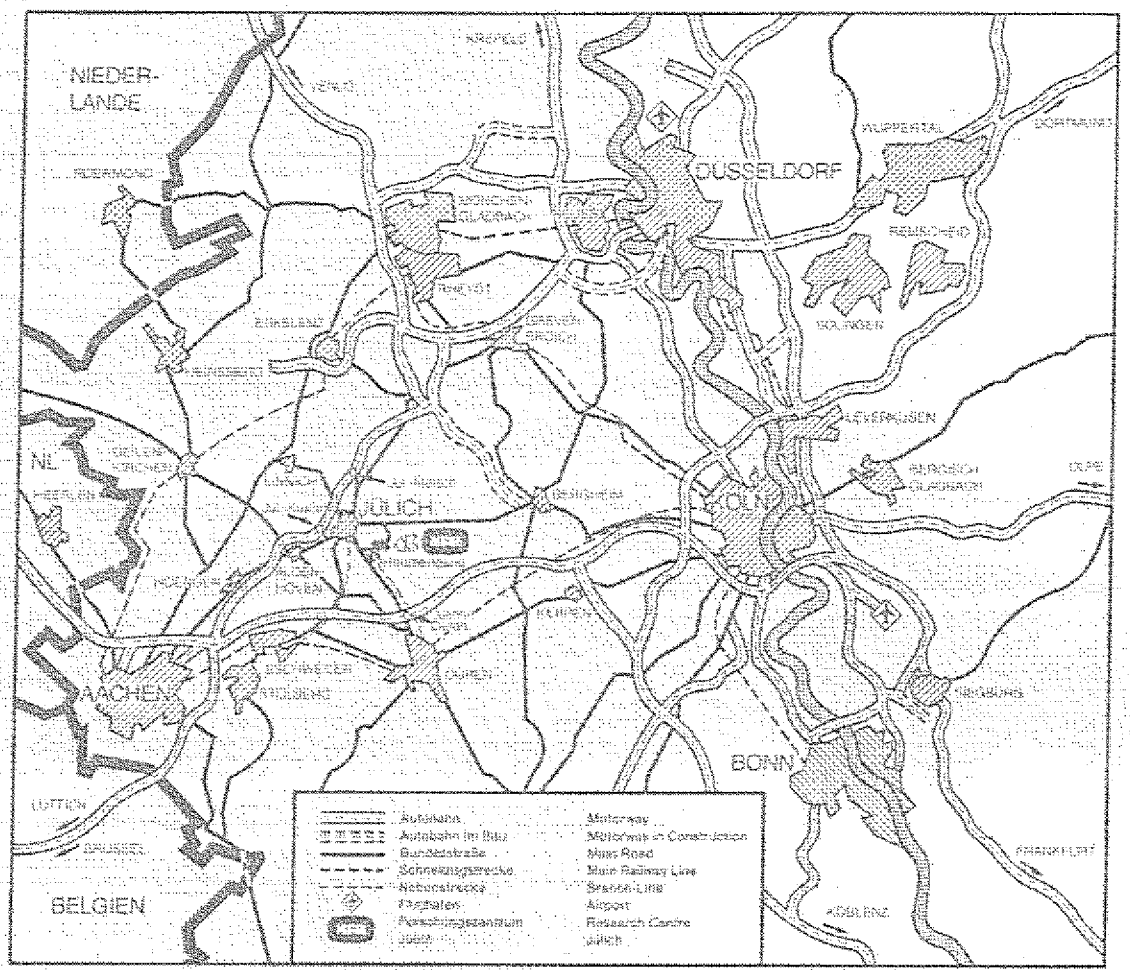
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH
Institut für Festkörperforschung

Ausscheidungsverhalten einer ferritischen FeNiAl-Legierung unter Bestrahlung

von

Jörg Fischer

Jül-2349
Februar 1990
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Forschungszentrum Jülich: Berichte Nr. 2349

Institut für Festkörperforschung Jül-2349

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK · Forschungszentrum Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/61-0 · Telex: 833556 kf d

Ausscheidungsverhalten einer ferritischen FeNiAl-Legierung unter Bestrahlung

von

Jörg Fischer

Abstract

Coarsening of coherent NiAl (β') precipitates in a ferritic Fe-8.3Al-3.0Ni-0.1Nb (at%) alloy was investigated during thermal annealing and during irradiation with 6.2 MeV protons at temperatures from 673 K to 973 K. The matrix concentration of Ni and Al was traced by resistivity measurements while the growth of the precipitates was studied quantitativly by transmission electron microscopy (TEM). Additional Vickershardness measurements gave information on precipitation strengthening in the alloy.

From the coarsening of β' precipitates, diffusion coefficients are derived which are in close agreement with conventional diffusion experiments.

