

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

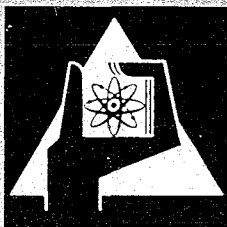
Februar 1969

KFK 935

Institut für Material- und Festkörperforschung

Ausscheidungsverhalten von Nickel-Vanadin-Legierungen

K.-H. Kramer



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1969

KFK 935

Institut für Material- und Festkörperforschung

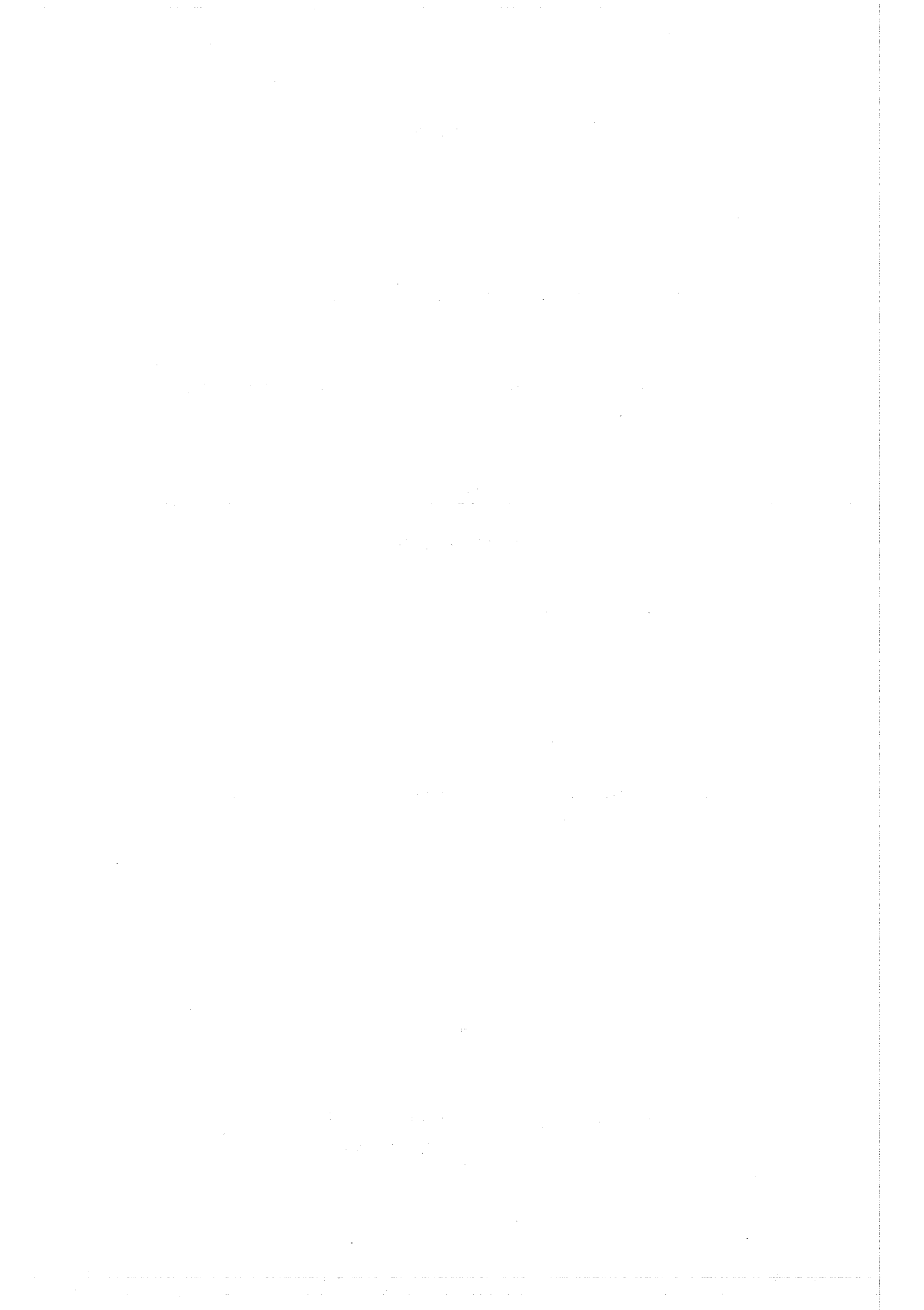
Ausscheidungsverhalten von Nickel-Vanadin-Legierungen *)

von

Karl-Heinz Kramer

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

*) Dissertation, genehmigt von der Fakultät für Maschinenbau
und Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Literaturübersicht
3. Versuchsdurchführung
 - 3.1. Probenherstellung, Wärmebehandlung
 - 3.2. Mechanische Eigenschaften
 - 3.3. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen
 - 3.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen
 - 3.5. Metallographische Untersuchungen
 - 3.6. Oxydationsuntersuchungen
4. Versuchsergebnisse
 - 4.1. Härtemessungen
 - 4.1.1 Einfluß einer Verformung
 - 4.2. Zugversuche
 - 4.3. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen
 - 4.3.1 Einfluß der Legierungszusammensetzung
 - 4.3.2 Einfluß der Auslagerung
 - 4.3.3 Bestimmung der Löslichkeitslinie
 - 4.4. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Ausscheidung
 - 4.5. Bestimmung des Ausscheidungsexponenten aus der Ausscheidungsgleichung
 - 4.6. Elektronenmikroskopische Untersuchungen
 - 4.6.1 Orientierungsbeziehung zwischen Matrix und Ausscheidung
 - 4.7. Röntgenographische Untersuchungen
 - 4.8. Metallographische Untersuchungen
 - 4.9. Oxydationsverhalten von Nickel-Vanadin-Legierungen

- 4.9.1 Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit
- 4.9.2 Untersuchungen der Oxydzusammensetzungen
- 4.9.3 Untersuchung der Verteilung der Oxyde in den Oxydschichten

- 5. Diskussion der Ergebnisse
 - 5.1. Diskussion der Aktivierungsenergie
 - 5.2. Diskussion der mechanischen Eigenschaften
 - 5.3. Diskussion des Oxydationsverhaltens

- 6. Zusammenfassung

- 7. Literaturverzeichnis

- 8. Bildanhang

1. Einleitung

Die Entwicklung von hochwarmfesten metallischen Werkstoffen hat in den letzten zwei Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen. Als Grundmaterial werden meist kubisch-flächenzentrierte Eisen- oder Nickelbasislegierungen verwandt. In den technischen Legierungen werden zur Erhöhung der Festigkeitseigenschaften Legierungselemente wie Chrom oder Kobalt zugesetzt, die im ungeordneten Grundgitter gelöst bleiben. Eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften kann durch eine Ausscheidungshärtung bei Zusatz von Aluminium, Titan, Silizium usw. erreicht werden. Es scheidet sich dabei eine kubisch-flächenzentrierte, geordnete Phase (γ') aus, die mit der Matrix kohärent ist und eine starke Aushärtung bewirkt.

Unter den weiteren ausscheidungsfähigen Nickel-Systemen erscheint die Legierung Nickel-Vanadin vom Standpunkt des Entmischungsverhaltens von besonderem Interesse. Hier tritt nämlich die tetragonale Phase Ni_3V (Θ -Phase) auf ¹⁾²⁾ (Bild 1), deren Atomabstände in der a-Achse mit denen der Matrix sehr genau übereinstimmen, in der c-Richtung treten jedoch größere Abweichungen in den Atomabständen zwischen Θ -Phase und Matrix auf. Von den Systemen mit einer γ' -Ausscheidung unterscheiden sich die Nickel-Vanadin-Legierungen dadurch, daß unterschiedliche Voraussetzungen für die Bildung kohärenter Grenzflächen auf den kristallographischen Flächen bestehen.

Ziel der Arbeit ist es, die Kinetik der Ausscheidung und die kristallographischen Beziehungen zwischen Matrix und Ausscheidung, sowie die Eigenschaftsänderungen zu untersuchen.

2. Literaturübersicht

Die nickelreiche Seite des Zustandsdiagramms Nickel-Vanadin wurde erstmals von H. Giebelhausen ³⁾ untersucht, der eine Löslichkeit von Vanadin in Nickel bis zu etwa 20 Gew.-% feststellte. W.B. Pearson und W. Hume-Rothery ²⁾ führten umfassende Untersuchungen an diesem Legierungssystem durch. Die Phasengrenzen konnten mit einer Genauigkeit von 1 Atom-% ermittelt werden. Die Θ -Phase hat eine tetragonale geordnete Struktur mit einer innenzentrierten Elementarzelle vom Typ $TiAl_3$ ⁴⁾⁵⁾. Aus der Literatur ist über Ausscheidungsvorgänge in Nickel-Vanadin-Legierungen nichts bekannt.

Allgemein kann gesagt werden, daß Ausscheidung mit einer örtlichen Konzentrationsänderung verbunden ist, d.h. es werden Phasen ausgeschieden, die reicher an gelösten Atomen sind. Die Ausscheidungen können sich in Struktur und Atomanordnung von der Matrix unterscheiden. Bei der kontinuierlichen Ausscheidung unterscheidet man zwischen kohärenter und inkohärenter Ausscheidung. Kohärent ausgeschiedene Teilchen müssen mindestens in einer Grenzfläche mit der Matrix kohärent sein, das bedeutet, es muß ein stetiger Übergang der Netzebenen von Ausscheidung und Matrix vorhanden sein, während die Grenzfläche bei inkohärenten Ausscheidungen einer Großwinkelkorngrenze entsprechen kann.

Eine neue Phase entsteht durch die Bildung eines wachstumfähigen Keims, der eine Grenzfläche mit der Matrix bildet. Phasenumwandlungen finden nur statt, wenn damit eine Verminderung der freien Energie verbunden ist. Die gesamte Änderung der freien Energie ΔF_g für ein kugelförmiges Ausscheidungsteilchen ist:

$$\Delta F_g = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F + 4 \pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \epsilon$$

wobei F die gewonnene freie Energie pro Volumeneinheit und r der Radius der ausgeschiedenen Teilchen ist. Ein Teil der

Energie, der in der Gleichung positiv eingesetzt ist, wird für die Bildung einer Grenzfläche benötigt. γ bezeichnet die spezifische Grenzflächenenergie. Ein weiterer Teil der Energie muß als Verzerrungsenergie aufgebracht werden.

Häufig scheiden sich bei der Auslagerung übersättigter Mischkristalle metastabile Zwischenphasen aus. Ihre Bildung wird allein dadurch bestimmt, daß die Keimbildungsarbeit für die Ausscheidung einer Gleichgewichtsphase, die eine abweichende Struktur von der Matrix hat, größer ist als die für die metastabilen Zwischenphasen, da diese immer kohärent mit der Matrix sind.

In den Legierungssystemen Nickel-Aluminium und Nickel-Silizium treten keine metastabilen Zwischenphasen auf, da die Ausscheidung der kubisch-flächenzentrierten, kohärenten, geordneten γ' -Phase schon die kleinstmögliche Grenzflächenenergie erfordert. Anders verhält es sich mit den Systemen Nickel-Molybdän und Nickel-Titan ⁷⁾ sowie Nickel-Beryllium ⁶⁾, bei denen die Grenzflächenenergie der Gleichgewichtsphase so hoch ist, daß sich zunächst metastabile Zwischenphasen ausbilden.

Für die Beschreibung eines Ausscheidungs Vorganges ist vor allem die Größe, Verteilung und Form der ausgeschiedenen Teilchen von Bedeutung. F.R.N. Nabarro ⁸⁻¹⁰⁾ konnte zeigen, daß die elastische Energie, die auf die Volumendifferenz zwischen Matrix und Ausscheidung zurückzuführen ist, durch eine Änderung der Teilchenform von Kugeln zu Platten (und in weniger großem Ausmaß zu Nadeln) vermindert werden kann. W.C. Bigelow und Mitarbeiter ¹¹⁾¹²⁾ stellten fest, daß rundliche γ' -Teilchen in handelsüblichen Nickelbasislegierungen nach längerer Auslagerung Würfelform annehmen und sich in Reihen anordnen. Da Ausscheidung und Matrix bei gleicher Struktur etwa gleiche Gitterkonstanten haben, sollte Kohärenz auf allen kristallographischen Ebenen möglich sein. Die Änderung der Teilchenform wird durch Überalterung und dadurch bedingtes Teilchen-

wachstum, das die Kohärenz zwischen Matrix und Ausscheidung verschlechtert, gedeutet.

Weiterführende Untersuchungen¹³⁻²¹⁾ bestätigen dieses Ergebnis. E. Hornbogen und M. Roth⁶⁾ weisen in einer umfassenden Arbeit über die Verteilung kohärenter Teilchen in Nickellegerungen nach, daß kugelförmige Ausscheidungen in Nickel-Aluminium-Legierungen nur bis zu einer bestimmten Größe existent und statistisch in der Matrix verteilt sind. Bei weiterer Auslagerung erfolgt der Übergang zu würfelförmigen Teilchen, die in $\langle 100 \rangle$ -Richtungen verlaufen und manchmal Stäbchenform annehmen können.

Die Verspannung zwischen Matrix und Ausscheidung hat einen bedeutenden Einfluß auf das Wachstum, die Form und Verteilung der γ' -Teilchen in Nickellegierungen. Ein Maß für die Verspannung gibt der Verzerrungsparameter $\epsilon = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}}$ $\cdot 100$ [%] an, wobei a_{γ} und $a_{\gamma'}$ die Gitterkonstanten des Grundgitters und der Ausscheidung sind. In Nickel-Chrom-Aluminium-Legierungen, für die sich ϵ -Werte $< 0,05\%$ ergeben, treten⁶⁾ kugelförmige Teilchen mit statistischer Verteilung auf. Für Nickel-Aluminium- und Nickel-Silizium-Legierungen beträgt der relative Unterschied der Gitterparameter etwa $0,4\%$ aber mit verschiedenem Vorzeichen. Aluminiumatome weiten das Gitter auf (vgl. Bild 2b), während Siliziumatome mit ihrem kleineren Atomradius das Gitter zusammenziehen. Bei beiden Legierungen treten bei beginnender Auslagerung statistisch verteilte kugelförmige Ausscheidungen auf, die mit fortschreitender Auslagerung würfelförmigen Habitus annehmen und sich danach zu Reihen in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen anordnen⁶⁾²²⁾. Für ϵ -Werte $> 3\%$ wachsen die Teilchen sofort als Platten oder Stäbchen.

Besondere Bedeutung für die Keimbildung haben Gitterfehler²³⁾²⁴⁾. Sie können dazu beitragen, die aufzubringende Verzerrungs-

energie zu vermindern und somit die Keimbildung zu erleichtern. Bei den meisten Umwandlungsvorgängen liegt eine heterogene Keimbildung vor, bei der die Keimbildung bevorzugt an Gitterfehlern einsetzt, da an diesen Stellen des Gitters eine geringere Keimbildungsarbeit aufgebracht werden muß. Korngrenzen haben eine hohe Grenzflächenenergie, die in der Größenordnung der zur Bildung neuer Phasen benötigten Grenzflächenenergie liegt. Großwinkelkorngrenzen sind deshalb energetisch sehr günstig für die Bildung von Phasen, deren Struktur von der Matrix stark abweicht ²⁵⁻²⁸⁾.

Bei der homogenen Keimbildung ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Keimes der neuen Phase an allen Stellen des Grundgitters gleich groß.

E. Hornbogen ²⁹⁾ führt den Begriff der Matrixkeimbildung ein. Es ist damit die Bildung von Keimen an Fehlstellen im Kristallgitter gemeint, die mit dem Elektronenmikroskop nicht sichtbar gemacht werden können, z.B. Leerstellenagglomerate. Leerstellen sind besonders in abgeschreckten Proben in Übersättigung vorhanden. Es wird angenommen, daß sie die Bildung von kohärenten Phasen begünstigen. Homogene Keimbildung im engsten Sinne soll nicht auftreten. Im Falle einer vollständig kohärenten Ausscheidung, bei der Grenzflächen- und Verzerrungsenergie gegen Null gehen, sind Versetzungen unwirksam für die Keimbildung ²⁹⁾³⁰⁾. Scheidet sich eine Phase aus, deren spezifisches Volumen von der Matrix verschieden ist, so muß eine Verspannungsenergie aufgebracht werden, die mit dem Spannungsfeld einer Versetzung in Wechselwirkung treten kann. Dadurch wird die aufzubringende Verspannungsenergie vermindert und die Keimbildung an einer Versetzung erleichtert.

Grundsätzlich kann also gesagt werden, daß Gitterfehler die Ausscheidungskinetik beeinflussen. Eine Verformung vor der Auslagerung erhöht die Anzahl der Gitterfehler im Metall; dadurch wird die Ausscheidung einer inkohärenten Phase beschleunigt.

Andererseits läßt die Kenntnis der Versetzungsanordnung im Mischkristall mit Ausscheidungen Rückschlüsse auf die Struktur, Verteilung, Größe und den Ordnungsparameter der ausgeschiedenen Phase zu. In homogenen kubisch-flächenzentrierten Kristallen bewegen sich die Versetzungen einzeln oder können je nach Größe ihrer Stapelfehlerenergie aufspalten ³¹⁾. M. Marcinkowsky und Mitarbeiter ³²⁾³³⁾ berichten, daß bei Ausscheidung einer kohärenten, geordneten Phase Paarversetzungen auftreten. Die Versetzungen bewegen sich gleichzeitig durch beide Phasen und nehmen innerhalb der ausgeschiedenen Teilchen den Gleichgewichtsabstand r_{g1} an. Der Abstand ist abhängig vom Ordnungsgrad S der geordneten Phase $r_{g1} = f(S^{-2})$. Der Gleichgewichtsabstand wird also nur bei völliger Ordnung in der ausgeschiedenen Phase erreicht. Außerhalb der geordneten Teilchen stoßen sich Versetzungen mit gleichem Burgersvektor ab. Das bedeutet, daß sich der Abstand zwischen den Versetzungslinien der Paarversetzungen periodisch ändert. Die Wellenlänge der Modulation entspricht dem mittleren Teilchenabstand ³⁰⁾. H. Gleiter und E. Hornbogen ³⁴⁾³⁵⁾ konnten in einer Arbeit über die Wechselwirkung von Versetzungen mit geordneten Zonen zeigen, daß sich Versetzungen paarweise bewegen, sobald sich γ' -Teilchen gebildet haben. Bild 3 zeigt eine schematische Darstellung eines Versetzungspaares in einer geordneten Phase. Durch das paarweise Auftreten von Versetzungen wird die Antiphasengrenzenergie durch Verkürzung der Antiphasengrenze verringert und die Wanderung der Versetzungen in der geordneten Phase erleichtert.

Ist der Durchmesser der ausgeschiedenen Teilchen kleiner als $100 \overset{\circ}{\text{Å}}$, dann kann die Krümmung der Versetzungslinien vom Elektronenmikroskop nicht mehr aufgelöst werden. Die Krümmung der vorlaufenden Versetzung ist bei Zonen von 100 bis $400 \overset{\circ}{\text{Å}}$ stark vom Teilchendurchmesser abhängig. Sind die Teilchen größer als $400 \overset{\circ}{\text{Å}}$, so nimmt die erste Versetzung nahezu Halbkreisform an. Auf die nachfolgende Versetzung wirken Kräfte der Antiphasengrenze, der Abstoßung und der äußeren Schubspannung. Bei

maximaler Schubspannung heben sich alle drei Kräfte etwa gegenseitig auf, und die Versetzungslinie bleibt gerade ³⁵⁾.

Die Versetzungsbewegung in geordneten Phasen stellt einen Sonderfall dar. Nach der Aushärtungstheorie von A. Kelly und M.E. Fine ³⁶⁾, die Einzelversetzungen zu Grunde legt, dürften nur Teilchen bis zu einem Durchmesser von 150 \AA geschnitten werden. Durch die Bildung von Paarversetzungen ist es möglich, daß Teilchen von über 1000 \AA geschnitten werden können. ²²⁾³⁵⁾. Werden die Teilchen noch größer, dann setzt der von Orowan ³⁷⁾ beschriebene Umgehungsmechanismus ein, bei dem die Versetzungen zwischen den Teilchen hindurchgezwängt werden. Die hierzu erforderliche Spannung ist proportional $1/d$, wobei d den Teilchenabstand bezeichnet. Die beim Schneidprozeß zur Bewegung einer Versetzung notwendige Energie setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen ³⁸⁾. Es wird Energie benötigt zur Ausbildung neuer Grenzflächen, sowie zur Änderung der Atomanordnung z.B. beim Vorliegen geordneter Ausscheidungsteilchen. Weiterhin muß Energie zur Überwindung von Spannungsfeldern im Bereich der Teilchen aufgebracht werden.

Es stellt sich die Frage, welche Aushärtungstheorie in den einzelnen Fällen zutrifft. Dazu kann gesagt werden, daß bei einem relativ großen Abstand der ausgeschiedenen Teilchen das Orowan'sche Modell Anwendung findet, da die zur Bewegung von Versetzungen notwendige Spannung umgekehrt proportional dem Teilchenabstand d ist. Der bei kohärenten Ausscheidungen oft sehr kleine Teilchenabstand kann die erforderliche Spannung zum Hindurchzwängen der Versetzungen so weit erhöhen, daß ein Durchschneiden der Teilchen nach der Theorie von Kelly u. Fine energetisch günstiger ist.

3. Versuchsdurchführung

3.1. Probenherstellung, Wärmebehandlung

Als Ausgangsmaterial zur Legierungsherstellung wurde Mand-nickel (99,98 Gew.-% Ni) und Reinstvanadin (99,99 Gew.-% V) verwandt. Die Legierungen wurden in Aluminiumoxydtiegeln (300 g Einwaage) im Mittelfrequenzofen unter Vakuum erschmolzen und zu Blechen von 1 mm Dicke kalt gewalzt. Die Analyse ergab für die Legierung a 15,4 Gew.-% V und für Legierung b 16,4 Gew.-% V. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und für die elektrische Leitfähigkeitsmessung mußten die Bleche auf 0,15 mm Dicke abgewalzt werden. Die Glühungen wurden in einem Rohröfen mit einem Quarzrohreinsatz unter einem Vakuum von ca. 10^{-5} Torr durchgeführt. Die Blechproben wurden 3 Stunden bei 1150°C homogenisiert, in Wasser abgeschreckt und bei 580° , 640° und 700°C verschieden lang ausgelagert. Ein Teil der Proben wurde nach dem Homogenisieren durch Walzen um 30% verformt und anschließend ausgelagert, um den Einfluß der Verformung auf die Ausscheidungskinetik zu studieren.

3.2. Mechanische Eigenschaften

Es wurde die Vickershärte HV₃ an 1 mm dicken Blechproben gemessen.

Für die Zugversuche wurden Flachzerreißproben aus 0,2 mm dicken Blechen gestanz. Die Meßlänge betrug 25 mm. Die Proben hatten einen Querschnitt von $0,82\text{ mm}^2$. Für die Untersuchungen stand eine elektronische Zerreißmaschine der Firma Zwick & Co. zur Verfügung. Die Verlängerung der Proben wurde über den Spindeltrieb der Maschine ermittelt; gleichzeitig wurde ein Last-Verlängerungsdiagramm mitgeschrieben. Die Zerreißgeschwindigkeit betrug 1 mm/min.

3.3. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen

Für die Messungen standen 0,15 mm dicke Bleche zur Verfügung, aus denen Proben mit der Abmessung 70 x 5 x 0,15 mm herausge-

stanzt wurden. Die Meßlänge betrug 45 mm. Die Messungen wurden mit einer Thomson-Brücke mit einer Genauigkeit von 0,2% durchgeführt. Um gute Temperaturkonstanz während der Messung zu gewährleisten, wurde die Probenhalterung in ein Ölbad getaucht, das durch einen angeschlossenen Thermostaten auf $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ gehalten wurde. Die Proben wurden nach dem Homogenisieren und nach jeder Auslagerung gemessen. Kurzzeitglühungen wurden wegen der genauen Einhaltung der Glühdauer im Salzbadofen durchgeführt.

3.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Proben auf etwa 0,08 mm naß abgeschliffen und nach dem Bollmann-Verfahren ³⁹⁾ elektrolytisch abgedünnt. Als Elektrolyte diente eine Lösung von 25 g CrO_3 in 135 cm^3 CH_3COOH und 7 cm^3 H_2O . Die Stromdichte lag bei 0,1 - 0,2 A/cm^2 und die Polierspannung bei 40-60 V. Die Proben wurden in Alkohol und anschließend in destilliertem Wasser abgespült. Durchstrahlbare Folien wurden herausgeschnitten und im Elmiskop Ia der Firma Siemens bei 80 bzw. 100 kV Beschleunigungsspannung untersucht. Das Durchstrahlungsverfahren wurde gewählt, da mit dieser Methode Ausscheidungen ab einer Größe von etwa 40 \AA sichtbar gemacht werden können. Im Hellfeld werden unverspannte Teilchen durch ihren Extinktionskontrast und verspannte Teilchen durch Spannungskontrast des verzerrten Grundgitters abgebildet ⁶⁾. An Hand von Hellfeldaufnahmen können Aussagen über die Verteilung und kristallographische Anordnung in der Matrix sowie den Habitus der Ausscheidungen gemacht werden.

Eine Bestimmung der Teilchengröße ist mit Hilfe von Dunkelfeldaufnahmen im Lichte eines niedrig indizierten Überstrukturreflexes möglich, da hierbei das Spannungsfeld, das die Teilchen umgibt, die Abbildung nicht beeinflusst.

Zur Ermittlung der Folienorientierung bzw. der Orientierungsbeziehung zwischen Matrix und Ausscheidung wurden zu den Hell-

feldaufnahmen die zugehörigen Beugungsbilder aufgenommen. Es wurde versucht, die Ausscheidungen mit dem Abdruckverfahren elektronenmikroskopisch nachzuweisen. Die Proben wurden geschliffen, elektrolytisch poliert und mit verdünnter Oxalsäure geätzt. Es wurde ein Mowital-Lackabdruck angefertigt, der im Elektronenmikroskop (Firma Zeiss) bei 60 kV Beschleunigungsspannung betrachtet wurde.

3.5. Metallographische Untersuchungen

Die Gefügeuntersuchungen wurden an homogenisierten und ausgelagerten Blechproben mit 1 mm Dicke durchgeführt. Nach dem Einbetten in Araldit wurden die Proben abgeschliffen und mit einer gesättigten Lösung von Tonerde und Kaliumferricyanid poliert. Als Ätzmittel wurde eine Mischung von 30 cm³ Glycerin, 20 cm³ HF und 10 cm³ HNO₃ verwandt.

3.6. Oxydationsuntersuchungen

Zur Ermittlung des Einflusses von Vanadin auf das Oxydationsverhalten von Nickel wurden einige Proben verschieden lang bei 1000°C an Luft geglüht und metallographisch untersucht. Von der Oxydschicht, die teilweise beim Abkühlen der Proben abgeplatzt war, wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen gemacht. Eine von der äußeren Oxydschicht befreite Probe wurde eingebettet und nach der metallographischen Präparation mit der Mikrosonde untersucht. Dabei sollte die Zusammensetzung der unteren Oxydationszone bestimmt werden.

Der Oxydationsablauf von Proben mit Vanadiningehalten bis zu 16 Gew.-% V wurde mit der Thermowaage verfolgt. Während der 20-stündigen Glühung bei 1000°C an Luft wurde die Gewichtszunahme gemessen.

4. Versuchsergebnisse

4.1. Härtemessungen

Erste Anhaltspunkte über das Aushärtungsverhalten von Nickel-Vanadin-Legierungen erhält man aus den Härtekurven. In Bild 4 ist die Vickershärte HV₃ der Legierung a mit 15,4 Gew.-% Vanadin in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit für drei Auslagerungstemperaturen aufgetragen. Im homogenisierten Zustand beträgt die Härte 157 kp/mm². Die Auslagerung bei 580°C hat einen allmählichen Härteanstieg zur Folge, der nach 50-stündiger Glühung stärker wird. Das Härtemaximum scheint nach 1000 Stunden noch nicht erreicht zu sein. Zu diesem Zeitpunkt ist eine 65%ige Härtesteigerung zu verzeichnen. Bei der 640°C-Glühung setzt der verstärkte Härteanstieg schon nach etwa 5 Stunden Glühzeit ein. Das Härtemaximum dürfte etwa bei 500-stündiger Auslagerung liegen. Die 700°C-Glühung läßt deutlich werden, daß die Härtesteigerung geringer als bei den niedrigeren Auslagerungstemperaturen ist.

Da im Legierungssystem Nickel-Vanadin im Bereich zwischen 12 und 18 Gew.-% Vanadin die Löslichkeitskurve sehr steil ist und somit eine geringe Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Vanadin in Nickel besteht, wurde die Legierung b mit 16,5 Gew.-% Vanadin gewählt. Die Härte liegt bei dieser Legierung im homogenisierten Zustand nicht merklich höher als bei der Legierung a (Bild 5). Nach einer Minute Glühzeit ist ein deutlicher Härteanstieg zu verzeichnen. Eine 20%ige Härtesteigerung wird durch Glühung bei 700°C erreicht. Der Einfluß der Auslagerungstemperatur auf den Härteanstieg wird bei dieser Legierung besonders deutlich. Ein Vergleich der Härtekurven nach 50-stündiger Auslagerung zeigt, daß die Härte bei 580°C-Auslagerung um 38% erhöht wird, während durch eine Auslagerung bei 700°C eine 76%ige Steigerung zu verzeichnen ist. Es ist zu bemerken, daß bei dieser Glühtemperatur das Härtemaximum schon nach 50-stündiger Glühzeit erreicht wird. Bei der 580°C-Glühung tritt das Härtemaximum nach 1000-stündiger Auslagerung noch nicht auf.

4.1.1 Einfluß einer Verformung

Als weiterer Versuchsparameter wurde der Einfluß einer Verformung auf die Ausscheidungskinetik untersucht, um eine Aussage über die Ausbildung der Grenzflächen zwischen Ausscheidung und Matrix machen zu können. Durch eine Verformung wird die Anzahl der Gitterfehler im Metall erhöht; die Ausscheidung einer inkohärenten Phase wird dadurch beschleunigt. Demgegenüber sind Gitterfehler für die Keimbildung einer kohärenten Phase unwirksam.

