

铍青铜的金相分析

三〇三所 彭 令

铍青铜具有耐蚀、耐磨、耐疲劳和高强度、高弹性以及高导电性,还具有顺磁和受冲击时不产生火花的特性,已在航空、电子、精密仪表、原子能等部门获得广泛应用。国外除用作高级敏感弹性材料外,还用作抗磨、抗腐蚀的高强度材料,如海底中继器压力壳等。

一、铍青铜金相学的基础

1. 铍青铜合金的时效硬化

铍青铜是一种典型的时效硬化型合金,它完全满足如 J. B. Kuhn 指出的下述四个条件^[1]: 1. 某相在基体金属中的固溶度随温度的升高而增大; 2. 所得的固溶体能高温淬火,

使溶质相固溶后能随母相保留到常温而不析出; 3. 溶解在固溶体中的溶质相能通过低温加热而沉淀析出; 4. 沉淀相必须和母相基体有结构联系,能使合金的性质发生重要的变化。

图 1 为 Cu-Be 二元合金平衡图。由图可见,在铍溶解于铜的 α 固溶体中,铍的溶解度随温度有明显的变化: 在 866°C 时约为 2.7%。在共析温度 605°C 时为 1.55%,而在常温下溶解量非常微小,不超过 0.2%。由此可见,铍铜合金具有显著的沉淀硬化效果,能大幅度改善合金性能。

合金性能的改善程度与铍含量有密切关系。含铍 1% 左右开始有时效硬化效果; 含 2~2.5% 铍时硬化达到峰值。当含铍量超过 2.5% 时,合金的脆性随含铍量增加而增加,使合金机械性能和弹性性能变坏,造成加工困难,甚至开裂,以致不适宜作高级弹性材料。铍含量过高还会使材料成本提高,价格昂贵。因此,除原子能工业等特殊用场外,一般实用工业铍铜都限制含铍量不超过 2.5%。如我国生产的铍青铜,最高含铍量是 2.3~2.6%; 苏、德、日、美等国除添加元素不同外,铍含量基本都在这个含量附近。由于高铍合金价格昂贵,妨碍推广使用,近年来一些国家开始致力于以 Cu-Ni-Be 系合金为中心的低铍合金的研究^[2]。另外,铍青铜的时效硬化与 Spinodal 分解有关,国外已开始研究如何利用 Spinodal 分解来改善铍青铜的性能^[3]。

2. 铍青铜的相成份及性能

从铜-铍二元合金状态图可知,铜与铍形成一系列固溶体。 α 固溶体具有面心立方晶格,

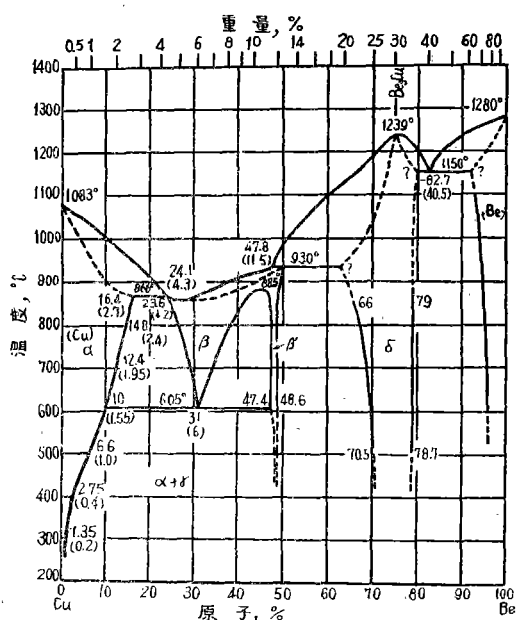


图 1 Cu-Be 平衡图

性质柔软, 晶格常数为 3.56 \AA , 并随含铍量增加而减小。 β 相是一种铜铍电子化合物, 电子浓度为 $3/2$, 具有铍原子在铜中呈规则分布的体心立方晶格, 点阵常数为 2.79 \AA 。 β 相的硬度比 α 相高得多, 故合金淬火后如出现过多的 β 相将使组织不均匀, 影响合金的工艺性能。 γ 相新称 β' 相, 同属铜铍电子化合物, 具有体心立方晶格, 点阵常数为 2.70 \AA , 但晶格原子排列呈有序态, 属于超结构。 γ 相很硬脆, 在沉淀析出时可以显著提高合金的强度和硬度, 是时效过程中的强化相。

