis ist im Widerspruch zur Annahme von Isler und Form²⁾, wonach möglicherweise die Wirkung von Desensibilisierungs-Glühungen auf Veränderungen der Versetzungsstruktur zurückzuführen seien.

— Die Ordnungsbildung durch isothermes Glühen kann nicht der entscheidende thermisch aktivierte Vorgang beim Desensibilisieren sein, da sich beispielsweise um T_k von 400°C herum keine genügende Ordnung entwickeln kann.

— Die beim Sensibilisieren große Wichtigkeit der Abschrecktemperatur und -geschwindigkeit kann nicht nur in der starken Unterdrückung der Ordnung liegen. Dazu ist diese Temperatur zu weit von T_k entfernt. Selbst wenn man nach Kikuchi und Sato²³⁾ annehmen darf, daß in unserem kfz-System die SRO nach Glühungen bis ca. 150°C oberhalb T_k durch Abschrecken nicht unterdrückt werden kann, bleibt noch eine beträchtliche unerklärte Temperaturdifferenz bis zur Glühtemperatur von 700°C. Weil zusätzlich auch die Haltezeit unwichtig ist, muß ein für fc wichtiges Phänomen existieren, das bei 700°C spontan auftritt und deshalb nichts mit Ordnung zu tun hat.

Dieser Vergleich zeigt also, daß eine Reihe wichtiger Tatsachen im Zusammenhang mit dem fc aufgrund der Ordnungsphänomene nicht erklärt werden kann. Wir müssen daraus schließen, daß im allgemeinen diese Phänomene für das fc keine notwendige Rolle spielen.

An Hand publizierter Resultate²⁴⁾ ²⁵⁾ schließen wir, daß unsere sensibilisierenden Glühungen bei Temperaturen stattfinden, ab welchen das an Korngrenzen liegende Blei die Neusilber-Matrix benetzt. Ferner kann man aus unseren Resultaten eindeutig schließen, daß bleihaltige α -Neusilber mit mehr Verunreinigungen als 0,2 Gew.-% nie fc-empfindlich gemacht werden können. Dies weist einerseits auf die Wichtigkeit der Verunreinigungen als solche hin, andererseits spricht das aber gegen die Wichtigkeit der Ordnung, da die Hauptverunreinigung Mangan nach Kirchberg und Bruenner²⁶⁾ die Ordnungseinstellung verlangsamt und deshalb sensibilisierend wirken sollte, was unseren Beobachtungen widerspricht.

Zusammenfassend kann gefolgert werden, daß das fc-Verhalten aus einer komplizierten und gegenseitigen Beeinflussung mehrerer Parameter resultiert. Von größter Bedeutung sind dabei neben der Gegenwart von Blei, Poren und makroskopischen Eigenspannungen sicherlich auch die Art und Menge von Verunreinigungen. Die Einflüsse der Korngröße, der Ordnung und der beim Kaltverformen daraus resultierenden Versetzungsstrukturen sind dagegen sichtlich von sekundärer Bedeutung. Der Einfluß der Ordnung macht sich nur dann bemerkbar, wenn der Verunreinigungsgehalt einen kritischen Gesamtwert unterschreitet und wenn gleichzeitig die Legierung so zusammengesetzt ist, daß die Ordnung beim Verformen ausgeprägte Duktilitätsänderungen verursacht. Dies ist vor allem für Neusilber der ungefähren Zusammensetzung Cu₂NiZnPb1 der Fall.

Die Wärmebehandlungen vor der Kaltverformung müssen demnach noch andere für fc wichtige Phänomene hervorrufen als die der Ordnung. Unsere Resultate deuten darauf hin, daß es sich einerseits um einen thermisch aktivierten Vorgang und andererseits um ein spontanes Phänomen handelt, welches nur ab ca. 700°C auftreten kann. Letzteres muß reversibel sein. Wir sind daran, diese Punkte weiter abzuklären und werden darüber in einer weiteren Publikation berichten.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Finanzierung des Projektes, innerhalb dessen diese Studie durchgeführt wurde.

Dieser Artikel hat zum Teil die Dissertation zur Grundlage, die von Hans-Walter Schlaepfer an der Universität Neuenburg zu Erreichung des Grades eines Dr. rer. nat. eingereicht wurde.

Literatur

- 1) P. ISLER, Dr. Dissertation, Universität Neuchâtel (1970).
- 2) P. ISLER und W. FORM, J. Inst. of Metals, **100** (1972), 107–113.
- 3) H.-W. SCHLAEPFER, Dissertation Universität Neuenburg (1977).
- 4) W. KÖSTER und W. SCHUELE, Z. Metallkde. **48** (1957) 595.
- 5) H. THOMAS, Z. Metallkde. **63** (1972) 106.
- 6) J. VRIJEN, P. M. BRONSFELD und J. VAN DER VEEN, Z. Metallkde. **67** (1976) 473.
- 7) G. BARTSCH, Z. Metallkde. **60** (1969) 139.
- 8) M. HIRABAYASHI, J. Phys. Soc. Jap. **20** (1965) 381.
- 9) D. BIALAS, Dissertation, Freie Universität Berlin (1966).
- 10) D. BIALAS, R. HOSEMANN, A. KUSSMANN, F. MOTZKUS und H. WOLLENBERGER, Naturwissensch. **47** (1960) 81.
- 11) W. KÖSTER, Z. Metallkde. **51** (1960) 716.
- 12) R. W. CAHN, Physical Metallurgy, North Holland Publ. Comp. Amsterdam (1970).
- 13) H. THOMAS, Z. Metallkde. **63** (1972) 106.
- 14) H. WARLIMONT und H. P. AUBAUER, Z. Metallkde. **64** (1973) 484.
- 15) I. STAENDER, Dissertation, Technische Universität Berlin (1964).
- 16) S. YOSHIOKA, Y. NAKAYAMA und T. ITO, Nippon Kinz. Gakk. Si **33** (1969) 557 (in franz. Übersetzung).
- 17) G. BARTSCH, Z. Metallkde. **59** (1968) 729.
- 18) V. A. PHILLIPS und R. B. JONES, Trans ASM (1961) Vol. 61 775.
- 19) N. S. STOLOFF und R. G. DAVIES, Prog. Mat. Science **13** (1966) 1.
- 20) H.-W. SCHLAEPFER und W. FORM, Z. Metallkde. **68** (1977) 62.
- 21) N. PEGUIRON, Travail de Diplôme Neuchâtel (1976).
- 22) M. A. VAUCHER, Travail de certificat, Neuchâtel (1976).
- 23) R. KIKUCHI und H. SATO, Acta Met. **22** (1974) 1099.
- 24) M. H. KAMDAR, Prog. Mat. Science, **15** (1973) 289.
- 25) W. BEERE, Acta Met. **23** (1975) 131.
- 26) K. KIRCHBERG und O. BRUENNER, Neue Hütte **19** (1974) 171.

(Eingegangen am 8. September 1977)

TEM-Analyse eines Spinells in α -Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen

Hans-Walter Schläpfer und Willy Form

(Institut für strukturelle Metallurgie der Universität Neuenburg, Schweiz)

TEM-Analyse eines Spinells in α -Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen

Hans-Walter Schläpfer und Willy Form

(Institut für strukturelle Metallurgie der Universität Neuenburg, Schweiz)

Dank spezieller Strukturverhältnisse konnte eine in Neusilberlegierungen beobachtete Ausscheidung mittels TEM-Beugung und -Bild „in situ“ analysiert werden. Sowohl die Struktur als auch der Gitterparameter von $8,47 \text{ \AA}$ weisen eindeutig auf einen Spinell hin, wobei der Typ $(\text{Zn, Mn, Fe}) (\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$ am wahrscheinlichsten ist. Die ausgeschiedenen Partikel haben eine würfelartige Form und sind mit der Matrix semi-kohärent. Sie können bei der Glühbruchempfindlichkeit eine bedeutende Rolle spielen.

TEM-Analysis of a Spinell in α -Copper-Nickel-Zinc-Alloys

Special prevalent structural conditions permitted an „in situ“ TEM-analysis of a precipitate found in α -copper-nickel-zinc alloys. Both the structure and the lattice parameter value of $a = 8.47 \text{ \AA}$ allowed to identify this precipitate as a spinell, whereby the type $(\text{Zn, Mn, Fe}) (\text{Fe, Mn})_2\text{O}_4$ is the most likely one. The precipitated particles have cuboidal shape and are in a semi-coherent relationship with the matrix. They may play an important role in the fire-cracking sensibility.

Im Rahmen eines größeren Projektes untersuchen wir gegenwärtig das Phänomen des sog. „Fire-Cracking“ (Glühbruchempfindlichkeit). Diese Bruchart beobachtet man vor allem in bleihaltigen α -Neusilberlegierungen. Sie tritt während raschen Erhitzens auf die Schmelztemperatur des Bleis explosionsartig nach vorangegangener spezifischer Kaltverformung auf¹⁾. Der Bruchverlauf ist stets interkristallin.

Die Ursachen dieses Aufheizbruches sind nicht alle bekannt, trotzdem es in gewissen Legierungen schon gelungen ist, das Phänomen unter Kontrolle zu halten. In solchen Fällen kann eine Legierung von bestimmter chemischer Zusammensetzung nach Wunsch gegenüber dem „Fire-Cracking“ mittels gezielter thermischer Behandlungen^{1) 2)} empfindlich oder unempfindlich gemacht werden.

Mittels der Durchstrahlungs-Elektronen-Mikroskopie (TEM) wurden nicht nur die seit langem im Neusilber bekannten Ordnungsphänomene^{3) bis 8)} beobachtet, sondern auch eine submikroskopische Ausscheidung entdeckt, die in der Literatur bisher nicht erwähnt wurde. Da diese Ausscheidung möglicherweise für das „Fire-Cracking“ und für seine wirkungsvolle Bekämpfung von Bedeutung sein kann, haben wir beschlossen, sie mittels Elektronenbild- und -beugung eingehend zu untersuchen.

Dabei ging es uns vor allem darum, folgende Punkte zu klären: Identifizierung der Ausscheidungsstruktur, Morphologie und Verteilung, Orientierungsbeziehungen mit der Matrix, Anpassungsebene mit der Matrix und Natur der Grenzflächen.

Vorversuche zeigten bald, daß sich im vorliegenden Falle eine „in situ“ Analyse der Ausscheidungen durchführen läßt, ja daß die vorliegenden Beziehungen zwischen Matrix und Ausscheidungen eine solche Art von Analyse geradezu zum klassischen Schulbeispiel stempeln. Demnach erübrigte sich eine Zusatzanalyse mittels Extraktionsreplika oder Röntgenstrahlenbeugung.

Diese günstigen Analysenbedingungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß

- die Netzebenenabstände von Matrix und Ausscheidung im Allgemeinen stark verschieden sind, so daß die den einzelnen Phasen zugehörigen Beugungspunkte klar unterschieden werden können,
- der Volumenanteil der ausgeschiedenen Phase groß ist, so daß die Intensität ihrer Beugungspunkte relativ hoch ist,
- die Lage der ausgeschiedenen Partikel relativ zur Matrix einfach ist, was wenig Aufwand in bezug auf die Anzahl der verschiedenartig orientierten Schnitte bedingt.

