

Elektronenmikroskopische Untersuchungen über Ausscheidungen in einer Aluminium-Kupfer-Legierung

M. v. Heimendaal und G. Wassermann, Clausthal-Zellerfeld

Mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Durchstrahlungstechnik wurden die *Guinier-Preston-Zonen* GP(II) sowie die Θ' -Ausscheidungen und die Θ -Ausscheidungen in einer Al-4% - Cu-Legierung untersucht. Durch abwechselnde Wärmebehandlungen und elektronenmikroskopische Beobachtung bestimmter Probenstellen konnte insbesondere die bisher offene Frage geklärt werden, wie sich die Übergänge zwischen den drei Zuständen im einzelnen vollziehen. Es stellt sich heraus, daß beim Übergang $\text{GP(II)} \rightarrow \Theta'$ die Θ' -Kristalle genau an den Stellen entstehen, an denen vorher GP(II)-Zonen vorhanden waren. Hierbei haben die Θ' -Platten auch den gleichen Durchmesser, jedoch eine größere Dicke als die Zonen, aus denen sie hervorgegangen sind.

Im Gegensatz dazu vollzieht sich der Übergang von der metastabilen Θ' -Phase zur Gleichgewichtsphase Θ durch eine Auflösung der Θ' -Kristalle und Neuwachstum von Θ -Kristallen. Allerdings entstehen hierbei die Θ -Keime in allen beobachteten Fällen entweder an Punkten, wo sich auflösende Θ' -Kristalle liegen, oder in einer Korngrenze. Beide Kristallarten haben eine gänzlich verschiedene Form: während die Θ' -Kristalle sehr dünne, auf Würfelflächen liegende Platten sind (drei verschiedene Systeme), haben die Θ -Kristalle im allgemeinen eine mehr kompakte, tropfenförmige Gestalt.

Die Zink-Knetlegierung Zn-Cu-Ti

E. Pelzel, Stolberg/Rhld.

Zinkknetlegierungen besitzen eine für den praktischen Gebrauch zu geringe Dauerfestigkeit (2-3 kg/mm²/1% Dehnung pro Jahr). Damit unterscheiden sie sich sehr wesentlich von Zinkgußlegierungen, und es lag nahe, durch eine Glühbehandlung das Dauerstandverhalten zu verbessern. Damit aber ist einsetzende Rekristallisation verbunden, was vor allem bei bandgewalztem Material zu abnehmendem Formänderungsvermögen, besonders quer zur Walzrichtung, führt. Bei diesen Legierungen bleibt somit die Glühbehandlung auf Fertigteile beschränkt. Geringe Titangehalte verhindern die Grobkornbildung bei Glühbehandlungen bis 350 °C. Zweckmäßig sind untereutaktische Titangehalte. Die genaue Lage der eutektischen Konzentration wurde zu 0,18% Ti ermittelt. Die Gefügeausbildung im Block ist von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig und bestimmt weitgehend das technologische Verhalten im gewalzten Zustand. Die Glühbeständigkeit ermittelte der Vortr. durch Dehnungsmessungen im Bruchabschnitt der Zerreißproben (δ 10%) und durch die Beurteilung der Faltkante bei der Faltung von 180°. Titanhaltige Legierungen ergaben praktisch konstante Dehnungswerte bei Glühtemperaturen von 150 bis 350 °C bei bruchfreier Faltung. Bei konstanten Titangehalten wird mit steigendem Kupfergehalt eine Erhöhung der Festigkeit erreicht, wobei die Dehnungswerte und die Biegezahlen in der Größenordnung brauchbare Werte bleiben. Die Dauerstandfestigkeit wird definiert durch jene spezifische Belastung, die eine bleibende Längung von 1% pro Jahr zur Folge hat. Für geglühte Zink-Kupfer-Titan-Legierungen werden bei Raumtemperatur parallel zur Walzrichtung 7 bis 8 kg/mm², senkrecht zur Walzrichtung 8 bis 9 kg/mm² erreicht.