上述各相的硬度可参见表1中数值。

表1 铍青铜各相在不同状态下的硬度*

相 名	热 处 理 状 态	显微硬度 公斤/毫米 ²
α	780°C淬火	120~140
α	冷变形	240~280
α	320°C, 2小时时效	320~400
β	780°C淬火	200~240
β	冷变形	340~400
γ	320°C, 2小时时效	600~660
$\alpha + \beta$	780°C淬火	120~150
$\alpha + \gamma$	320°C, 2小时时效 (包括硬态时效)	340~460

* 部分数据参照文献[3]、[4]。

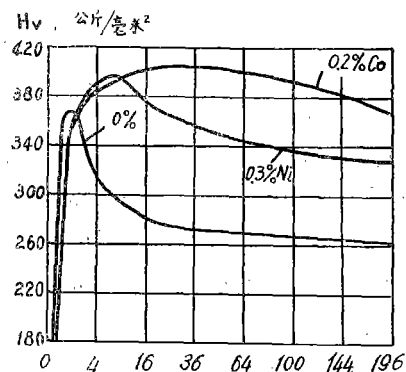


图2 添加元素对铍青铜时效性能的影响(750°C淬火后于300°C时效)

3. 铍青铜的晶界效应

晶界效应是铍青铜材料的固有特点。由于平衡相 γ 相往往在 α 相晶粒的边界优先析出并集聚长大, 导致合金组织与性能不均匀, 尤其是弹性滞后和循环强度都明显恶化。图2是在加有和没有添加元素两种情况下时效的硬化曲线。由图可见, 当没有添加抑制晶界效应的元素时, 合金的时效硬化在很短的时间内就完成了, 硬度的峰值也远比添加有镍或钴的合金低。时效时间稍长, 硬度就开始急剧下降, 即发生过时效。而添加镍或钴的合金时效过程中, 硬度峰值高, 性能随时间的变化比较平稳。

铍青铜的晶界效应也并非绝对无益, 一些西方国家甚至有意添加某些促进晶界效应的微量元素, 如P、Bi、Te等, 制成专门的一类易切削铍铜合金^[5]。

二、不同热处理状态下的

铍青铜组织

1. 软态铍青铜的组织

通常QBe2.5和QBe2合金的淬火温度为780°C, QBe1.9合金为800°C。淬火时, 合金固溶越充分, 随后时效的性能越好。

图3~6分别为QBe1.9、QBe2和QBe2.5三个牌号的铍青铜淬火后的软态组织。

QBe2.5合金淬火后, 在基体 α 晶粒之间分布着白色发亮的 β 相。 β 相或分散, 或呈条链状, 从合金性能讲, β 相以细小分散为佳。

QBe2和QBe1.9合金的淬火组织基本为 α 单相结构。由于原材质量上的多种原因(如铸锭成分偏析大、加工工艺不完善、未充分固溶等等), 合金中还经常存在 β 相, 一般呈点状分布, 甚至也以堆集块状和条链状出现。