Im folgenden werden die Resultate dieser spezifischen Beugungsstudie dargelegt und diskutiert. Im Hinblick auf die wichtige Rolle, welche das Blei bei der Glühbruchempfindlichkeit spielt und um sicher die Bleipartikel von den in Frage stehenden ausgeschiedenen Teilchen unterscheiden zu können, wurden diese sowohl in einer bleihaltigen als auch in einer bleifreien Legierung untersucht.

Material und Probenvorbereitung

Die Neusilberlegierungen wurden aus Elektrolytkupfer, technisch reinem Nickel, Zink und wo nötig Blei hergestellt und zwar in Chargen von rund 200 kg. Als Schmelzofen diente ein Niederfrequenz-Induktionsofen von 150 Hz, in dem eine starke Badbewegung herrscht, wodurch vorwiegend oxidierende Bedingungen erzeugt wurden. Kurz vor dem Abstich wurde deshalb mittels einem Gemisch von Mangan und Phosphor desoxidiert.

Die metallographische Untersuchung ergab, daß der Gußbolzen „gesund“, das heißt in dem für die Studie abgesägten Teil makroskopisch nicht porös war.

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Legierungen ist in Tab. 1 angegeben. Der Eisen-Gehalt

der Legierung 1 (0,06 %) lag einiges über dem üblichen Wert von 0,02 %.

gehoben werden, daß sie gegen den Rand der gepreßten Stange hin deutlich abzunehmen schien.

Tabelle 1. Analysenwerte der verwendeten Legierungen in Gew.-%

Element	Cu	Ni	Zn	Pn	Fe	Mn	Al	Sn	Si	Cr
Legierung										
1	61,58	18,05	Rest	0,94	0,06	0,07	0,01	0,03	< 0,01	< 0,01
2	61,85	18,79	Rest	—	0,02	0,01	0,01	0,02	< 0,01	< 0,01

Die Gußbolzen von 140 mm Durchmesser wurden bei 890°C auf 16 mm Durchmesser verpreßt und in diesem Zustand untersucht.

Zur elektronenmikroskopischen Analyse wurde ein Philips EM 300 GL (100 kV) verwendet.

Das Vordünnen der mit einer langsamen Diamantsäge geschnittenen Probenscheibchen wurde mit der üblichen „Twin-jet“ Methode bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 1/3 Volumenanteil konzentrierter Salpetersäure und von 2/3 Anteil Methanol. Das Enddünnen erfolgte potentiostatisch bei -30°C und zwar mit demselben Elektrolyten und ohne Badbewegung.

Resultate

Metallographie der Ausscheidungen

Ein typisches TEM-Bild der Legierung 1 im stranggepreßten Zustand ist in Bild 1a dargestellt. Man erkennt die würfelförmige Gestalt der Partikel mit einer Kantenlänge, die zwischen 50 und 500 Å variiert. Am häufigsten werden Quader mit ca. 250 Å angetroffen. In dem Bild sind einige für das Auge besonders günstig gelegene „Würfel“ eingerahmt. Ähnliche Verhältnisse liegen bei der bleifreien Legierung 2 vor, wobei allerdings die häufigste Kantenlänge der Quader etwa bei 100 Å liegt. Diese morphologischen Aspekte wurden durch Dunkelfeldaufnahmen bestätigt.

Die Verteilung der Ausscheidungen im Innern eines Kornes ist sehr homogen, was ebenfalls aus Bild 1a ersichtlich ist. Dies bedeutet, daß weder Korngrenzenbereiche noch Versetzungen als bevorzugte Keimbildungszentren für die ausgeschiedenen Partikel in Frage kommen. Man könnte sich hier fragen, ob es sich bei den im TEM sichtbaren Teilchen nur um einen Oberflächeneffekt handelt. Daß dem nicht so ist, konnte eindeutig an Hand von Stereoaufnahmen⁹⁾ festgestellt werden, welche auch in der Folientiefe eine regelmäßige Verteilung aufzeigten. Ferner deutet die Abhängigkeit der Größe, Form und Anzahl der Ausscheidungen von Gußbedingungen und Wärmebehandlungen ebenfalls auf ein Volumen- und nicht auf ein Oberflächenphänomen hin.

Sowohl für Legierung 1 als auch für Legierung 2 wurde der Volumenanteil der Ausscheidung abgeschätzt und zwar unter den folgenden Annahmen: die Probendicke beträgt 800 Å, die Verteilung ist homogen, die Ausscheidungen sind würfelförmig, die Kantenlänge beträgt 250 Å, respektive 100 Å.

Unter diesen Bedingungen wurde im Zentrum der Stange der Legierung 1 ein Volumenanteil von etwa 10 % und für die Legierung 2 von etwa 5 % errechnet. Obwohl die Partikeldichte zwischen benachbarten Körnern nicht stark schwankte, muß dennoch hervor-

Identifikation der Ausscheidungen

Wie schon erwähnt, konnten im vorliegenden Fall die Vorteile einer „in situ“ Analyse ausgenutzt werden. Einzig wegen der häufig vorkommenden Doppelbeugung an niedrig indizierten Neusilbergitterebenen war bei der Interpretation der Beugungsreflexe Vorsicht am Platze.

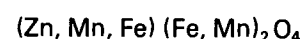
Als Berechnungsgrundlage für die d -Werte der Ausscheidungen dienten die genau bekannten d -Werte der α -Neusilberlegierung. Nach Pearson¹⁰⁾ hat diese kfz-Legierung einen Gitterparameter von $a = 3,63$ Å. Dieser Wert wurde durch die übliche Bestimmung über die Kamerakonstante bestätigt. Um eine möglichst vollständige Folge der gesuchten d -Werte zu erhalten, wurde eine Großzahl von Diffraktogrammen ausgewertet. Dabei wurde durch Überfokussieren des Kondensators 2 eine hohe Genauigkeit erreicht, was kleinstmögliche Beugungspunkte zur Folge hat. Da in keinem Falle im Beugungsbild ein diffuser Hintergrund beobachtet wurde, dürfte die Annahme berechtigt sein, daß die ausgeschiedenen Teile kristallinen Charakter haben.

Ein Vergleich der relativen Netzebenenabstände mit den tabellierten theoretischen Quotienten derselben ergab eindeutig, daß die Ausscheidungen kubische Symmetrie haben. Mit Hilfe einiger eindeutigen, bezüglich der Ausscheidung strukturspezifischer Folienanordnungen konnte festgestellt werden, daß die ausgeschiedenen Teilchen ein kfz-Gitter haben mit einem Parameter von $a = 8,47$ Å \pm 0,5 %. Gemäß der neusten ASTM-Indexkarten¹¹⁾ und Pearson¹⁰⁾ liegt eindeutig ein Spinell vor.

Von den über zwanzig Spinellarten, welche zu einem ersten Vergleich zugezogen wurden, hatten nur deren fünf einen Gitterparameter, welcher nahe dem von uns gemessenen liegt. Es handelt sich um:

Mn Fe ₂ O ₄	($a = 8,499$ Å)
(Zn, Mn, Fe) (Fe, Mn) ₂ O ₄	($a = 8,474$ Å)
Zn Fe ₂ O ₄	($a = 8,403$ Å)
(Ni, Zn) Fe ₂ O ₄	($a = 8,396$ Å)

Ein Vergleich dieser Spinelle mit dem in den Legierungen 1 und 2 gefundenen ergab schließlich, daß der Spinell vom Typ



mit dem Struktursymbol H1¹²⁾, am ehesten dem von uns gemessenen entspricht.

Es ist jedoch durchaus möglich, daß infolge der kleinen Unterschiede der a -Werte der fünf genannten Spinelle nicht nur der am besten passende, sondern auch die anderen aufgeführten hier und da vorkommen.

In Tab. 2 sind die gemessenen d -Werte mit denen des nach¹¹⁾ wahrscheinlichsten Spinells zu Vergleichszwecken zusammengestellt.

Tabelle 2. Mittlere mit dem TEM gemessene d -Werte und der am besten dazupassende Spinell. Die in Klammern aufgeführten Werte sind die in ¹¹⁾ angegebenen relativen Intensitäten in Prozent

$A^{2+}B^{3+}O_4$ hkl	mittlere gemessene d -Werte in Å	(Zn, Mn, Fe) (Fe, Mn) ₂ O ₄ in Å
111	—	4,88 (10)
200	4,26	4,23 (—)
220	2,99	2,99 (70)
311	2,59	2,55 (100)
222	2,47	2,44 (5)
400	2,13	2,12 (40)
422	1,74	1,73 (30)
511	1,62	1,63 (70)
440	1,51	1,50 (80)
531	1,49	—
620	—	1,34 (5)
533	1,29	1,29 (20)
622	—	—
a in Å	8,474	8,747
ASTM-Index nach ¹¹⁾	Nr.	10—467

Der Spinellstrukturtyp enthält 56 Atome in der Elementarzelle. Darin sind die Sauerstoffionen in 8 kfz-Sauerstoffwürfel gepackt (total 32 O²⁻), während sich die 2- und 3wertigen Metallionen in deren Tetraeder- und Oktaederlücken befinden¹²⁾. Anders ausgedrückt liegen die Metallkationen in Ebenen, welche parallel zu den dichtest gepackten Ebenen {111} der Sauerstoffionen liegen¹³⁾. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu wissen, daß — falls die Strukturanalyse mit einem Fehler von ca. 10 % (z. B. bei großen Beugungspunkten) durchgeführt würde — ein fast perfektes Beugungsbild mit L₁ Überstrukturreflexen vorgetäuscht wird. Wegen der aufeinanderfolgenden Ordnungszahlen der Hauptlegierungselemente sind aber Überstrukturreflexe der Matrix bei der Elektronenbeugung nicht zu erwarten. Übrigens haben auch Dunkelfeldaufnahmen von solchen falschen Überstrukturreflexen nie Antiphasengrenzen, sondern nur die Ausscheidungen aufgezeigt. Dieses Beispiel illustriert, daß wenig präzises Arbeiten unter Umständen zu unrealistischen Fehlinterpretationen führen kann.

Orientierungsbeziehungen

In allen untersuchten gepreßten Stangenteilen wurden Orientierungsbeziehungen zwischen Matrix und Ausscheidung gefunden. Allerdings gibt es mehrere solcher Beziehungen, die aber meist einfacher Natur sind. Zu ihrer Identifizierung wurden vor allem Beugungsbilder analysiert, welche Doppeldiffraktion aufweisen. Dadurch wird erreicht¹⁴⁾, daß die Zonenachsen der Matrix und der Ausscheidung bis auf einen Fehler kleiner als 1° zueinander parallel bestimmt werden können. Vor allem bei niedrigindizierten Schnitten kann dieser Fehler sonst bis zu 15° betragen, was das Auswerten von Orientierungsbeziehungen erheblich erschwert.

Es sollen nun drei Beispiele beschrieben werden, die aufgrund folgender Aspekte ausgewählt wurden: häufigste Orientierungsbeziehung, höchste Analysengenauigkeit dank Doppelbeugung und besondere Eignung zur Spurenanalyse der Quader.