Bild 6 zeigt, daß durch eine 30%ige Verformung nach dem Homogenisieren die Härte von 157 kp/mm^2 auf 335 kp/mm^2 ansteigt. Zu Beginn der folgenden Auslagerung sinkt die Härte bei allen drei Auslagerungstemperaturen durch den Abbau der Verformungsverfestigung ab, erreicht ein Minimum und steigt dann je nach Glüh Temperatur verschieden stark an. Bei der 580°C -Glühung wird das Minimum nach 30 Minuten erreicht. Bei den höheren Glüh Temperaturen verschiebt sich das Minimum zu kürzeren Auslagerungszeiten. Die Härtemaxima liegen bei allen drei Auslagerungstemperaturen um 390 kp/mm^2 und verschieben sich mit fallender Auslagerungstemperatur zu längeren Zeiten.

Der Verlauf der Härtekurven der Legierung b mit 16,5 Gew.-% ist in Bild 7 wiedergegeben. Das Aushärtungsverhalten ist dem der Legierung a sehr ähnlich. Infolge der höheren Übersättigung liegt die maximale Härte bei der vanadinreichen Legierung höher als bei der Legierung mit dem niedrigen Vanadin gehalt. Die Abhängigkeit der Aushärtung von der Auslagerungstemperatur wird beim Vergleich der drei Härtekurven sehr deutlich. Bei der 700°C -Glühung setzt der Härteanstieg schon nach etwa 2 Minuten ein, während das Härte minimum der 580°C -Glühung erst nach 15 Minuten überschritten ist. Die Härtemaxima aller drei Kurven liegen in der gleichen Größenordnung, obwohl die 640°C -Glühung den höchsten Härteanstieg bewirkt.

Ein Vergleich zwischen verformten und unverformten Proben

zeigt, daß die Härtemaxima bei den verformten Proben früher erreicht werden. Das bedeutet, daß die Ausscheidungsgeschwindigkeit durch eine vorherige Verformung vergrößert wird.

4.2. Zugversuche

Zur Ermittlung der Festigkeitseigenschaften wurden Zugversuche an homogenisierten und ausgelagerten Proben der Legierung mit 15,4 Gew.-% Vanadin durchgeführt. Die Bilder 8 und 9 zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen. Die 0,2-Grenze liegt im homogenisierten Zustand bei etwa 24 kp/mm^2 . Bei allen drei Auslagerungstemperaturen steigt die 0,2-Grenze mit der Auslagerungszeit an. Der stärkste Anstieg ist bei der 700°C -Auslagerung zu verzeichnen. Das Maximum wird wie bei der entsprechenden Härtekurve nach etwa 50 Stunden Auslagerung erreicht. Mit fallender Glühtemperatur verschieben sich die Maxima zu längeren Auslagerungszeiten. Der Höchstwert der 580°C -Glühung scheint nach etwa 300 Stunden vorzuliegen, während bei den Härtekurven noch bis zu 1000 Stunden Auslagerung ein Härteanstieg zu verzeichnen ist. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Ausscheidung der Θ -Phase einen unterschiedlichen Einfluß auf die Härte und Festigkeit der untersuchten Legierung hat.

Die zugehörigen Bruchdehnungen wurden aus dem Zugversuch ermittelt (Bild 9). Im homogenisierten Zustand beträgt die Dehnung 22,5%. Mit zunehmender Auslagerung sinken die Dehnungswerte bei allen Auslagerungstemperaturen auf etwa 3% ab. Bei Auslagerungszeiten bis zu 15 Stunden streuen die Werte sehr stark. Es stand zu den Versuchen leider nur eine begrenzte Anzahl von Proben einer Schmelze zur Verfügung, so daß einige fehlerhafte Meßpunkte nicht korrigiert werden konnten. Aus dem Bild ist jedoch zu entnehmen, daß die Dehnung während der Auslagerung bei hohen Glühtemperaturen stärker abnimmt als bei niedrigeren. Das Ansteigen der Dehnungswerte nach 150-stündiger Auslagerung läßt auf eine Überalterung schließen.

4.3. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen

4.3.1 Einfluß der Legierungszusammensetzung

Um den Einfluß der Legierungszusammensetzung auf die spezifische elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen, wurden Legierungen bis zu 16 Gew.-% Vanadinegehalt erschmolzen. Die Ergebnisse der Messung sind in Bild 10 aufgetragen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des verwendeten Nickels beträgt $12,5 \frac{\text{m}}{\Omega \text{ mm}^2}$. In der Literatur ⁴⁰⁾ ist ein Wert von $14,6 \frac{\text{m}}{\Omega \text{ mm}^2}$ angegeben. Dieser Wert gilt für Reinstnickel.

Da schon geringe Verunreinigungen die elektrische Leitfähigkeit vermindern, ist der gemessene Wert für 99,98%-iges Mondnickel zu erklären. Bei Zusatz von Vanadin nimmt die elektrische Leitfähigkeit stark ab und erreicht $0,733 \frac{\text{m}}{\Omega \text{ mm}^2}$ bei einem Vanadinegehalt von 15,4%.

4.3.2 Einfluß der Auslagerung

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine sehr empfindliche Meßgröße für Entmischungs- und Ausscheidungsvorgänge, da sie auf Konzentrationsänderungen im Mischkristall außerordentlich gut anspricht.

Die Ergebnisse der elektrischen Leitfähigkeitsmessung geben die Bilder 11 bis 14 wieder, in denen die prozentuale Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit aufgetragen ist. Als Parameter wurde die Auslagerungstemperatur gewählt. Bild 11 gilt für die Legierung a mit 15,4 Gew.-% Vanadin. Eine Auslagerung bei 580°C bewirkt zunächst einen leichten Anstieg des spezifischen Widerstandes um 1%. Dann fällt der spezifische Widerstand und nähert sich asymptotisch einem Wert, der einer Widerstandsänderung von etwa 13% entspricht. Bei höherer Glüh-temperatur laufen die Ausscheidungsvorgänge schneller ab. Bei der 700°C-Auslagerung entfällt der kurzzeitige Widerstandsanstieg gänzlich.

Bild 12 zeigt die Widerstandskurven für die Legierung mit höherem Vanadiningehalt. Wie zu erwarten war, ist hier die Widerstandsänderung bei gleichen Glühtemperaturen größer als bei der Legierung mit geringerem Vanadinanteil. Die Kurven sind im Vergleich zur Legierung a nach unten, d.h. zu größeren Widerstandsänderungen verschoben. Bei kurzen Auslagerungszeiten bis zu etwa 5 Std. verlaufen die Kurven verhältnismäßig flach, dann setzt je nach Glühtemperatur ein stärkerer Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes ein. Einen besonders starken Einfluß auf das Ausscheidungsverhalten hat eine Glüh-temperatur von 700°C , denn schon nach 11 Sekunden Glühzeit tritt eine Widerstandsabnahme von 6% auf. Die maximale Widerstandsänderung ist für alle Temperaturen etwa gleich, da eine geringe Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Vanadins im Nickel besteht.

Da eine Verformung vor der Auslagerung die Ausscheidungskinetik und somit auch den Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes der Legierungen beeinflussen kann, wurden Widerstandsmessungen an verformten Proben durchgeführt. Die Widerstandskurven der verformten Proben der Legierung a sind in Bild 13 dargestellt. Es fällt dabei besonders auf, daß nach Beginn der Auslagerung der spezifische elektrische Widerstand um 1 bis 2% je nach Glühtemperatur ansteigt. Ein gleicher Effekt tritt in geringerem Maße auch bei den verformten Proben auf. Der elektrische Widerstand erreicht seinen Ausgangswert und fällt dann stärker als im unverformten Zustand ab. Aus dem Bild wird deutlich, daß bei tieferer Auslagerungstemperatur eine größere Gesamtwiderstandsänderung auftritt als bei höherer. Das ist daher zu erklären, daß sich die Mischkristallzusammensetzung durch Ausscheidung der Θ -Phase bei tieferen Temperaturen stärker ändert, da der Mischkristall mehr an Vanadin verarmt. Der geringere Anteil an gelösten Atomen verbessert die elektrische Leitfähigkeit.

Die Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes für

die Legierung b ist in Bild 14 wiedergegeben. Es ist leicht zu erkennen, daß die Widerstandsänderung bei dieser Legierung mit dem höheren Vanadinegehalt größer als bei Legierung a ist. Während bei den Auslagerungstemperaturen 640 und 700°C noch ein leichter Widerstandsanstieg bei beginnender Auslagerung zu erkennen ist, setzt bei der 700°C-Glühung sofort eine Widerstandsabnahme ein.

Die Widerstandskurven der verformten Proben unterscheiden sich von denen der unverformten dadurch, daß die Widerstandsabnahme zu einem späteren Zeitpunkt einsetzt und der Ausscheidungsvorgang mit höherer Geschwindigkeit abläuft.

4.3.3 Bestimmung der Löslichkeitslinie

In Bild 15 wurde der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit vom Vanadinegehalt aufgetragen. Für die Legierung mit 15,4 Gew.-% Vanadin ergibt sich ein Wert von $1,36 \left[\frac{\Omega \text{ mm}^2}{\text{m}} \right]$ und für die Legierung mit 16,5 Gew.-% Vanadin $1,525 \left[\frac{\Omega \text{ mm}^2}{\text{m}} \right]$.

Bei der Auslagerung erniedrigt sich der spezifische elektrische Widerstand, da der Mischkristall an Vanadin verarmt. Die Widerstandsänderung bei abgeschlossener Ausscheidung für verschiedene Auslagerungstemperaturen können aus den entsprechenden Widerstandskurven (Bild 11 bis 14) entnommen werden und sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. In Bild 15 sind die Werte des spezifischen elektrischen Widerstandes nach der Auslagerung für die Legierung mit 15,4 Gew.-% Vanadin bei den drei Temperaturen eingetragen. Für den Mischkristall ergibt sich eine Zusammensetzung zwischen 14 und 14,2 Gew.-% (~ 16 Atom-%) Vanadin. Daraus ist zu erkennen, daß eine geringe Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Vanadin in Nickel besteht. Für die Mischkristallzusammensetzung der Legierung mit 16,5 Gew.-% Vanadin ergibt sich nach der Auslagerung ein etwas höherer Wert von etwa 14,6 Gew.-% ($\sim 16,5$ Atom-%) Vanadin. In Bild 16 werden die gemessenen Werte mit den Literaturwerten.

von W.B. Pearson und Hume-Rothery ²⁾ verglichen. Nach den eigenen Untersuchungen liegt die Löslichkeitslinie bei höheren Temperaturen und hat einen steileren Anstieg, d.h. die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Vanadin in Nickel ist geringer als in der Literatur angegeben.

4.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie der Ausscheidung

Die Ausscheidung der stabilen Θ -Phase aus dem übersättigten Nickel-Vanadin-Mischkristall ist ein thermisch aktivierter Vorgang. Bevor die freie Energie des Systems durch Platzwechsel erniedrigt werden kann, müssen die Atome einen Zustand höherer Energie überwinden. Der dazu notwendige Energiebetrag wird als Aktivierungsenergie bezeichnet ⁴¹⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeit thermisch aktivierter Vorgänge ist durch folgende Beziehung gegeben: $v = a \cdot \exp(-Q/RT)$. Dabei ist a eine Konstante, Q bezeichnet die Aktivierungsenergie, R ist die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Als Reaktionsgeschwindigkeit wird die pro Zeiteinheit t ausgeschiedene Menge m definiert. Durch Logarithmieren der Gleichung erhält man:

$$\lg t = - \lg \frac{a}{m} + \frac{Q}{2,3 RT}$$

Wenn die ausgeschiedene Menge m konstant ist, ergibt sich beim Auftragen von $\lg t$ als Funktion der reziproken Temperatur eine Gerade mit der Steigung Q .

Setzt man voraus, daß die gleiche Menge der ausgeschiedenen Θ -Phase eine gleich große Härte- oder Widerstandsänderung bewirkt, so kann aus den Härte- oder Widerstandskurven die Aktivierungsenergie der Ausscheidung ermittelt werden. Da nur drei Auslagerungstemperaturen gewählt wurden, ist der auftretende Meßfehler relativ groß. Durch das Auswerten verschiedener Auslagerungszustände konnte die Meßgenauigkeit erhöht werden.

Die Aktivierungsenergie der Ausscheidung wurde für beide Legierungen im unverformten und verformten Zustand bestimmt. Es wurde die Temperatur in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit für verschiedene Härtewerte aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden ergeben sich die Werte für die Aktivierungsenergie, die für die verschiedenen Zustände in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Sie liegen in der Größenordnung um 50 kcal/Mol. Bei der gegebenen Meßgenauigkeit kann die Aktivierungsenergie als konstant angesehen werden, wenn auch die Werte für die verformten Proben etwas niedriger als für die der unverformten liegen.

Die Werte für die Aktivierungsenergie, die aus den elektrischen Widerstandskurven berechnet wurden, sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Auch hier ergibt sich ein Wert um 50 kcal/Mol.

4.5. Bestimmung der Ausscheidungsexponenten aus der Ausscheidungs-gleichung

Weitere Hinweise auf den Ausscheidungsvorgang lassen sich auch aus dem Ausscheidungsexponenten n ableiten, da dieser von der Form der ausgeschiedenen Teilchen beeinflusst wird.

Der Ausscheidungsgrad läßt sich als Funktion der Zeit in folgender Form darstellen:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n$$

α ist der Ausscheidungsgrad, t die Zeit und τ eine Zeitkonstante. Mit n wird der Ausscheidungsexponent bezeichnet. Durch mathematische Umformung läßt sich das kinetische Gesetz der Ausscheidung wie folgt formulieren:

$$\lg \left[-2,303 \lg (1-\alpha) \right] = n \lg \left(\frac{t}{\tau} \right)$$

Wird der Ausscheidungsgrad α in Abhängigkeit von der Zeit auf-

getragen, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung n . Unter der Annahme, daß der Ausscheidungsgrad proportional der Härte ist, erfolgte die Auswertung der Härtekurven. Es ergibt sich für den Ausscheidungsexponenten ein Wert von 0,5 - 1,0. Bei den vorher verformten Proben tritt zu Beginn der Auslagerung ein Wert zwischen 1,3 und 1,8 auf, wie aus Tabelle 4 zu entnehmen ist. Der Übergang zu den kleineren Werten ist abhängig von der Glühtemperatur. Bei höheren Glühtemperaturen ist der Übergang zu kürzeren Auslagerungszeiten verschoben.

4.6. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die bisher beschriebenen Untersuchungen befassen sich mit dem Einfluß der Ausscheidungen auf die mechanischen und elektrischen Kenngrößen sowie der Kinetik der Ausscheidung. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, deren Ergebnisse im folgenden dargestellt werden, zeigen, daß lediglich die Ausscheidung der Gleichgewichtsphase Θ erfolgt. Die zu erwartende Kohärenz der Θ -Phase mit der Matrix deutet daraufhin, daß Zwischenphasen nicht auftreten.

Im homogenisierten Zustand konnten in den Proben keine Ausscheidungen beobachtet werden. Bild 17 zeigt eine homogenisierte Probe mit einer Korngrenze und mehreren Versetzungen.

Die Ausscheidung der Θ -Phase wurde bei mehreren Auslagerungszuständen verfolgt. Nach 5-stündiger Glühung bei 580°C ist die Θ -Phase im elektronenmikroskopischen Bild schon deutlich zu sehen (Bild 18). Aus der Beugungsaufnahme (Bild 19) ergibt sich eine (110)-Folienorientierung. Es sind nur die (002)-Überstrukturreflexe der tetragonalen Θ -Phase klar zu erkennen, die zwischen den (200)-Matrixreflexen liegen. Die etwa 150 \AA großen Teilchen haben längliche Form und sind in Reihen angeordnet, die in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen verlaufen.

Bild 20 wurde am Probenrand einer 50 Stunden ausgelagerten

Probe aufgenommen. Deutlich erkennbar sind die an dünnen keilförmigen Schichten auftretenden Extinktionslinien. Die Ausscheidungen treten im Hellfeldbild nur schwach hervor. Das dazugehörige Beugungsbild 21 der (100)-Orientierung der Matrix erbringt den Nachweis, daß die ausgeschiedene Θ -Phase tetragonal ist und mit dem Matrixgitter parallel liegt.

Nach 500 Stunden Auslagerung bei 580°C scheinen die Teilchen nicht weiter gewachsen oder koaguliert zu sein (Bild 22). Die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen sind auch hier deutlich ausgeprägt. In der Versetzungsaufstauung, die in $\langle 110 \rangle$ -Richtung verläuft, treten Paarversetzungen auf, die die Ausbildung einer kohärenten, geordneten Phase bestätigen. Das Auftreten von Einzelversetzungen ist in der geordneten Θ -Phase nicht zu erwarten, da diese zu Antiphasengrenzen führen, die energetisch ungünstig für die Bewegung der Versetzung sind (s. Bild 3).

Ein Vergleich der Bilder 23, 24, 25 und 26 zeigt, daß bei einer Auslagerungstemperatur von 640°C ein Teilchenwachstum (Ostwald-Reifung) auftritt. Nach einer Glühzeit von 30 Minuten sind die Teilchen noch fast kugelförmig mit einem Durchmesser von 100 \AA , jedoch ist auch hier schon eine Anordnung in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen zu erkennen. Die Beugungsaufnahme von Bild 25 ergibt eine (123)-Orientierung. Die Ausscheidungen laufen der $\langle 111 \rangle$ -Richtung, die in der (123)-Ebene liegt, parallel. Aus der (123)-Standardprojektion (Bild 27) ist ersichtlich, daß in der $\langle 111 \rangle$ -Zone drei $\{ 110 \}$ -Ebenen liegen. Es kann als gesichert angenommen werden, daß die Habitusebenen der Ausscheidung (110)-Flächen sind. Die Ostwald-Reifung wird besonders deutlich beim Vergleich der Bilder 23 und 26. Im letzten Bild ist eine $\langle 111 \rangle$ -Ausscheidungsrichtung besonders ausgeprägt.

Bei einer Glühtemperatur von 700°C sind die Teilchen schon nach einer Glühzeit von 10 Minuten gut sichtbar (Bild 28). Nach 100-minütiger Auslagerung (Bild 29) tritt eine Ausrichtung der Teilchen in $\langle 111 \rangle$ -Zonen deutlich hervor. Die Bil-

der 30, 31 und 32 zeigen bei verschiedener Vergrößerung nach 150 Stunden Auslagerung die ausgeprägte Ausscheidung in der $\langle 111 \rangle$ -Zone der (123)-Folienorientierung. Zu bemerken ist hier, daß sich mit steigender Vergrößerung das Bild im Elektronenmikroskop im Gegenzeigersinn um einen bestimmten Winkel dreht, so daß in allen Fällen eine Kennzeichnung der kristallographischen Richtungen notwendig wird. Der gleiche Auslagerungszustand, aber eine andere Orientierung, liegt in Bild 33 vor. Es ist leicht einzusehen, daß nicht kugelförmige Ausscheidungen je nach ihrer Orientierung verschiedenartiges Aussehen haben. Es ist deshalb schwierig, eine quantitative Aussage über die Größe der Ausscheidungen zu machen, wenn nicht gleiche Orientierungen vorliegen. Qualitativ kann aber gesagt werden, daß bei einer Auslagerungstemperatur von 700°C eine starke Ostwald-Reifung auftritt.

Dunkelfeldaufnahmen im Lichte niedrig indizierter Überstrukturreflexe ermöglichen die Bestimmung der Teilchengröße, ohne daß dabei die Abbildung durch das Spannungsfeld, das die Teilchen umgeben kann, beeinflußt wird. Die Untersuchungen ergaben, daß nach kurzen Auslagerungszeiten die Teilchengröße von Hellfeldaufnahmen denen von Dunkelfeldaufnahmen entsprach, so daß man annehmen kann, daß die Teilchen zumindest in diesem Stadium der Auslagerung durch Absorptionskontrast sichtbar gemacht werden. Da mit fortschreitender Auslagerung die Verzerrung zwischen Matrix und Ausscheidung zunimmt, ist zu erwarten, daß sich bei längeren Auslagerungszeiten ein Spannungs-kontrast überlagert.

Es wurde versucht, die Ausscheidungen mit dem Abdruckverfahren sichtbar zu machen. Die zur Verfügung stehende Probe war 500 Std. bei 640°C ausgelagert worden. Bild 34 zeigt einen Mowital-Lackabdruck, der feine Spuren orientiert ausgeschiedener Teilchen erkennen läßt. Korngrenzenausscheidungen sind nicht nachweisbar.

Aus der Literatur ist bekannt, daß bei Ausscheidung einer

geordneten Phase Paarversetzungen auftreten. Einige Proben wurden deshalb nach der Auslagerung verformt, um die Versetzungsanordnung zu verfolgen. Bild 35 zeigt Paarversetzungen, die sich an einer Korngrenze aufgestaut haben. Die Probe war 30 Minuten bei 640°C ausgelagert und anschließend 3% gereckt worden. Die Aufnahme einer Zerreißprobe (Bild 36) beweist durch das Auftreten von Paarversetzungen, daß sich schon nach einer Glühung von 1' 640°C eine kohärente, geordnete Phase ausgeschieden haben muß.

4.6.1 Orientierungsbeziehung zwischen Matrix und Ausscheidung

Es gelang mit Elektronenbeugung der eindeutige Nachweis, (Bild 37 und 38) daß die als Θ -Phase bezeichnete Ausscheidung eine geordnete tetragonale Struktur vom Typ TiAl_3 mit einem c/a-Verhältnis von etwa 2:1 hat und mit der Matrix parallel liegt. Die Atomanordnung ist im Bild 39 wiedergegeben. Danach sitzen die Atome auf folgenden Gitterplätzen:

$$\begin{aligned} \text{Ni: } & 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}, \frac{1}{2}0\frac{1}{4}, \frac{1}{2}0\frac{3}{4} \\ \text{V: } & 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2} \end{aligned}$$

Die Berechnung des Strukturformfaktors ergibt, daß nur solche Gitterebenen reflektieren, für die die Summe der Indizes eine gerade Zahl ergibt. Aus diesen grundsätzlichen Überlegungen heraus ist eine Indizierung der Beugungsaufnahme 37 möglich. Bild 40 zeigt, daß die c-Achse der Ausscheidung in allen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Matrixgitters liegen kann und dadurch das verschiedenartige Auftreten der Überstrukturreflexe zu erklären ist. Erst durch die Kombination aller drei möglichen Orientierungen erscheint das vollständige Beugungsbild der Überstrukturreflexe in Bild 37. Neben den Matrix- und Überstrukturreflexen treten noch Zusatzreflexe auf. Eine durch die Ausscheidung bedingte Doppelbeugung scheidet aus, da im homogenisierten Zustand die gleichen Zusatzreflexe vorhanden sind.

Es wird angenommen, daß die Doppelreflexion durch eine dünne, orientierte Oxydschicht, die durch den elektrolytischen Abdünnvorgang aufgebracht wurde, erzeugt wird. Die zum Bild 37 gehörige Hellfeldaufnahme (Bild 38) läßt erkennen, daß die Ausscheidungen parallel den Richtungen $[010]$ und $[100]$ verlaufen, die in der (001)-Ebene liegen. Das ist so zu erklären, daß die Projektion der zur (001)-Ebene um 45° geneigten (101)- und (011)-Flächen sichtbar wird. In Bild 41c wird deutlich, daß die Schnittlinie einer (101)-Habitusebene mit der (001)-Ebene in der $[010]$ -Richtung verläuft.

4.7. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenuntersuchungen wurden durchgeführt, um die Änderung der Gitterkonstanten während der Auslagerung zu verfolgen. Eine Präzisionsgitterkonstantenbestimmung ergibt für die Legierung mit 16,5 Gew.-% Vanadin im homogenisierten Zustand einen Wert von $3,5555 \pm 0,0003 \text{ \AA}$. Mit zunehmender Auslagerungszeit nimmt die Gitterkonstante ab und erreicht nach einer Glühung von 150 Stunden bei 700°C $3,5506 \text{ \AA}$. Durch die Ausscheidung der Θ -Phase verarmt der Mischkristall an Vanadin, das einen größeren Atomradius als Nickel hat. Das spezifische Volumen der Ausscheidung müßte demnach größer sein als das der Matrix. Im Röntgendiagramm machte sich bei längerer Auslagerung eine starke Linienverbreiterung bemerkbar, die durch die Ausscheidung hervorgerufenen Spannungen gedeutet werden kann.

Es war nicht möglich, mit Hilfe von Röntgenaufnahmen die Gitterkonstanten der Ausscheidung zu bestimmen. Eine Erklärung für das Fehlen der Überstrukturlinien ist die geringe Teilchengröße von $< 1\mu$. Dadurch verwischen die Beugungslinien und bei der geringen Intensität verschwinden sie im Sträueruntergrund.

4.8. Metallographische Untersuchungen

Anhand von metallographischen Schliffbildern kann der Ausscheidungsverlauf der Θ -Phase verfolgt werden. Bild 42 zeigt eine Probe im homogenisierten Zustand. Ausscheidungen oder Inhomogenitäten sind nicht vorhanden. Nach Auslagerung bei 580°C (Bild 43) wird eine Widmannstätten-Struktur sichtbar, die auf eine orientierte Ausscheidung schließen läßt. Mit zunehmender Auslagerungsdauer verstärkt sich dieser Effekt (Bilder 44 und 45). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergeben eine mittlere Teilchengröße zwischen 50 und $500 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Diese Teilchen sind aber im Metallmikroskop selbst bei 1000-facher Vergrößerung nicht aufzulösen. Es ist daher als sicher anzunehmen, daß es sich nicht um direkte Sichtbarmachung der Ausscheidung handelt, sondern daß durch die Ausscheidung die Anätzbarkeit der Körner beeinflusst wird und deshalb bestimmte Richtungen besonders stark angeätzt werden. Bei höheren Glühtemperaturen setzt die Ausscheidung früher ein und läuft schneller ab wie aus den Bildern 46, 47 und 48 ersichtlich ist. Bei einer Glüh-temperatur von 700°C kann die Ausscheidung metallographisch schon nach 100 Minuten Glühzeit sichtbar gemacht werden (Bild 46). Bei längerer Glühzeit treten Ausscheidungen verstärkt an den Korngrenzen auf, während die Korngrenzensäume an Ausscheidungen verarmen (Bild 48).

Es wurde auch versucht, die Ausscheidungen in verformten und anschließend ausgelagerten Proben metallographisch sichtbar zu machen. Durch die vorangehende 30%ige Verformung scheint jedoch das Gefüge so stark gestört zu sein, daß die typischen Ausscheidungsrichtungen nicht auftreten. Bild 49 läßt erkennen, daß durch eine Glühung bei 700°C noch keine Rekristallisation eingesetzt hat, die das Ausscheidungsverhalten beeinflussen könnte.

4.9. Oxydationsverhalten von Nickel-Vanadin-Legierungen

Die Oxydationsversuche sollten klären, welchen Einfluß das Vanadin auf die Oxydationsrate von Nickel hat. In diesem Zusammenhang wurde nicht allein die Oxydationsgeschwindigkeit ermittelt, sondern auch die Oxydationszusammensetzung und die Verteilung der Oxyde in den Oxydschichten untersucht.

4.9.1 Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit

Mit der Thermowaage konnte der zeitliche Verlauf der Oxydation bei einer Glüh­temperatur von 1000°C durch Messung der Gewichtszunahme verfolgt werden. Es ergibt sich ein parabolisches Zeitgesetz der Oxydation wie aus Bild 50 und 50a zu ersehen ist. Die Gewichtszunahme ΔG wurde als Funktion der Glühzeit aufgetragen. Durch den quadratisch gewählten Maßstab der Ordinate im Bild 50 ergeben sich Geraden mit verschiedener Steigung. Die Steigung der Geraden wird als Zunderkonstante k bezeichnet. Sie errechnet sich aus folgender Beziehung:

$$\Delta G^2 = k \cdot t \quad k = \frac{\Delta G^2}{t} \quad \left[\text{mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ sec}^{-1} \right]$$

wobei ΔG die Gewichtszunahme pro Quadrat­zentimeter der Probenoberfläche ist. Mit t wird die Glühzeit bezeichnet. Im doppelt logarithmischen Maßstab (Bild 50a) ergeben sich für die verschiedenen Legierungszusammensetzungen parallele Geraden mit einer Neigung, die dem parabolischen Gesetz entspricht. Mit steigendem Vanadiningehalt verstärkt sich die Oxydation. Das wird besonders deutlich in Bild 51, in dem die Zunderkonstante in Abhängigkeit vom Vanadiningehalt aufgetragen ist. Die Zunderkonstante k wächst linear mit dem Vanadiningehalt. Eine Legierung mit 16 Gew.-% Vanadin hat eine um den Faktor 4,6 größere Zunderkonstante als reines Nickel.

Einen Hinweis auf die Vorgänge bei der Oxydation liefert die Aktivierungsenergie. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurden zusätzliche Versuche bei 800°C und 1200°C durchgeführt. Die Zunderkonstante ist in Bild 52 gegen $\frac{1}{T}$ eingezeichnet. Durch die drei Meßpunkte kann eine Gerade gelegt werden, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie zu 52 kcal/Mol berechnet werden kann.

4.9.2 Untersuchungen der Oxydzusammensetzungen

Oxydationsversuche an Luft ergaben, daß sich auf der Probe mehrere Oxydationsschichten übereinander bildeten. Die metallographischen Schliffbilder einer 5 Stunden bei 1000°C an Luft geglühten Probe (Bild 53 und 54) lassen drei verschiedene Schichten erkennen. Die oberste Schicht platzt sofort ab, wenn die Proben von 1000°C an Luft abgekühlt werden. Zur Erhaltung der äußeren Schicht wurden die Proben im Ofen langsam abgekühlt. Die röntgenographischen Untersuchungen mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß diese äußere Oxydschicht hauptsächlich aus Nickeloxyd NiO und zu einem geringeren Teil aus Nickelvanadat $\text{Ni}(\text{VO}_3)_2$ besteht. In der mittleren Schicht tritt nur Vanadinoxid V_2O_3 auf.