铍青铜中 β 相分布的一般规律是: 合金含铍量愈低, β 相愈细小, 分布愈均匀, 尤以QBe1.9合金最理想。

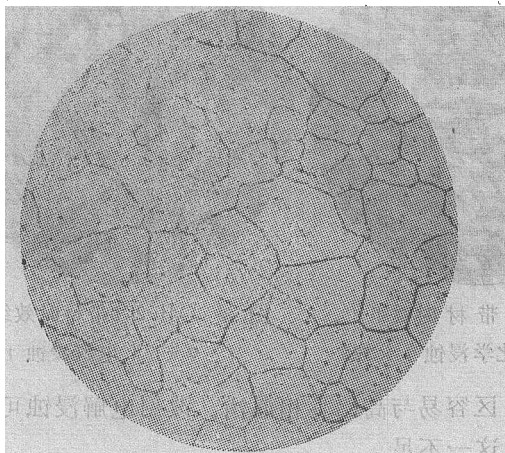


图 3 QBe1.9合金淬火组织, α 相 $\times 200$

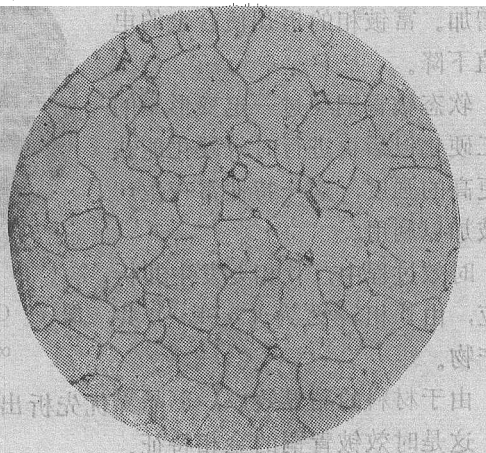


图 4 QBe2合金淬火组织, $\alpha + \beta$, β 相呈点状分布 $\times 200$

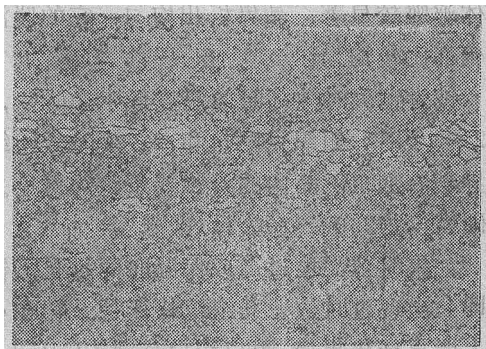


图 5 QBe2.5合金淬火组织, $\alpha + \beta$, 白亮块状为 β 相 $\times 200$

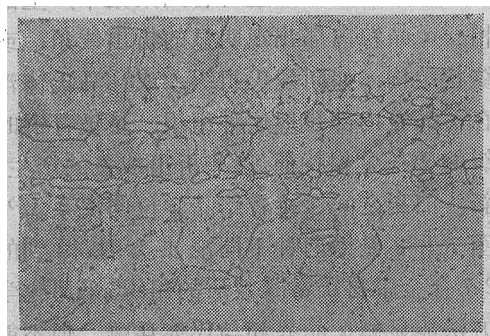


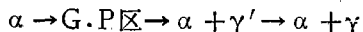
图 6 QBe2.5合金淬火组织, $\alpha + \beta$, β 相呈条链状分布 $\times 200$

2. 铍青铜的时效组织

铍青铜淬火得到的 α 相是不稳定的过饱和固溶体,它在随后的加热过程中会沉淀析出,过剩的铍原子脱溶形成 γ 相优先分布于 α 晶界,直至整个基体。伴随沉淀析出过程,合金的强度、硬度和弹性等性能大大提高,这就是铍青铜的沉淀硬化现象。

铍青铜的硬化机理具有类似Al-Cu合金的特征^[6],从过饱和固溶体中脱溶出来的新相,先经过铍的富集在 α 晶内形成溶质原子的面心

集合态,即所谓G.P区,然后过渡到亚稳定状态的 γ' 相,最后变成稳定的平衡态 γ 相析出并长大。它的全过程可表示为:



由亚稳态变到平衡态是沉淀相与母相逐渐脱离共格关系的过程。硬化主要是在形成G.P区和 γ' -亚稳相时使 α 相晶格产生畸变而引起的。一旦形成稳定的平衡相,它们与 α 相的共格关系即被破坏,随着 γ 相的聚集长大,合金的机械性能便开始下降和恶化,这就是过时效

的开始。由于铍原子半径比铜原子小，时效初期 α 晶体点阵常数迅速增加。富铍相的析出使合金的电阻值下降。

软态铍青铜经过一定变形量的加工硬化以后再进行时效硬化能获得更高的强度，这一特性常在生产中被加以利用。

时效过程中， β 相要发生共析反应，由 β 相转变为 $(\alpha + \gamma)$ 共析产物。

由于材料的晶界效应， α 晶界优先析出变粗，这是时效铍青铜的金相特征。

一般在 $310 \sim 330^\circ\text{C}$ 范围内加热 $2 \sim 3$ 小时得到的是正常时效组织， H_v 可达 $380 \sim 400$ 公斤/毫米²，常用于要求硬度和耐磨性高的产品。此时， α 晶界加粗，晶界上可看到聚集不严重的沉淀相。 α 晶粒内部出现明显的析出线条，或称波纹状结构，如同魏氏组织，或称马氏体浮雕。在 α 晶粒内部出现这种组织，是铍青铜时效组织的又一金相特征。这些析出线条的产生，表明新、旧相之间保持着结晶学位向关系^[7]。

图7和8是用两种不同浸蚀方法得到的QBe2.5合金带材正常时效后的组织。采用化学浸蚀方法能显露 α 晶界和马氏体浮雕，但不能显示 $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma)$ 共析组织，致使共析转变