In jedem Falle wurde die gleiche Objektivblende von 30 µm Durchmesser verwendet.

Das Diffraktogramm und sein schematisches Beugungsbild in Bild 1b und c zeigen, daß mehrere Ausscheidungslagen in einem Matrixkorn nebeneinander vorkommen können. Sowohl die Durchstrahlungsaufnahme (Bild 1a) als auch die Intensität der Beugungspunkte (Bild 1b) weisen deutlich darauf hin, daß folgende mittlere Orientierungsbeziehungen im beobachteten Gebiet weitaus am häufigsten vorkommt:

$$(\bar{1}\bar{2}1)^{Ns} \parallel (0\bar{1}1)^{Sp}$$

$$[20\bar{2}]^{Ns} \parallel [022]^{Sp}$$

Die azimutale Streuung dieser Ausscheidungslage beträgt im Maximum 15°.

Im gleichen Beispiel wurden auch mehrere Teilchen entdeckt, für welche die gleichen Ebenen, nicht aber dieselbe Richtungsparallelität gilt. Bezüglich der oben genannten Hauptorientierungsbeziehung sind diese Ausscheidungen um die Zonenachse $[\bar{1}\bar{2}1]^{Ns}$, respektive $[0\bar{1}1]^{Sp}$ gedreht und zwar in die Lage

$$[20\bar{2}]^{Ns} \parallel [\bar{2}22]^{Sp}$$

Betreffend der azimutalen Streuung ist das vorgelegte Beugungsbild, das ja wegen seiner Klarheit bezüglich der Hauptorientierungsbeziehung ausgewählt wurde, ein schlechtes Beispiel. Andere Diffraktogramme derselben Orientierung zeigten im allgemeinen eine bedeutend kleinere azimutale Streuung.

Bild 2 zeigt eine andere wichtige Orientierungsabhängigkeit in der Legierung 1, wobei die Doppelbeugung hier zu „Parallel-Moirés“ Anlaß gab (siehe unten). Die Zonenachsen $[001]^{Ns}$ und $[\bar{1}\bar{1}1]^{Sp}$ sind genau parallel. Die auf dem Diffraktogramm in Bild 2b und c sichtbaren Schnitte gaben folgende vollständigen Orientierungsbeziehungen:

$$I) [001]^{Ns} \parallel (\bar{1}\bar{1}1)^{Sp, \triangleleft}$$

$$[220]^{Ns} \parallel [022]^{Sp, \triangleleft}$$

$$II) [001]^{Ns} \parallel (\bar{1}\bar{1}1)^{Sp, \circ}$$

$$[\bar{2}20]^{Ns} \parallel [20\bar{2}]^{Sp, \circ}$$

Wiederum stellt man also fest, daß gewisse Teilchen relativ zu anderen um eine Achse gedreht sind. Die eine Lage kann in die andere durch eine Drehung von 30° um die $[\bar{1}\bar{1}1]^{Sp}$ Achse übergeführt werden, was aus der Zwölfersymmetrie der Ausscheidungsreflexe klar zum Ausdruck kommt.

Beim Auswerten von Bild 3b und c wurde festgestellt, daß alle Matrixpunkte als neue Beugungszentren für die ausgeschiedenen Teilchen wirken (Doppeldiffraktion). Dies weist darauf hin, daß die beiden in Beziehung stehenden Gitter genau parallel sind. Ein Vergleich mit dem Elektronenbild in Bild 3a bestätigt, daß in der Tat praktisch alle würfelförmigen Ausscheidungen gleich ausgerichtet sind, d. h. daß nur eine Orientierungsbeziehung vorherrscht.

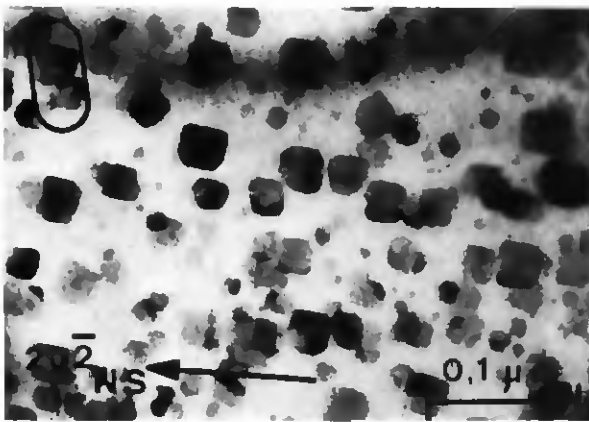


Bild 1a. Elektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme der Legierung 1. Die eingerahmte Stelle bezeichnet gut ausgebildete Würfel.

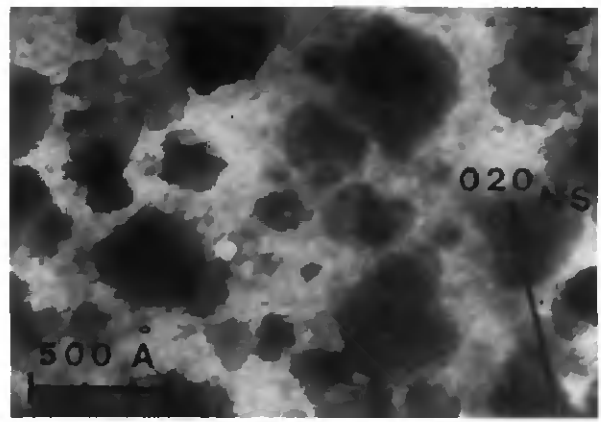


Bild 2a. Elektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme der Legierung 1. Aus Matrix und Spinell gebildetes Parallel-Moiré ist klar ersichtlich.

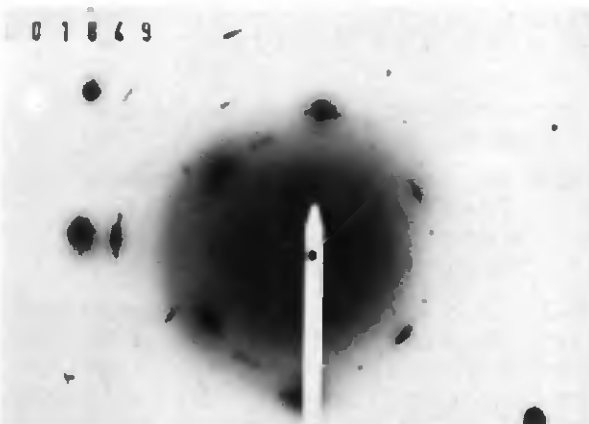


Bild 1b. Beugungsdiagramm zu Bild 1a, Bildrotation korrigiert

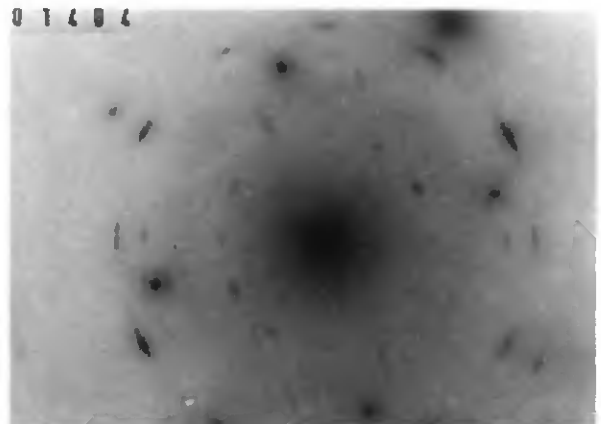


Bild 2b. Beugungsdiagramm zu Bild 2a, Bildrotation korrigiert.

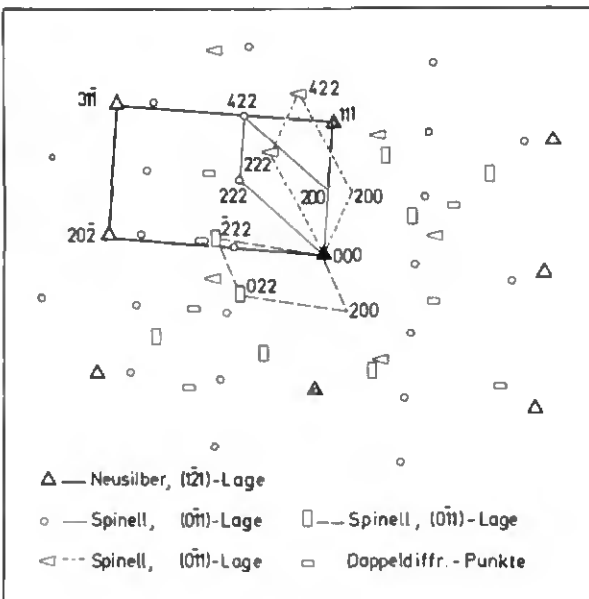


Bild 1c. Ausgewertetes Schema des Diffraktogramms von Bild 1b, Bildrotation korrigiert

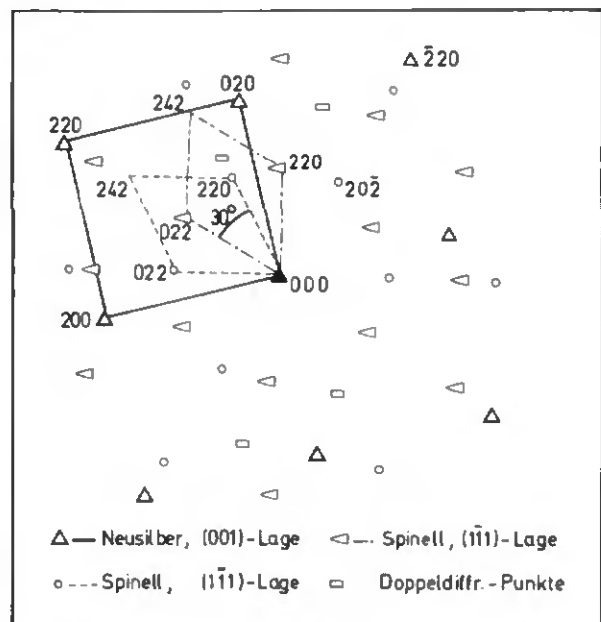


Bild 2c. Ausgewertetes Schema des Diffraktogramms von Bild 2b, Bildrotation korrigiert.

In diesem Zusammenhang drängt sich noch eine Erläuterung bezüglich Bild 1a auf. Wie ersichtlich, sind dort die einzelnen Partikel nicht parallel zueinander. Aus der Annahme, daß alle sichtbaren Quader die gleichen Grenzflächenindizes $\{hkl\}$ besitzen, folgt, daß verschiedene Orientierungsbeziehungen vorhanden sein müs-

sen. Dies wird ja ebenfalls durch Bild 1b und c bestätigt. Wir haben also auch in diesem, im Vergleich zu Bild 3 etwas komplizierteren Fall, eine eindeutige Übereinstimmung zwischen Elektronenbild und Beugungsdiagramm.