Pfeiffer und Thomas ⁴²⁾ weisen darauf hin, daß die äußere Oxydschicht die Bildungsgeschwindigkeit der inneren Oxydationszone verringert, da durch die verminderte Sauerstoffzufuhr das Konzentrationsgefälle der inneren Zone erniedrigt wird. Dieser Fall tritt aber nur dann ein, wenn die äußere Schicht während der Glühung mit der Probe verbunden bleibt. Anhand von metallographischen Schliffbildern (Bild 55-58) wurde die Dicke der unteren Schicht ausgemessen und als Funktion der Glühzeit aufgetragen (Bild 50b u. 59). Die Abweichung vom linearen Verlauf in Bild 50b bei doppelt logarithmischem Maßstab zeigt, daß es sich nicht um ein parabolisches Zeitgesetz handelt. Es ergibt sich bei einfach logarithmischer Auftragung ein logarithmisches Zeitgesetz der Oxydation für die untere Schicht (Bild 59). Das bedeutet, daß für die untere Oxydschicht eine geringere Bildungsgeschwindigkeit als für die darüberliegende Deckschicht besteht.

4.9.3 Untersuchung der Verteilung der Oxyde in den Oxydschichten

Die Untersuchungen mit der Mikrosonde stellen eine sehr wertvolle Ergänzung der Metallographie und Röntgenographie dar.

Die Elektronenrasterbilder mit 350- und 700-facher Vergrößerung (Bild 60 und 61) lassen eine sehr gute Übereinstimmung mit den metallographischen Schliffbildern (Bild 53 und 54) erkennen. Der äußeren Oxydationszone (I) schließt sich ein schmales zerklüftetes Band (II) an, das in die Schicht (III) übergeht. Äußerst aufschlußreich sind die Aufnahmen der Nickel- (Bild 60a und 61a) sowie der Vanadin-Röntgenstrahlung (Bild 60b und 61b). Es wird deutlich, daß die äußere Schicht nur Nickel als Oxyd enthält. Die zweite Schicht ist stark an Vanadin angereichert. Es folgt eine dünne nickelreiche Zone, die im Vanadin-Röntgenbild hervortritt und mit (IIa) bezeichnet ist. Die dritte Schicht hat eine Streifung senkrecht zur Probenoberfläche. Nickel und Vanadin sind in etwa gleicher Konzentration vorhanden.

Die Aufnahmen der zugehörigen Nickel- und Vanadin-Konzentrationsprofile bestätigen die Aussagen der Nickel- und Vanadin-Röntgenbilder. Es wird deutlich, daß jedem Nickel-Maximum ein Vanadin-Minimum gegenüberliegt.

Die Oxydation ist an einer Probe, die 157 Stunden bei 1000°C an Luft geglüht wurde, besonders gut sichtbar (Bild 62). Durch schnelles Abkühlen an Luft platzte die äußere Schicht ab. Die Aufnahmen der Nickel- und Vanadin-Röntgenstrahlung (Bild 62a und 62b) lassen starke Anreicherungen von Vanadin in der zweiten Schicht erkennen. Das Vanadinoxid scheint trichterförmig in die metallische Matrix hineinzuwachsen und kleine Einschlüsse am Rand der Matrix zu bilden.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen haben übereinstimmend ergeben, daß sich bei der Auslagerung von Nickel-Vanadin-Legierungen mit 15,4 und 16,5 Gew.-% Vanadin nur die tetragonale Gleichgewichtsphase Θ ausscheidet. Die Θ -Phase hat ein geordnetes Gitter vom Typ $TiAl_3$ und liegt dem der Matrix parallel. Zu Beginn der Ausla-

gerung ist die Ausscheidung völlig kohärent mit der Matrix. Bei weiterer Auslagerung erhalten die ausgeschiedenen Teilchen längliche Form und ordnen sich in Reihen an. Es bilden sich dabei $\{110\}$ -Habitusebenen als Grenzflächen aus. Die Änderung der Teilchenform ist auf eine Verzerrung des Gitters durch Abweichung der Gitterkonstanten zwischen Matrix und Ausscheidung zurückzuführen. Die erhöhte Ausscheidungsgeschwindigkeit beim Auslagern verformter Proben gibt einen Hinweis dafür, daß keine vollständige Kohärenz mehr vorliegt. Es stellt sich hier die Frage, wann ein Übergang von Kohärenz zu Inkohärenz bzw. Semikohärenz stattfindet. Aus kristallographischer Sicht läßt sich sagen, daß die Kohärenz dann abbricht, wenn kein regelmäßiger Zusammenhang der Netzebenen zwischen Matrix und Ausscheidung mehr besteht.

Energetische Überlegungen zum Übergang von Kohärenz zu Inkohärenz führten zu dem Ansatz von J. Friedel⁴³⁾, der besagt, daß die Kohärenz dann abbricht, wenn die Verzerrungsenergie größer als die notwendige Grenzflächenenergie ist. Aus der Gleichung (Seite 2) ergibt sich dann für inkohärente Ausscheidungen

$$4 \pi r^2 \gamma \leq \frac{4}{3} \pi r^3 \epsilon$$

Die Grenzflächenenergie ist proportional dem Quadrat des Teilchenradius, während die Verzerrungsenergie mit r^3 wächst. Trägt man in beiden Fällen die Energie in Abhängigkeit vom Teilchenradius auf, so ergibt der Schnittpunkt beider Kurven den kritischen Teilchenradius, bei dem der Übergang von der Kohärenz zur Inkohärenz stattfindet.

$$r_{kr} = \frac{3\gamma}{\epsilon}$$

Eine weitere Erklärung für den Übergang kohärent-inkohärent gibt H. Böhm⁴⁴⁾. Die Verzerrungsenergie ist direkt proportional dem Volumen der Ausscheidung. Die beim Mischkristallzerfall freiwerdende Energie, die als Verzerrungs- und Grenz-

flächenenergie aufgebracht wird, verringert sich mit abnehmender Übersättigung. Die Ausscheidung einer kohärenten Phase wird in dem Zeitpunkt zum Stillstand kommen, in dem die Verzerrungsenergie stärker zunimmt als Energie durch den Mischkristallzerfall frei wird.

Bei der Ausscheidung einer völlig kohärenten Phase hat eine Verformung keinen Einfluß auf die Ausscheidungsgeschwindigkeit, die Ausscheidung einer semikohärenten bzw. inkohärenten Phase wird jedoch durch eine Verformung vor der Auslagerung als Folge der erhöhten Keimbildung beschleunigt.

Die Untersuchungen an verformten Nickel-Vanadin-Legierungen haben ergeben, daß zu Beginn der Auslagerung der Fraenkel-Effekt ⁴⁵⁾⁴⁶⁾ auftritt, bei dem Verformungsspannungen abgebaut werden. Dadurch sinkt die Härte, erreicht aber nach kurzer Auslagerungszeit durch die beginnende Ausscheidung wieder ihren Ausgangswert und steigt dann stärker als im unverformten Zustand an, d.h. die Härtemaxima werden schon nach kürzeren Glühzeiten erreicht. Die höhere Ausscheidungsgeschwindigkeit deutet darauf hin, daß sich die Θ -Phase nicht völlig kohärent mit der Matrix ausscheidet.

Anhand von röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Beugungsaufnahmen kann die Abweichung der Gitterkonstanten zwischen Matrix und Ausscheidung bestimmt werden, aber daraus ergibt sich noch kein eindeutiger Nachweis für eine Inkohärenz, da nicht sichergestellt ist, bei welcher Gitterabweichung ein Übergang von Kohärenz zu Inkohärenz stattfindet. Ein indirekter, jedoch sicherer Nachweis einer nicht vollständigen Kohärenz ist durch eine erhöhte Ausscheidungsgeschwindigkeit verformter Proben gegeben.

Ein Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit den elektrischen Widerstandskurven der Legierung a ergibt, daß die Ausscheidungen beim Erreichen des Widerstandsplateaus be-

ginnen, sich in Reihen anzuordnen. Daraus kann gefolgert werden, daß mit dem Ausscheiden der Θ -Phase eine Verzerrung auftritt, die durch eine Änderung der Teilchenform abgebaut wird. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen von E. Hornbogen und M. Roth ⁶⁾. Bei geringer Verzerrung treten kugelförmige Teilchen auf, da die Grenzflächenenergie die Teilchenform bestimmt. Mit zunehmender Auslagerung vergrößert sich die Verzerrungsenergie. Durch eine Änderung der Teilchenform kann sie jedoch wieder erniedrigt werden.

M. B. Pearson und Hume-Rothery ²⁾ haben festgestellt, daß die Gitterkonstanten von Matrix und Ausscheidung in den a-Achsen gut übereinstimmen. Für eine Legierung mit 15,4 Gew.-% Vanadin ergibt sich bei der Ausscheidung der Θ -Phase eine Kontraktion in Richtung der a-Achse zwischen Matrix und Ausscheidung von 0,31%. In Richtung der c-Achse ist das Gitter der Θ -Phase gegenüber dem Grundgitter um 1,1% aufgeweitet. Die Fehlpassung von Ni_3V ist in Bild 2 der Fehlpassung von Ni_3Al gegenübergestellt. Während bei der Ausscheidung von γ' -Teilchen in Nickel-Aluminium-Legierungen eine Aufweitung des Gitters in allen Richtungen um 0,4% vorliegt, wird das Gitter in Nickel-Vanadin-Legierungen bei Ausscheidung der Θ -Phase durch Dilation in Richtung der c-Achse und Kontraktion in Richtung der a-Achsen verzerrt. In Bild 63 sind die Verzerrungsvektoren für geordnete, kohärente Ausscheidungsteilchen für beide Legierungssysteme eingetragen. Bei den Nickel-Aluminium-Legierungen ist der Verzerrungsvektor $-\vec{\epsilon}_a$ in allen Richtungen gleich, bei den Nickel-Vanadin-Legierungen ergibt sich räumlich gesehen ein Rotationsellipsoid der Verzerrungsvektoren, wobei der Vektor $\vec{\epsilon}_c$ positiv ist und Dilation des Gitters bedeutet und $\vec{\epsilon}_a$ mit negativem Vorzeichen eine Gitterkontraktion anzeigt.

Die röntgenographischen Untersuchungen lassen erkennen, daß sich die Gitterkonstante der Matrix nach einer Glühung von 150 Stunden bei 700°C um 0,14% verkleinert hat. Dadurch wird

die Verzerrung in Richtung der a-Achsen von 0,31% auf 0,17% erniedrigt, während die Verzerrung in Richtung der c-Achse sich von 1,11% auf 1,25% vergrößert. Das bedeutet, daß sich eine Kohärenz zwischen Matrix und Ausscheidung auf (100)-Ebenen mit fortschreitender Auslagerung verbessern sollte, eine Kohärenz auf (001)-Ebenen jedoch erschwert wird.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen haben ergeben, daß die Grenzflächen zwischen Matrix und Ausscheidung $\{110\}$ -Ebenen des Grundgitters sind. Es stellt sich nun die Frage, warum $\{110\}$ -Habitusebenen auftreten.

In Bild 41 sind verschiedene Ebenen in eine halbe Elementarzelle der Θ -Phase eingezeichnet, die als Habitusebenen in Frage kommen könnten. Die Bildung einer Grenzfläche hängt von der aufzubringenden Energie ab. Es wird sich jeweils die Grenzfläche ausbilden, bei der die geringste Energie aufgewandt werden muß. Die Gesamtenergie setzt sich aus der Grenzflächen- und Verzerrungsenergie zusammen.

Die bei den untersuchten Nickel-Vanadin-Legierungen auftretende Änderung der Teilchenform mit fortschreitender Auslagerung und gleichzeitig wachsender Verzerrung deutet darauf hin, daß die Verzerrungsenergie den entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung einer Grenzfläche hat. Die Verzerrungsenergie wird dort am geringsten sein, wo die Übereinstimmung der Gitterkonstanten von Matrix und Ausscheidung am größten sind. Im Falle einer (001)-Habitusebene (vgl. Bild 41a) betragen die Gitterabweichungen in den a-Richtungen und in Richtung des geringsten Atomabstandes (Flächendiagonale) 0,31%. In der tetragonalen Θ -Phase treten verschiedenartige $\{110\}$ -Flächen auf, die als Habitusebenen in Frage kommen könnten. Die (110)-Fläche hat in der c-Achse eine verhältnismäßig große Verzerrung von 1,11%, sie scheidet deshalb als Habitusebene aus (Bild 41b). Die (101)-Ebene, die eine (102)-Ebene der Ausscheidung parallel liegt, erfährt in der

a-Richtung die gleiche Kontraktion von 0,31% wie die (001)-Ebene. In Richtung des kleinsten Atomabstandes liegt eine Aufweitung um 0,4% vor. Die Bildung einer (101)-Habitusebene führt zu der Schlußfolgerung, daß eine elliptische Verzerrung energetisch günstiger ist als eine nach allen Seiten gleiche Kontraktion.

Untersuchungen der tetragonalen γ' -Phase, die isotyp mit Ni_3V ist, in Inconel 718⁴⁷⁾ und Inconel 625⁴⁸⁾ haben ergeben, daß die Habitusebenen (001)-Ebenen des Matrixgitters sind. Die Ausscheidungen in Inconel 625 haben schon zu Beginn der Auslagerung plattenförmiges Aussehen und wachsen in Richtung der a-Achsen der Ausscheidung. In Richtung der c-Achse liegt eine Verzerrung des Gitters von 1,5% vor, während in Richtung der a-Achsen eine Abweichung der Gitterkonstanten zwischen Matrix und Ausscheidung nicht meßbar war. Dieses Ergebnis führt zu der Schlußfolgerung, daß für die Ausbildung von Grenzflächen (001)-Ebenen der Ausscheidung energetisch am günstigsten sind, da auf diesen Ebenen die geringste Verzerrungsenergie aufgewandt werden muß.

Eine quantitative Deutung kann für das verschiedenartige Wachstumsverhalten nicht gegeben werden, da eine Vielzahl von energetischen Größen das Wachstum der Ausscheidungen beeinflußt. Es kommt hinzu, daß sich die genannten Energiegrößen während des Ausscheidungsprozesses laufend ändern, und somit die Deutung des Wachstumsverhaltens erschwert wird.

Von der Größe der Ausscheidungsexponenten kann auf das Wachstum der Teilchen geschlossen werden. C.Zener⁴⁹⁾ u. C.A.Wert⁵⁰⁾ geben eine Übersicht über die verschiedenen Wachstumsmöglichkeiten und die sich daraus ergebenden Werte für den Ausscheidungsexponenten. Bei kugelförmigen Teilchen wächst der Radius als Funktion von $\sqrt{t} = t^{\frac{1}{2}}$, wobei mit t die Auslagerungszeit bezeichnet wird. Für das Volumen ergibt sich dann der Exponent $\frac{3}{2}$. Bei scheibenförmigen Ausscheidungen müssen zwei Wachs-

tunsrichtungen unterschieden werden. Der Radius der Scheiben ist direkt proportional der Glühzeit, während die Dicke mit \sqrt{t} wächst. Der Exponent für das Volumen ist dann $\frac{5}{2}$. Andere Verhältnisse liegen bei der Bildung von zylinderförmigen Ausscheidungen vor. Hier wächst der Radius mit \sqrt{t} , und die Länge des zylindrischen Teilchens ist linear abhängig von der Glühzeit, so daß sich für den Ausscheidungsexponenten ein Wert von $\frac{4}{2}$ ergibt.

Für die unverformten Nickel-Vanadin-Proben wurde für den Ausscheidungsexponenten ein Wert zwischen 0,5 und 1,0 gemessen, der sich durch das Dickenwachstum von Scheiben oder das Wachstum in der Längsrichtung von zylinderförmigen Teilchen deuten läßt. H. Böhm und W. Leo ⁵¹⁾ haben in Kupfer-Nickel-Aluminium-Legierungen für n einen Wert zwischen 0,4 und 0,6 ermittelt und erklären diesen Wert durch das Dickenwachstum von Platten. Im vorliegenden Fall der Nickel-Vanadin-Legierungen werden zu Beginn der Auslagerung kugelförmige Teilchen gebildet, die aber schon nach kurzer Glühzeit, d.h. einem Ausscheidungsgrad unter 0,1, längliche Form annehmen und sich in Reihen anordnen. Der Ausscheidungsexponent sollte deshalb bei beginnender Ausscheidung den Wert $\frac{3}{2}$ annehmen. Man kann sich den Ablauf der Ausscheidung so vorstellen, daß nach der Bildung der kugelförmigen Teilchen ein Wachstum in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen auf (101)-Ebenen stattfindet.

Bei vorher verformten Proben liegt der Ausscheidungsexponent bei beginnender Ausscheidung zwischen 1,3 und 1,8. Das könnte bedeuten, daß hier ein kugelförmiges Wachstum vorliegt. D. Uelze ⁵²⁾, der den Einfluß einer Verformung auf das Ausscheidungsverhalten von Eisen-Molybdän-Legierungen untersucht hat, erhält für n Werte zwischen 1,0 und 1,7 und führt die beschleunigte Ausscheidung und das dadurch bedingte Ansteigen des Ausscheidungsexponenten auf eine zusätzliche Keimbildung zurück. Das bedeutet aber, daß es sich nicht um eine kohärente Ausscheidung handeln kann, da in diesem Fall durch

Verformung eingebrachte Gitterfehler die Ausscheidungsge-
schwindigkeit nicht erhöhen.

5.1 Diskussion der Aktivierungsenergie

Die Untersuchungen ergaben für die Aktivierungsenergie der
Ausscheidung der θ -Phase in Nickel-Vanadin-Legierungen einen
Wert in der Größenordnung um 50 kcal/Mol. Die Aktivierungs-
energie der Oxydation, die durch Messungen mit der Thermowa-
ge bestimmt wurde, beträgt 52 kcal/Mol. Die Aktivierungsener-
gie der Ausscheidung und der Oxydation haben etwa den gleichen
Wert. Es liegen jedoch zwei verschiedene Diffusionsmechanismen
vor, nämlich die Wanderung von Leerstellen in der Matrix und
die Diffusion in der Oxydschicht infolge von Fehlordnung. In
der neuen Literatur ⁵³⁾ wird für die Diffusion von Vanadin in
Nickel durch Reaktivitätsmessungen ein Wert von 66,5 kcal/Mol
ermittelt.

Die Untersuchungen ergeben, daß die Aktivierungsenergie für
verformte Proben etwas niedriger liegt als für unverformte.
Dazu können folgende Überlegungen angestellt werden: Die Ge-
schwindigkeit thermisch aktivierter Vorgänge ist von der Akti-
vierungsenergie, von der Anzahl der Atome, die sich im ther-
misch aktivierten Zustand befinden und von der Schwingungsfre-
quenz, mit der sie gegen die Potentialschwelle schwingen, ab-
hängig ⁴¹⁾. Eine Verformung kann die Anzahl der reaktionsfä-
higen Atome durch das Einbringen von zusätzlichen Fehlstellen
(Leerstellen) erhöhen. Eine Verformung wird aber außerdem da-
zu beitragen, die den Fehlstellen benachbarten Atome in eine
höhere Energielage zu versetzen. Das bedeutet, daß die Akti-
vierungsenergie dieser Atome erniedrigt wird, denn die Akti-
vierungsenergie stellt den Energiebetrag dar, der zugeführt
werden muß, damit die Atome die Potentialschwelle überschrei-
ten und dann in die stabile Lage gelangen können. Diese Über-
legungen stehen im Einklang mit den Versuchsergebnissen, die
eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei verformten Nik-

kel-Vanadin-Legierungen ergeben. D. Uelze ⁵²⁾ führte Untersuchungen an Eisen-Molybdän-Legierungen durch. Auch hier zeigte sich eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Ausscheidung bei vorheriger Verformung.

Bei den elektrischen Widerstandsmessungen tritt nach kurzen Auslagerungszeiten ein Widerstandsmaximum auf. In der Literatur werden mehrere Theorien zur Erklärung des Widerstandsmaximums angegeben ²³⁾⁵⁴⁾⁵⁵⁾. Nach N.F. Mott ⁵⁶⁾ wird durch die Bildung von Zonen eine zusätzliche Streuung der Leitungselektronen und damit ein Widerstandsanstieg erreicht, wenn der Zonendurchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge der Leitungselektronen liegt. Theoretische Berechnungen von Z. Matyas ⁵⁷⁾ ergeben für die Teilchendurchmesser einen Wert von ca. 7 \AA .

L. Guttman ⁵⁸⁾ weist darauf hin, daß ein Widerstandsmaximum dann auftreten kann, wenn sich in einer Legierung beim Abkühlen eine Ordnungsphase bildet. P.S. Rudman, P. A. Flinn und B.L. Averbach ⁵⁹⁾ bestätigen, daß sich beim Abschrecken übersättigter Mischkristalle Cluster bilden. Es handelt sich dabei um eine Anhäufung der Atome, an denen der Kristall übersättigt ist. Diese Cluster wirken als Keime für die Ausscheidung einer geordneten Phase.

Für die vorliegenden Untersuchungen ergibt sich daraus, daß das Widerstandsmaximum durch Cluster- oder Zonenbildung erklärt werden kann. Eine Verformung vor der Auslagerung scheint diesen Effekt noch zu verstärken.

5.2. Diskussion der mechanischen Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften werden von der Legierungszusammensetzung und durch die Ausscheidung der Θ -Phase entscheidend beeinflusst. Ein höherer Vanadiningehalt verbessert die Festigkeitseigenschaften durch eine Mischkristallbildung.

Die ausgeschiedenen Teilchen behindern die bei einer Verformung auftretende Bewegung von Versetzungen. In der Literaturübersicht wurde daraufhingewiesen, daß bei kohärenten, geordneten Ausscheidungsteilchen Paarversetzungen auftreten, die die Teilchen bis zu einem Durchmesser von mehr als 1000 \AA schneiden können.

G. Lütjering und E. Hornbogen ⁶⁰⁾ beschreiben die Schubspannungserhöhung $\Delta\tau$ bei der Bewegung von Versetzungen durch kohärente, geordnete Teilchen für den Schneidmechanismus. Es ergibt sich folgende Beziehung:

$$\Delta\tau \sim \gamma_A^{\frac{3}{2}} \cdot f^{\frac{1}{3}} \cdot r^{\frac{1}{2}} \quad 34)$$

Wenn die Teilchen von einem Spannungsfeld umgeben sind, ergibt sich eine zusätzliche Erhöhung der Schubspannung:

$$\Delta\tau \sim \epsilon^{\frac{3}{2}} \cdot f^{\frac{5}{6}} \cdot r^{\frac{1}{2}} \quad 61)$$

γ_A ist die Energie der Antiphasengrenze, f der Volumenanteil der kohärenten, geordneten Teilchen, r der Radius der Teilchen und ϵ die Verzerrungsenergie. Aus der ersten Beziehung ist ersichtlich, daß die Schubspannung stark von der Antiphasengrenzenergie beeinflusst wird. Dadurch ist die Bildung von Paarversetzungen in geordneten Phasen zu erklären, da hier die Antiphasengrenze verkleinert wird.

Die zweite Beziehung trifft für Ausscheidungen zu, bei denen die Gitterkonstante der Teilchen von der des Grundgitters abweicht und dadurch Verzerrungen auftreten.

Es wurde eine Abschätzung der Schubspannungserhöhung $\Delta\tau$, die durch das Auftreten kohärenter Teilchen bedingt ist, durchgeführt. In Tabelle 5 ist die vollständige Formel für die Be-

rechnung der Schubspannungserhöhung im Falle von Einzelversetzungen angegeben. Für die Legierung mit 15,4 Gew.-% Vanadin errechnet sich für den Auslagerungszustand 500h 640°C eine Erhöhung von $\sim 6 \text{ kp/mm}^2$. In der Legierung mit 16,5 Gew.-% Vanadin hat sich bei der gleichen Auslagerung eine größere Menge an Θ ausgeschieden, daher erhöht sich auch die zur Bewegung der Versetzungen notwendige Schubspannung; $\Delta\tau$ beträgt für diese Legierung $\sim 8,5 \text{ kp/mm}^2$.

Nimmt man an, daß die Streckgrenzenerhöhung $\Delta\sigma_{0,2}$ etwa den doppelten Wert von $\Delta\tau$ hat, dann müßte sich die Streckgrenze um etwa 12 kp/mm^2 für die Legierung Ni-15,4V erhöhen. Die Formel hat jedoch nur für Einzelversetzungen Gültigkeit. Beim Auftreten von Paarversetzungen überlagern sich die Abstoßungskräfte denen der äußeren Schubspannung und setzen diese um etwa 50% herab³⁴⁾. Je nach Art der Versetzungen wird also eine Erhöhung der Streckgrenze um $6-12 \text{ kp/mm}^2$ eintreten. Die experimentellen Untersuchungen ergeben für den zu Grunde gelegten Auslagerungszustand eine Erhöhung um etwa 20 kp/mm^2 . Die errechneten Werte liegen in der richtigen Größenordnung. Eine Berechnung des Spannungsanteils, der durch die Spannungsfelder der Ausscheidungsteilchen erzeugt wird, war nicht möglich, da die Θ -Teilchen kein radialsymmetrisches Spannungsfeld besitzen, das dem mathematischen Ansatz der Formel zu Grunde gelegt wurde, und außerdem der für die Rechnung notwendige Wert für den Kompressionsmodul fehlte.

Da sich die ermittelte Gesamtstreckgrenzenerhöhung von 20 kp/mm^2 aus beiden Spannungsanteilen zusammensetzt, ergibt sich der durch die Verzerrung auftretende Spannungsanteil der Streckgrenze zu $8-14 \text{ kp/mm}^2$. Die beiden Spannungsanteile sind also bei dem gegebenen Auslagerungszustand etwa gleich groß.

5.3. Diskussion des Oxydationsverhaltens

Die mit verschiedenen Versuchsmethoden durchgeführten Oxydationsuntersuchungen ergeben übereinstimmend, daß sich bei der Oxydation der Nickel-Vanadin-Legierungen mehrere Oxydschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung bilden.

Die Oxydation der Metalloberfläche wird nicht nur durch die freien Bildungsenthalpien der Oxyde bestimmt, sondern durch die Diffusionsvorgänge in den einzelnen Oxydschichten. Durch die Ausbildung festhaftender, kompakter Oxydschichten kann der Transport der Reaktionspartner behindert werden. Daher werden die Diffusionsvorgänge in der Oxydschicht die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte der Oxydation sein. Die Ausbildung der Oxydschichten hängt außerdem davon ab, ob das Metall durch die Deckschicht diffundiert oder ob eine Diffusion des Sauerstoffes in umgekehrter Richtung stattfindet.

Geht man davon aus, daß die Ausbildung heterogener Oxydschichten thermodynamische und kinetische Ursachen hat, dann könnte die Oxydation von Nickel-Vanadin-Legierungen folgendermaßen ablaufen: Zuerst findet wegen der höheren Affinität des Vanadins zum Sauerstoff eine Oxydation des Vanadins zu V_2O_5 statt. Das bei der Reaktionstemperatur von $1000^\circ C$ schmelzflüssige Vanadinoxid wird durch Nickeloxid stabilisiert und bildet ein Nickelvanadat $Ni(VO_3)_2$.

Wie die Untersuchungen zeigten, besteht die äußere Oxydschicht zum größten Teil aus NiO. Es ist daher anzunehmen, daß das Nickel eine größere Diffusionsgeschwindigkeit als das Vanadin in der gebildeten Nickelvanadatschicht besitzt und an der Oberfläche zu NiO oxidiert wird. Dadurch wird die darunterliegende Schicht an Vanadin angereichert. Die röntgenographischen Untersuchungen haben ergeben, daß es sich bei dieser Schicht um V_2O_3 handelt. Daraus kann geschlossen werden, daß eine Sauerstoffwanderung durch die $Ni(VO_3)_2$ - und NiO-Schicht zum Metall hin erfolgt.

Durch die überwiegende Metalleddiffusion des Nickels durch die gebildete Deckschicht tritt eine Anreicherung von Leerstellen in der Metalloberfläche ein, die mikroskopisch sichtbare Hohlräume erzeugen kann. Dadurch wäre die Schicht (IIa), die an Nickel und Vanadin verarmt ist (Bild 60b und 61b), zu erklären. Dieser von H. Pfeiffer und B. Ilschner⁶²⁾ vorgeschlagene Mechanismus konnte von F. Seitz⁶³⁾ und J. Blin⁶⁴⁾ sowie von A.S. de Brasunas⁶⁵⁾, der Untersuchungen an Nickel-Chrom-Legierungen durchführte, beobachtet werden.

Der Einfluß des Vanadins auf die Oxydationsgeschwindigkeit ist in der Weise zu deuten, daß durch den Einbau höherwertiger Kationen z.B. V^{5+} die Defektelektronenkonzentration in der Oxydschicht vermindert, aber die Bildung von Nickelionenleerstellen erhöht wird⁶⁶⁾⁶⁷⁾. Dadurch ergibt sich auch eine Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit.

Das für Nickel-Vanadin-Legierungen ermittelte parabolische Zeitgesetz der Oxydation wird von O. Kubaschewski u. O.v.Goldbeck⁶⁸⁾ für Nickel-Platin-Legierungen und für reines Nickel bestätigt. Die äußere Oxydschicht scheint der geschwindigkeitsbestimmende Teil der Diffusion zu sein. Für die innere Oxydationszone gilt ein logarithmisches Zeitgesetz. Durch die verminderte Sauerstoffzufuhr wird die Bildungsgeschwindigkeit der inneren Oxydschicht verringert. Eine weitere Erklärung für die Gültigkeit des logarithmischen Zeitgesetzes geben H. Pfeiffer und H. Thomas⁴²⁾. Die durch die Leerstellenanreicherung gebildeten Hohlräume an der Metalloberfläche können den Übergang von Metallatomen in die wachsende Oxydschicht erschweren. Es ist anzunehmen, daß sowohl die äußere Oxydschicht als auch die Hohlraumbildung die Diffusion in den darunter liegenden Zonen erniedrigen.

6. Zusammenfassung

Die Untersuchungen des Ausscheidungsverhaltens von Nickel-Vanadin-Legierungen mit 15,4 und 16,5 Gew.-% Vanadin haben übereinstimmend ergeben, daß sich nur die tetragonale Gleichgewichtsphase Θ ausscheidet. Es handelt sich dabei um eine geordnete Phase vom Strukturtyp $TiAl_3$, die bei beginnender Auslagerung mit der Matrix kohärent ist.