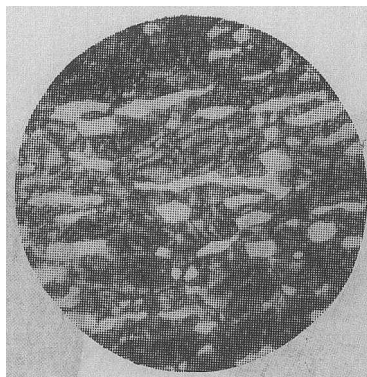


图7 QBe2.5带材时效组织， $\alpha + \gamma$ (化学浸蚀) $\times 320$

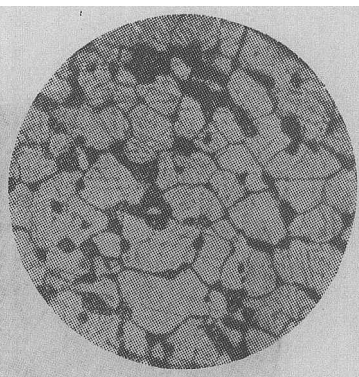


图8 QBe2.5带材时效组织， $\alpha + \gamma$ (电解浸蚀) $\times 320$

区容易与高温 β 相混淆。改用电解浸蚀可克服这一不足。

图9和10分别为QBe2和QBe1.9带材的正常时效组织。区别于QBe2及QBe2.5的是，QBe1.9合金由于添加元素的功效 α 晶内的马氏体浮雕较显著，晶界析出均匀；它的脱溶和强化都比较均匀。

铍青铜欠时效（时效温度低于 300°C ，加热 $2 \sim 3$ 小时）组织见图11和12。欠时效组织中晶界稍有加粗，晶内的析出线条隐约可见。这时硬度仅为 $250 \sim 320$ 公斤/毫米²。

如果时效温度过高或保温时间过长，铍青铜即会出现过时效。其组织特征是 γ 相在 α 晶界上严重球化集聚。图13和14分别为QBe2.5及QBe1.9合金带材的过时效组织。