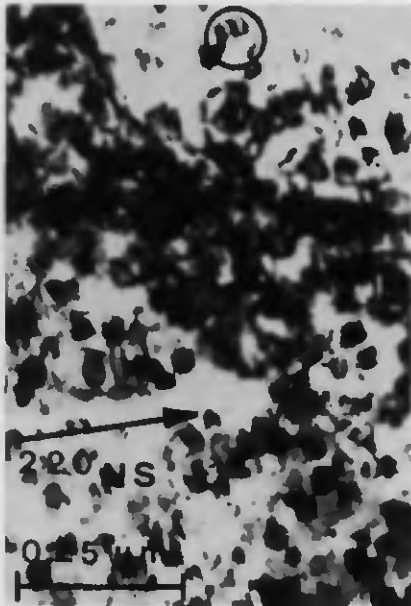


Bild 3a. Elektronenmikroskopische Hellfeldaufnahme der Legierung 1. Die eingekreiste Stelle zeigt Spinelle mit Spannungskontrast.



Bild 3b. Beugungsdiagramm zu Bild 3a, Bildrotation korrigiert.

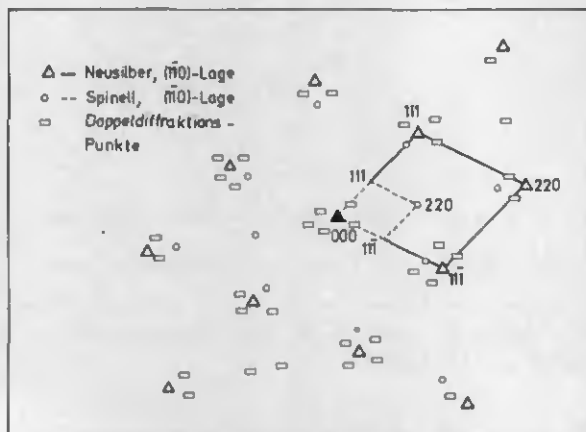


Bild 3c. Ausgewertetes Schema des Diffraktogramms von Bild 3c.

Bild 1 bis 3. Ergebnisse von Durchstrahlungs- und Beugungsexperimenten

Ebenen bester Passung und Frage der Kohärenz

Da in Legierung 1 die Ausscheidungen größer und „würfelförmiger“ sind als in Legierung 2, wurden die Spurenanalysen im ersten Material durchgeführt. Dabei muß noch unterstrichen werden, daß die wenig klare Ausbildungsform in Bild 2 eher die Ausnahme als die Regel darstellt. Auf jeden Fall ist die Morphologie der Teilchen in Bild 1 und 3 typisch und klar identifizierbar. Eine Großzahl von Diffraktogrammen wurden mit den jeweils entsprechenden Durchstrahlungsbildern verglichen. Mit Hilfe der stereographischen Projektion wurden dabei folgende Resultate erhalten:

I) Die „Würfelkanten“ liegen häufig entlang der $\langle 110 \rangle$ - und der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen des Mischoxides und weniger häufig entlang dessen $\langle 100 \rangle$ -Zone.

II) Vom Spinell aus gesehen haben die Grenzflächen vor allem $\{110\}$ - und $\{111\}$ -Indizes, seltener auch $\{100\}$ und $\{112\}$ -Indizes. Interessant ist festzustellen, daß alle in Frage kommenden Ebenen zonal zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung sind.

III) Für die Matrix gelten dieselben Typen von Grenzflächenebenen.

IV) Was die möglichen Paarungen der Grenzflächen anbetrifft, scheinen alle Kombinationen der Unter II) und III) für den Spinell und die Matrix separat aufgeführten Ebenen in Frage zukommen.

In Bild 1a und 3a erkennt man, daß die Kanten derjenigen Würfel, welche im Dünnschnitt auf einer Würfel- fläche „sitzen“, parallel zu den $\langle 100 \rangle$ - oder $\langle 110 \rangle$ - Spinellzonen sind. Dies bedeutet, daß in Bild 1a die gut sichtbaren Grenzflächen Matrixebenen mit den Indizes $\{121\}$ sind, was einer Spinellebene von $\{011\}$ entspricht. In Bild 3a hingegen führen die gleichen Betrachtungen zu einer Grenzfläche von Typ $\{110\}$.

Eines der in Bild 2 sichtbaren Moiré-Musters wurde als einfaches „Parallel-Moiré“ mit einem Streifenabstand D_M von ca. 35 Å identifiziert. Im Falle von „Parallel-Moirés“ ist dieser Abstand gemäß⁹⁾ nach der Formel $D_M = d/\delta$ mit dem „Misfit“-Parameter δ verbunden. Aus Bild 2a ergibt sich für diesen Parameter $\delta = 0,05$. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $\delta = 0,04$, was die Richtigkeit der Annahme eines parallel Moirés unterstreicht. Das Auftreten von Moirés ist ein Hinweis dafür, daß ein starker Spannungskontrast und vollständige Kohärenz entlang der Grenzfläche ziemlich unwahrscheinlich ist und deutet eher auf eine Teilkohärenz hin^{15) 16)}. Dies wird durch geometrische Betrachtungen weiterhin untermauert:

Berücksichtigt man im Spinell nur die Sauerstoffionen, so ist das Gitter, wie schon erwähnt, kfz mit einem halb so großen Gitterparameter, wie der des Spinells. Dies entspricht aber immer noch einem Parameter, welcher 16,6% größer ist als der des Neusilbers, was einen Misfit δ von 15% ergibt.

Bei voller Kohärenz müßte ein solcher Misfit einen starken Spannungskontrast hervorrufen¹⁷⁾, was ganz selten und nur in stark vermindertem Ausmaß beobachtet wurde (siehe z.B. eingekreiste Stelle in Bild 3a nahe der Extinktionskontur). Im untersuchten Material ist aber eher der Dickenkontrast, d.h. der Orientierungs- und Strukturfaktorcontrast für den Ausscheidungskontrast verantwortlich. Dieser erlaubt bekanntlich nicht, Schlüsse über die Art der Kohärenz zu ziehen. Schließ-

lich kann man auch aus der Vielfalt der Orientierungsbeziehungen und der relativ großen Kantenlänge der ausgeschiedenen Partikel auf eine Teilkohärenz schließen.

Bezüglich der Kohärenzfrage läßt sich also feststellen, daß sich bei normal großen Teilchen (einige hundert Å) kein Matrix- oder Spannungscontrast einstellt. Die Spinelle und die Matrix haben vermutlich durch das Auftreten von Strukturversetzungen die ansonst hohen Spannungsfelder beträchtlich abgebaut, was zu einer Teilkohärenz führt. Leider ist es bis jetzt noch mit keiner Methode gelungen, in unseren Legierungen mit Sicherheit Strukturversetzungen oder sog. Van der Merve Netze^{9) 10)} nachzuweisen. Normalerweise und wohl auch bei unserer Analyse sind solche Versetzungsanordnungen deshalb nicht sichtbar⁹⁾, weil sie oft in einer zu engen Aufeinanderfolge vorkommen, oder von den häufig sichtbaren Moirés verdeckt werden.

Diskussion der Resultate

Da die gefundene quaderförmige Ausscheidung kubisch flächenzentriert ist und zudem ihr Gitterparameter zwischen 8 und 9 Å liegt, kann sie eindeutig als Spinell klassifiziert werden. Aufgrund des ASTM d -Indexes¹¹⁾ kommen keine anderen Substanzen in Frage. Um auch eine Fehlinterpretation durch eventuelle Gitterverzerrungen auszuschließen, wurde sicherheitshalber noch der alphabetische Index¹¹⁾ zugezogen, um einen Vergleich mit den Oxiden und Sulfiden der in den Legierungen 1 und 2 vorkommenden Elemente anzustellen. In keinem Falle wurde auch nur eine annähernde Übereinstimmung mit der aus den Beugungsbildern errechneten a -Werten gefunden.

In der Literatur findet man höchst selten konkrete Hinweise auf Ausscheidungen in Neusilberlegierungen. Köster¹⁹⁾ erwähnt beispielsweise ein Zinkoxid, welches in seinen Neusilberlegierungen stets als Ausscheidung vorhanden sein soll. Dessen Linien sollen im Röntgendiffraktogramm mit einigen der L_{12} -Überstrukturlinien des Neusilbers identisch sein. Um welche Art Zinkoxid es sich dabei handelt, wird allerdings nicht angegeben. Ein Vergleich mit allen in ¹⁰⁾ und ¹¹⁾ aufgeführten Zinkoxiden zeigte jedoch, daß in unseren Neusilberlegierungen solche Ausscheidungen nicht vorkommen. In diesem Zusammenhang muß noch ein Aspekt hervorgehoben werden, welcher anfänglich bei der Identifizierung der Spinelle eine Rolle spielte und welcher das Blei betrifft. Blei ist im Neusilber praktisch unlöslich und scheidet sich bevorzugt entlang Korngrenzen oder an Tripelpunkten aus. Einige sphärische Teilchen von 200 bis 300 Å Durchmesser scheiden sich im Gegensatz zum Spinell nach längerem Glühen auch an Versetzungen aus. Zudem sind die Kontrastverhältnisse anders, d.h. infolge ihrer hohen Ordnungszahl (Streuabsorptionskontrast) sind die Bleikörner immer dunkel, unabhängig von den Ausscheidungsbedingungen. Die Spinelle hingegen variieren in ihrer Tönung (Orientierungscontrast). Dank dieser Unterschiede ist also, trotz gleicher Größenordnung, eine klare Unterscheidung zwischen Blei- und Spinellpartikel möglich, was auch durch die Legierung ohne Blei (Legierung 2) bestätigt wurde.

Schließlich muß hier noch hervorgehoben werden, daß die mit einer TEM-Analyse erreichbare Genauigkeit nicht ausreicht, um die genaue chemische Zusammensetzung der in Frage stehenden Spinelle zu ermitteln.

Wenn man die Legierung 1 mit der Legierung 2 vergleicht, so stellt man fest, daß in der ersten etwa 3 bis 4mal mehr Ausscheidungspartikel vorhanden sind und daß die Würfelkanten länger sind als bei der zweiten. Aus Tab. 1 folgt auch, daß jene Legierung etwa 3mal mehr Mangan und Eisen enthält. Es ist daher durchaus möglich, daß diese beiden Elemente einen Einfluß auf die Ausscheidungsdichte und -größe ausüben. Eine solche Vermutung wird zudem durch die Strukturanalyse untermauert, welche ja für die Ausscheidungen die Mischoxide vom Typ AB_2O_4 mit Eisen und/oder Mangan ergab. Der Spinell (Zn, Mn, Fe) $(Fe, Mn)_2O_4$, der keine stöchiometrisch fixierte Mengen an Kationen verlangt, paßt auch in dieser Hinsicht am besten ins Gesamtbild. Es dürfte klar sein, daß der Sauerstoffgehalt der Legierungen dabei ebenfalls eine wichtige Rolle spielt. Er hängt sicher von den spezifischen Gießbedingungen ab, wurde aber im vorliegenden Fall nicht gemessen.

Was die Orientierungsbeziehungen anbetrifft, so haben die diesbezüglichen Resultate die Wichtigkeit der $\langle 110 \rangle$ Spinellzone aufgezeigt. Diese Zone liegt in den meisten Fällen in der Grenzfläche selbst und ist zudem auch parallel zur $\langle 110 \rangle$ -Richtung der Matrix.