Über einen Nachschmelzeffekt in reinen Metallen

B. Predel, Münster/Westf.

Erhitzungskurven, die an reinen Metallen nach der Methode der Differential-Thermoanalyse aufgenommen wurden, weisen einen Verlauf auf, der von dem für die verwendete Versuchsanordnung zu erwartenden Kurvenzug abweicht, wenn für den Schmelzprozeß die Bedingungen einer Phasenumwandlung I. Ordnung zugrunde gelegt werden. Die Abwei-

chung beruht auf einer Wärmeabsorption, die sich unmittelbar an den Schmelzprozeß anschließt. Verunreinigungen und apparative Fehlermöglichkeiten können für das Auftreten dieses Nachschmelzeffektes nicht verantwortlich sein, da einerseits Metalle hoher Reinheit und andererseits verschiedene Versuchsanordnungen verwendet wurden.

Der Nachschmelzeffekt ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß bei der Zerstörung des Gitterzusammenhangs am Schmelzpunkt nicht ausschließlich ein atomare Schmelze entsteht, sondern auch noch Bereiche erhalten bleiben, die eine größere Anzahl von Atomen umfassen und in denen eine ähnliche Nahordnung wie im festen Zustand vorliegt. Diese Bereiche werden mit steigender Temperatur zunehmend aufgelöst. Von den untersuchten Metallen Ga, In, Sn, Bi, Tl, Cd, Pb, Zn, Sb und Al weisen In, Al und Cd die kleinsten (etwa 4% der Schmelzenthalpie), Sb und Bi die größten Nachschmelzeffekte (13 bzw. 14% der Schmelzenthalpie) auf. Ein thermischer Effekt beim Abkühlen der Metallproben, der dem in Erhitzungskurven gefundenen Nachschmelzeffekt entsprechen würde, konnte nicht beobachtet werden, woraus auf die Irreversibilität der den Nachschmelzeffekt bedingenden Vorgänge zu schließen ist.

Einige Ergebnisse von Diffusionsversuchen im System Ti-Ag

R. Reinbach und D. Fischmann, Hanau

Bei der Diffusion zwischen Titan und Silber zwischen 600 °C und 900 °C entsteht zunächst nur die intermetallische Phase TiAg, deren Breitenwachstum jedoch nicht dem parabolischen Zeitgesetz folgt. Läßt man die Diffusion zwischen Titan und TiAg als Komponenten ablaufen, so beobachtet man nunmehr auch die Bildung der Phase Ti_3Ag . Weitere Phasen, insbesondere auf der Ag-reichen Seite des Systems Ti-Ag konnten nicht festgestellt werden. Aus den Diffusionsversuchen wurden neue Angaben über die Löslichkeit von Ag in α -Ti gewonnen. Sie beträgt bei 750 °C etwa 10% Ag, bei 700 °C etwa 9% Ag und bei 600 °C etwa 6% Ag und weist demnach eine erhebliche Temperaturabhängigkeit auf.

Untersuchung der Ausscheidungsvorgänge in einer Nickel-Chrom-Legierung mit Zusätzen von Titan und Aluminium

P. Schwaab und K. Hagen, Duisburg

Es ist bekannt, daß Legierungen auf Nickelbasis mit Zusätzen von Titan und Aluminium eine Aushärtung zeigen. Obwohl über den entscheidenden Einfluß von Titan und Aluminium an sich keine Meinungsverschiedenheiten bestehen, weichen die Angaben über die Ursachen des Härteanstieges z. T. erheblich voneinander ab. Teils werden auf Grund röntgenographischer Ergebnisse Zonen – ähnlich wie beim Duralumin – angenommen, teils die Ausscheidung feinster Teilchen der γ' -Phase Ni_3Al .

Es war daher von Interesse, an einer solchen Legierung die Ausscheidungsvorgänge im einzelnen zu untersuchen. Für die Versuche stand ein Werkstoff mit 0,2% C, 70,5% Ni, 16,6% Cr, 6,8% Fe sowie 3,2% Ti und 0,3% Al zur Verfügung. Die Proben wurden bei 1150 °C lösungsgeglüht und anschließend 5 min bis 1600 h zwischen 600 und 900 °C angelassen. An den geglühten Proben wurde zunächst die Härte gemessen und anschließend das Gefüge lichtmikroskopisch und vor allem im Elektronenmikroskop mit Hilfe von Ausziehadrücken und durch elektrolytisches Polieren hergestellten dünnen Folien untersucht.