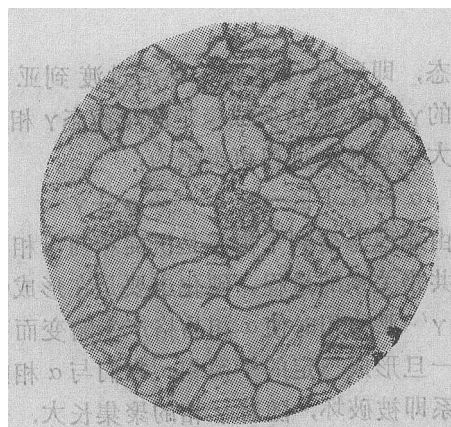


图9 QBe2带材时效组织， $\alpha + \gamma$ (电解浸蚀) $\times 200$

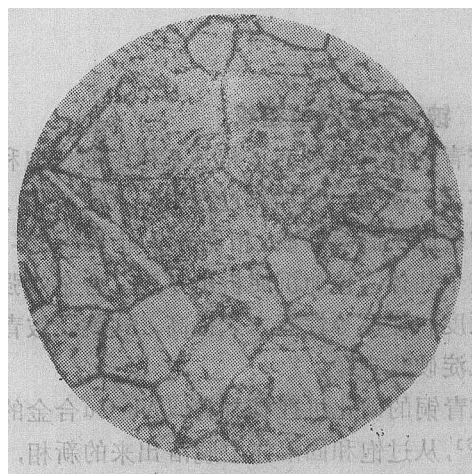


图10 QBe1.9带材时效组织， $\alpha + \gamma$ (电解浸蚀) $\times 500$

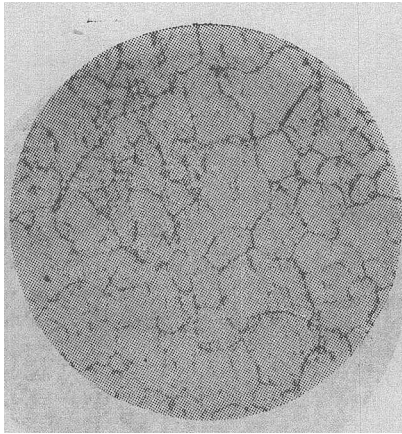


图 11 QBe2带材欠时效组织 $\times 200$

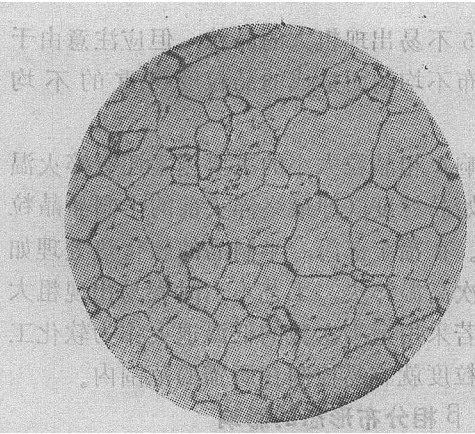


图 12 QBe1.9带材欠时效组织 $\times 200$

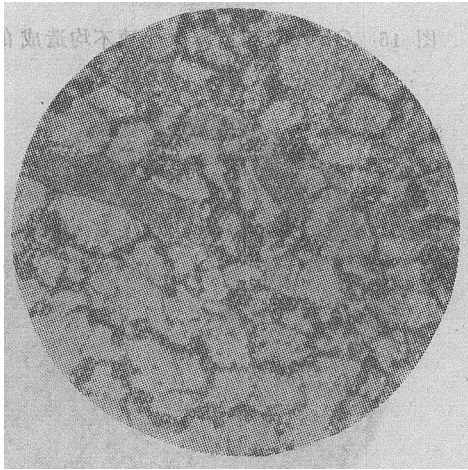


图 13 QBe2.5带材过时效组织, $\alpha + \gamma$ $\times 500$

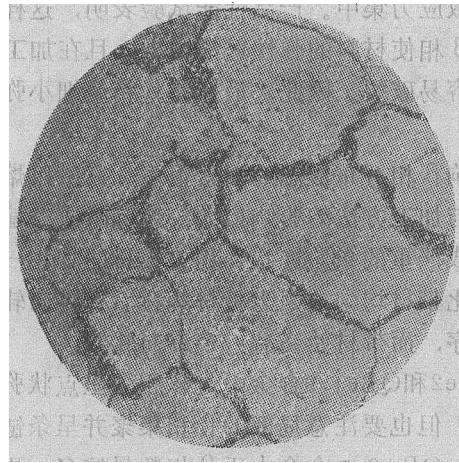


图 14 QBe1.9带材过时效组织, $\alpha + \gamma$ $\times 500$

研究铍青铜的时效硬化过程及其变化趋势, 可以充分利用材料的特性, 对航空产品的生产工艺有重要的意义。例如利用欠时效可以使材料获得较宽的抗拉强度—屈服强度区(T_s — Y_s 区), 既有满意的抗拉强度, 又有较好的成型性, 常用于要求耐疲劳性能好的产品。而利用轻微的过时效可以使膜盒平整, 材料在强度及硬度降低不多的情况下具有更好的综合性能, 常用于要求弹性及温度稳定性好的敏感元件^[8]。

三、航空用材的金相检查

影响铍铜产品性能的因素很多, 但对用户原材检查来说, 主要是 α 相的晶粒度和 β 相的分布形态以及材料的缺陷组织。航空用材对这

些必须严格控制。

1. α 相晶粒度的影响

试验证明, 铍青铜原材的晶粒度一般以15~45微米为宜。晶粒太小, 合金的塑性和疲劳寿命都降低。而且, 由于小晶粒的形成往往与铍未能充分固溶有关, 材料的迟滞率增大。反之, 当平均直径大于55微米以上时, 在加工成型过程中容易起皱(俗称“桔皮”现象), 材料的周期强度也降低, 同时, 零件在时效处理过程中表面容易氧化。

晶粒大小与合金成分及热处理工艺有关。铍青铜晶粒大小除受变形—再结晶规律影响外, 还受 β 相分布形态的影响。QBe2合金的晶粒比QBe2.5容易粗大, 因为QBe2.5合金有较多的 β 相分布在 α 晶界上, 阻碍了晶粒长大。

QBe 2.5 不易出现粗大的晶粒，但应注意由于 β 相分布不均匀而造成的晶粒度严重的不均匀。

影响 α 相晶粒大小的主要因素还有淬火温度与原始晶粒度（即最终淬火前的半制品晶粒大小）。在冶金部门，半制品的软化热处理如采用多次高温淬火，工艺不当时容易出现粗大晶粒；若采用适当次数的低温退火作为软化工序，晶粒度就容易控制在所需的范围内。