Im Gegensatz zu dieser Vorrangstellung einer bestimmten Zone scheinen die verschiedenen und meist niedrig indizierten Grenzflächenebenen energetisch etwa gleichwertig zu sein, was schon aus der relativ großen Zahl der gefundenen Grenzflächenpaare folgt.

Ähnliche Resultate findet man auch in der Literatur. So sind nach Kleber²⁰⁾ die Verbindungsrichtungen $\langle 110 \rangle$ in der Spinellstruktur AB_2O_4 am dichtesten mit Sauerstoff- und B-Ionen besetzt. Diese Richtung muß zudem auch als morphologische Hauptzone betrachtet werden. Demgemäß ergeben sich die $\{111\}$ und $\{110\}$ Ebenen als Hauptformen, was tatsächlich auch häufig mit der im Durchstrahlungsbild von uns beobachteten Quader- oder Würfelform übereinstimmt.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung für die Finanzierung des Projektes, innerhalb dessen diese Studie durchgeführt wurde.

Ganz besonderer Dank gebührt Herrn Wenger, Elektronenmikroskopiker, für die vielen wertvollen Anregungen bei der Auswertung der Beugungsdiagramme.

Dieser Artikel hat zum Teil die Dissertation zur Grundlage, die von H.-W. Schläpfer an der Universität von Neuenburg zur Erreichung des Grades eines Dr. rer. nat. eingereicht wurde.

Literatur

- 1) P. ISLER und W. FORM, J. Inst. Met. **100** (1972) 107.
- 2) H. W. SCHLÄPFER und W. FORM, demnächst.
- 3) W. KÖSTER und W. SCHÜLE, Z. Metallkde. **48** (1957) 595.
- 4) A. KUSSMANN und H. WOLLENBERGER, Z. Metallkde. **50** (1959) 94.
- 5) W. KÖSTER, Metall **14** (1960).
- 6) D. BIALAS, Dissertation Freie Universität (1966).
- 7) H. THOMAS, Z. Metallkde. **63** (1972) 106.

- ⁸⁾ K. KIRCHBERG und O. BRÜMMER, *Neue Hütte* **19** (1974) 171.
- ⁹⁾ P. B. HIRSCH, A. HOWIE, R. B. NICHOLSON, D. W. PASHLEY, M. J. WHEALAN, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworth, London (1965).
- ¹⁰⁾ W. B. PEARSON, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* Wiley-Interscience, New York (1958).
- ¹¹⁾ Powder Diffraction File, Search Manual and Alphabetical Listing of Inorganic Compounds, JCPDS (1975).
- ¹²⁾ C. J. SMITHELLS, *Metals Reference Book*, Vol. 1, Butterworth, London (1967).
- ¹³⁾ W. B. PEARSON, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York (1972).
- ¹⁴⁾ J. W. EDINGTON, *Practical Electron Microscopy in Mat. Sci.*, Monograph 2, Mac Millan, Eindhoven (1975) S. 40.
- ¹⁵⁾ M. F. ASHBY und G. C. SMITH, *J. Inst. Met.* **91** (1962–63) 182.
- ¹⁶⁾ B. JOUFFREY (Editeur), *Méthodes et techniques nouvelles d'observation en métallurgie physique*, Paris (1972).
- ¹⁷⁾ G. S. ANSELL, T. D. COOPER, F. V. LENEL (editors) *Oxide Dispersion Strengthening*, Bolton Landing Gordon and Breach, New York (1966) S. 509.
- ¹⁸⁾ J. H. van der MERVE, *Proc. Phys. Soc.* **65 A** (1950) 616.
- ¹⁹⁾ W. KÖSTER, *Z. Metallkde.* **51** (1960) 716.
- ²⁰⁾ W. KLEBER, *Einführung in die Kristallographie*, VEB Verlag Technik, Berlin, (1969) S. 209.

(Eingegangen am 14. Juli 1976)

Dr. H.-W. SCHLAEPFER und Prof. Dr. W. FORM

Definition und Mechanismus von "Fire-Cracking" und anderen Sprödbrucherscheinungen in Kupferwerkstoffen

Mitteilung aus dem Institut für strukturelle Metallurgie der Universität Neuenburg, Schweiz

Abstrakt

Das Problem des "Fire-Cracking" wird zum Anlaß genommen, eine Übersicht über die Sprödbrucherscheinungen in Kupferlegierungen zu geben. Dabei geht es in erster Linie darum, diese Erscheinungen klar zu definieren, um etwas Licht in den gegenwärtigen Wirrwarr der Terminologie auf diesem Sektor der Materialforschung zu bringen. Dann werden die Versprödungsarten im Detail beschrieben und anschließend noch diejenigen Mechanismen erläutert, welche die bisher gemachten Beobachtungen am umfassendsten beschreiben können.

Schließlich wird noch ein Versuch gemacht, die Sprödbrucherscheinungen in ein Schema zu zwängen und zwar gemäß Kriterien, welche bei der praktischen Analyse eines Bruches in Betracht gezogen werden sollten.

Abstract

A review of embrittlement phenomena and brittle fractures in copper alloys is made, which centres around the problem of fire-cracking. Thereby, clear definitions of these phenomena are given to throw light on the present confusion in terminology characterizing this branch of material science. Then, the various types of brittleness will be described in detail and those mechanisms are being cited which can best describe all the observations made so far.

Finally, an attempt is made to schematize these phenomena according to criteria which must be taken into account during the practical analysis of any given brittle fracture in copper alloys.

1 Einleitung

Kupferwerkstoffe zeichnen sich im allgemeinen durch ihre Duktilität aus. Trotzdem gibt es Legierungen und äußere Bedingungen, welche Versprödungserscheinungen erzeugen, die bis zum oft unerwarteten Bruch führen können.

Wenn man die Literatur hinsichtlich dieser Erscheinungen bearbeitet, dann stellt man bald fest, daß ein arges Durcheinander der Bezeichnungen, ein Verwechseln von Brucharten und irreführende Darlegungen recht häufig sind.

Auf Grund umfangreicher eigener Forschungsarbeiten [1–5] haben wir die Erfahrung gemacht, daß aus obigen Gründen die einschlägige Literatur manchmal nur schwerlich verständlich ist. So wird beispielsweise nicht zwischen den verschiedenen Arten von "liquid metal embrittlement" [6] unterschieden. Ferner werden auch "intergranular parting" und "fire-cracking" durcheinander gemischt [7], wobei fälschlicherweise letztere Bruchart auch schon bei Raumtemperatur beobachtet worden sein soll [8].

Dieses Durcheinander rührt einerseits davon her, daß Bruchverhalten und -aussehen gewisser Sprödbruchtypen oft ähnlich sind, obgleich ihre Ursachen verschiedener Natur sind. Andererseits kommt es vor, daß ein fremdsprachiger

Ausdruck ohne Angabe des Originaltextes recht lose übersetzt wird und ohne daß man sich vergewissert, ob der übersetzte Ausdruck nicht schon für eine andere Bruchart reserviert worden ist. Dies trifft unter anderem auf die Verwendung des Begriffes "Glühbrüchigkeit" zu, welcher ohne die entsprechende englische Bezeichnung zu Fehlinterpretationen führen kann. So vermutet man beispielsweise aus dem textlichen Zusammenhang heraus, daß dieser Term zu unrecht auch für "fire-cracking" benützt worden ist [9].

Bei der Beurteilung eines Bruches ist ebenfalls von größter Wichtigkeit richtig zu erkennen, in welchem Zeitpunkt eines Fabrikationsablaufes ein Bruch auftritt. So wurde beispielsweise ein verzögerter Bruch infolge Wasserstoffversprödung (feine Haarrisse) in Reinkupfer ohne [10] und in α/β -Neusilber mit Blei [11] nachträglich für "fire-cracking" gehalten; oder es wurden mikroskopische Abschreckrisse, welche mangels Beizens unentdeckt blieben, dem darauffolgenden mechanischen Verformungsprozeß zugeschrieben [1].

Oberflächliche Untersuchungen und daraus resultierende Fehlschlüsse führen bekanntlich in der Praxis oft zu hohen kosten- und zeitaufwendigen Korrekturmaßnahmen, die aber das vorliegende Problem nur noch mehr verdunkeln. Man sagt ja auch, daß eine falsche Maßnahme

im Betrieb viel kostspieliger sein kann als gar keine.

Mit dem Ziel, die obengenannten Schwierigkeiten vermindern zu helfen, wollen wir im folgenden versuchen, die Sprödbrucherscheinungen in Kupferwerkstoffen möglichst umfassend zu definieren, ihre Wesensart zu beschreiben und Ähnlichkeiten hervorzuheben. Dabei soll das "fire-cracking" ins Zentrum unserer Betrachtungen gestellt werden, da sich unsere eigene Erfahrung in erster Linie auf diese Bruchart erstreckt.

Die korrosionsbedingten Risse sollen nur am Rande gestreift werden [12]. Nach den Definitionen, Beispielen und Bruchbedingungen, welche für das Auftreten der jeweiligen Phänomene erfüllt werden müssen, werden wir dann noch getrennt auf die Mechanismen der Sprödbüche eingehen, die den Stand unserer heutigen diesbezüglichen Kenntnisse widerspiegeln sollen.

2 Sprachliche Aspekte

Die Literatur über Sprödbrucherscheinungen in Kupferwerkstoffen ist überwiegend auf das englische Sprachgebiet konzentriert. Dies ist auch der Grund, weshalb viele der in diesem Zusammenhang gebrauchten Ausdrücke – selbst in französischen und deutschen Abhandlungen – mit dem englischen Originalbegriff angegeben werden. Nachfolgend sollen die englischen Begriffe in den Vordergrund gestellt und mit den entsprechenden geläufigen deutschen Ausdrücken übersetzt werden.

Zuerst wollen wir aber die in Frage stehenden Begriffe einmal gesamthaft darstellen:

fire-cracking
hot-shortness
quench-cracks
intergranular parting
hydrogen embrittlement
precipitation stress cracking
strain aging embrittlement
hot work cracking
liquid metal embrittlement
season cracking
stress cracking
stress corrosion cracking

In dieser Aufzählung wurde vorderhand nicht berücksichtigt, ob für ein und das-

selbe Phänomen mehrere Ausdrücke existieren, oder ob für verschiedene Phänomene ein und derselbe Begriff verwendet wird.

3 Einteilung der verschiedenen Sprödbrüche

Die Klassifizierung irgend eines Phänomens kann nach beliebigen Gesichtspunkten durchgeführt werden.

Nachstehend geben wir 5 Möglichkeiten zur Einteilung an, welche aber je nach Auffassung des Einzelnen beliebig erweitert werden können.