Die durch elektronenmikroskopische Beugungsaufnahmen ermittelte Orientierungsbeziehung zwischen Matrix und Ausscheidung ergibt, daß beide Gitter parallel liegen. Bei längerer Auslagerung tritt eine Verzerrung auf, und die ausgeschiedenen Teilchen ordnen sich in Reihen an. Es bilden sich dabei (101)-Habitus Ebenen aus. Die Ausbildung dieser Grenzflächen zwischen Matrix und Ausscheidung ist abhängig von der Grenzflächen- und Verzerrungsenergie sowie von chemischen Bindungskräften. Bei der Änderung der Teilchenform findet ein Übergang von kohärenten zu semikohärenten Grenzflächen statt.

Der Wert von 0,5 - 1,0 für den Ausscheidungsexponenten läßt auf das Dickenwachstum von scheibenförmigen- bzw. Längenwachstum von zylinderförmigen Teilchen schließen.

Die Aktivierungsenergie der Ausscheidung, die aus Härte- und Widerstandskurven ermittelt wurde, liegt bei 50 kcal/Mol. Für die Aktivierungsenergie der Oxydation ergab sich ein Wert von etwa 50 kcal/Mol.

Bei der Oxydation der Nickel-Vanadin-Legierungen entstehen mehrere Oxydschichten mit verschiedener Zusammensetzung. Die äußere Schicht besteht aus NiO und zu einem geringen Anteil aus $Ni(VO_3)_2$. Daran schließt sich eine Schicht aus V_2O_3 an. Es wurde versucht, die Bildung der heterogenen Oxydschichten anhand von thermodynamischen und kinetischen Überlegungen zu deuten.

7. Literaturverzeichnis

- 1.) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York, Toronto, London (1958)
- 2.) W.B. Pearson u. W. Hume-Rothery:
J. Inst.Met. 80 (1952) 641
- 3.) H. Gieselhausen: Z. anorg. Chemie 91 (1915) 254
- 4.) W.L. Fink, K.R. van Horn und P.M. Budge:
Trans. AIME 93 (1931) 421
- 5.) G.Brauer: Z. anorg. Chemie 242 (1939) 1
- 6.) E. Hornbogen u. M. Roth: Z. Metallkunde 58 (1967) 842
- 7.) G.R. Speich: Trans. AIME 227 (1963) 1426
- 8.) F.R.N. Nabarro: Symp. on Internal Stress in Metals and Alloys
Inst. Metals Monograph Rep. Series No. 5(1948) 237
- 9.) F.R.N. Nabarro: Proc. Roy. Soc. (A) 175 (1940) 519
- 10.) F.R.N. Nabarro: Proc. Phys. Soc. 52 (1940) 90
- 11.) W.C. Bigelow, J.A. Amy, C.L. Corey u. J.W. Freeman:
ASTM Spec. Techn. Publ. No. 245 73
- 12.) W.C. Bigelow u. J.A. Amy: Wright Air Development Center
Techn. Rep. No. 58 406
- 13.) P. Schwaab u. K. Hagen: Z. Metallkunde 54 (1963) 23
- 14.) H. Gleiter u. E. Hornbogen: Z. Metallkd. 58 (1967) 157

- 15.) E. Hornbogen u. H. Kreye: Z. Metallkd. 57 (1966) 122
- 16.) J. Manenc: Rev. Mét. 54 (1957) 867
- 17.) J. Manenc: Acta Cryst. 10 (1957) 259
- 18.) C. Bückle, B. Genty u. J. Manenc: Rev. Mét. 56(1959) 247
- 19.) J. Manenc: Acta Met. 7 (1959) 124
- 20.) R.O. Williams: Trans.AIME 215 (1959) 1026
- 21.) E. Hornbogen: Z. Metallkunde 58 (1967) 418
- 22.) A.K. Chakraborty u. E. Hornbogen:
Z. Metallkunde 57 (1966) 28
- 23.) A. Kelly u. R.B. Nichol森: Precipitation Hardening in:
Progress in Materials Science, Pergamon Press Oxford 10(1963)
- 24.) J.F. Breedis: ASM Seminar on Thin Films
Cleveland, Ohio (1963)
- 25.) D. Turnbull u. J.C. Fisher: J.Chem. Phys. 17 (1949) 71
- 26.) M. Vollmer: Z. Elektrochemie 35 (1929) 555
- 27.) J.H. Hollomon: Thermodynamics in Phys. Metallurgy
ASM Cleveland, Ohio (1950) 161
- 28.) J.W. Cahn: Acta Met. 4 (1956) 449
- 29.) E. Hornbogen: Z. Metallkunde 56 (1965) 133
- 30.) E. Hornbogen u. M. Mukherjee: Z. Metallkd. 55(1964) 293

- 31.) P.R. Swann: Electron Microscopy and Strength of Crystals
Interscience Publishers, New York (1963)131
- 32.) M. Marcinkowsky, N. Brown und R.M. Fisher:
Acta Met. 9 (1961) 129
- 33.) M. Marcinkowsky: Electron Microscopy and Strength of
Crystals
Interscience Publishers, New York (1963)333
- 34.) H. Gleiter u. E. Hornbogen: Phys.stat.sol. 12 (1965) 235
- 35.) H. Gleiter u. E. Hornbogen: Phys.stat.sol. 12 (1965) 251
- 36.) A. Kelly u. M.E. Fine: Acta Met. 5 (1957) 365
- 37.) E. Orowan: Symposium on Internal Stresses in Metals
and Alloys, P. 451, Institute of Metals (1948)
- 38.) H. Böhm: Einführung in die Metallkunde
Bibliographisches Institut, Mannheim/Zürich (1968)
- 39.) W. Bollmann: Phys. Rev. 103 (1956) 1588
- 40.) H. Schumann: Metallographie VEB Verlag Leipzig (1960)
- 41.) E. Hornbogen u. H. Warlimont: Metallkunde, Springer-Verlag
Berlin/Heidelberg/New York (1967)
- 42.) H. Pfeiffer u. H. Thomas: Zundorfeste Legierungen
Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1963)
- 43.) J. Friedel: Les Dislocations, Gauthier Villars (1956)
- 44.) H. Böhm: pers. Mitteilung
- 45.) W. Fraenkel: Z. Metallkunde 23 (1931) 172

Tabelle 1

Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes

Legierung Ni-15,4 V

Auslagerungs-Temp: [°C]	$\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$ [%]	ρ [$\frac{\Omega \text{ mm}^2}{\text{m}}$]
580	14	1,170
640	13	1,183
700	12	1,197

Legierung Ni-16,5 V

Auslagerungs-Temp. [°C]	$\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$ [%]	ρ [$\frac{\Omega \text{ mm}^2}{\text{m}}$]
580	19	1,235
640	18,5	1,243
700	18,0	1,251

Tabelle 2

Bestimmung der Aktivierungsenergie der Ausscheidung
aus Härtemessungen

Legierung	Aktivierungsenergie [kcal/Mol]
Ni-15,4V	42,5
Ni-15,4V verformt	37,7
Ni-16,5V	60,1
Ni-16,5V verformt	46,0

Tabelle 3

Bestimmung der Aktivierungsenergie der Ausscheidung
aus der elektr. Leitfähigkeitsmessung

Legierung	Aktivierungsenergie [kcal/Mol]
Ni-15,4V	52,0
Ni-15,4V verformt	45,6
Ni-16,5V	55,0
Ni-16,5V verformt	52,6

Tabelle 4

Bestimmung des Ausscheidungsexponenten aus der Ausscheidungsgleichung

Legierung	Auslag.-Temperatur (°C)	Ausscheidungsexponent n
Ni-15,4 V	640	0,8
	700	0,9
Ni-16,5 V	640	1,0
	700	0,7
Ni-15,4 V 30% verformt	580	1,8 → 0,8
	640	1,5 → 0,7
	700	1,5 → 0,8
Ni-16,5 V 30% verformt	580	1,3 → 0,7
	640	1,7 → 0,6
	700	1,8 → 0,5

Tabelle 5

$$\Delta \tau = 0,56 \cdot G^{-\frac{1}{2}} \cdot b^{-2} \cdot \gamma_A^{\frac{3}{2}} \cdot f^{\frac{1}{3}} \cdot r^{\frac{1}{2}}$$

$$E_{\text{Ni-16V}} = 24.000 \text{ kp/mm}^2$$

$$\mu = 0,31$$

$$G = 9150 \text{ kp/mm}^2$$

$$b = \frac{a}{2} \cdot \sqrt{2} = 3,56 \cdot 0,707 = 2,52 \text{ \AA} = 2,52 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$$

$$\gamma_A \sim 100 \text{ erg/cm}^2 = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ kp/mm}$$

$$f \sim 0,14 \text{ für Legierung Ni-15,4V bei } 640^\circ\text{C}$$

$$f \sim 0,38 \text{ für Legierung Ni-16,5V bei } 640^\circ\text{C}$$

$$\bar{r} \sim 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm Auslagerung } 500\text{h } 640^\circ\text{C}$$

$$\Delta \tau_{\text{Ni-15,4V}} = \frac{0,56 \cdot 10^{14} \cdot 3,26 \cdot 0,52 \cdot 3,88}{95,7 \cdot 6,35 \cdot 10^8 \cdot 10^3}$$

$$= \underline{\underline{6,06 \text{ [kp/mm}^2\text{]}}}$$

$$\Delta \tau = \underline{\underline{8,44 \text{ [kp/mm}^2\text{]}}}$$

Ni-16,5V

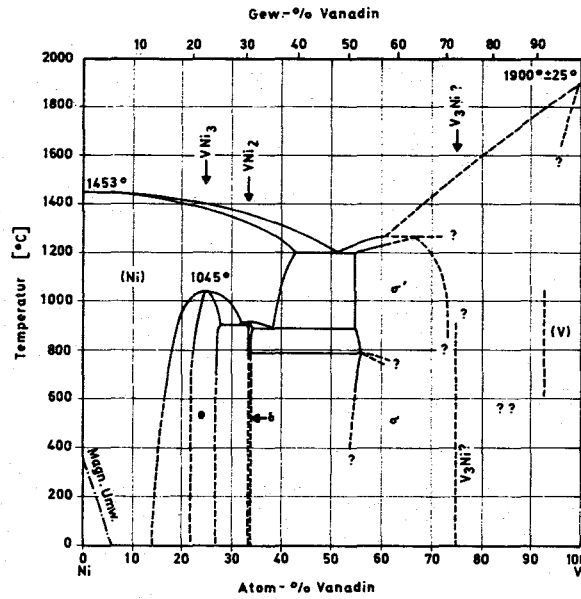


Bild 1: Zustandsschaubild Ni - V n. Hansen ¹⁾

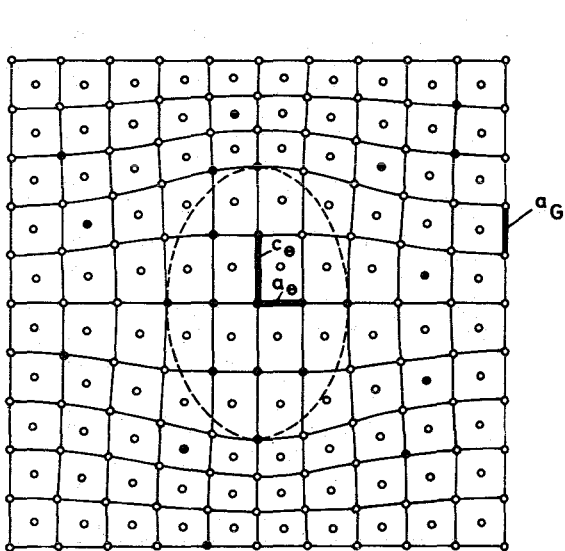


Bild 2 a. Fehlpassung Nickel - Vanadin
 $\epsilon_a \approx -0,31\%$, $\epsilon_c \approx +1,11\%$; \circ Nickelatome \bullet Vanadinatome
 a_G Gitterparameter des Grundgitters
 a_G, c_G Gitterparameter der \bullet -Teilchen

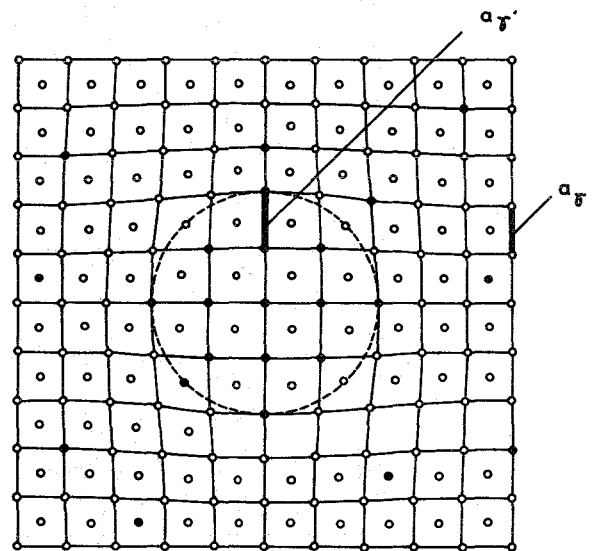


Bild 2 b. Fehlpassung Nickel - Aluminium
 $\epsilon_a = +0,4\%$; \circ Nickelatome \bullet Aluminiumatome
 a_G Gitterparameter des Grundgitters
 $a_{G'}$ Gitterparameter der \bullet '-Teilchen

Bild 2: Geordnete, kohärente Teilchen im ungeordneten, kubisch-flächenzentrierten Grundgitter

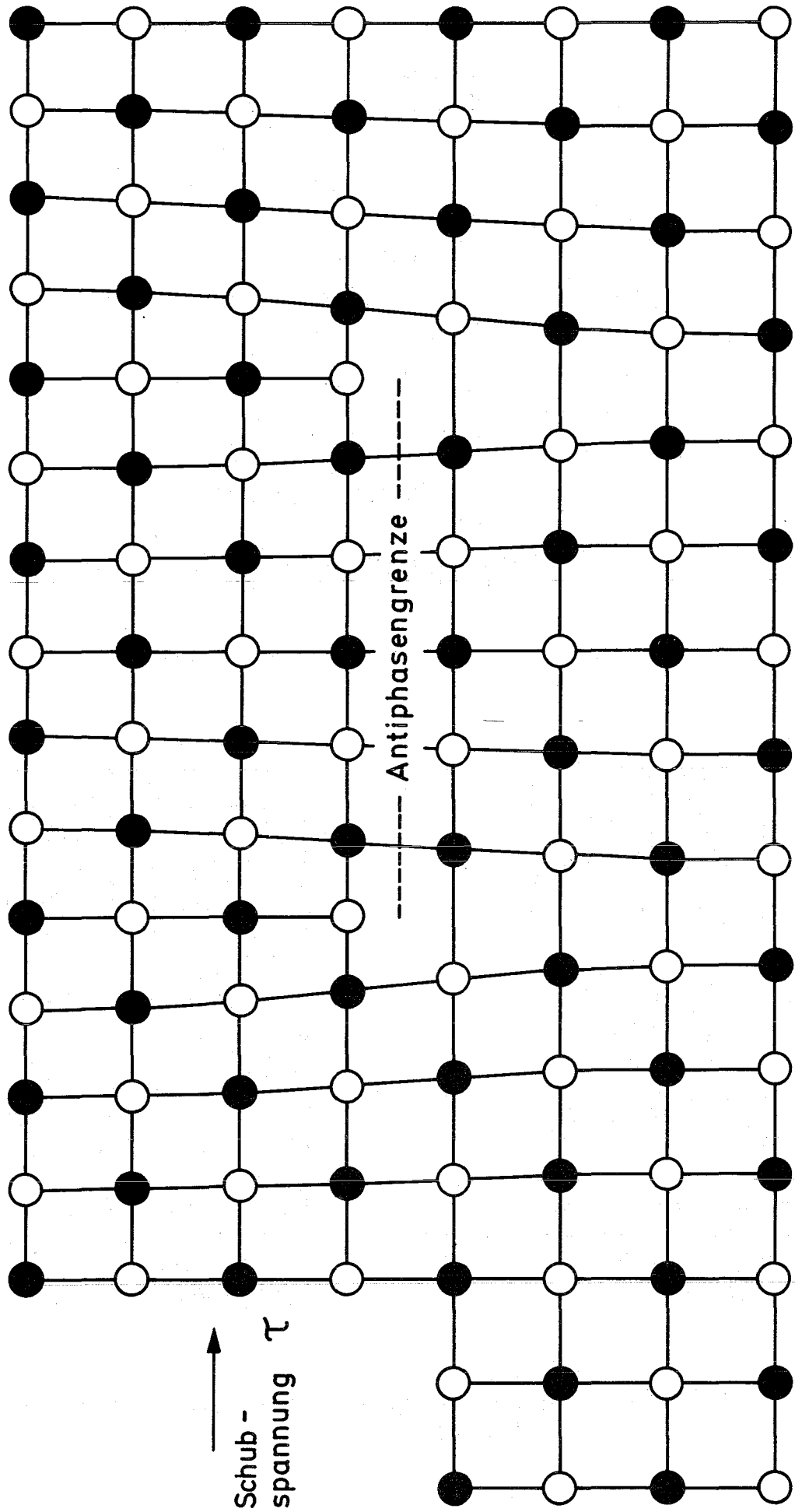


Bild 3: Schematische Darstellung eines Versetzungspaares in einer geordneten Phase

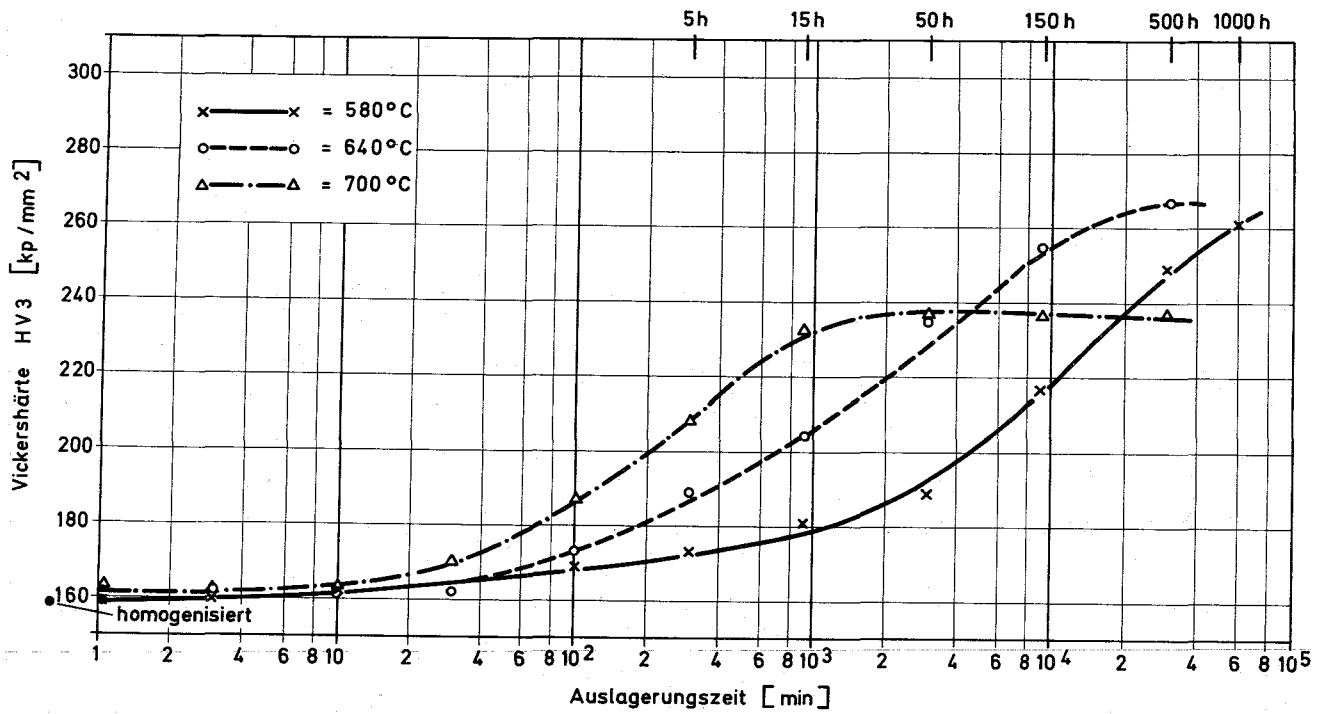


Bild 4: Härtekurven der Legierung Ni 15.4V bei 580°, 640° und 700°C -Auslagerung

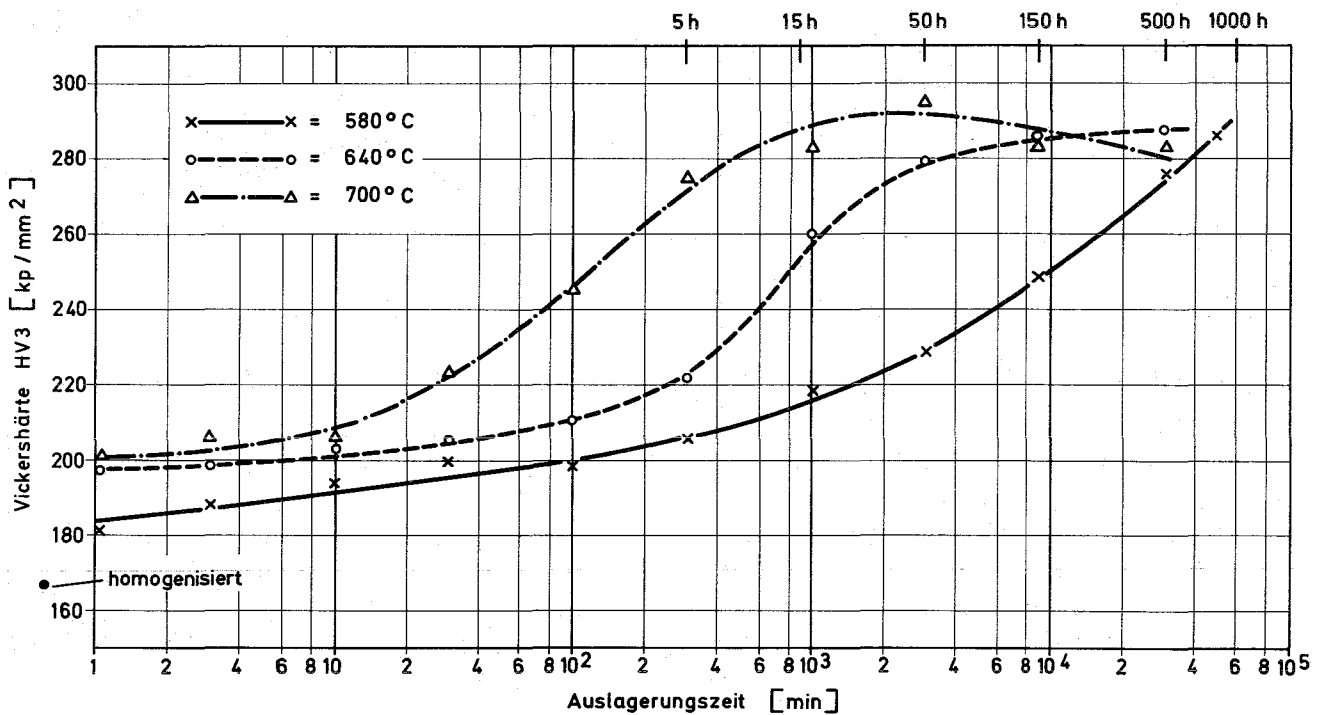


Bild 5: Härtekurven der Legierung Ni-16.5V bei 580°, 640° und 700°C-Auslagerung

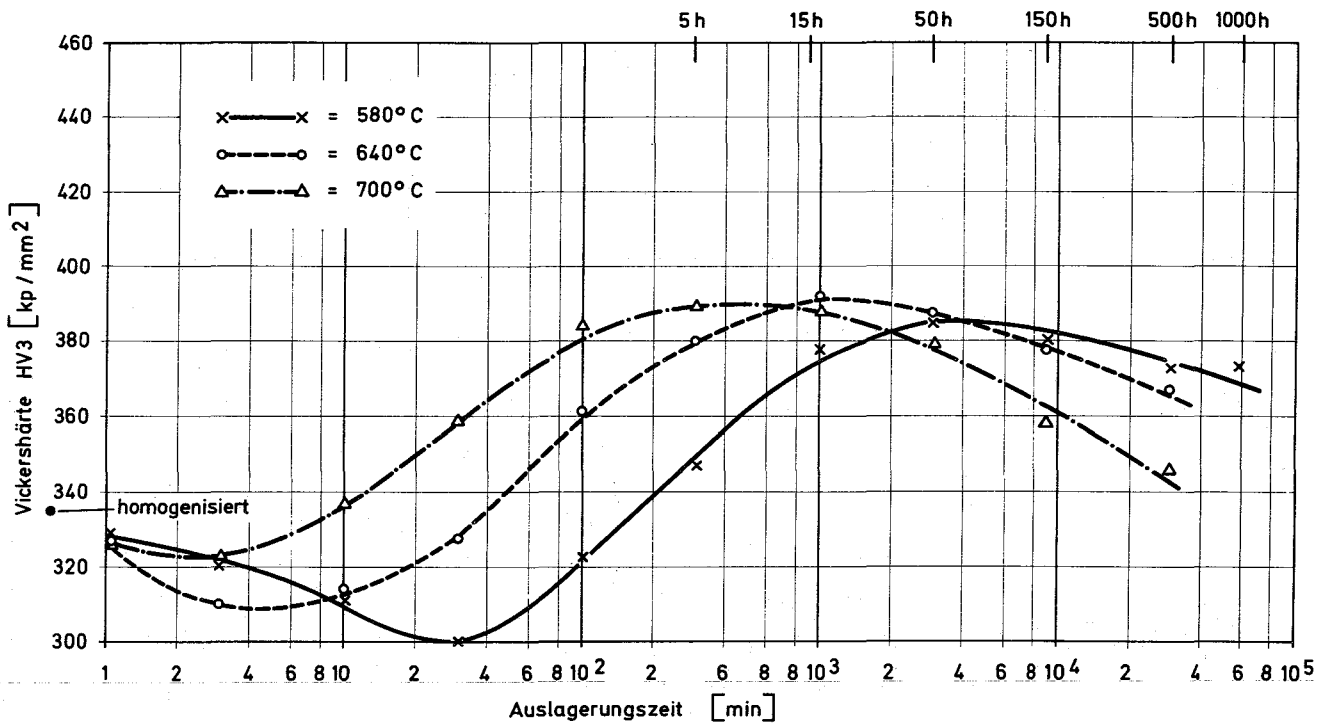


Bild 6: Änderung der Härte der vor dem Auslagern bei 580°, 640° und 700°C um 30% verformten Legierung Ni - 15,4 V

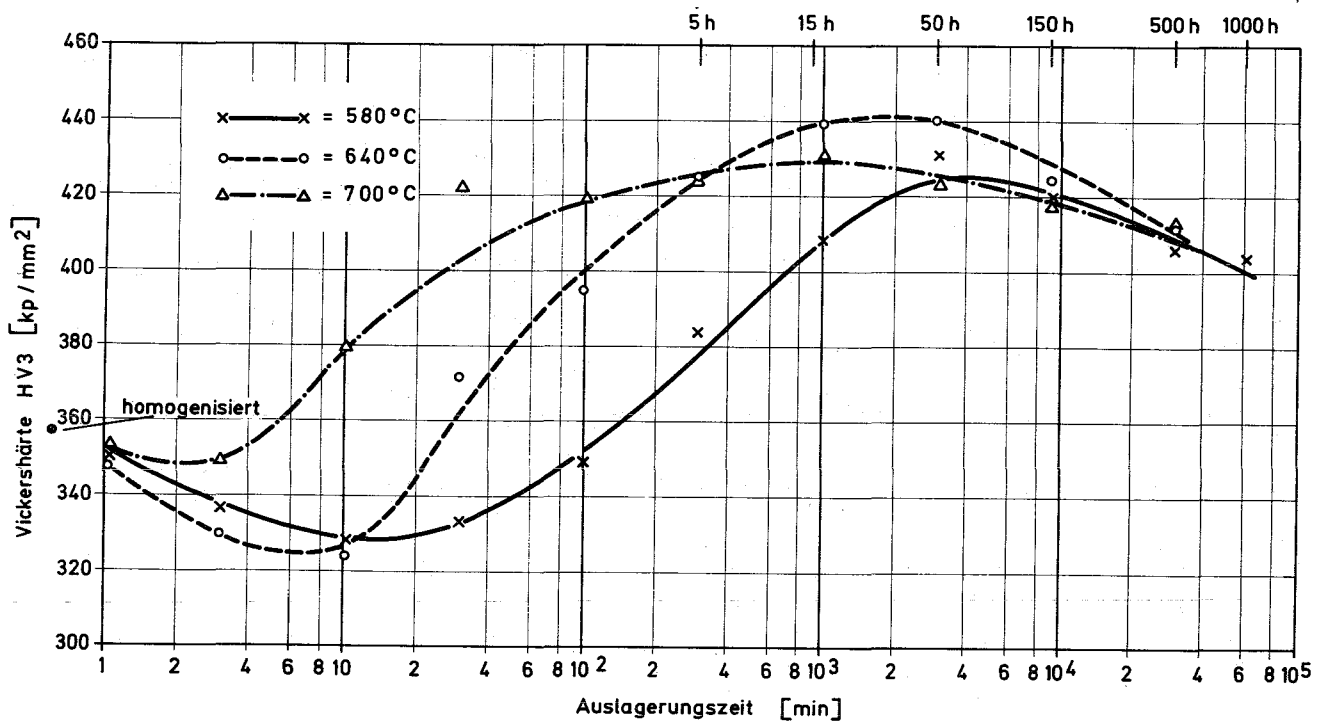


Bild 7: Änderung der Härte der vor dem Auslagern bei 580°, 640° und 700°C um 30% verformten Legierung Ni - 16,5 V