2. β 相分布形态的影响

铍青铜中， β 相性脆，当其呈条链状分布时会导致应力集中。产品性能试验表明，这样分布的 β 相使材料的弹性迟滞增大；且在加工成形时容易破裂。因此，最好使 β 相呈细小弥散分布。

影响 β 相分布形态的因素很多，其中以熔炼方法与加工方法的影响最大。熔炼时成分偏析常造成严重的条、链状 β 相。板材的 β 相一般分布比带材均匀，因为板材落料后有横向轧制的工序，而带材始终沿一个方向轧制。

QBe2和QBe1.9合金中， β 相多呈点状弥散分布，但也要注意局部的 β 相集聚并呈条链状分布。QBe 2.5 合金由于 β 相数量较多，更应侧重控制 β 相的分布级别。

3. 铍青铜的金相检验标准

可供铍青铜晶粒度和 β 相检验用的金相标准有冶金部颁发的 YB552—75，即《铍青铜条材和带材标准》。

应该指出的是，铍青铜金相检验用的试样应该纵向取样，才比较符合实际。

4. 铍青铜的缺陷组织

进厂原材中可能碰到的缺陷除冶标规定的那些项目（如裂纹、起皮、起泡、凹坑、夹杂和断口分层等）外，往往还有淬火冷速不均引起的析出和加热不均引起的固溶不足。这两种情况在软态原材中比较常见。由于组织上的不均匀，性能也不一样，若按常规工艺进行投产和热处理时，就不可能达到预期的性能。

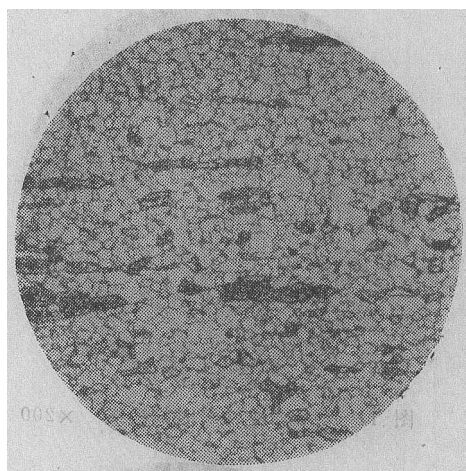


图 15 QBe2.5 带材淬火冷速不均造成的析出，
 $(\alpha + \gamma) + \beta$ $\times 200$

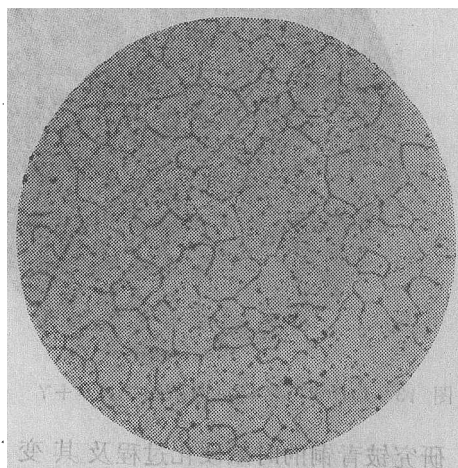


图 16 QBe1.9带材淬火时固溶不足的组织 $\times 200$

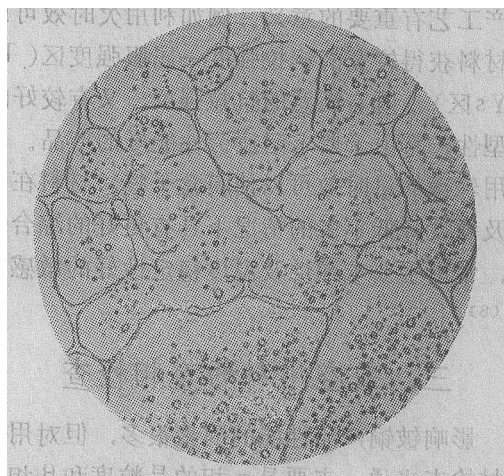


图 17 铍青铜严重过烧组织（材料：QBe1.9带材） $\times 200$

图15是软态 QBe 2.5 带材由于淬火冷却速度不均造成的缺陷组织。组织中 β 相发生了 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ 共析转变，经电解浸蚀后发黑。

图16为QBe 1.9 带材淬火固溶不足的缺陷组织。由于加热不足的部位固溶不充分，晶粒内部有析出物残存，晶界也不连续。

造成上述缺陷的原因主要是原材料的生产条件，如带材成卷加热和冷却。对于有这类缺陷的原材，用户进料后可以采用再次重复淬火来改善。

另有一种不可挽救的缺陷组织，那就是过烧。图17是QBe1.9带材在360℃淬火的严重过烧组织。图18是QBe 2 带材短时间轻微过烧组织，过烧部位在受热较快的边缘两侧。