I bezüglich Auftreten im Herstellungs- oder Gebrauchsprozeß

- Glühbrüche
- Warmverformungsbrüche
- Lagerungs- und Anwendungsbrüche

II bezüglich strukturellen Faktoren

- Gegenwart oder Abwesenheit einer tief schmelzenden flüssigen Phase
- Reaktionen gelöster, beweglicher Atome mit Versetzungen
- Ausscheidungen

III bezüglich inneren oder äußeren Ursachen

- materialbedingt
- umgebungsbedingt

IV bezüglich Rißweg

- interkristallin
- transkristallin

V bezüglich der dem Bruch vorausgegangenen Zeit

- spontan
- verzögert

Wie gesagt, könnte man zur Klassifizierung noch andere Kriterien heranziehen, wie beispielsweise fraktographische Kriterien der Bruchanalytik. Es ist nicht leicht, sich für eine bestimmte Klassifizierung zu entscheiden, da jede der oben angegebenen Einteilung ihre schwachen Seiten besitzt. Da aber unsere nachfolgenden Darlegungen hauptsächlich vom praktischen Gesichtspunkt aus konzipiert sind, werden wir uns in erster Linie an die Klassifizierung I halten. Dies gestattet uns auch, gleich mit dem im Zentrum unserer Betrachtung stehenden "fire-cracking" zu beginnen, das in die Kategorie der Glühbrüche fällt.

4 Definition und Beschreibung der einzelnen Sprödbbrucharten

4.1 Glühbrüche

In diese Kategorie fallen:

- fire-cracking
- intergranular parting
- precipitation stress cracking
- quench cracking

4.1.1 fire-cracking (FC)

Dieses Bruchphänomen wird auf deutsch Glührissigkeit [13] und auch Feuerrissigkeit [1] genannt, wobei die Empfindlich-

keit eines Materials diesem Bruch gegenüber auch mit Glühbruchempfindlichkeit bezeichnet wird. Obwohl es bereits 1910 in der Literatur erwähnt wird [14], gab es bis etwa 1960 nur zwei mehr oder weniger ausführliche Studien über FC [15, 16]. In neuerer Zeit wird an unserem Institut intensiv an der Abklärung dieses Bruchphänomens gearbeitet [1-5].

Auf Grund neuester Ergebnisse kann FC als makroskopischer, explosionsartiger Glühbruch bezeichnet werden, der beim schnellen Aufheizen von gewissen inhomogen verformten Materialien auftreten kann, welche eine niedrigschmelzende Phase enthalten. Der Riß ist durchwegs interkristallin.

Folgende Bedingungen sind für das Auftreten von FC notwendig (aber nicht unbedingt ausreichend):

- Die an den Korngrenzen tiefschmelzende Phase muß mit der Matrix ein spezifisches Versprödungspaar bilden, was eine gute Benetzbarkeit mit der festen Phase voraussetzt.
- Die Legierung muß im kaltverformten Zustand eine genügend hohe Fließgrenze besitzen, damit hohe makroskopische innere Spannungen induziert werden können. Diese Eigenspannungen dürfen sich beim Glühen nur schwach abbauen, damit sie bei der Schmelztemperatur der flüssigen Phase, die der Rißtemperatur entspricht, noch möglichst in ihrer ursprünglichen Stärke vorhanden sind.
- Im Moment des raschen FC-Aufheizens der Legierung müssen schon Poren als Rißkeime vorhanden sein. Da sie aber nicht durch die Kaltverformung eingeführt werden, müssen sie in den vorangegangenen Glühprozessen gebildet worden sein, es sei denn, sie wären schon im Gußzustand vorhanden gewesen.

Die oben angegebenen Bedingungen entsprechen etwa denen, die von Isler [1] als notwendig befunden wurden. Sie sind gleichzeitig nur in gewissen bleihaltigen α -Neusilbern erfüllt. Die andern bisher untersuchten bleihaltigen Kupferlegierungen sind nie FC-anfällig, entweder weil das flüssige Blei nicht versprödend wirkt - was bei α/β -Neusilber mit Blei der Fall ist - oder weil durch die Kaltverformung zu niedrige Eigenspannungen eingeführt werden (α -Kupronickel mit Blei), oder weil diese Spannungen beim Glühen zu schnell relaxieren, was für α -Messinge und auch für α/β -Neusilber mit Blei zutrifft.

4.1.2 Intergranular parting

Dieser Ausdruck wurde im Jahre 1949 von Wilson und Palmer [17] in das Schriftgut eingeführt. Es handelt sich hier nicht um einen eigentlichen Bruch, wie dies beim FC der Fall ist, sondern um

eine Schwächung der Korngrenzen durch Porenbildung, welche sich beim Glühen von kaltverformten Kupferlegierungen entwickelt. Die dadurch erzeugte Versprödung offenbart sich allerdings erst bei nachfolgender Kaltverformung, wobei die Poren als Rißkeime wirken und sich in der Folge zu sichtbaren Rissen aufweiten. Diese Versprödungsart wird dann auch mit interkristalliner Hohlräum- bildung [13] übersetzt. Es muß unterstrichen werden, daß es sich nicht um eine Verformungsversprödung handelt, obgleich diese Rißbildung der Materialoberfläche erst bei einer Kaltverformung wahrgenommen wird. Die bei der vorangegangenen Glühung erfolgte irreversible Porenbildung hängt vorwiegend von der Spannungsintensität, der Haltezeit, der Korngröße [7] und auch von gewissen Verunreinigungen ab [13].

Als notwendige Bedingungen für das intergranular parting können genannt werden: mittlere Verformungsgrade zur Erzeugung hoher innerer Spannungen, lange Haltezeit bei der Glüh-temperatur und große Korngröße. Zu erwähnen ist noch, daß die Gegenwart einer tiefschmelzenden flüssigen Phase nicht notwendig ist.

Als typisches Beispiel für diese Versprödungsart kann der 70/30 Messing aufgeführt werden, dessentwegen ja auch umfangreiche Studien über die interkristalline Hohlräum- bildung durchgeführt worden sind. Das gleiche Phänomen wurde aber auch bei chromhaltigen Kupferlegierungen und bei Kupronickeln festgestellt [7].

4.1.3 Precipitation stress cracking

Diese Bruchart wird auf deutsch mit Ausscheidungsspannungsriß bezeichnet, was der direkten Übersetzung entspricht. Baldwin [18] erläutert diesen Bruch im Detail in seiner ausgezeichneten Veröffentlichung über Eigenspannungen und deren Einflüsse auf verschiedene Brucharten.

Ausscheidungsspannungsrisse können auftreten, wenn eine ausscheidungsfähige Legierung nach einer Kaltverformung aufgeheizt wird. Dabei bilden sich viele kleine transkristalline Rißlein, die stark verzweigt sind. Diese Rißart wird noch öfters mit "fire-cracking" verwechselt, obwohl durch eine spezifische Wärmebehandlung eindeutig zwischen den beiden Phänomenen unterschieden werden kann: langsames Aufheizen bis zu Temperaturen von 300 °C verringert bekanntlich die FC-Gefahr durch Abbau der inneren Spannungen, währenddem die Ausscheidungssrißgefahr durch eine solche Wärmebehandlung gefördert wird. Die Herstellung gewisser ausscheidungsfähiger Legierungen verlangt deshalb auch bestimmte Vorsichtsmaßnahmen. So können die durch Kaltverformung induzierten inneren Spannungen aus obigen Gründen nicht thermisch abgebaut werden; dazu müssen mechanische Metho-

den, wie etwa Sandstrahlen oder Oberflächenwalzen verwendet werden. Die Wirkung muß aber genügend tief sein, ansonsten bei der nachfolgenden Ausscheidungshärtung wohl an der Oberfläche keine Risse sichtbar sind, im Innern sich aber trotzdem ein Netzwerk von kleinen Rissen gebildet hat, welche den Einsatz des Materials unmöglich machen.

4.1.4 Quench cracking

Diese Rißart, mit Abschreckriß übersetzt, ist uns sowohl aus eigenen Arbeiten [3, 5] als auch aus der Literatur [15] nur in solchen Kupferwerkstoffen bekannt, die eine tiefschmelzende Phase enthalten und zudem innere Spannungen nicht leicht thermisch abbauen können. Besonders gewisse bleihaltige α -Neusilber können auf ein drastisches Abschrecken mit einer Rißbildung reagieren, vorausgesetzt, daß die Abschrecktemperatur höher als 600°C ist [3, 5, 15]. Die entstehenden Risse verlaufen interkristallin; zudem sind sie oft nur schwerlich festzustellen, da sie sich als feine Haarrisse bilden können. Eine eventuell vorhandene Zunderschicht muß daher sorgfältig entfernt werden, da sonst ein Abschreckriß fälschlicherweise einem nachfolgenden Herstellungsprozeß zugeschrieben wird.

4.2 Warmverformungsbrüche

Zu diesen Brüchen zählen:

- hot work cracking
- hot shortness
- strain aging embrittlement

4.2.1 hot work cracking and hot shortness

Dieser Ausdruck wird mit Warmrissigkeit oder Warmbrüchigkeit übersetzt. Er bezieht sich auf einen katastrophalen Duktilitätsverlust, der bei technischen Umformprozessen von Kupferwerkstoffen bei Temperaturen zwischen 300 und 700°C auftritt [9, 13, 19]. Je niedriger die Verformungsgeschwindigkeit ist, desto niedriger ist der Temperaturbereich, bei dem sich diese ausgeprägte Versprödung bemerkbar macht. Der daraus resultierende Bruch ist durchweg interkristallin.

Die Warmrissigkeit tritt bei vielen Kupferwerkstoffen auf, inklusive Reinkupfer, Messingen, Zinnbronzen und Neusilbern. Falls diese Legierungen eine bei der Warmverformung flüssige Phase enthalten, bezeichnet man die resultierende Warmrissigkeit im modernen englischen Sprachgebrauch mit "hot shortness" [20, 21] und weniger häufig auch mit "burning" [21]. In der älteren Literatur wird der Term "hot shortness" noch allgemeiner für Sprödigkeit beim Warmverformen verwendet [20], sei es in Gegenwart oder Abwesenheit einer flüssigen Phase. Die flüssige Phase führt bei der Verformung zum Zerbröckeln der betreffenden Legierung. Typische Beispiele für "hot shortness" sind Legierungen, welche

beim oder oberhalb des Schmelzpunktes der flüssigen Phase auf Zug beansprucht werden. So zerbröckelt die Lagerlegierung Cu₂₄Pb₁Sn während der Verformung bei 327°C, dem Schmelzpunkt von Blei [20].

4.2.2 Strain aging embrittlement

Dieses, auf deutsch mit Versprödung durch Reckalterung bekannte Phänomen, ist hauptsächlich in kubischraumzentrierten Metallen, die interstitiell gelöste Atome enthalten, studiert worden. Eines der typischen Merkmale der Reckalterung ist wohl die scharfe obere und untere Fließgrenze im Zugversuch, welche von der Lüdersbandbildung gefolgt wird. Dieses Merkmal wurde aber auch in kubischflächenzentrierten Materialien beobachtet und tritt zumal im 70/30 Messing auf. Hingegen wurde in solchen Legierungen noch nie eine mit dieser Reckalterung verbundene Versprödung festgestellt.