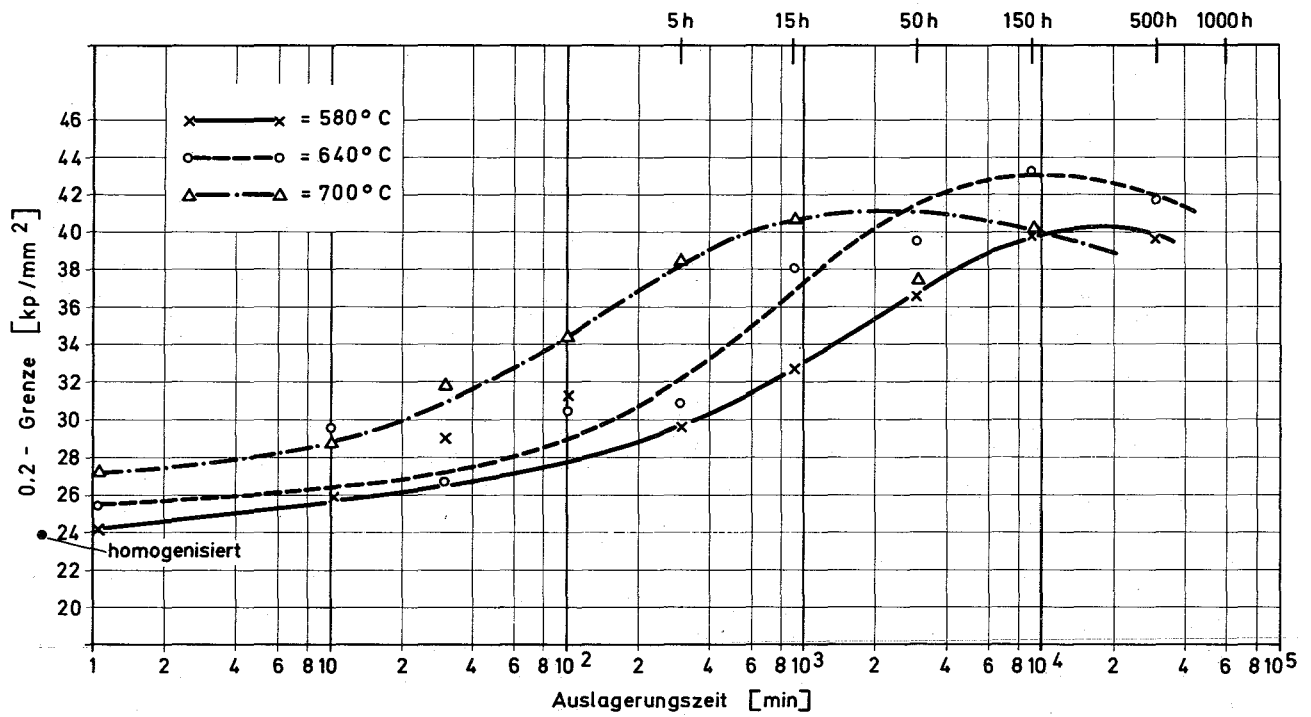


Bild 8: Änderung der 0,2 - Grenze bei Aushärtung der Legierung Ni - 15,4 V
(Glühtemperatur : 580 °, 640 ° und 700 ° C)

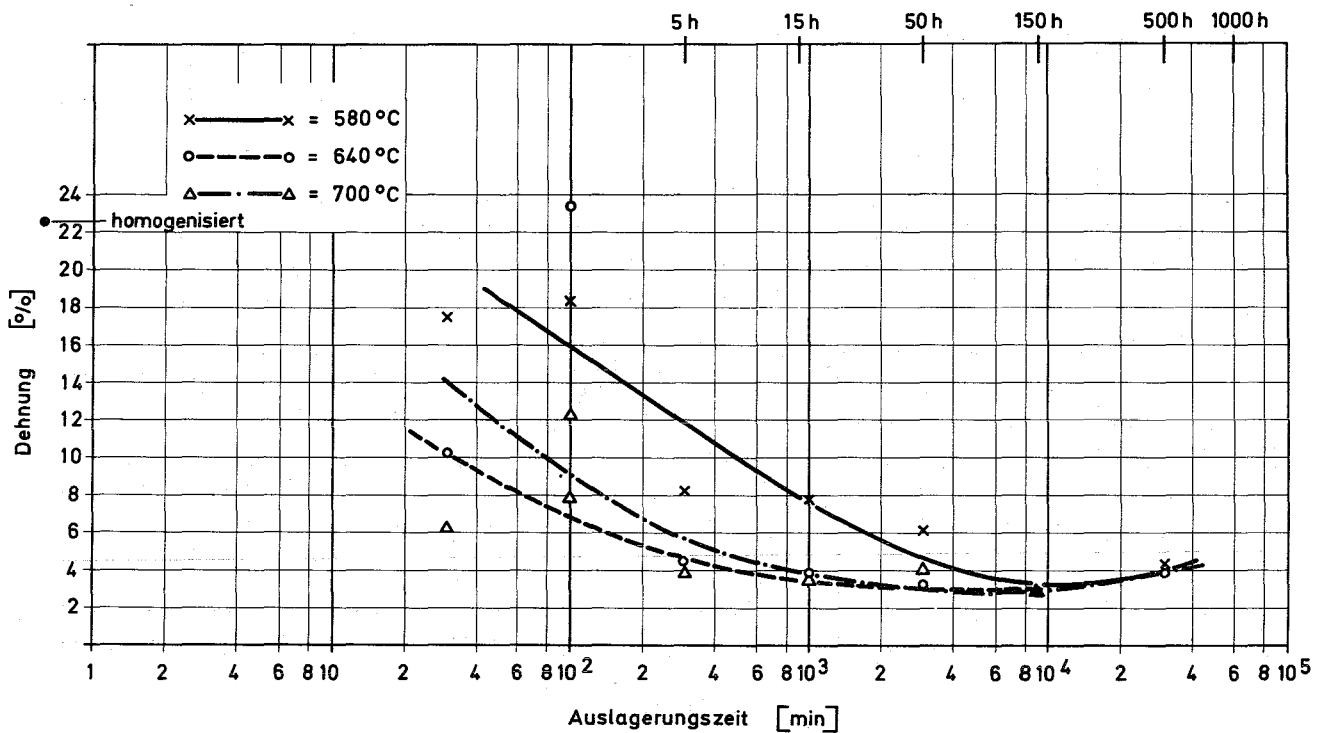


Bild 9: Änderung der Dehnung bei Aushärtung der Legierung Ni - 15,4 V

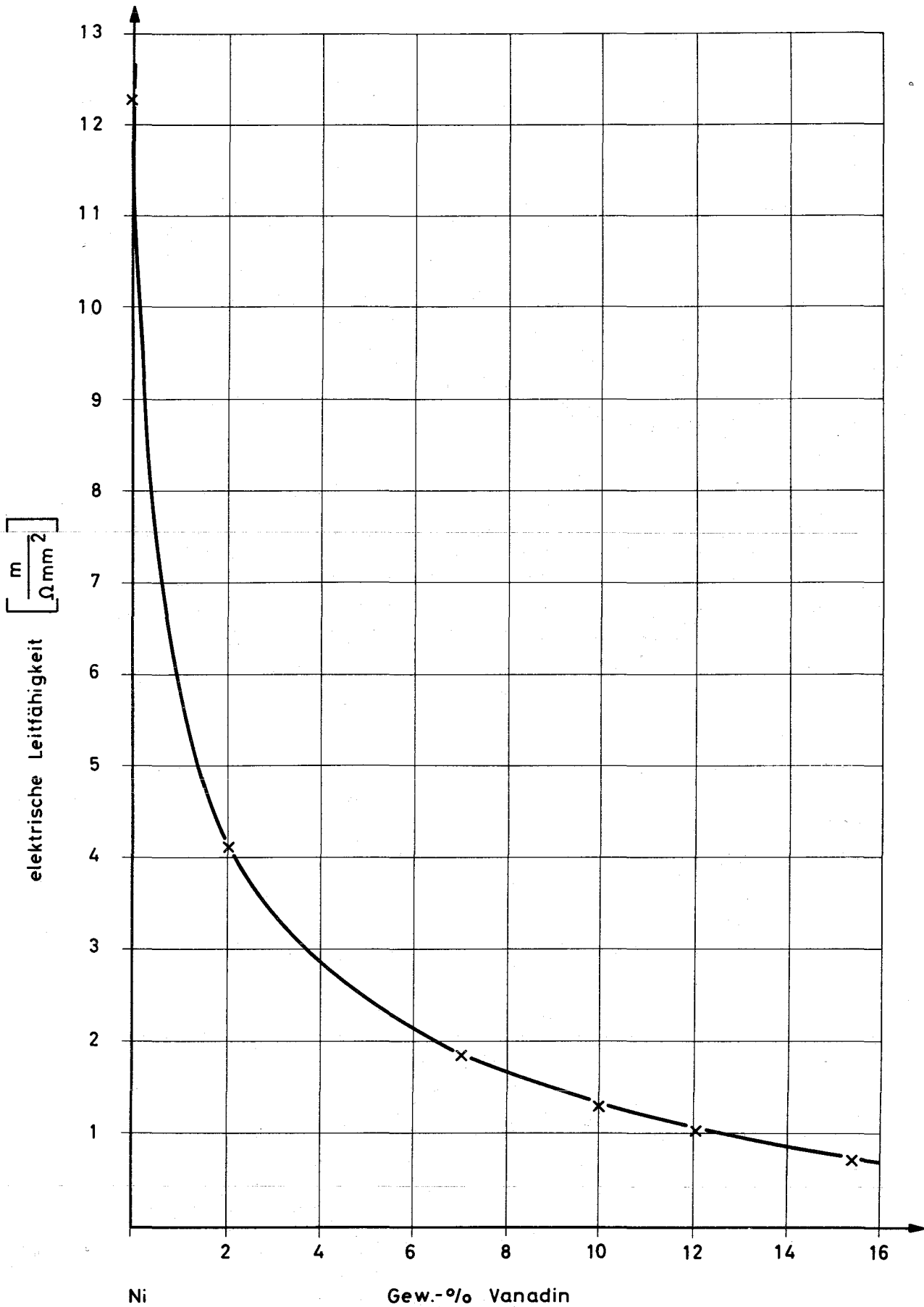


Bild 10: Einfluß des Vanadiningehaltes auf die elektrische Leitfähigkeit von Nickel - Vanadin - Legierungen

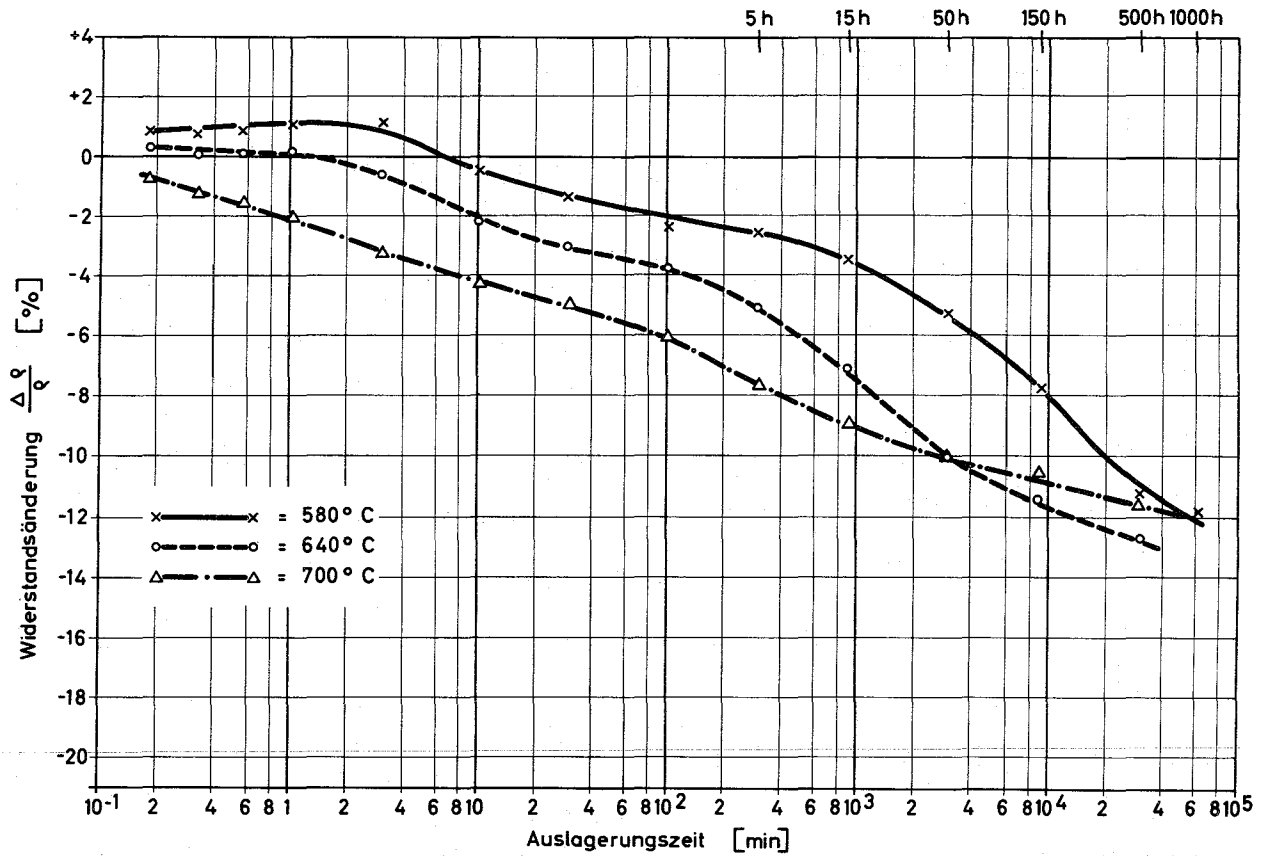


Bild 11: Widerstandsänderung bei der Aushärtung der Legierung Ni-15.4V (Glühtemperatur: 580°, 640° und 700° C)

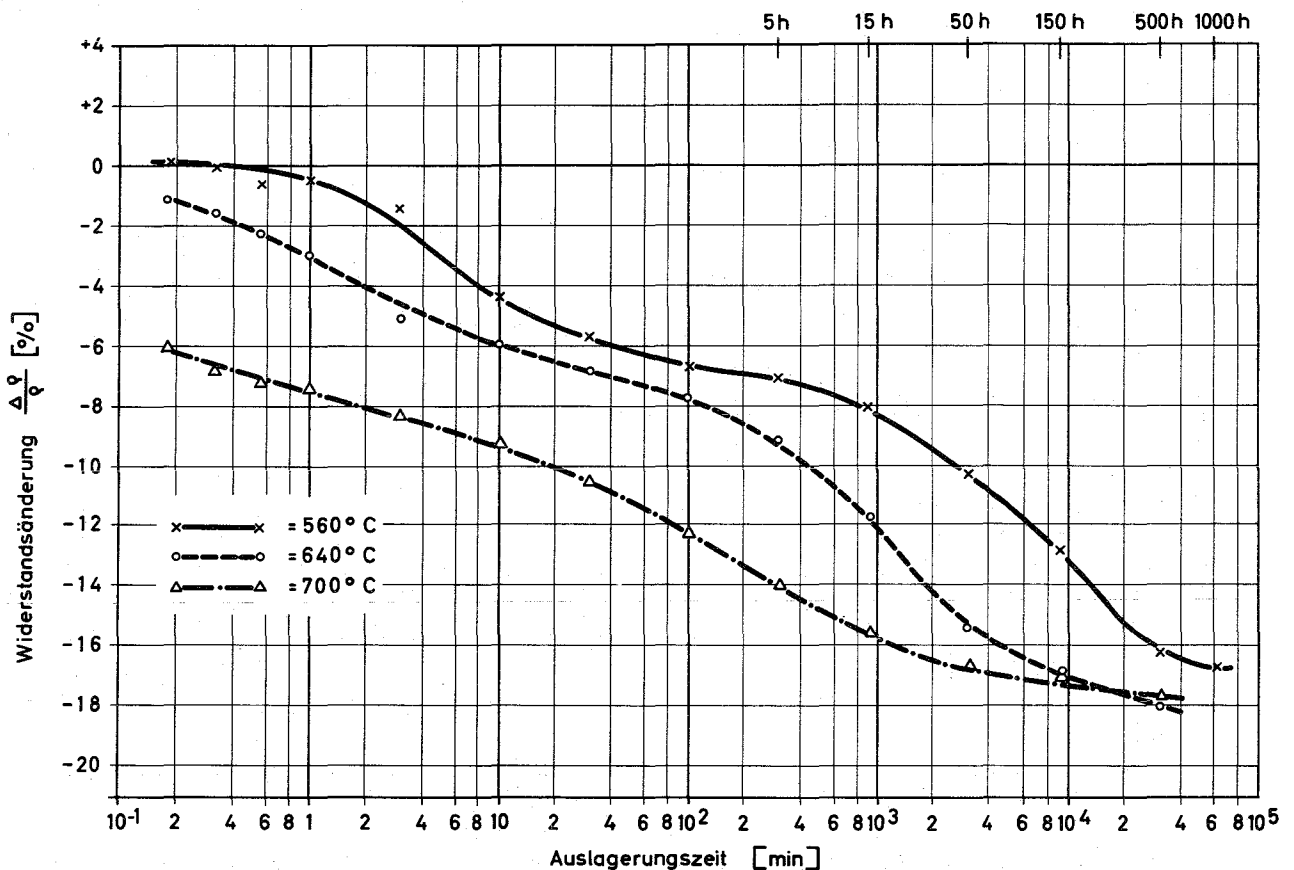


Bild 12: Widerstandsänderung bei der Aushärtung der Legierung Ni-16.5V

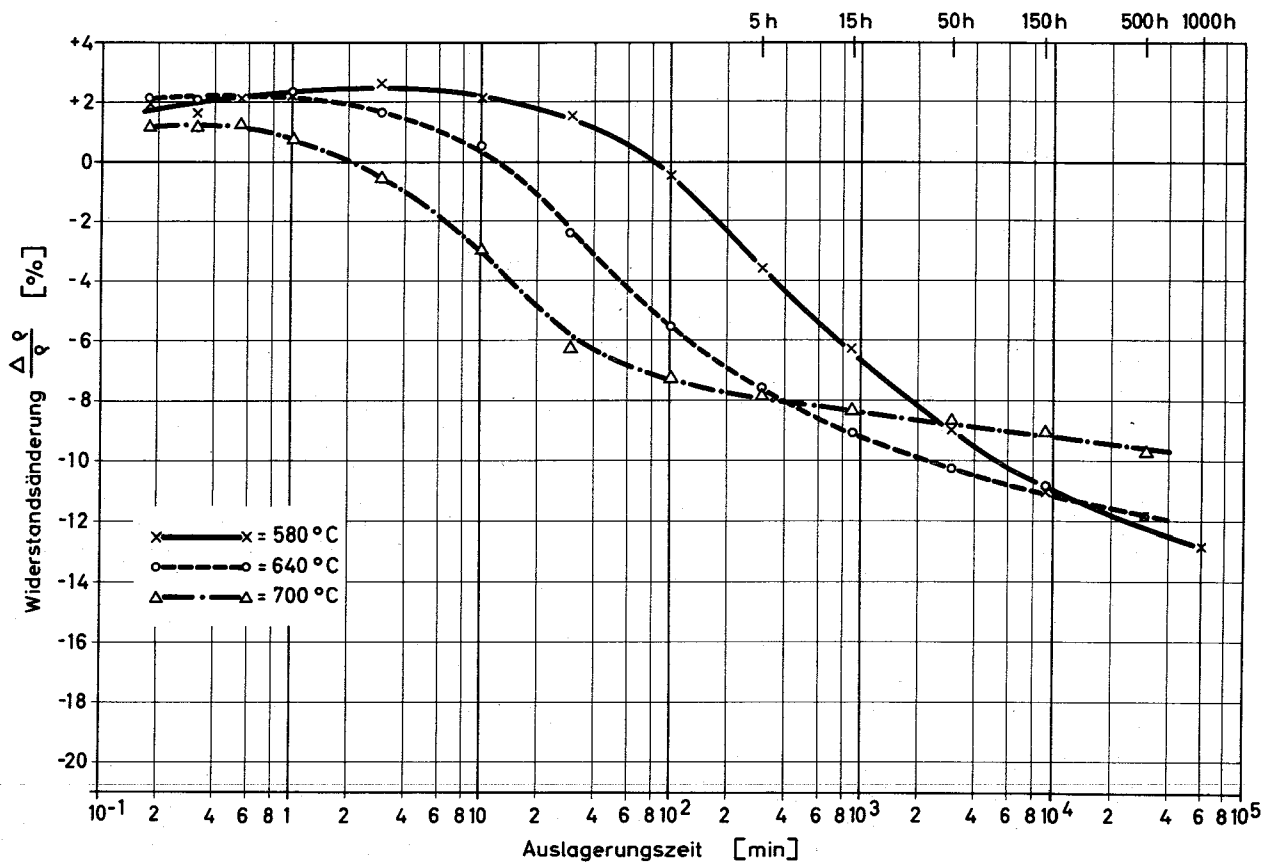


Bild 13: Änderung des elektr. Widerstandes der vor dem Auslagern bei 580°, 640° und 700°C um 30 % verformten Legierung Ni-15,4 V

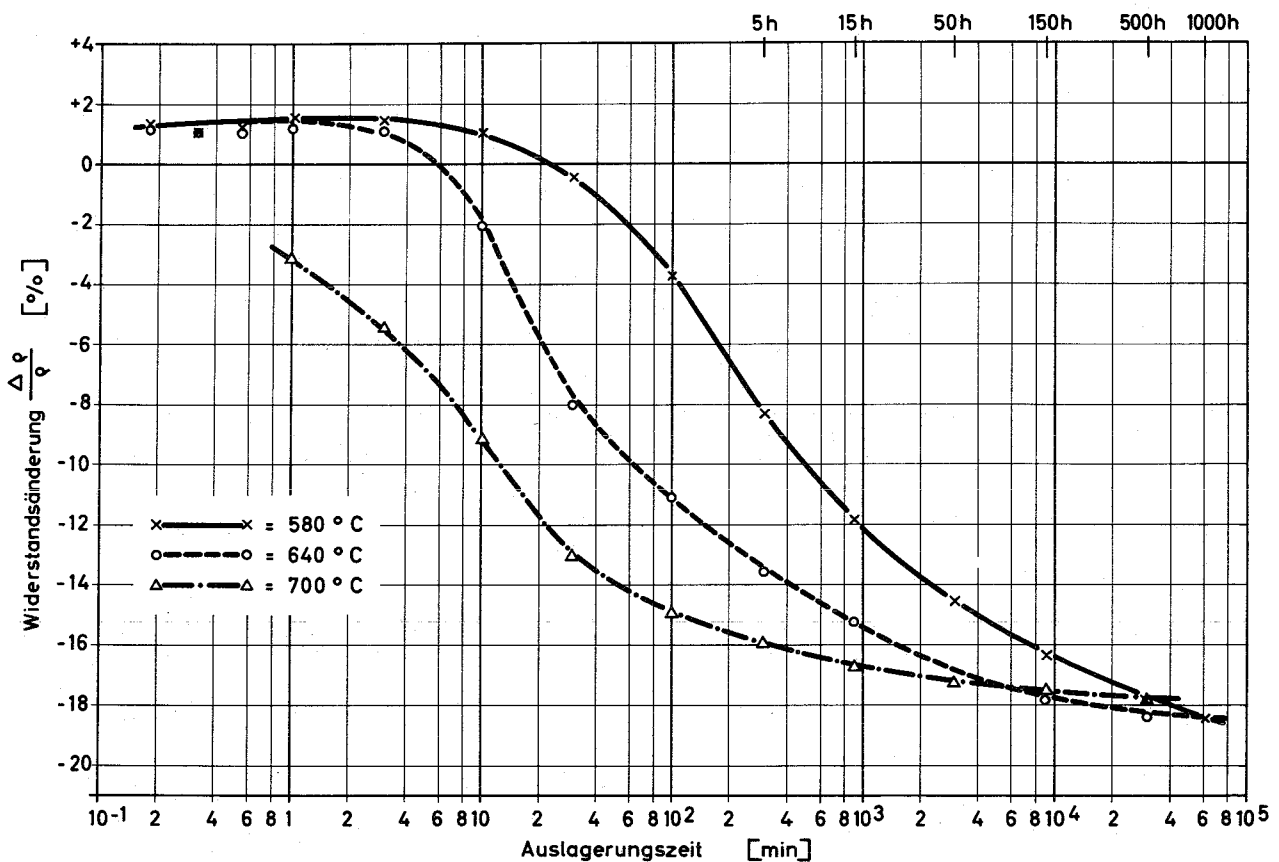


Bild 14: Änderung des elektr. Widerstandes der vor dem Auslagern bei 580°, 640° und 700°C um 30 % verformten Legierung Ni-16,5 V

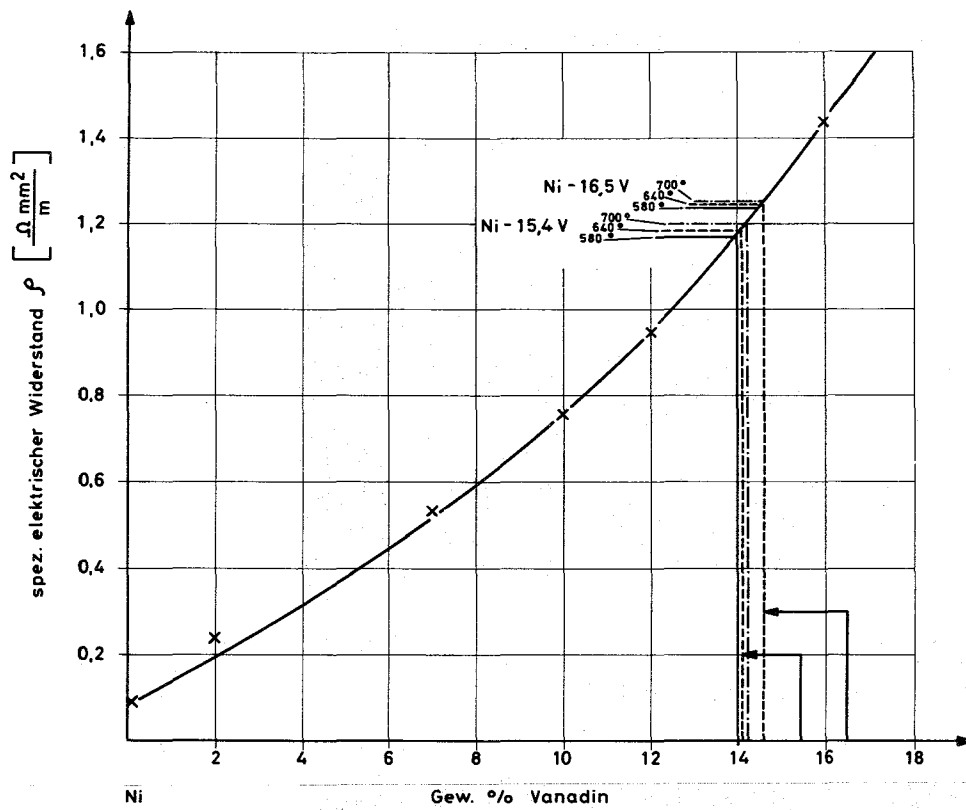


Bild 15: Bestimmung der Löslichkeitslinie für 580 °, 640 ° und 700 ° C

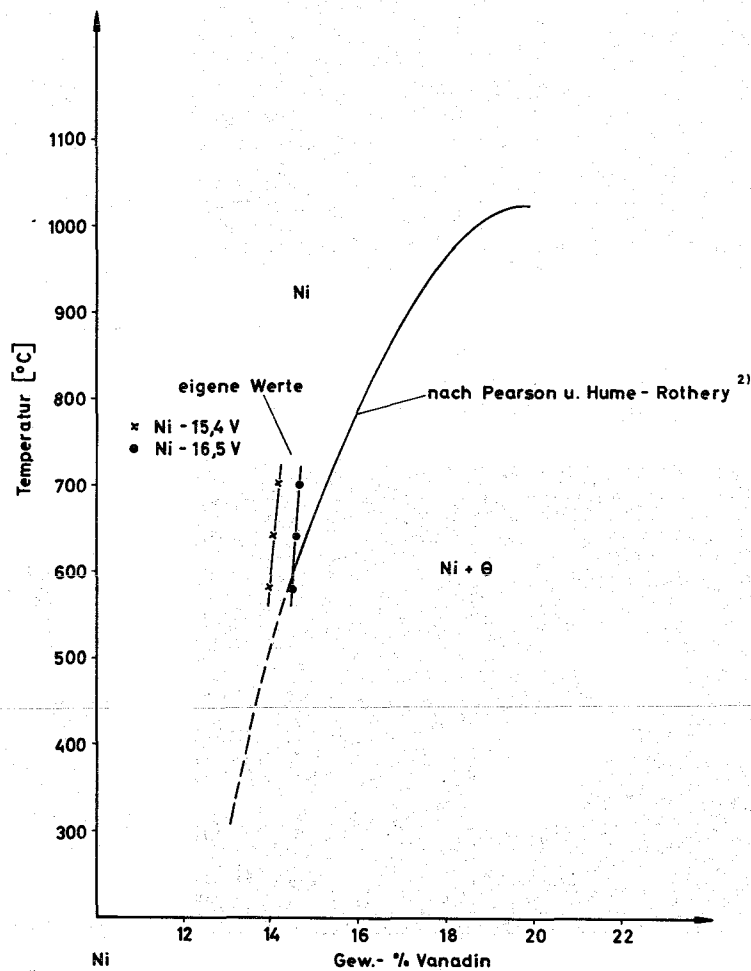


Bild 16: Bestimmung der Löslichkeitslinie im Legierungssystem Nickel-Vanadin

Elektronenmikroskopische Aufnahmen
der Legierung Ni-15,4 V

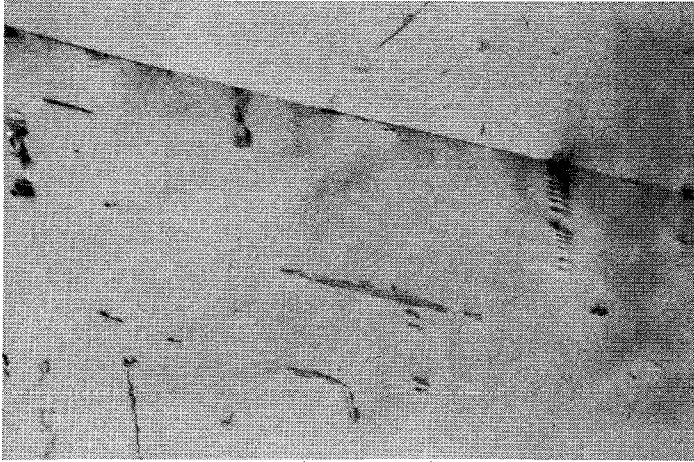


Bild 17 x 20.000
3 h 1150°C/W homogenisiert

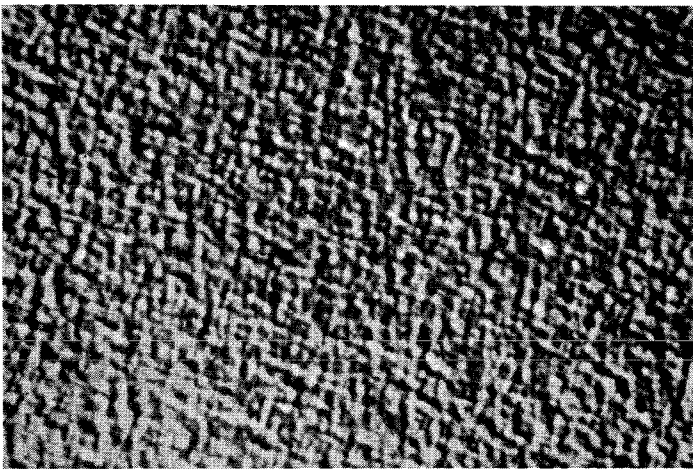


Bild 18 x 80.000
3 h 1150°C/W + 5 h 580°
Ausscheidung der θ -Phase

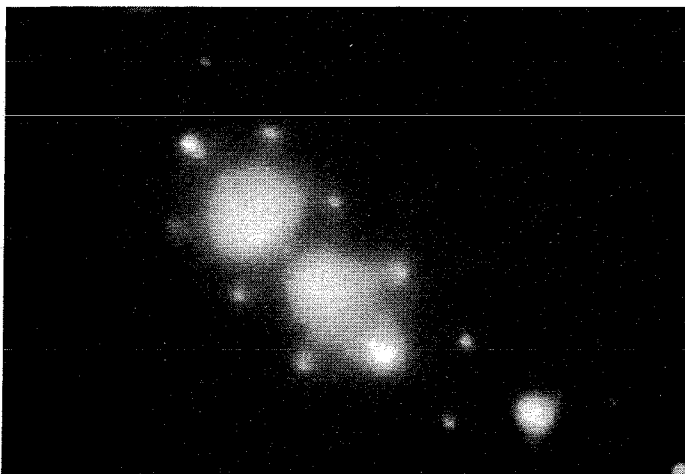
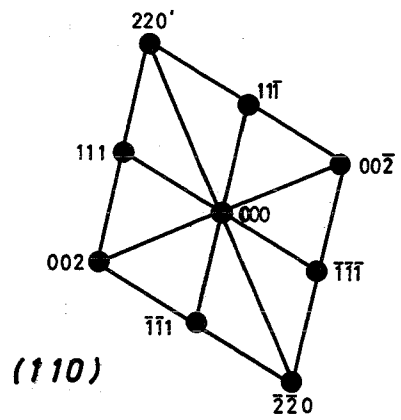
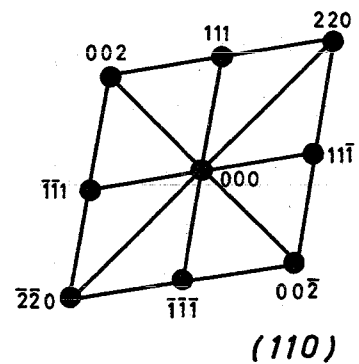