关于缺陷组织还有必要谈谈夹杂相。我们

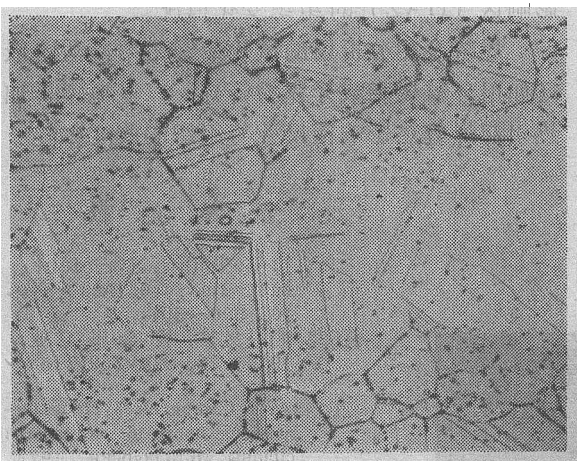


图 18 QBe2带材轻微过烧组织 ×200

经常发现铍青铜组织中存在一些弥散黑点，这些黑点在高倍下（放大1000倍以上）与亮白色的点状 β 相有明显差异；即使在充分固溶后的淬火组织中仍然存在，说明它们也决非是 γ 相。这些夹杂究竟是氧化钛和碳化钛或其它，以及它们对合金性能的影响如何，目前尚缺乏系统的研究。金相分析中发现，这种夹杂越多，断口分层就越严重，说明这类夹杂相沿轧制方向分布是造成断口分层的关键。

四、铍青铜金相试样的制备

1. 浸蚀剂的选择

由于铍青铜基体具有很强的抗腐蚀性能，如何完整地显示晶粒度并清晰地区别 α 相与 β 相，就成了铍青铜金相制样过程中的关键。目前公推的有效方法是在1%的 Cr_2O_3 水溶液中进行电解浸蚀。阴极材料用铝板或不锈钢、紫铜均可。对于不同状态的铍青铜，选用最佳电解规范时可参照表 2。

表 2 铍青铜金相试片的电解浸蚀规范

材料状态	极间电压 伏	浸蚀时间 秒	说 明
淬 火	4~6	20~30	含铍量低的合金取上限，QBe2.5取下限
冷轧	淬火	3~5	
	低温退火	1.5~2	5~15
时 效	2~4	5~15	欠时效试样取上限，过时效试样取下限

电解浸蚀方法的优点是对晶界反应十分敏感， γ 相最易受蚀而发黑。缺点是不容易区分 α 和 β 两相。在这种情况下，可辅之以化学浸蚀方法，即经电解浸蚀后再用氯化铜氨水溶液浸蚀，使 α 相受蚀发暗，而 β 相依旧白亮。氯化铜氨水溶液的配方为：8 克 CuCl_2 加 100 毫升饱和氨水。