Neben dieser sogenannten statischen Reckalterung gibt es aber beim 70/30 Messing noch die dynamische Reckalterung (spontaneous strain aging), die auch mit dem Portevin-Le Châtelier Effekt bezeichnet wird. Dieses Phänomen ist charakterisiert durch eine sägezahnförmige Zugversuchskurve, die je nach Verformungsgeschwindigkeit bei 250–270°C auftritt. In diesem Temperaturgebiet tritt dann auch eine starke Versprödung auf, welche sich in einem Duktilitätsminimum äußert. Im Gegensatz zum Kriechen findet bei der spontanen Reckalterungsverprödung keine Hohlräumbildung statt, und zudem verläuft der Bruch transkristallin [3]. Dieses "spontaneous strain aging embrittlement" ist nur dann klar erkennlich, wenn der Korndurchmesser eine gewisse Größe nicht überschreitet, ansonsten dieses Phänomen durch Korngrenzgleitung maskiert wird.

4.3 Lagerungs- und Anwendungsbrüche

Als solche Brüche bezeichnet man diejenigen, welche ganz allgemein nach abgeschlossenen Herstellungsprozessen auftreten.

Sie schließen ein:

- hydrogen embrittlement
- liquid metal embrittlement
- stress cracking

4.3.1 hydrogen embrittlement

Die in der Praxis wohl wichtigste Art von "hydrogen embrittlement" – auf deutsch Wasserstoffversprödung genannt – ist der verzögerte Raumtemperatursprödbruch (ein sog. "delayed failure"). Wir behandeln hier nur diesen irreversiblen Typ und verweisen für die anderen Arten von Wasserstoffversprödung auf die Literatur [23, 24].

Diese Bruchart tritt vor allem bei inhomogen verformten Werkstücken auf, die lange gelagert werden. Sie zeichnet sich

anfänglich durch ein langsames und diskontinuierliches Wachstum aus. Wenn aber der noch ungerissene Querschnitt den inneren Spannungen nicht mehr standhält, kommt es zum spontan auftretenden Restbruch. Je nach Material und Bedingungen kann der Bruch durch Wasserstoffversprödung trans- oder interkristallin auftreten.

Dieses Phänomen wurde vor allem in Stählen ausführlich untersucht. Isler [1] hat es aber auch beim Lagern von kaltverformten, wasserstoffkranken α -Neusilberbarren mit Blei beobachtet. Die Barren können in einigen Monaten in der Längsrichtung vollständig aufgebrochen sein, nachdem anfänglich nur ganz feine, kaum von Auge sichtbare Haarrisse entstanden sind. Falls diese nicht als solche erkannt werden, kann man das nachfolgende Aufreißen bei einem Aufheizen auf 320°C fälschlicherweise als FC identifizieren.

4.3.2 Liquid metal embrittlement

Auch hier wird der englische Ausdruck genau übersetzt und zwar mit Flüssigmetall-Versprödung.

Diese Bruchart beschreibt einen Vorgang, durch den die Duktilität oder Bruchspannung eines festen Metalls – verglichen mit den gleichen Eigenschaften an Luft – durch benetzen der Oberfläche mit einem passenden flüssigen Metall reduziert wird. Dabei ändern sich Streckgrenzen- und Fließverhalten nicht signifikant [25].

Normalerweise ist der Riß interkristallin. Im typischen Fall wird dabei kein oder nur geringes Eindringen des flüssigen Metalles beobachtet. Da der Prozeß relativ temperaturunabhängig ist und immer schnell abläuft, erscheint er explosionsartig [1, 20, 25]. Beispiele von typischen Versprödungspaaren sind Kupfer und α -Messing in flüssigem Quecksilber, Wismut oder Lithium. Generell gilt, daß diese fest/flüssig Paare kleine oder keine gegenseitige Löslichkeit besitzen und auch keine intermetallische Verbindungen bilden. Diese umgehungsbedingte Sprödbruchart scheint zudem mit der Elektronegativität gemäß Pauling [25] im Zusammenhang zu stehen: Maximale Versprödung wird nur erreicht, wenn die Unterschiede der Elektronegativitäten der spezifischen Metallpaare verschwindend gering sind.

Interessant ist der Sonderfall des Versprödungspaars von Kupferwerkstoffen und Blei. Gemäß obiger Überlegungen sollte nämlich in diesem Fall eine Versprödung stattfinden [25, 26]. Das trifft aber bei normaler Versuchsführung nicht zu, und nur selten findet man deshalb Hinweise auf LME-Untersuchungen mit flüssigem Blei in Kupfer oder seinen Legierungen [1, 26–28]. Das liegt nach Kamdar [25] und Chadwick [28] daran, daß von außen angelegtes flüssiges Blei

um 350 °C die meisten Metalle nur sehr schlecht benetzt, gute Benetzung aber eine notwendige Bedingung für eine Versprödung ist. Wir führten diesbezügliche Zug- und Kerbschlagversuche bei verschiedenen Temperaturen durch und zwar mit bleihaltigen Neusilbern, d. h. mit Materialien, die das Blei im Innern enthalten. Auf diese Art fanden wir tatsächlich eine Bestätigung der oben aufgestellten Regel bezüglich der Elektronegativität, wonach flüssiges Blei in gewissen Kupferwerkstoffen wie z. B. Neusilber ein Versprödungspaar im Sinne von LME bilden muß. Aus diesen Versuchen folgt auch, daß flüssiges Blei im Metallinnern die Matrix viel mehr benetzt als von außen angelegtes.

Neben dieser wohl am typischsten Flüssigmetall-Versprödung gibt es noch zwei andere Arten, welche wir hier nur der Vollständigkeit halber erwähnen wollen. Im ersten Fall handelt es sich um eine Versprödung durch flüssige Metalle im Sinne einer Korrosion durch diffusionskontrollierte Penetration entlang den Korngrenzen [6]. Der zweite Fall betrifft eine Versprödung durch siedendes Quecksilber, ebenfalls im Sinne einer Korrosion entlang den Korngrenzen. Im Gegensatz zum zuerst aufgeführten Bruch, welcher explosionsartig auftritt und bei weitem die typischste LME-Art ist, handelt es sich in den beiden letzteren korrosionsartigen Phänomenen um verzögerte Brüche.

4.3.3 Stress-cracking

Dieser Ausdruck umfaßt auch die Begriffe "season cracking", "stress corrosion cracking" und "age cracking" [16]. Er kann auf deutsch ganz allgemein mit Spannungskorrosionsrissigkeit übersetzt werden, d. h. die Ribbildung unter Spannung in einer spezifischen korrosiven Umgebung. Man kann auch sagen, daß es sich hier um eine Beschleunigung des Korrosionsangriffes in Gegenwart von Spannungen handelt, was zu einer Versprödung des restlichen Querschnittes führt. Allerdings wird "season cracking" und sein Synonym "age cracking" meist nur speziell auf die Fälle angewendet, bei denen das Spannungsfeld durch innere Spannungen erzeugt wird, und wenn zusätzlich Ammoniak oder seine Verbindungen die Rolle des korrosiven Mediums spielen.

Die Spannungskorrosionsrissigkeit macht sich mit einem Aufreißen bemerkbar, falls innere oder äußere Spannungen vorhanden sind. Der RiB kann transkristallin oder interkristallin verlaufen, je nach der Zusammensetzung der Legierung [29].

Bezüglich Kupferwerkstoffen können als typische Beispiele Korrosionsbrüche von Messingen und Bronzen genannt werden, die unter Spannung stehen und mit Dämpfen von Ammoniak oder Harnstoff in Berührung kommen. Im Grunde genommen sollten auch die beiden im

vorigen Abschnitt letztgenannten LME-Brüche hier aufgeführt werden.

5 Mechanismen der wichtigsten Brucharten

Im folgenden wollen wir mit einiger Ausführlichkeit den Mechanismus beschreiben, welcher nach unserer Ansicht dem FC zu Grunde liegt. Dann werden wir für einige der anderen genannten Brucharten diejenigen Mechanismen kurz umreißen, welche heute als die wahrscheinlichsten angesehen werden. Die Bruchursache des "hot work cracking" ist nicht genügend bekannt und soll deshalb hier auch nicht diskutiert werden. Zudem sollen die Mechanismen der Spannungskorrosionsbrüche nicht aufgeführt werden.

5.1 Fire-cracking

Die in unseren Forschungsarbeiten erhaltenen Resultate gestatten, folgende Schlüsse bezüglich des FC-Mechanismus zu ziehen:

- I Eine niedrig schmelzende Phase muß vorhanden sein.
- II Hohe innere Spannungen müssen durch inhomogene Verformung in das Material eingeführt werden, welches deshalb eine relativ hohe Streckgrenze besitzen muß und beim Aufheizen die inneren Spannungen nur schlecht abzubauen vermag.
- III FC ist ein Spezialfall der spontanen Flüssigmetall-Versprödung mit interkristallinem RiBverlauf. Es wurde von uns gezeigt, daß flüssiges Blei festes α -Neusilber unter Spannung gut benetzt und mit letzterem ein spezifisches Versprödungspaar bildet.
- IV Es sind nur Legierungszustände anfällig auf FC, die beim raschen Aufheizen auf die Schmelztemperatur des Bleis bereits eine genügende Anzahl von RiBkeimen in Form von Poren aufweisen. α -Neusilberlegierungen mit Blei werden bei rund 750 °C auf diese Porenbildung hin konditioniert. Bei dieser Temperatur benetzt das flüssige Blei die Matrix entlang den Korngrenzen auch im ungespannten Zustand. Beim Abschrecken entstehen infolge Kerbwirkung um die Bleipartikel herum Mikrorisse, die während der nachfolgenden Kaltverformung erhalten bleiben. Erst beim raschen FC-Aufheizen erweitern sich dann diese Mikrorisse unter Wirkung vom Blei und vom makroskopischen inneren Spannungsfeld zu einem MakroriB.

Untersuchungen über das Verformungsverhalten verschiedener wärmebehandelter Neusilber ergaben, daß die mikroskopischen Eigenspannungskonzentrationen an den Korngrenzen nicht so wichtig sind, wie früher angenommen wurde [1]. Dasselbe gilt für die in CuNiZn auftretenden Ordnungsphänomene [3]. Von entscheidender Bedeutung sind hin-

gegen die Verunreinigungen und die Wärmebehandlungen, sowie deren Abkühlgeschwindigkeiten vor der Kaltverformung. Diese Parameter beeinflussen die Benetzbarkeit von Blei auf Neusilber und damit auch die so bedeutungsvolle Porendichte. Zur Zeit ist noch ungeklärt, welche Verunreinigungen vor allem wichtig sind, und wie sie die Benetzbarkeit des Bleis beeinflussen. Besonders interessant wäre in diesem Zusammenhang eine umfassende Untersuchung über den Einfluß vom Sauerstoff, welcher zum Teil in Form eines Spinells ausgeschieden ist [4].

5.2 Intergranular parting

Gemäß Wilson und Palmer [17] liegt die Ursache dieser Versprödungsart in der Bildung von interkristallinen Poren während des Aufheizens unter der Einwirkung von Eigenspannungen. Dies ist etwa ähnlich der Hohlräumbildung beim Kriechen [7, 17]. Demgemäß wird angenommen, daß Hohlräume unter Spannung an Korngrenzensprüngen gebildet werden, und daß sie durch Leerstellenkondensation wachsen [7].