Die Versuche ergaben, daß bei der vorliegenden Legierung, abgesehen vom Carbid M_2C_6 , die η -Phase Ni_3Ti die einzige stabile Ausscheidungsphase ist. Die η -Phase scheidet sich diskontinuierlich aus. Gleichzeitig oder noch vor der η -Phase bilden sich feinste Teilchen der metastabilen γ' -Phase Ni_3Al . Diese bewirken den z. T. sehr hohen Härteanstieg. Jedoch besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Zahl und Größe

der γ' -Teilchen einerseits und der Härte andererseits. Mit der fortschreitenden Ausscheidung der γ -Phase verschwinden die γ' -Teilchen bei längeren Glühzeiten wieder. Bei tieferen Glühtemperaturen scheidet sich auch das Carbid $M_{23}C_6$ diskontinuierlich aus.

Besonderheiten bei der Diffusion in den Hume-Rothery-Phasen des Systems Kupfer-Zinn

E. Starke und H. Wever, Berlin-Charlottenburg

Diffusionsuntersuchungen im Bereich der γ - und δ -Phase des Systems Kupfer-Zinn (β - und γ -Hume-Rothery-Phasen) bestätigen die für die Hume-Rothery-Phasen offenbar typische hohe Beweglichkeit. In der δ -Phase erhält man nicht die ge-

wohnte, temperaturunabhängige Aktivierungsenergie für den Diffusionsvorgang. Da im Konzentrationsgefälle gemessen wurde, könnte man zur Erklärung dieses ungewöhnlichen Ergebnisses an eine starke Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Faktors denken. Es zeigt sich aber, daß diese nicht ausreicht. Unter Umständen haben die strukturbedingten, geordneten Gitterlücken eine temperaturabhängige Wanderungsenergie. Kupfer ist in beiden Phasen erheblich beweglicher als Zinn. Damit ist der Transport nicht über einen Ring, sondern nur über einen Fehlstellenmechanismus möglich. Andere Erscheinungen machen einen Leerstellenmechanismus wahrscheinlich. Es sind Hinweise dafür vorhanden, daß die freien Diffusionslängen der Leerstellen hierbei unerwartet groß sind. In der γ -Phase ist der Diffusionskoeffizient stark konzentrationsabhängig und nimmt mit steigendem Zinn-Gehalt zu. [VB 616]

Der elektrische Leitungsmechanismus in dünnen aufgedampften Metallschichten

R. Nossek, Clausthal-Zellerfeld

Physikalisch-chemisches Kolloquium der TH Hannover, am 7. Juni 1962

Der elektrische Widerstand einer Metallprobe, gleichgültig ob es sich um eine dünne Schicht oder um kompaktes Metall handelt, wird hervorgerufen von den Störungen in der Periodizität des Kristallgitters. Als Störungen der vollkommenen Gitterperiodizität sind anzusehen: a) die Wärmebewegung der Gitterionen, b) Gitterfehler, wie Versetzungen, Fremdatome, Verspannungen usw. und c) die Grenzflächen der Probe. Diesen drei Störungsarten kann man drei Anteile im Gesamtwiderstand zuordnen. In einer kompakten Metallprobe wird der elektrische Widerstand ausschließlich von den Störungen der ersten beiden Arten a) und b) verursacht. In einer dünnen Schicht nimmt der von der Grenzfläche hervorgerufene Widerstandsanteil mit abnehmender Schichtdicke zu, um bei sehr dünnen Schichten ausschließlich das Widerstandsverhalten zu bestimmen. Dieser von den Grenzflächen hervorgerufene Widerstandsanteil wird durch die Weglängen-

theorie für homogene, isotrope und von planparallel ebenen Flächen begrenzten, dünnen Schichten quantitativ erfaßt. Messungen an Schichten von Alkalimetallen bei denen auf die experimentelle Verwirklichung der theoretischen Voraussetzungen genau geachtet wurde, bestätigten die Richtigkeit der Weglängentheorie hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit dünner Schichten. Aus diesen Messungen konnten deshalb die mittleren freien Weglängen bzw. die Relaxationszeiten für die Elektronen der Alkalimetalle Na, K, Rb und Cs bestimmt werden.