2. 几个小经验

1) 采用电解浸蚀法显露晶粒度时，低铍牌号的合金可将电解液中 Cr_2O_3 的浓度提高到5~8%，再适当调整一下电解规范。

2) 化学浸蚀剂最好使用前新配。而电解液新配的不如用过几次、含有一定金属离子的旧液好用。

3) 铬酐同酒精混合容易发热，电解浸蚀后应彻底洗净 Cr_2O_3 ，再用酒精擦拭，不然会污损试片。

4) 软态试片用机械抛光很难彻底消除划

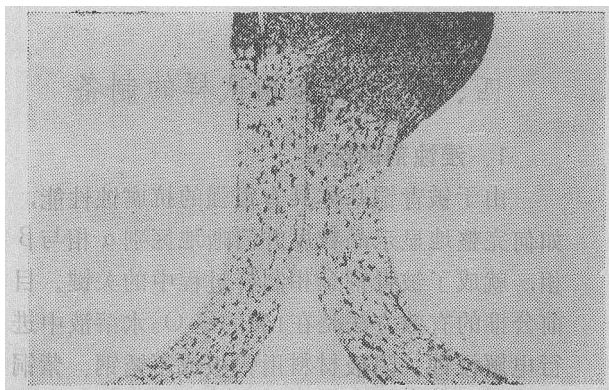


图 19 电子束焊的膜盒焊缝结构
(材料: QBe2.5) $\times 70$

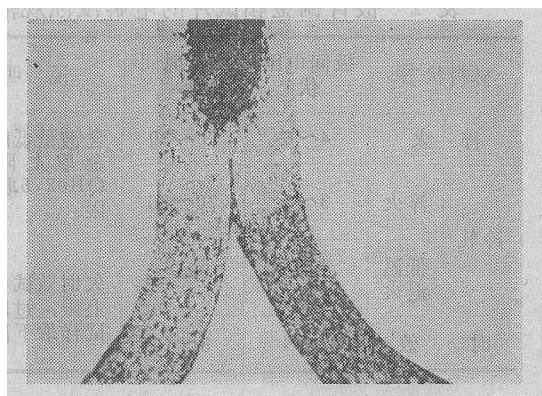


图 20 滚焊的膜盒焊缝结构 (材料: QBe2.5) $\times 70$

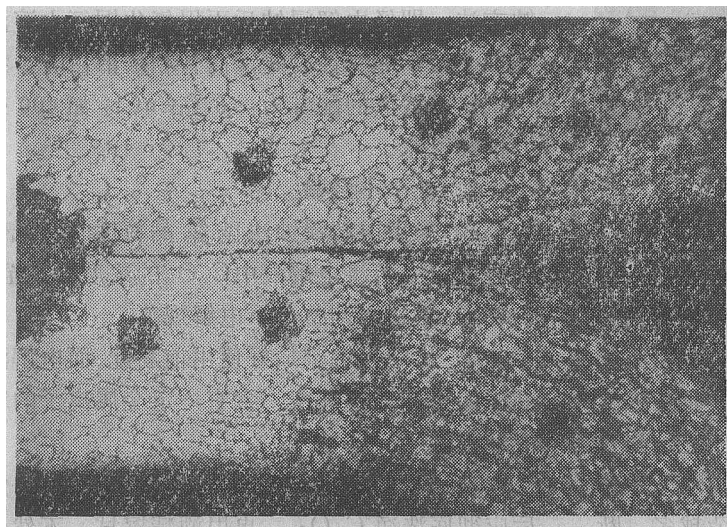


图 21 滚焊膜盒热影响区的组织 (材料: QBe2.5) $\times 160$

痕, 最好在机械抛光后辅之以电解抛光。电解抛光液用正磷酸, 阴极材料为铝板或不锈钢板, 抛光规范为2~3伏, 20~30秒。

5) 软时效态的原材检查晶粒度和 β 相时, 要克服 α 晶界及原有高温 β 相已被析出相和共析产物模糊或掩盖的困难。这时可利用电解抛光液正磷酸轻轻擦拭试样表面。

3. 铍青铜焊缝组织的金相分析

检查焊缝金相结构是衡量焊接质量的主要手段之一。

我们曾在航空膜盒的电子束焊与滚焊工艺对比研究中, 采用 Cr_2O_3 水溶液电解浸蚀与氯化铜氨水溶液化学浸蚀相结合的方法制备焊缝分析用的磨片, 收到了满意的效果。图19和20是QBe2.5合金膜盒采用电子束焊和滚焊两种工艺得到的焊缝结构全观。图21是滚焊膜盒热影响区(HAZ)的组织变化情况。

焊缝金相分析用的试片最好采用冷法镶嵌(如用环氧树脂或牙托粉等), 以避免镶样加热引起焊缝热影响区尺寸与组织的改变。

参 考 文 献

- [1] J. B. Kuhn: J. Scient. Instrum., 40[1963], No. 10, 500~501.
- [2] 西村义雄: 新金属工业, 1977, 22, No.259, 183~188.
- [3] А.П. Смирягин等: Промышленные цветные металлы и сплавы, Металлургия, 1974, 224~236.
- [4] 一机部机械院材料所: 铍青铜的试制及其性能和工艺的研究(内部), 1966年1月。
- [5] 《电气学会技术报告》, 昭和46年(1971)3月, (I部)第98号, 1~28.
- [6] Я.С. 乌曼斯基等: 金属学物理基础, 中国科学院金属研究所译, 科学出版社, 1958年, 399~413.
- [7] 徐祖耀: 金属学原理, 上海科学技术出版社, 1964, 449~455.
- [8] 国营太行仪表厂冶金科: 几种铜铍合金时效组织特征的试验小结, 1977年。
- [9] 西村义雄: 新金属工业, 1977, 22, No.8, 13~18.