Bild 19
Beugungsbild zum Hellfeldbild 18



Indizierung zu
Bild 18



Indizierung zu
Bild 19

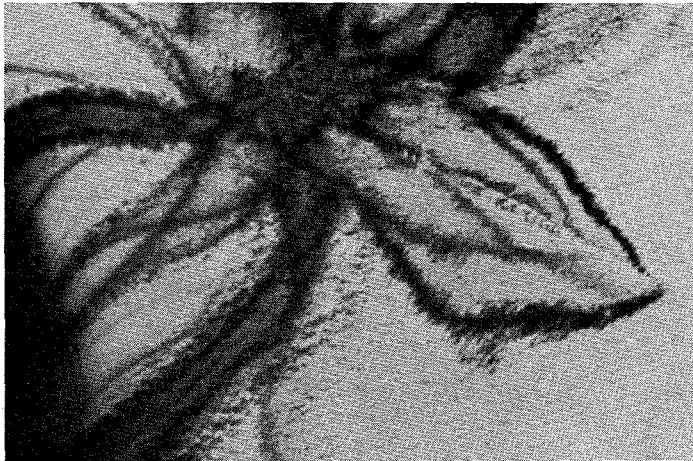
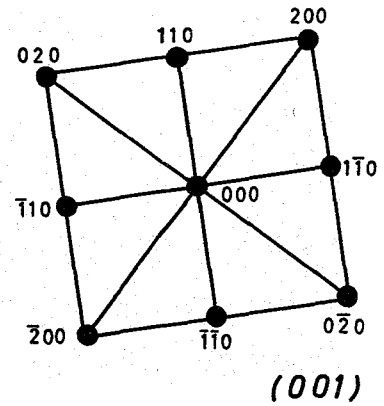


Bild 20 x 80.000
 50 h bei 580°C gegläht
 Extinktionslinien am Probenrand



(001)
 Indizierung zu
 Bild 20

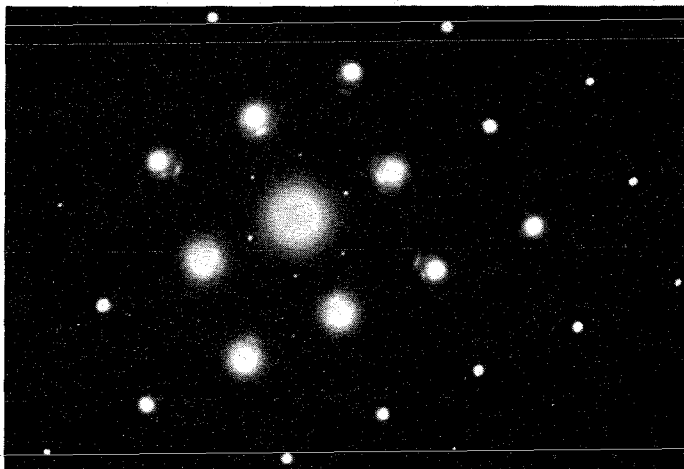
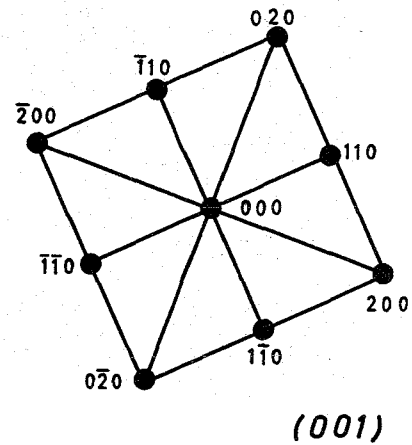


Bild 21
 Beugungsbild mit (100)-Orientierung
 zum Hellfeldbild 20
 Matrix- und Überstrukturreflexe



(001)
 Indizierung zu
 Bild 21

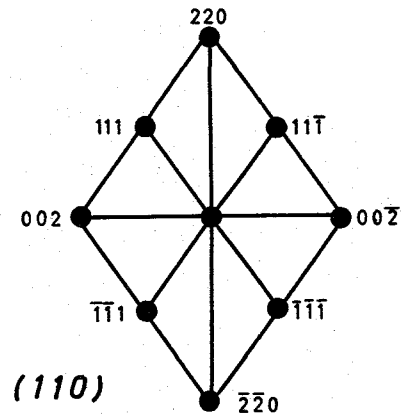


Bild 22

x 40.000

500 h bei 580°C gegläht

Auftreten von Paarversetzungen



Indizierung zu

Bild 22

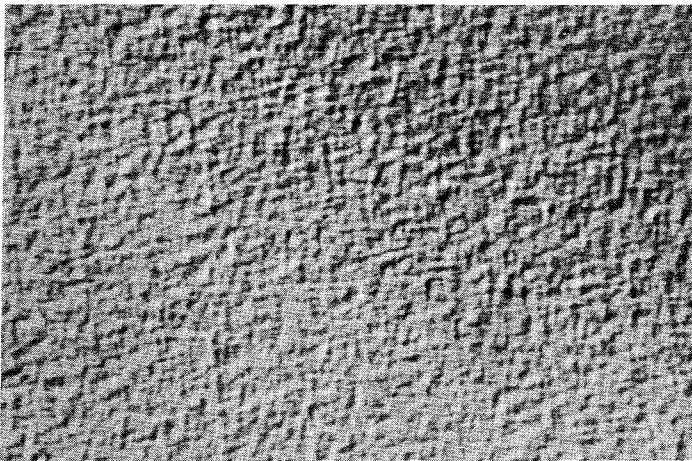


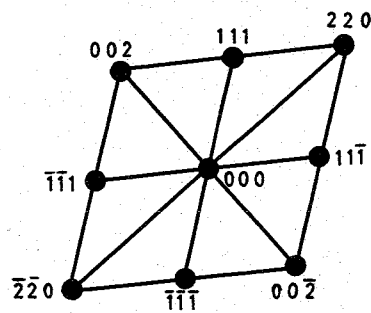
Bild 23

x 80.000

30 min bei 640°C gegläht

kugelförmige Teilchen, die sich in

$\langle 111 \rangle$ -Zonen anordnen



(110)

Indizierung zu

Bild 23

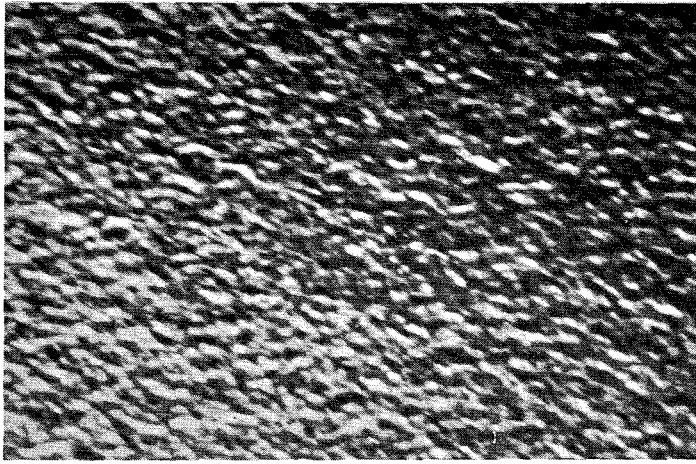
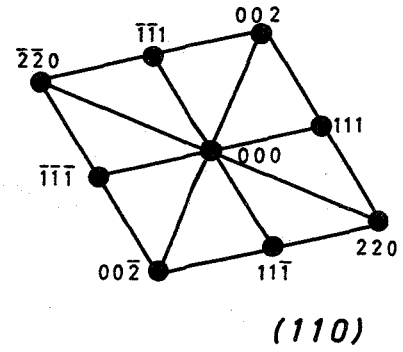


Bild 24
50 h bei 640°C gegläht

x 80.000



Indizierung zu
Bild 24

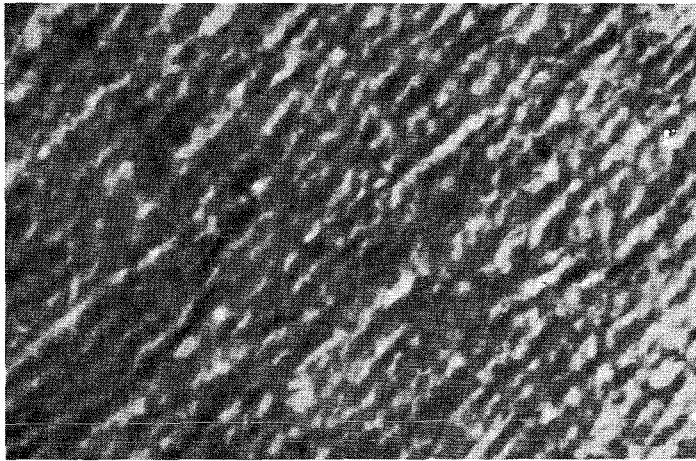
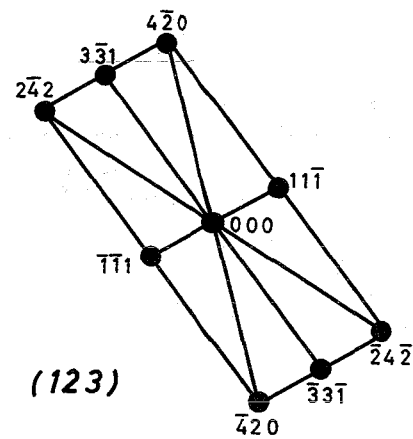


Bild 25
150h bei 640°C gegläht
Anordnung der Ausscheidungen in $\langle 111 \rangle$ -Zonen

x 80.000



Indizierung zu
Bild 25

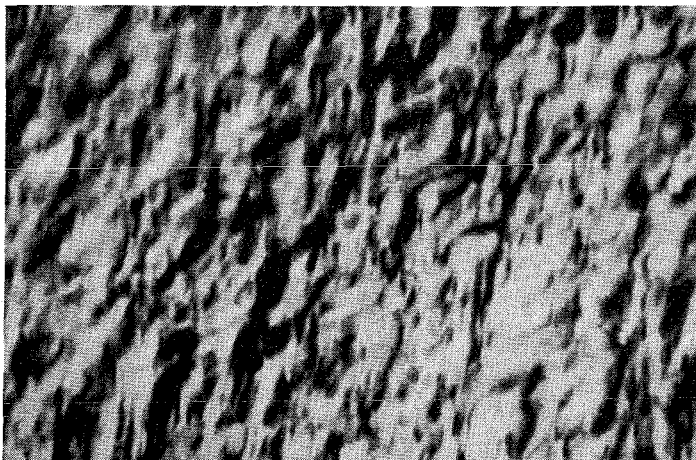
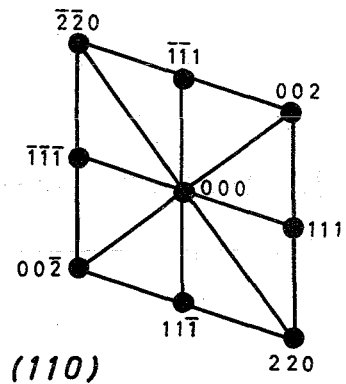


Bild 26
500 h bei 640°C gegläht

x 80.000



Indizierung zu
Bild 26

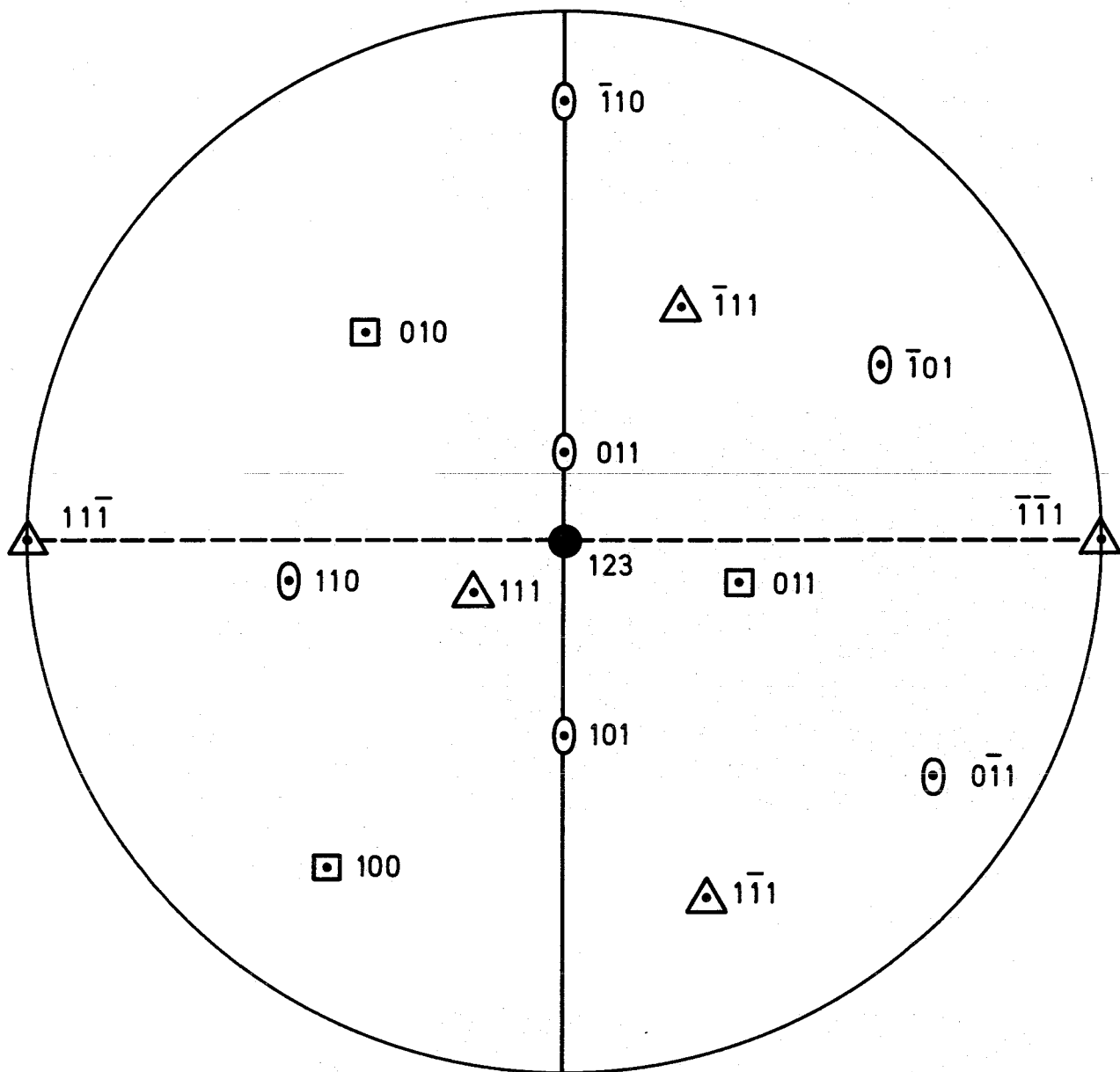
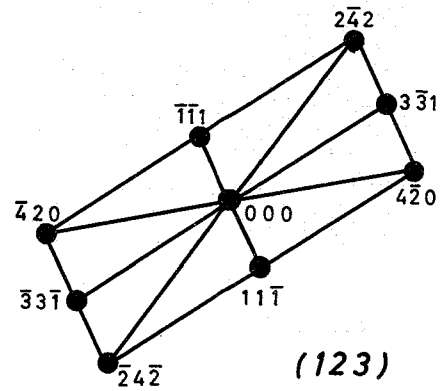
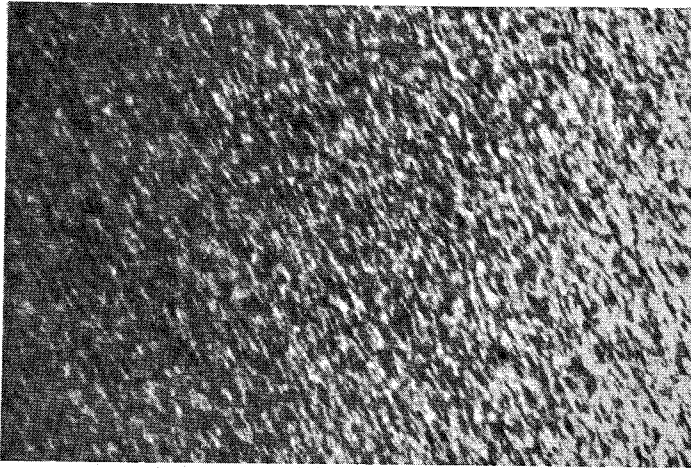


Bild 27: Standard -(123)-Projektion für kubische Kristalle



Indizierung zu
Bild 28

Bild 28

x 40.000

10 min bei 700°C gegläht

Ausrichtung der Teilchen in $\langle 111 \rangle$ -Zonen

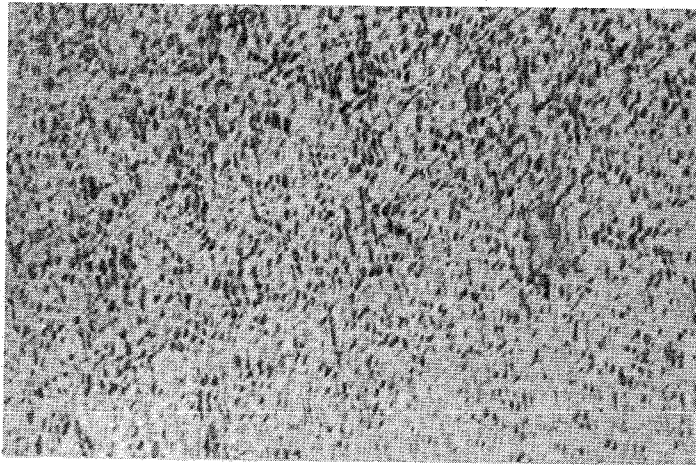


Bild 29

x 80.000

100 min bei 700°C gegläht

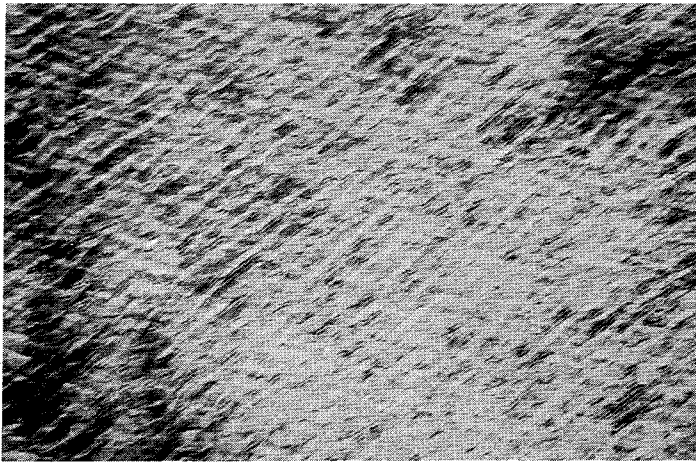
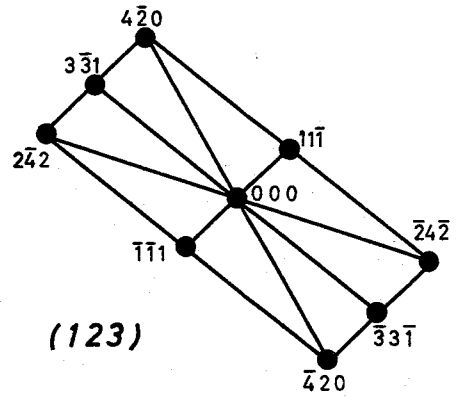


Bild 30

x 20.000



Indizierung zu
Bild 30

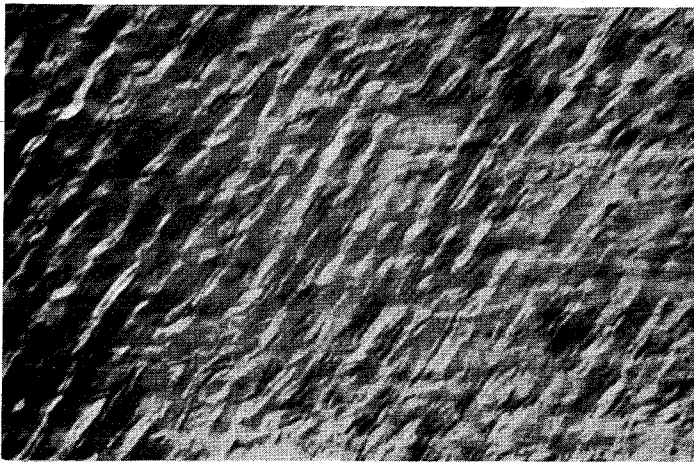
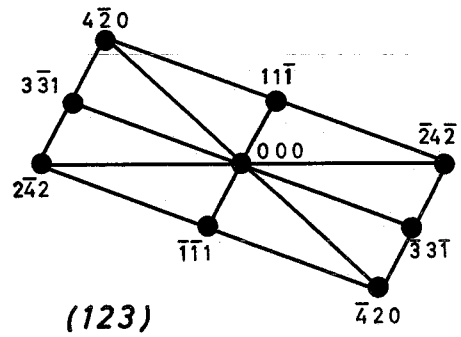


Bild 31

x 40.000



Indizierung zu
Bild 31

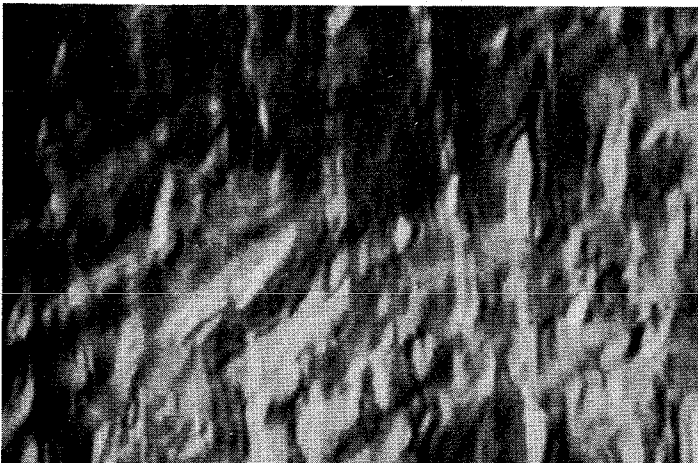
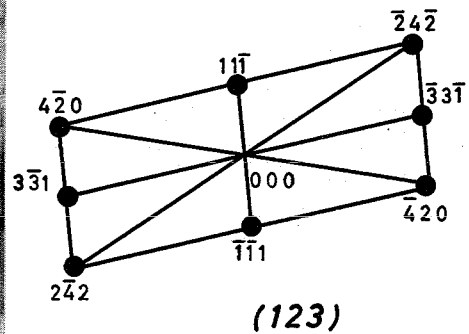


Bild 32

x 80.000



Indizierung zu
Bild 32

Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer 150 h bei 700°C ausgelagerten Probe mit (123)-Folienorientierung; Anordnung der Ausscheidung in $\langle 111 \rangle$ -Zonen

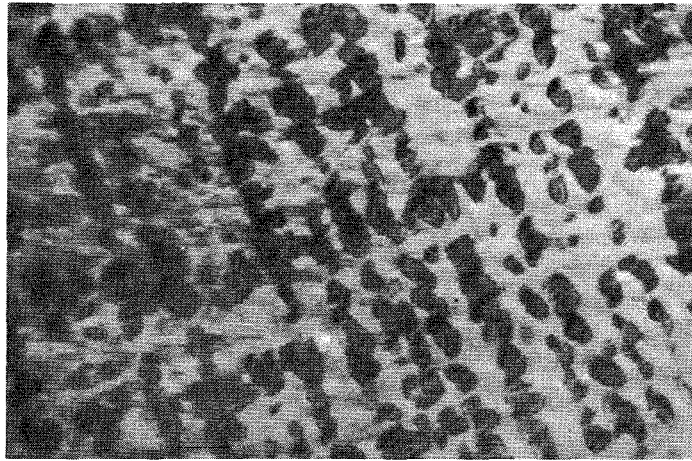


Bild 33
150 h bei 700°C geglüht

x 40.000

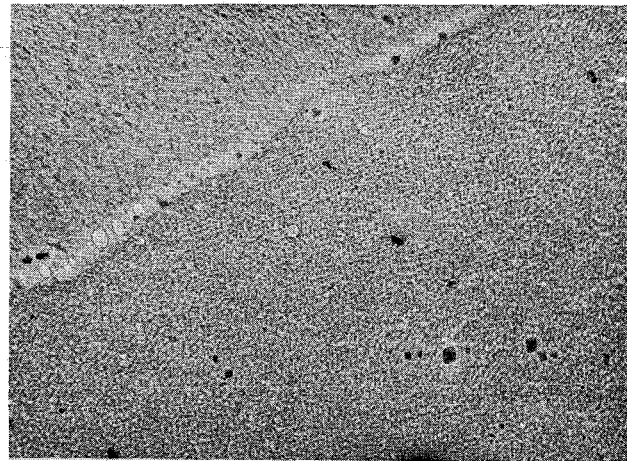


Bild 34
500 h bei 640°C geglüht
Mowital-Lackabdruck

x 10.000

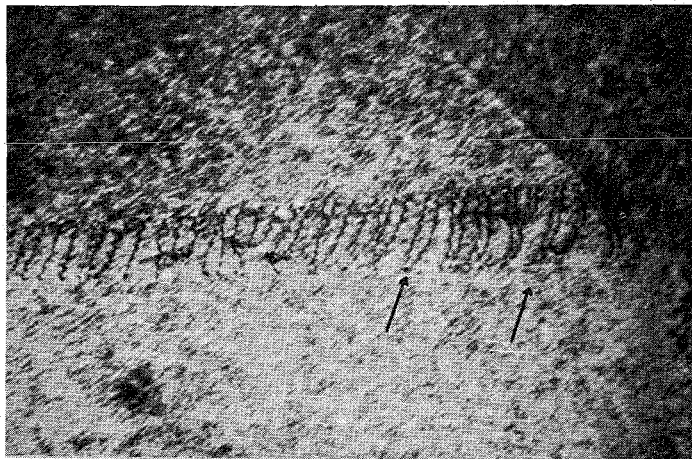


Bild 35
30 min bei 640°C geglüht, durch Walzen 3 % verformt
Bildung von Paarversetzungen

x 34.000

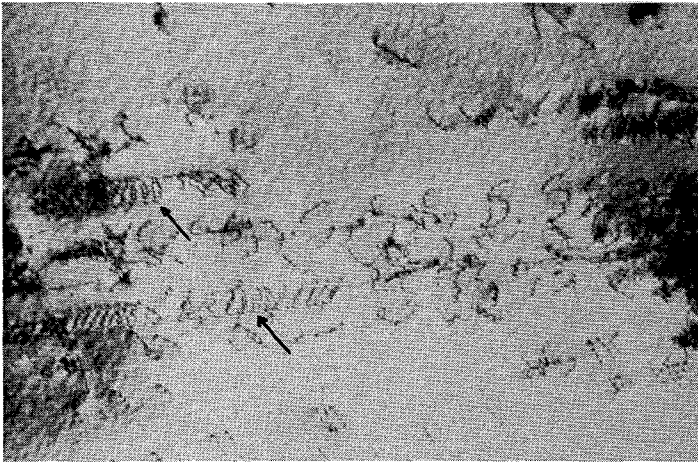


Bild 36 x 40.000
 1 min bei 640°C geglüht; im Zugversuch 6 %
 verformt; Bildung von Paarversetzungen