Intergranular parting tritt unterhalb der Rekristallisationstemperatur auf und zwar schon nach kurzer Zeit. Die Gefahr dieser Art von Ribbildung kann vermindert werden durch:

- möglichst kleine Korngröße
- minimale innere Spannungen und daher Vermeidung von mittleren Verformungsgraden
- möglichst kurze Haltezeiten im kritischen Temperaturgebiet.

5.3 Precipitation stress cracking

Baldwin [18] führt diese Ribbildung auf eine Überlagerung von inneren Spannungen zurück, welche einerseits durch Kaltverformung und andererseits durch die Volumenänderung während der Ausscheidung erzeugt werden.

5.4 Spontaneous strain aging embrittlement

Im Gegensatz zur Warmrissigkeit bedingt durch Hohlräumbildung basiert diese transkristalline Ribart auf einer diffusionskontrollierten Wechselwirkung zwischen gelösten Atomen und Versetzungen, ähnlich wie es für die sog. Blausprödigkeit in Stählen zutrifft [31]. Im Falle von 70/30 Messing spielen die Zink Atome die Rolle der in Frage stehenden gelösten Atome.

5.5 Hydrogen embrittlement

Der durch Wasserstoff bedingte verzögerte Raumtemperaturbruch wurde vor allem bei Stählen untersucht [23, 32]. Nach Isler [1] sind die Gründe dieses Lagerbruches bei Kupferwerkstoffen dieselben. Die heutigen Kenntnisse über einen möglichen Mechanismus können wie folgt zusammengefaßt werden: Die

Taballe 1: Charakterialerung der äußeren Bedingungen, die zur Veraprödung führen, und einige der wichtigen Rißmerkmale

Veraprödungs- oder Bruchart	Herstellungs- prozeß/Lagerung		Wärme- behandlung		Äußere Umgebung (ohne T)		flüssige Phase		Sichtbarkeit der Risse in Praxis		Rißweg		Zeitspanne der Rißausbreitg.		Diffusion			
	beim Glühen	beim Warmverformen	beim Lagern/ Anwendung	beim Aufheizen	beim Halten	beim Abschrecken	spielt eine Rolle	spielt keine Rolle	vorhanden und notwendig	und nicht notwendig	direkt beim Auftreten	im folgenden Prozeß	interkristallin	transkristallin	spontan, sofort	verzögert	wichtig	spielt keine Rolle
fire cracking	X		X				X	X		X		X		X				X
quench cracks	X					X	X	X		X		X		X				X
intergranluar parting	X				X		X		X		X	X			X	X		
precipitation stress cracking	X				X		X		X	X	X		X		X	X		
strain aging embrittlement		X			X		X		X	X			X		X	X		
hot work cracking		X			X		X		X	X		X		X				X
hot shortness		X			X		X	X		X		X		X				X
liquid metal embrittlement			X	X			X	X		X		X		X				X
hydrogen embrittlement			X		-		X	X		X	X		X	X		X	X	
stress cracking			X		-		X		X	X		X	X		X	X		

Es bedeuten: Leerfeld: trifft nicht zu oder ist keine notwendige Bedingung
 X: trifft zu oder ist eine notwendige Bedingung
 -: keine Wärmebehandlung

interstitiell gelösten Wasserstoffatome diffundieren zu Spannungskonzentrationen hin, so wie das z. B. an Mikrorissen oder Poren der Fall ist.

Folgende Wirkungen werden dabei vorgeschlagen:

- Der atomare Wasserstoff wandelt sich an Poren zu molekularem Wasserstoff zurück und dadurch entwickeln sich Drücke, welche sich den bereits vorhandenen inneren Spannungen überlagern.
- Der Wasserstoff wird an den Bruchflächen adsorbiert und erniedrigt somit die Oberflächenenergie, was bekanntlich die Rißausbreitung erleichtert.
- Der Wasserstoff erniedrigt die Gitterkohäsion an der Rißspitze und fördert so die Fortpflanzung des Risses.

Sobald sich der Riß verlängert, entfernt er sich von der Wasserstoffkonzentration und kommt daher bald zum Stehen. In allen 3 Fällen geht deshalb jedem Stadium der Rißausbreitung eine erneute Wasserstoff-Diffusion an die neue Lage der Rißspitze voraus, was der Rißfortpflanzung einen diskontinuierlichen Charakter verleiht.

5.6 Liquid metal embrittlement

Einen sehr guten Überblick über die bisher gemachten Mechanismusvorschlä-

ge bezüglich des LME findet man in der ausgezeichneten Abhandlung von Kamdar [25]. Dieser kommt zum Schluß, daß die Veraprödung gemäß LME am besten aus der Erniedrigung der atomaren Kohäsionskräfte am Rißgrund, welche durch Adsorption des flüssigen Metalls bewirkt wird, erklärt werden kann. Es versteht sich von selbst, daß nach diesem Modell die flüssige Phase immer am Rißgrund vorhanden sein muß, d. h. sie muß dem Riß bei seiner sehr raschen Ausbreitung folgen können. Dies soll durch nur schwach temperaturabhängige und schnelle Diffusion von flüssigen Metallatomen über einer ebenfalls flüssigen Schicht derselben Metallart bewerkstelligt werden.

6 Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

In Tabelle 1 haben wir versucht, die Eigenarten der verschiedenen Brucharten so zusammenzustellen, daß sie voneinander unterschieden werden können. Dazu müssen folgende Bemerkungen gemacht werden:

- I "fire-cracking" wird separat vom LME klassiert.
- II Unter LME wird nur jene Art aufgeführt, welche nicht-korrosiven Charakter hat, d. h. welche am typischsten ist.

III Unter "Sichtbarkeit des Risses im folgenden Prozeß" muß verstanden werden, daß ein im Innern tatsächlich vorhandener Riß die Oberfläche noch nicht erreicht hat und nicht, daß man ihn mangels sorgfältiger Analyse nicht schon früher entdeckt hat.

IV Dort, wo unter einem Gesichtspunkt zwei Möglichkeiten angegeben sind, trifft natürlich jeweils nur eine zu und zwar je nach Material oder äußeren Umständen.

Es kann also nicht genügend unterstrichen werden, wie außerordentlich wichtig es ist, den Bruchanfang oder die Veraprödung zeitlich oder prozeßmäßig richtig identifizieren zu können. Wie schon gesagt, können in einer unsorgfältig ausgeführten ersten Analyse beispielsweise die Haarrisse einer Wasserstoffveraprödung übersehen werden, wodurch der Bruch hinterher einer anderen Ursache zugeschrieben wird, wie beispielsweise dem FC.

Ganz allgemein geht aus unseren Betrachtungen hervor, daß man nicht einfach eine Bruchbezeichnung übernehmen sollte, ohne sie kurz zu definieren, da die Gültigkeit der von uns angegebenen Begriffe noch nicht generellen Eingang gefunden hat. Das hängt einerseits damit zusammen, daß verschiedene Autoren für das gleiche Phänomen verschiedenartige Ausdrücke verwenden,

und andererseits, daß gewisse Begriffe im Verlaufe der Zeit eine andere Bedeutung erhalten haben.

Es dürfte klar sein, daß unsere Erläuterungen keine allgemeingültigen Rezepte sind, um alle Sprödbruchphänomene nach entstandenem Bruch eindeutig zu identifizieren.

Wir versuchten soweit Klarheit zu schaffen, daß möglichst sachkundige und gerechtfertigte Maßnahmen zur Verringerung der Rißanfälligkei von Kupferwerkstoffen getroffen werden können.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Finanzierung des Projektes, innerhalb dessen die Studie durchgeführt wurde. Dieser Artikel hat zum Teil die Dissertation zur Grundlage, die von Herrn Hans-Walter SCHLAEPFER an der Universität Neuenburg zur Erreichung des Grades eines Dr. rar. nat. eingereicht wurde.

Schrifttum

1. Isler, P.: Etude Experimentale de la Fissuration des Alliages CuNiZn durant le Chauffage au Revenu (1970), thèse de doctorat Université Neuchâtel
2. Isler, P., Form, W.: Jnl of Metals 100, (1972), 107-113
3. Schlaepfer, H.-W.: Beitrag zur Verhinderung des "Fire-Cracking" in ordnungsfähigen α -Cu-NiZn Legierungen mit Blei, Dissertation Neuenburg (1977)
4. Schlaepfer, H.-W., Form, W.: Z. Metallkunde 68 (1977), 62-68
5. Peguiron, N.: Contribution à l'Etude de la Fissuration au Revenu des Maillechorts (1976), travail de diplôme Neuchâtel
6. Stoloff, N. S.: Liquid Metal Embrittlement, Surfaces and Interfaces V, II, Syracuse Univ. Press, New York (1968), 157-182
7. Sato, S., Otsu, T., Hata, E.: Jnl Inst of Metals 98 (1970), 1-7
8. Duerrschnabel, W.: Spannungsfrei-Glühen, Fachbericht Nr. 14 der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde e. V.
9. Wieland-Buch der Schwermetalle, Eigenschaften und Vererbeitung (1964), 72
10. Alkins, W. E.: Jnl Inst. of Metals, 30 (1923) 189
11. Zuarrre, T.: Pro Metall, 13 (1960), 307-314
12. Campbell, H. S.: Jnl of the Inst. of Met., 101 (1973), 232-235
13. Ruehle, M.: METALL 30 (1976), 416-424
14. Desh, C. H.: Jnl Inst. of Metals, 4 (1910), 235-247
15. Jones, E. O., Whitehead, E.: Trans AIME 73 (1926), 834
16. Bailey, A. R.: Met Rev 8 (1961), 101
17. Wilson, F. H., Palmer, E. W.: Trans AIME 185 (1949), 995
18. Baldwin, W. M.: Proc ASTM 49 (1949), 1
19. Heranguel, J.: Le Nouailles, Rév. de Mét. 5 (1957)
20. ASM-Metals Handbook Nr. 10, Failure Analysis and Prevention, USA (1975)
21. Diatar jr., G. E.: "Mechanical Metallurgy", Mc Graw Hill (1961), 456
22. ASM-Metals Handbook, (1948), 7
23. Danis, D., Blanchard, P., Fragilité et Fragilisation des Métaux et Alliages, Dunod Paris (1963)
24. Rogers, H. C.: Science 159 (1968), Nr. 3819, 1057
25. Kamdar, M. H.: Embrittlement by Liquid Metals, Progress in Material Science, Vol. 15, Nr. 4 (1973), Pergamon Press
26. Buchner, K. H., Albricht, D. L.: Ztg Metallkunde 64 (1973), 818-821
27. Eborall, R., Gregory, P.: Jnl Inst. of Metals 84 (1955/56), 88
28. Chadwick, R.: Jnl Inst. of Metals 97 (1969), 93-95
29. Robertson, W. D., Tetelman, A. S.: In "Strengthening Mechanisms in Solids" ASM, Metals Park, Ohio, USA, 217
30. Koch, C. C., Troiano, A. R.: ASM Trans Quart 57 (1964), 519
31. Tetelman, A. S.: In "Fracture of Solids", Interscience, New York (1963), 671
32. Troiano, A. R.: Trans ASM, Vol. 52, (1960), 54