Die Realisierung der theoretischen Annahmen, insbesondere die der Homogenität und der Planparallelität kann erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereiten. So können Druck ($\approx 10^{-8}$ – 10^{-10} Torr) und Zusammensetzung des Restgases die Homogenität einer Schicht stark beeinflussen.

Bei extrem dünnen Schichten, die aus unzusammenhängenden Inseln bestehen, wird die elektrische Leitfähigkeit durch den quantenmechanischen Tunnel-Effekt herbeigeführt, der eine exponentielle Abnahme des elektrischen Widerstandes mit der Wurzel aus der Bedeckung (Verhältnis der von Metallatomen bedeckten Fläche zur Gesamtfläche) fordert. Messungen an Na-, K- und Cs-Schichten bestätigen quantitativ den geforderten Zusammenhang. [VB 600]

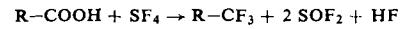
RUND SCHAU

Die elektrophoretische Trennung anorganischer Ionen in Salzschmelzen auf Glasfaserpapier beschreiben G. Alberti, G. Grasini und R. Trucco. Als Elektrophoresemedium dienten die Eutektika KNO_3 – $LiNO_3$ und KCl – $LiCl$, die Arbeitstemperaturen betrugen $160^\circ C$ bei den Nitraten und $450^\circ C$ bei den Chloriden. Die zu trennenden Kationen wurden meist als Nitrat- bzw. Chloride eingesetzt, es wird aber gezeigt, daß das Anion für die Beweglichkeit des Kations unwesentlich ist. Die Laufstrecken bei einer Feldstärke von 2 V/cm erreichen bei vierständiger Elektrophorese 13 cm. / J. Electroanalyt. Chem. 3, 283 (1962) / –Hz. [Rd 278]

Eine elektrochemische Anordnung zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes in Gasen beschreibt J. R. Neville. Eine Zelle mit einer Indikatorelektrode aus Au und einer Vergleichselektrode aus Cd und KCl oder NaCl als Elektrolyten liefert einen dem Sauerstoffpartialdruck zwischen 0 und 760 Torr proportionalen Strom, ohne daß eine Spannung angelegt zu werden braucht. Das Gas tritt durch eine dünne Polyäthylen-Membran ein. Die Lebensdauer des Geräts (ohne Wartung) beträgt 3–6 Monate. / Rev. scient. Instruments 33, 51 (1962) / –Hz. [Rd 281]

Die Kraftkonstanten und thermodynamischen Eigenschaften von JF_7 bestimmte R. K. Khanna aus Infrarot- und Raman-spektren. JF_7 hat die sehr seltene Struktur einer pentagonalen Bipyramide; für diese Struktur wurde erstmals eine Normalkoordinatenanalyse ausgeführt. Mit den Daten der Schwingungsspektren erhält man daraus die Kraftkonstanten der Normalschwingungen und mit Hilfe statistischer Methoden daraus die thermodynamischen Eigenschaften. / J. Molecular Spectroscopy 8, 134 (1962) / –Hz. [Rd 279]

Zu Trifluormethylaminen führt die Reaktion von Aminosäuren mit Schwefelhexafluorid nach M. S. Raasch in Fluorwasserstoff gemäß



Wenn eine optisch aktive Aminosäure verwendet wird, so ist auch das entstehende Amin optisch aktiv (z. B. L-3-Methyl-1(trifluormethyl)-butylamin, $[\alpha]_D^{23} = -38,5^\circ$ aus L-Leucin). Die Ausbeute hängt sehr von strukturellen Faktoren ab (so steigt die Ausbeute bei erschwerter oder verhinderter Diketopiperazin-Bildung an; bei den Carboxypiperidinen geben die 3- und 4-Derivate höhere Ausbeuten als die 2-Verbindung). / J. org. Chemistry 22, 1406 (1962) / –De. [Rd 253]