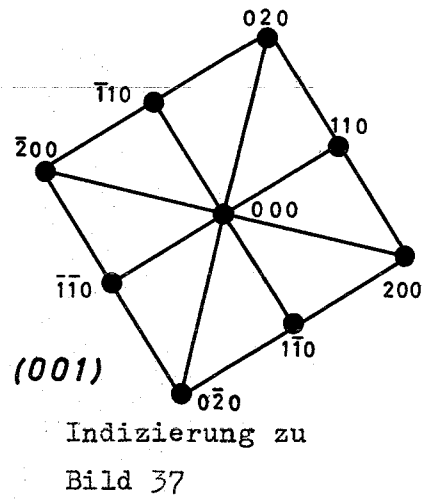
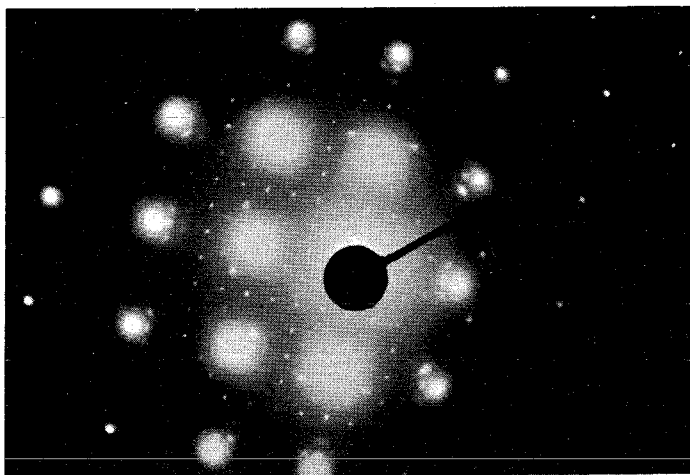


Bild 37
 Beugungsaufnahme zu Bild 38 mit Würfelorientierung
 Matrixreflexe und Überstrukturreflexe der tetra-
 gonalen θ -Phase

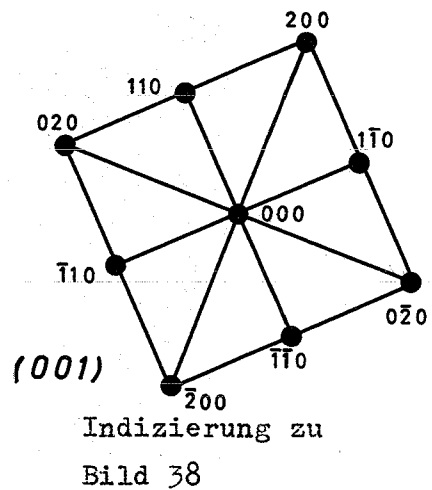
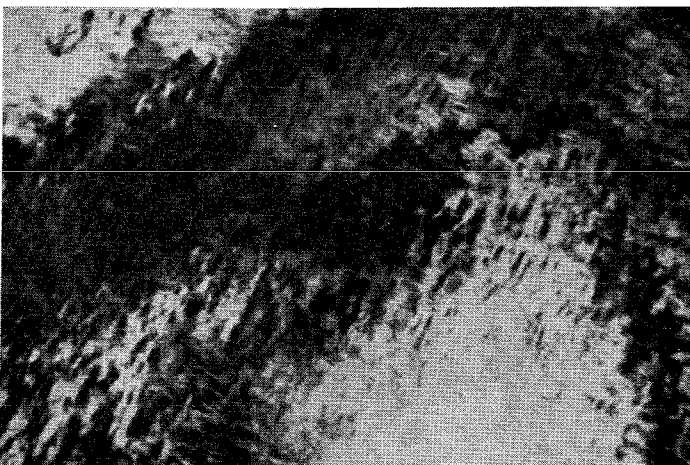
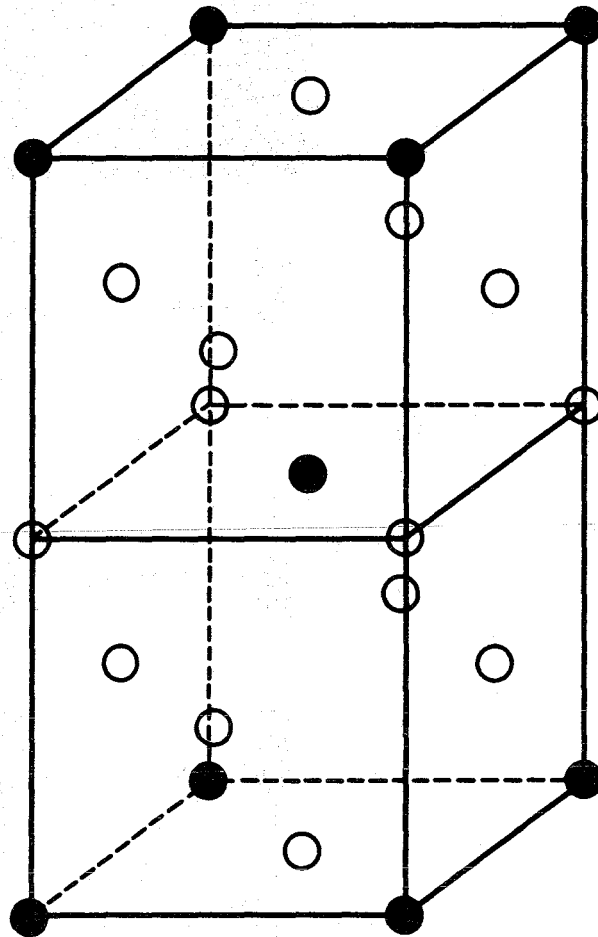


Bild 38 x 80.000
 Hellfeldbild einer 163 h bei 600°C
 ausgelagerten Probe mit (100)-Orientierung



● = V
○ = Ni

Bild 39: Struktur Ni₃V

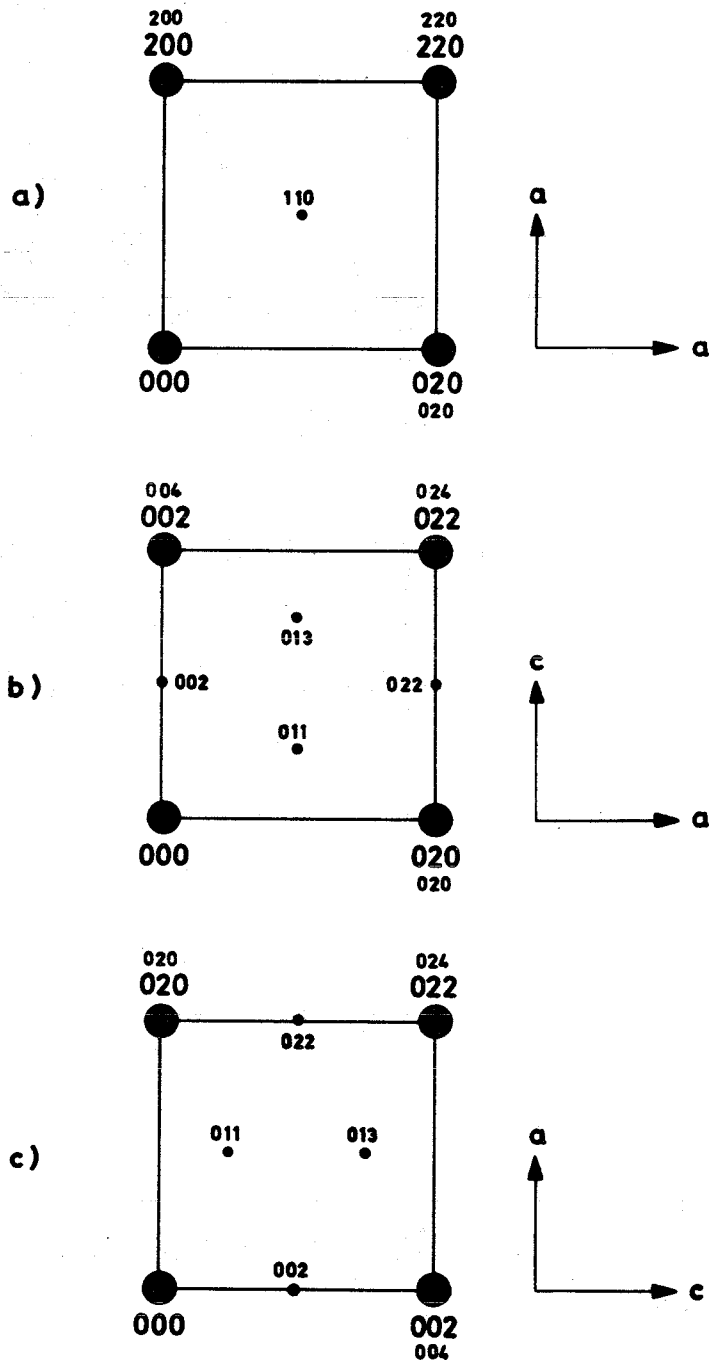
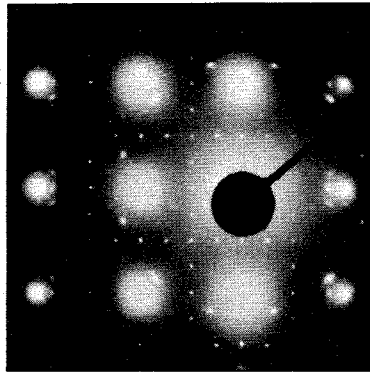


Bild 40: Indizierung zu Bild 37

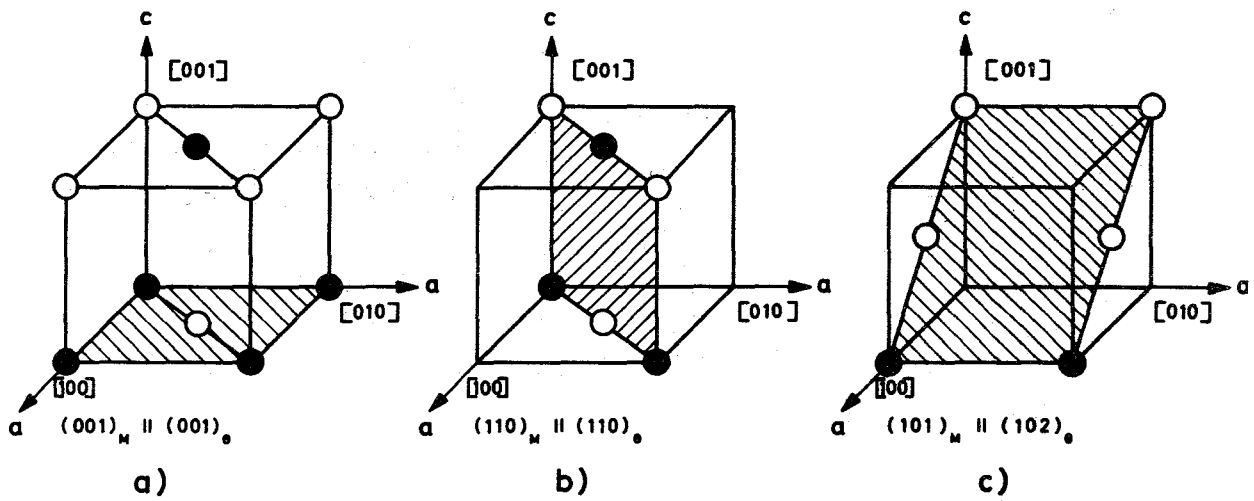


Bild 41: Bestimmung der Habitusebenen der θ - Phase

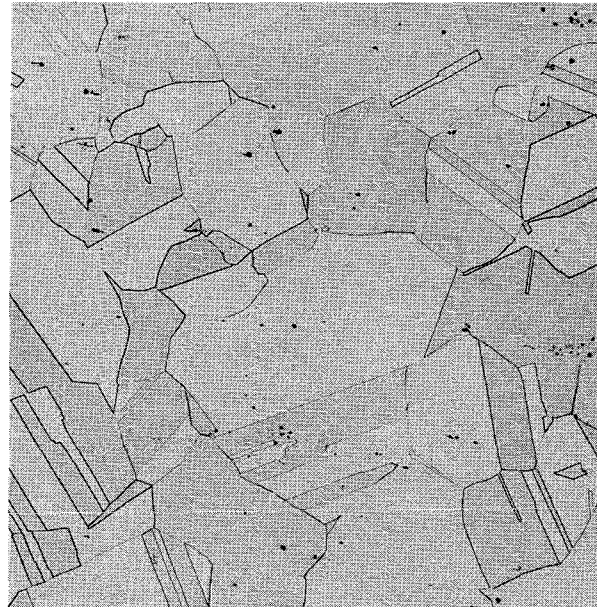


Bild 42

x 100

Schliffbild der homogenen Probe

3h 1150°C/W

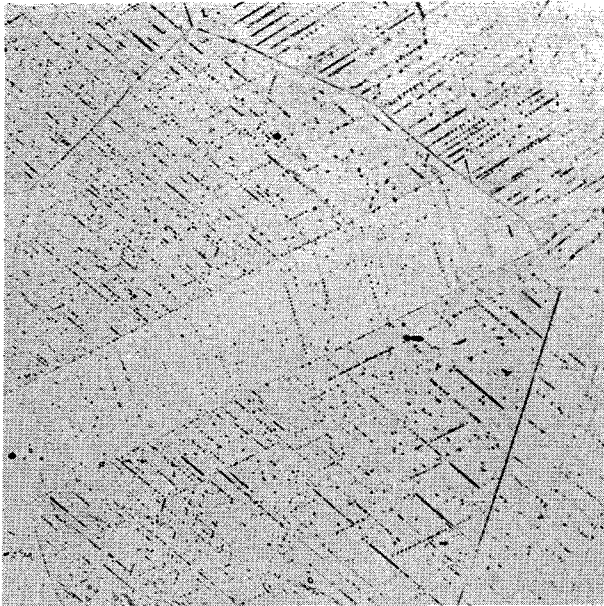


Bild 43

Spuren orientierter
Ausscheidung nach der
Auslagerung 5 h 580°C

x 500

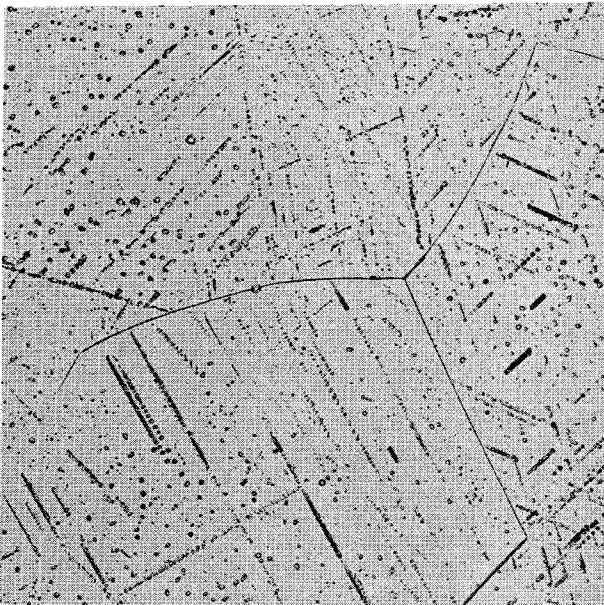


Bild 44

50 h 580°C

x 500

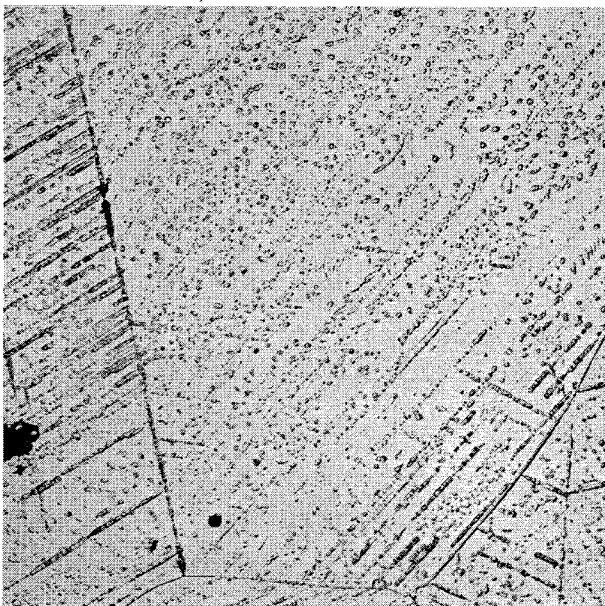
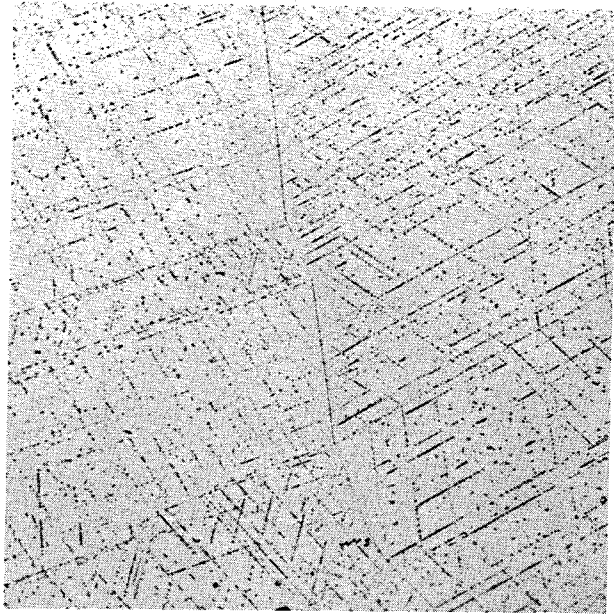


Bild 45

500 h 580°C

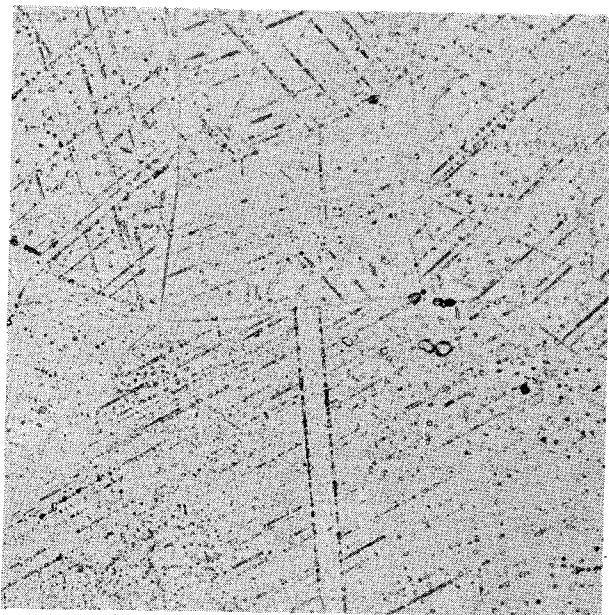
x 500



x 500

Bild 46

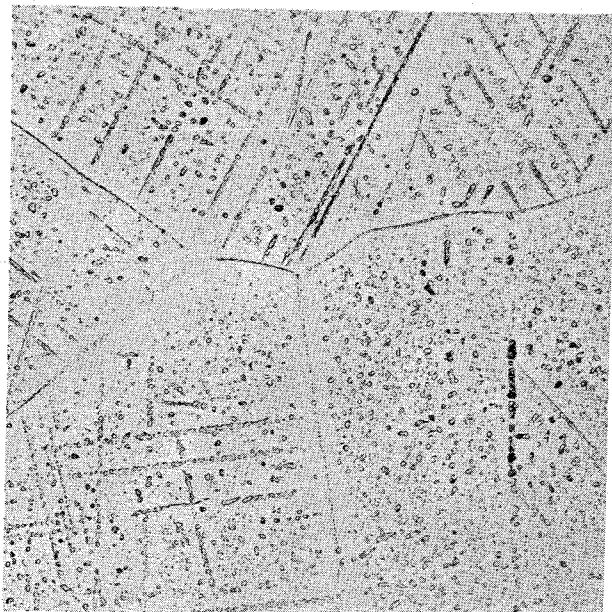
Spuren orientierter
Ausscheidung nach der
Auslagerung 100' 700°C



x 500

Bild 47

15 h 700°C



x 500

Bild 48

150 h 700°C



Bild 49

x 200

nach der Homogenisierung 30% verformt
und 50 h bei 700°C ausgelagert

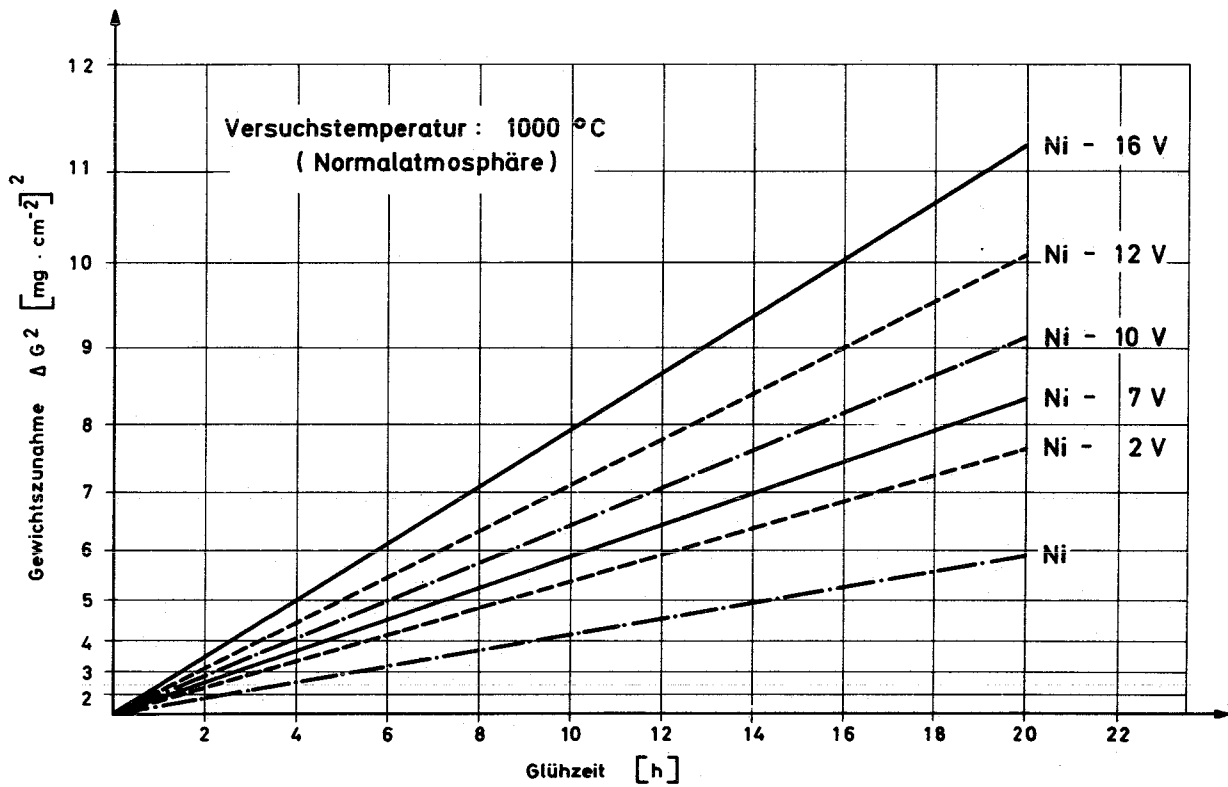


Bild 50: Parabolisches Zeitgesetz der Oxydation bei Nickel - Vanadin - Legierungen (Glüh -
temperatur 1000 °C Luft)

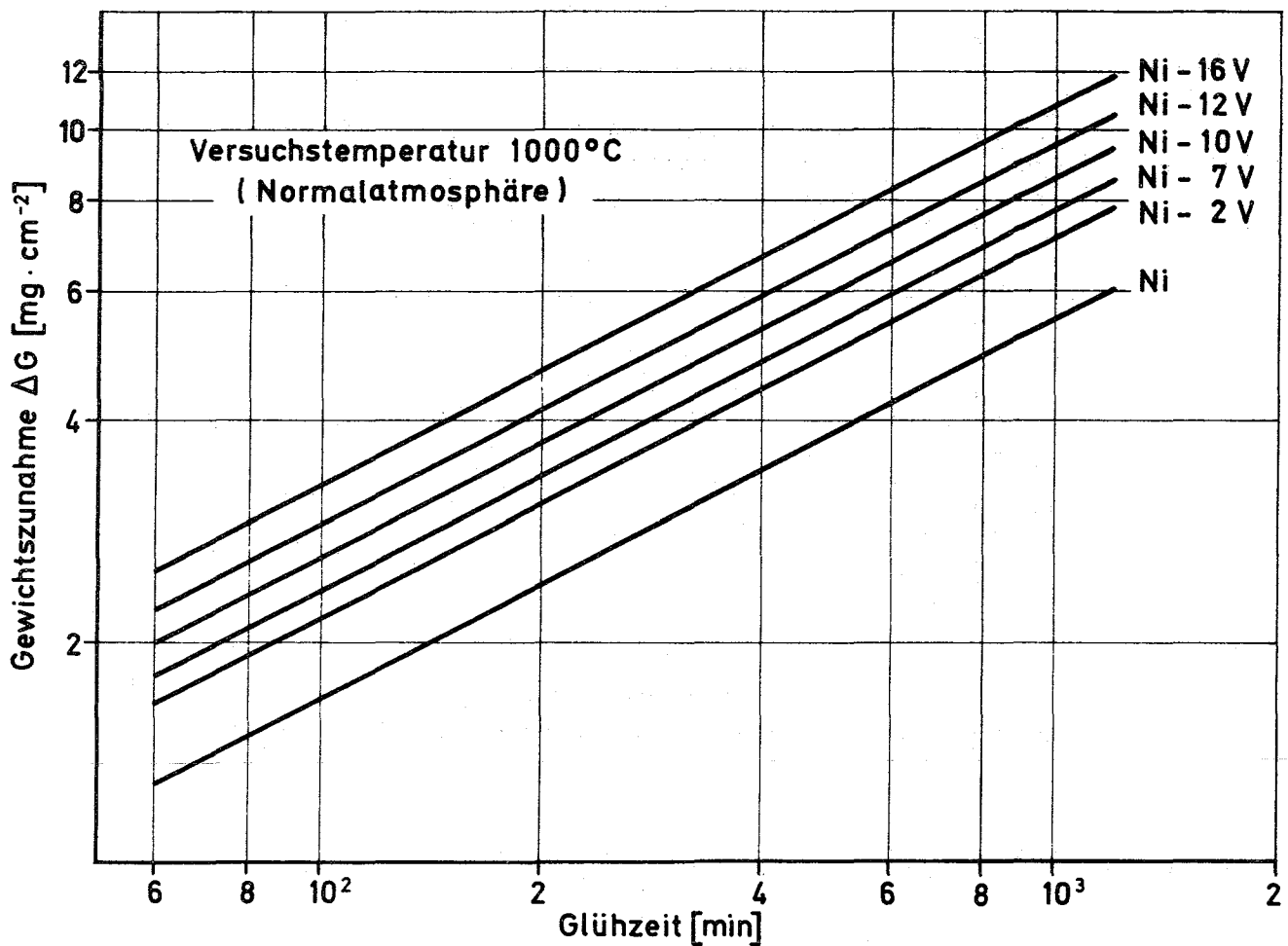


Bild 50a: Parabolisches Zeitgesetz der Oxydation bei Nickel-Vanadin-Legierungen, Auftragung $\lg \Delta G = f(\lg t)$

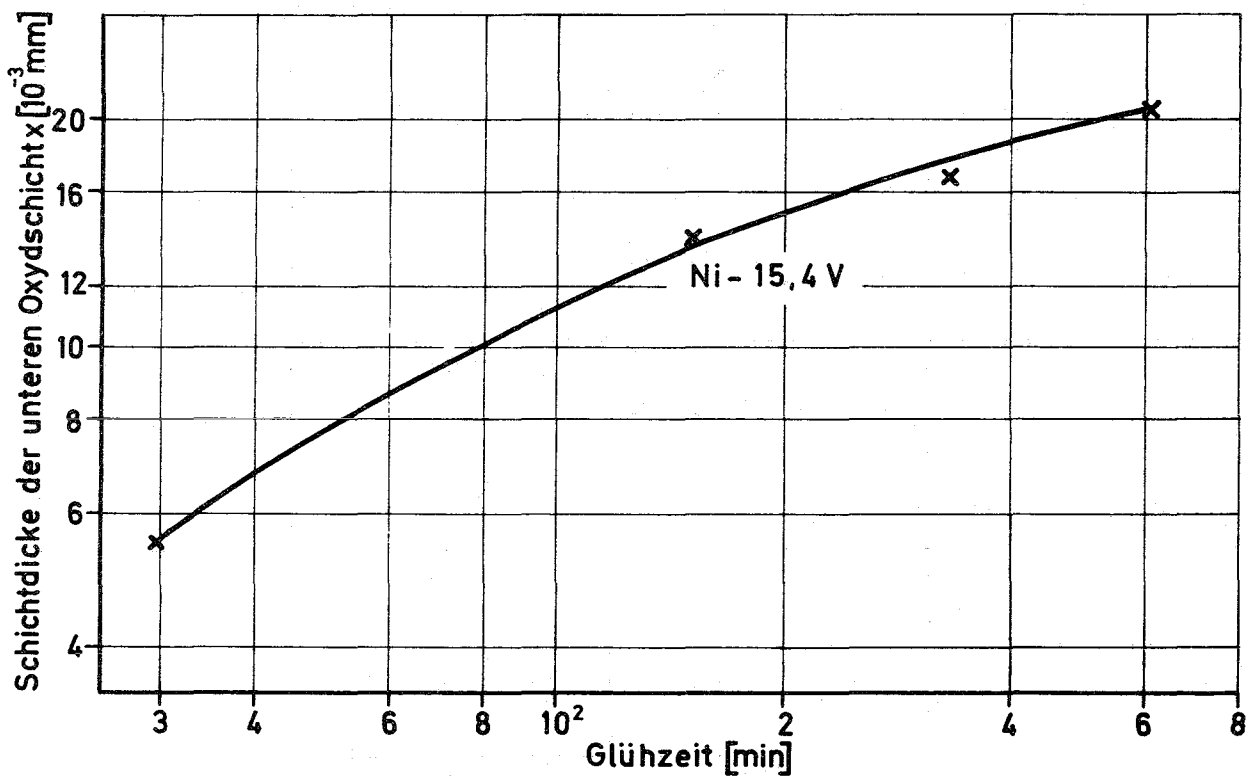


Bild 50b: Logarithmisches Zeitgesetz der Oxydation für die untere Oxydschicht der Legierung Ni-15,4 V Auftragung $\lg x = f(\lg t)$