After taking into account contributions of magnetic ordering, a paramagnetic activation energy of Q_P=2.4 eV and a factor D_0=1.5x10^{-4} m^2/s are derived. The interfacial energy between matrix and precipitate has a value of (0.03 ± 0.006) J/m^2.

Below 900 K the solubility of aluminium and nickel is enhanced by irradiation with 2x10^{-6} dpa/s and attains a temperature independent value of about 9 at% ($c_{Al}+c_{Ni}$). This solubility is also obtained with a displacement rate of 1x10^{-7} dpa/s at 733 K.

Irradiation with 2x10^{-6} dpa/s accelerates diffusion at temperatures below 860 K to an almost temperature independent value of 2x10^{-20} m^2/s.

During irradiation dislocation loops occur at temperatures of 673 K and 733 K. Above 773 K no loops are observed. The loops are preferentially lying on [100]-type planes.

The temperature dependence of both, precipitate coarsening and formation of dislocation loops (below 733 K) can be described by an effective vacancy migration energy, which increases from about 1 eV at 673 K to 1.14 eV at 823 K. This temperature dependence can be explained by the binding of vacancies to impurities with finite binding energy.

The hardness of the alloy reaches its maximum at precipitate diameters below 6 nm, which suggests a high antiphaseboundary energy. The hardness of preaged specimens increases during irradiation due to the development of new small precipitates.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. Einleitung 1

2. Physikalische Grundlagen
2.1. Das ternäre FeAlNi-System 4
2.2. Ausscheidungsvergröberung 7

3. Experimentelles
3.1. Probenherstellung 11
3.2. Protonenbestrahlung 12
3.3. Thermische Alterung 16
3.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
3.4.1. TEM an magnetischen Proben 17
3.4.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) 19
3.4.3. Bestimmung der Ausscheidungsgrößenverteilungen 19
3.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM) 21
3.6. Härtebestimmung 22
3.7. Zugexperiment 22

4. Ergebnisse
4.1. Elektrischer Widerstand
4.1.1. Thermischer Einfluß 23
4.1.2. Bestrahlungseinfluß 26
4.2. Mikrostrukturuntersuchung im TEM
4.2.1. Temperaturabhängigkeit des Ausscheidungswachstums 29
4.2.2. Ausscheidungsentwicklung unter Bestrahlung 32
4.2.3. Teilchengrößenverteilungen 36
4.2.4. Beobachtung von Versetzungsringen 38
4.3. Untersuchung der Vickershärte 41
4.4. Zugversuche mit gealterten Proben 44

5. Diskussion
5.1. Löslichkeit von Ni und Al unter Bestrahlung 45
5.2. Thermische Diffusion in ferromagnetischer Umgebung 47
5.3. Bestrahlungseinfluß auf die Diffusion 52
5.4. Beschreibung der Diffusion und Versetzungsringbildung unter Bestrahlung 54
5.5. Härteverhalten während der Ausscheidungsvergröberung 58

6. Zusammenfassung 62

7. Literatur 64

1. Einleitung

Die Entwicklung bzw. Verbesserung von Metallegierungen für den Einsatz als Strukturmaterial in künftigen Fusionsreaktoren, insbesondere der ersten Wand, ist nötig, um den extremen Belastungen durch die hohe Flußdichte von 14 MeV Neutronen standzuhalten. Der zum Teil drastische Einfluß der Bestrahlung auf makroskopische Materialeigenschaften wie Abmessungsstabilität (Schwellen, Kriechen), Härtung und Versprödung /1,2/ regte zu verschiedenen Materialuntersuchungsprogrammen an. Dabei zielen die Anstrengungen unter anderem auf ein besseres Verständnis der den Eigenschaftsänderungen zugrunde liegenden mikrostrukturellen Änderungen.

Bei der Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen werden durch die Verlagerung von Atomen Leerstellen und Zwischengitteratome (Frenkeldefekte) erzeugt. Zwischengitteratome werden wegen der höheren elastischen Wechselwirkung bevorzugt von Versetzungen eingefangen, so daß die überschüssigen Leerstellen als Poren kondensieren, was schließlich zum makroskopischen Schwellen führt. Die Schwellrate wird dabei umso kleiner ausfallen, je kleiner die Punktdefektflüsse sind. Der Grund für das Bestrahlungskriechen ist ähnlich, nämlich ein asymmetrischer Fluß von Punktdefekten zu den Versetzungen. Diese herausragende Bedeutung der Wanderung von Punktdefekten für das Verhalten künftiger Reaktormaterialien lenkte die Aufmerksamkeit auf die bestrahlungserhöhte Diffusion, d.h. den Materialtransport über Punktdefekte.