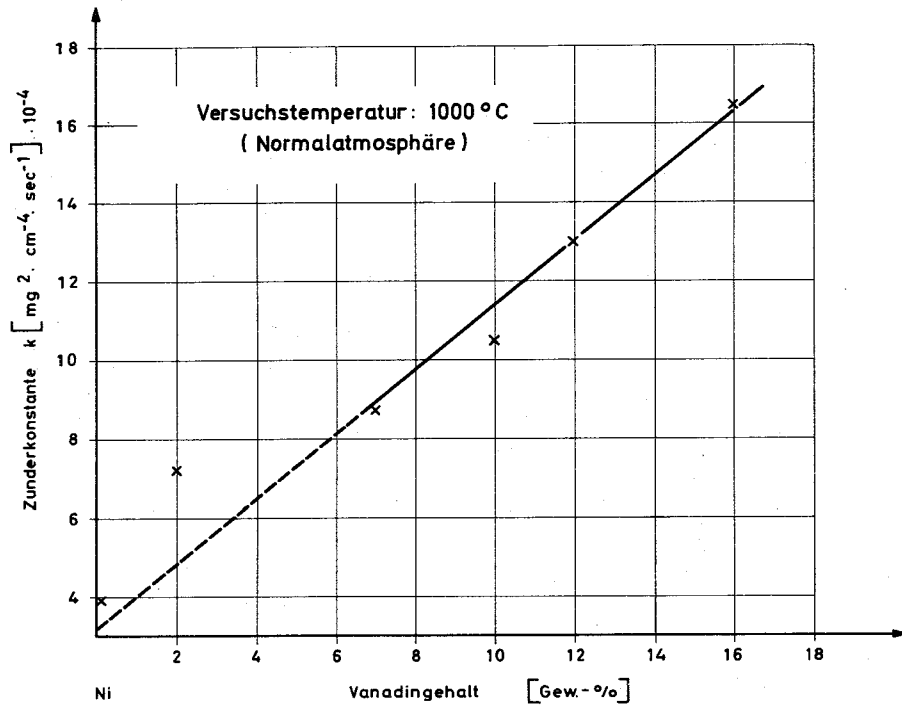


Bild 51: Änderung der Zunderkonstanten in Abhängigkeit vom Vanadinegehalt

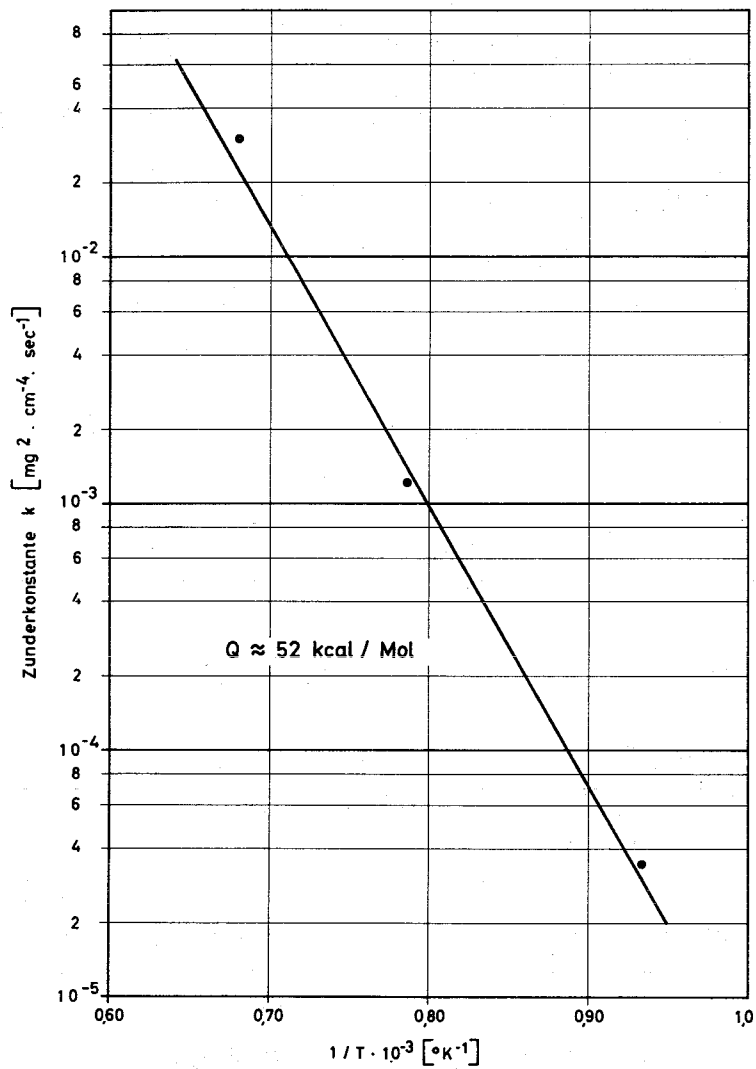


Bild 52: Ermittlung der Aktivierungsenergie der Oxydation der Legierung Ni - 15,4 V

Oxydationszonen einer 5 h bei 1000°C
an Luft geglühten Probe

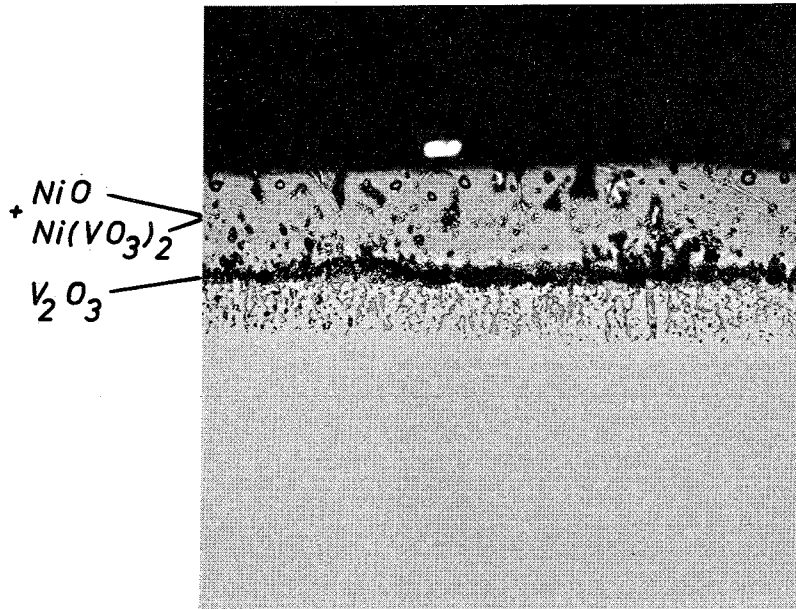


Bild 53

x 500

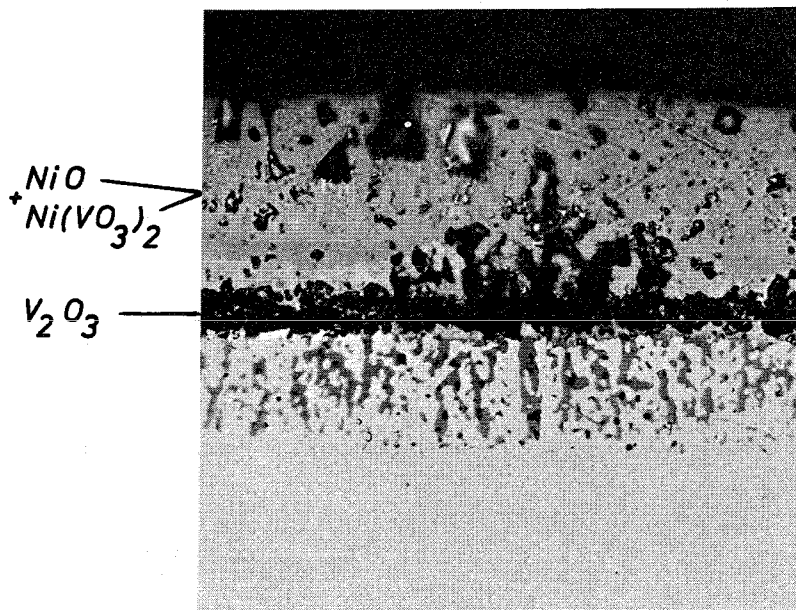


Bild 54

x 1000

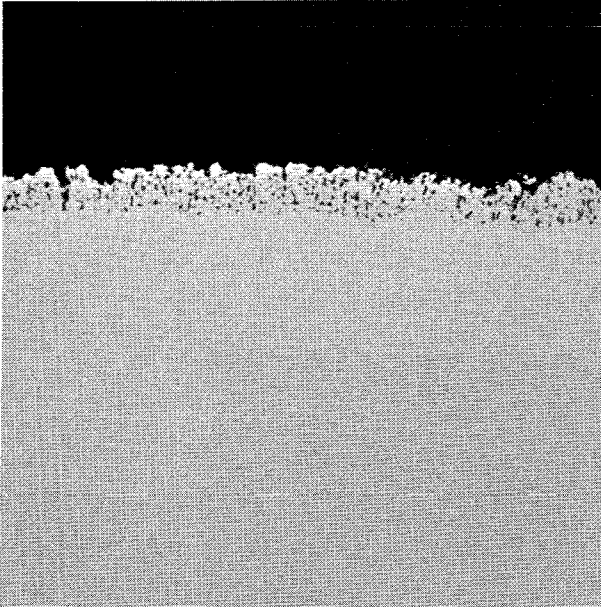


Bild 55

x 1000

Einfluß der Glühzeit auf
die Schichtdicke der unteren
Oxydationsschicht

Glühtemperatur: 1000°C Luft

Glühzeit: 0,5 h

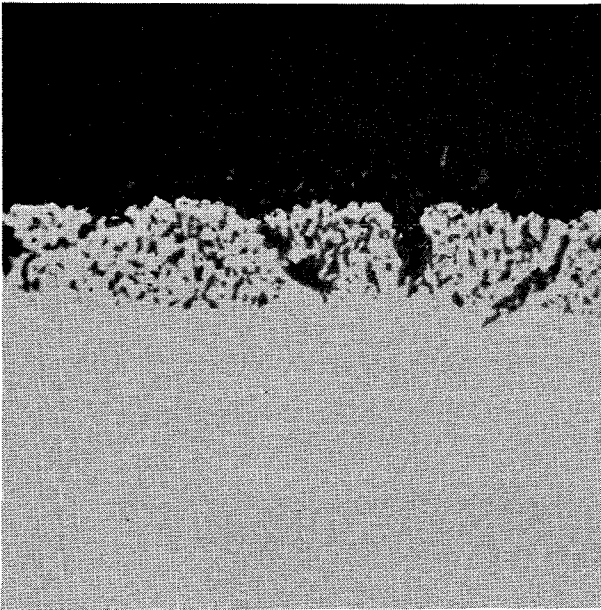


Bild 56

x 1000

Glühzeit: 2,5 h

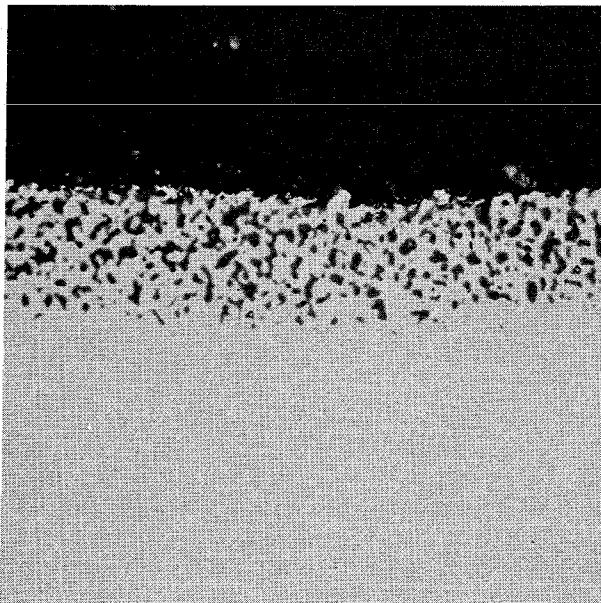
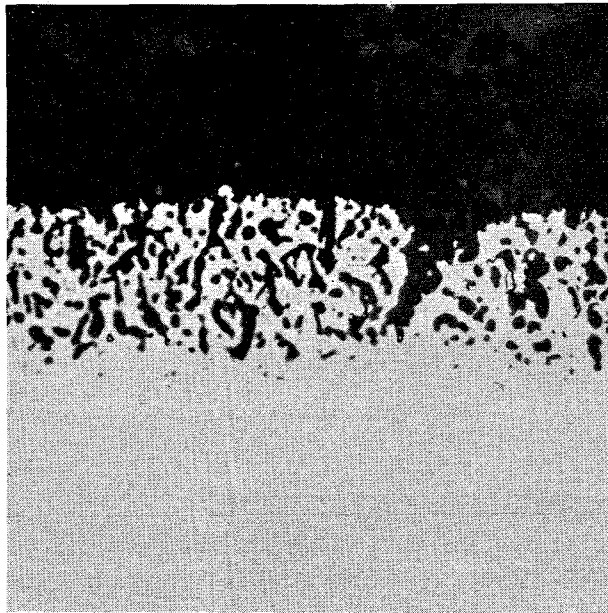


Bild 57

x 1000

Glühzeit: 5,5 h

unteren Oxydationsschicht
Glühzeit: 1000°C Luft



Glühzeit: 10h

Bild 58

x 1000

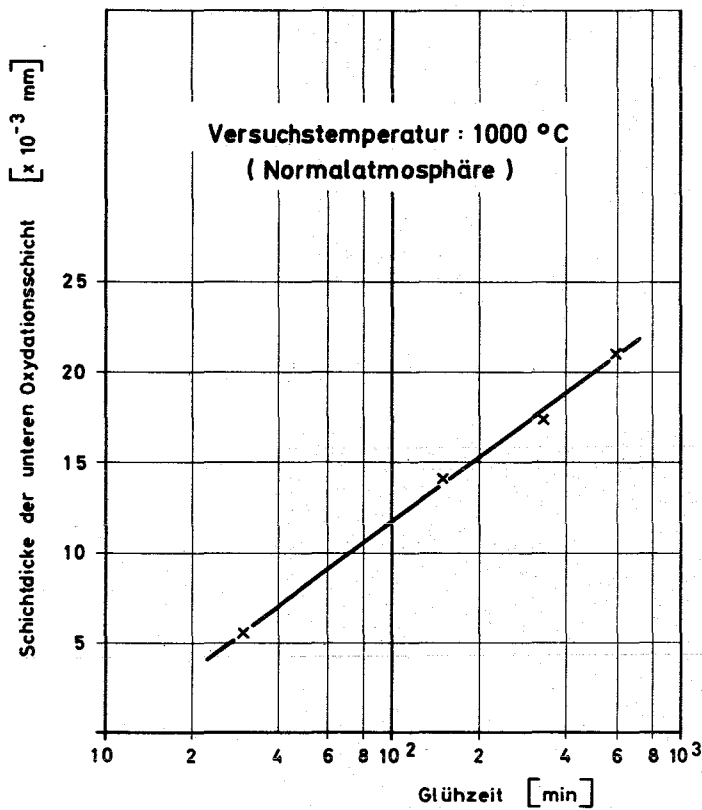
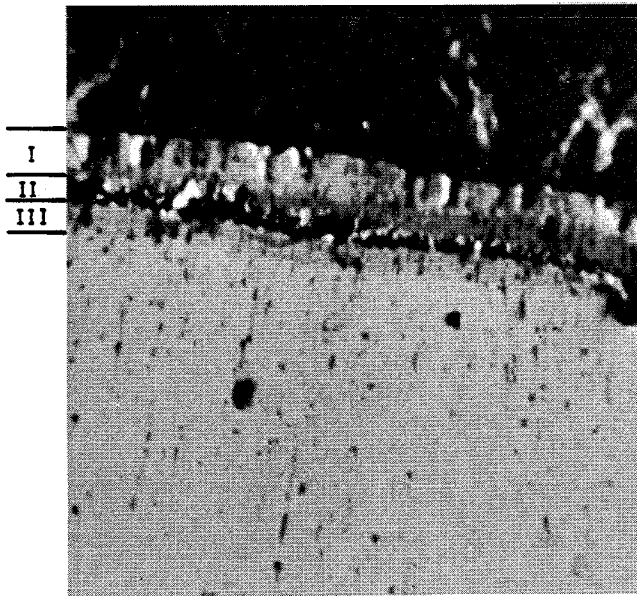


Bild 59: Logarithmisches Zeitgesetz der Oxydation für die untere Oxydschicht der Legierung Ni-15.4V

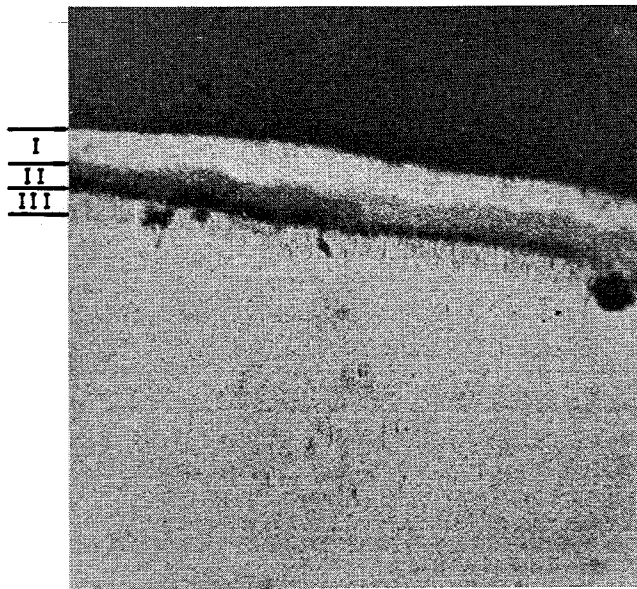


I
II
III

x 350

Bild 60

Elektronenrasterbild
der Oxydationszonen
5 h 1000°C Luft

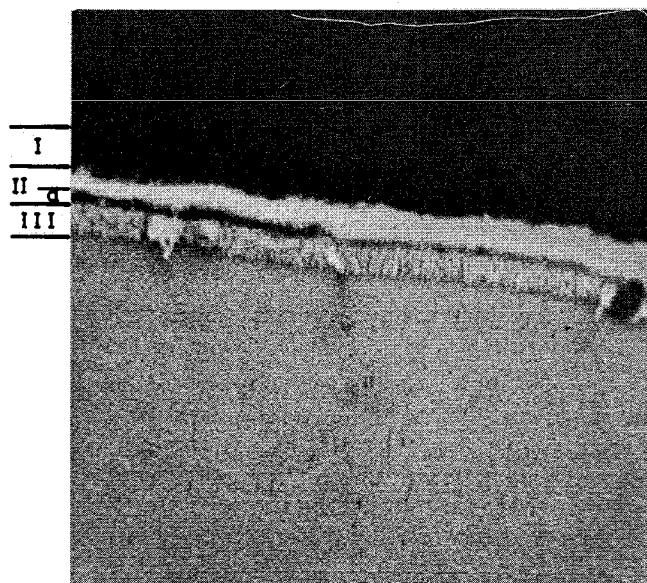


I
II
III

x 350

Bild 60a

Ni-Röntgenstrahlung

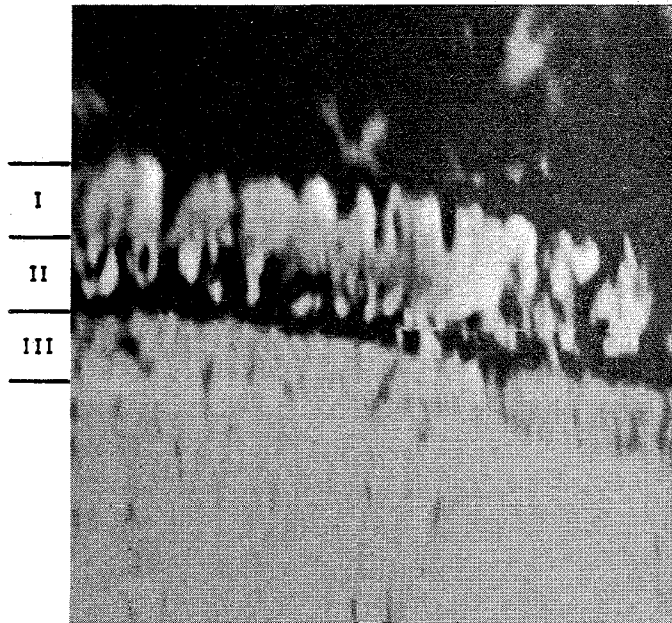


I
II
III

x 350

Bild 60b

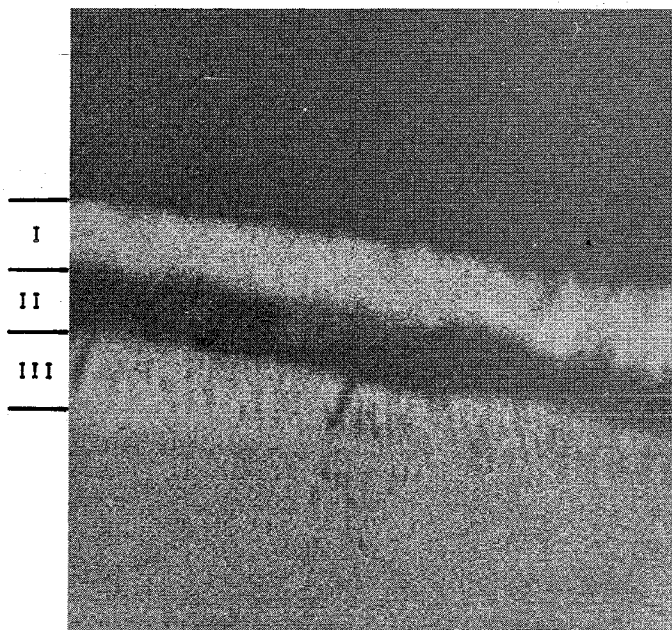
V-Röntgenstrahlung



x 700

Bild 61

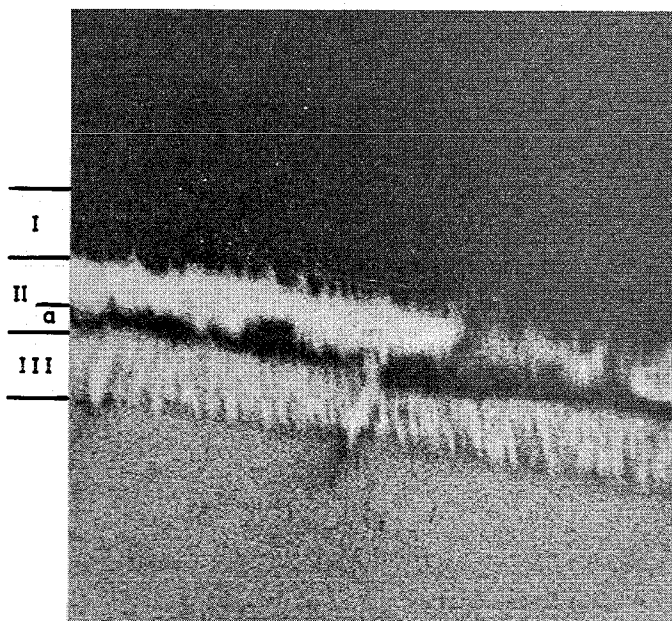
Elektronenrasterbild
der Oxydationszonen
5 h 1000°C Luft



x 700

Bild 61a

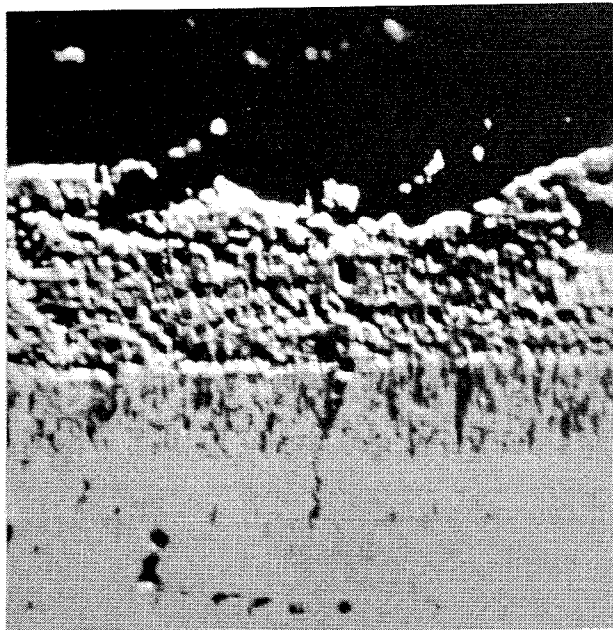
Ni-Röntgenstrahlung



x 700

Bild 61b

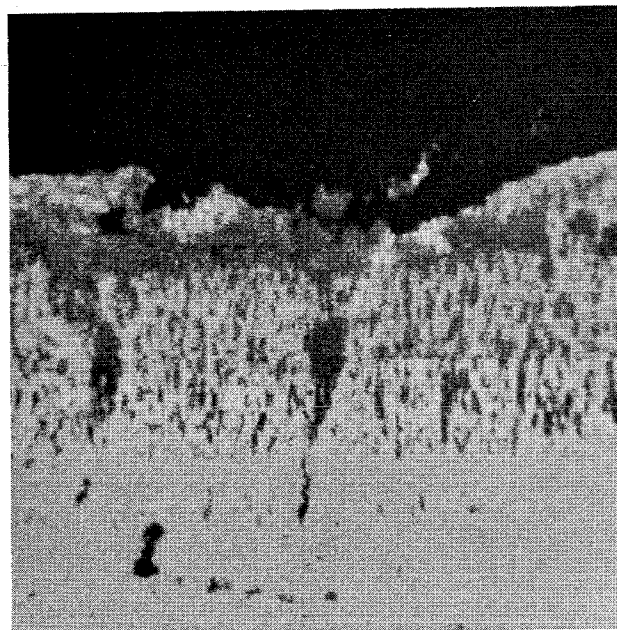
V-Röntgenstrahlung



x 350

Bild 62

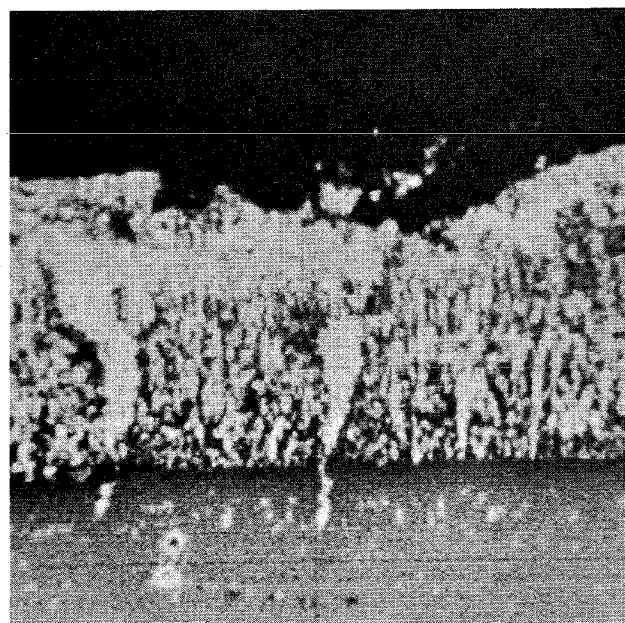
Elektronenrasterbild
der Oxydationszonen
157 h 1000°C Luft



x 350

Bild 62a

Ni-Röntgenstrahlung



x 350

Bild 62b

V-Röntgenstrahlung

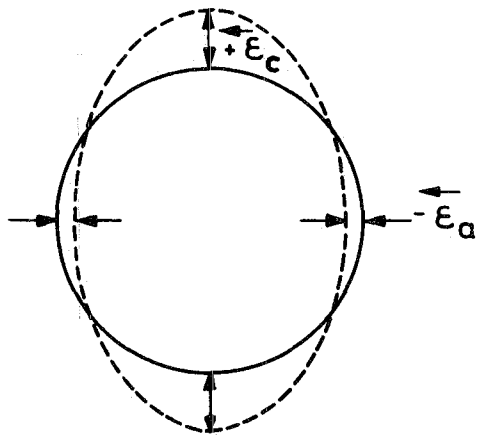


Bild 63a: Verzerrungsvektoren $-\vec{\epsilon}_a$ und $+\vec{\epsilon}_c$ für geordnete, kohärente θ -Teilchen in Nickel - Vanadin - Legierungen.

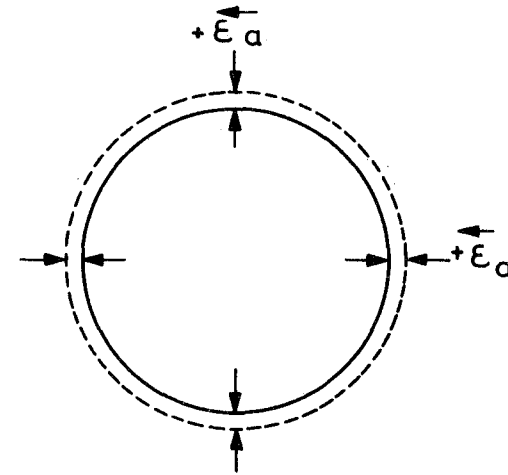


Bild 63b: Verzerrungsvektoren $-\vec{\epsilon}_a$ für geordnete, kohärente γ' -Teilchen in Nickel - Aluminium - Legierungen.