In neuerer Zeit haben weitere mögliche schädliche Auswirkungen das Interesse an der bestrahlungserhöhten Diffusion geweckt. Vielfach bestehen die in der Reaktortechnologie verwendeten Legierungen aus einer komplizierten Nicht-Gleichgewichtmikrostruktur, welche bei der Arbeitstemperatur eingefroren bleibt. Unter Bestrahlung findet aber durch die erhöhte Diffusion eine Änderung der metallurgischen Phasen in einen neuen Zustand statt wie zum Beispiel Auflösung existierender und

Bildung neuer Ausscheidungen bzw. Beschleunigung der Alterung /3/. Das Bestrahlungsgleichgewicht unterscheidet sich von dem Gleichgewicht unter thermischen Bedingungen. Um den Einfluß der bestrahlungserhöhten Diffusion auf das Langzeitverhalten von Materialien in künftigen Fusionsreaktoren abschätzen zu können, sind grundlegende, ausführliche Untersuchungen über den Bestrahlungseinfluß auf die Diffusion und das Ausscheidungsverhalten in Metallegierungen nötig.

Für ein physikalisches Verständnis von Bestrahlungseffekten sind Neutronenbestrahlungen in einem Testreaktor aus verschiedenen Gründen wenig geeignet. Grundlagenuntersuchungen werden durch den Nachteil des gleichzeitigen Auftretens von verschiedenen Strahlenschädigungen sehr erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht. Als sinnvolle Alternative erscheint die Bestrahlung mit Protonen am Zyklotron aus mehreren Gründen:

a) Experimentelle Parameter wie Temperatur, Dosisrate, Probenumgebung und mechanische Spannung können zuverlässig kontrolliert und geändert werden.

b) Die relativ geringe Radioaktivität der Probe nach Beendigung der Bestrahlung läßt eine Nachuntersuchung (TEM, Härte) ohne größere Strahlenschutzmaßnahmen zu.

c) Die Reichweite der Protonen von einigen hundert Mikrometern im Energiebereich 5-20 MeV ermöglicht eine homogene Schädigung von dünnen Folienproben.

In den letzten Jahren haben einige Untersuchungen gezeigt, daß ferritische und martensitische Stähle (kubisch raumzentrierte Struktur, bcc) sowohl gegenüber Poren-Schwellen als auch gegenüber Heliumversprödung eine bedeutend höhere Resistenz zeigen als austenitische Stähle (kubisch flächenzentrierte Struktur, fcc) /4,5/. Demgegenüber gibt es bisher noch keine direkten Messungen über Diffusion in ferritischen Legierungen unter Bestrahlung. Zudem kann die geringere Festigkeit von bcc-Eisenlegierungen bei hohen Temperaturen (verglichen mit Austeniten) durch Ausscheidungshärtung erhöht werden /6/. Diese Ergebnisse waren der Anlaß, nach einer ferritischen Modellegierung zu

suchen, bei der Gebrauch von kohärenten Ausscheidungen gemacht werden konnte. Für diese Untersuchung wurde eine FeNiAl-Legierung gewählt, in der sich kohärente NiAl (β')-Ausscheidungen mit kubisch raumzentrierter (CsCl-)Struktur bilden können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, wie sich die β'-Ausscheidungen unter Bestrahlung verhalten. Aus dem Wachstumsverhalten können Rückschlüsse auf die Diffusion und die Löslichkeit von Ni und Al in der Matrix gezogen werden. Dazu sollen Folienproben im Temperaturbereich von 673 K bis 973 K mit Protonen bestrahlt werden. Begleitende elektrische Widerstandsmessungen sollen Hinweise auf die ausgeschiedene Menge geben, während die Größe und Dichte der Ausscheidungen nach der Bestrahlung durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt wird.

In Kapitel 2 wird die Wahl der Legierungszusammensetzung begründet und eine Grundlage für die Deutung der Meßergebnisse im Rahmen des verwendeten Modells für das diffusions-kontrollierte Wachstum von Ausscheidungen gegeben. Kapitel 3 beschreibt die Probenpräparation und die verwendeten experimentellen Einrichtungen. In Kapitel 4 werden die Ergebnisse vorgestellt. Kapitel 5 dient der Diskussion des aus den Ergebnissen ableitbaren Löslichkeits- und Diffusionsverhaltens. Es wird versucht eine mögliche Erklärung für den Bestrahlungseinfluß zu geben.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Das ternäre FeAlNi-System

Eine Übersicht der Literaturergebnisse über Phasengleichgewichte im FeAlNi-System ist in /7/ gegeben. Die Erkenntnisse über den an Eisen reichen Teil stammen zum großen Teil aus Beiträgen von Bradley /8/. Abbildung 1 zeigt einen isothermen Schnitt des ternären Systems bei 1223 K, wobei der an Aluminium reiche Teil wegen seiner Komplexität übersichtshalber weggelassen wurde. Al stabilisiert die ferritische α-Phase (kubisch raumzentriert; bcc), während Ni die austenitische -Phase (kubisch flächenzentriert; fcc) begünstigt. Ein wichtiger Aspekt für die vorliegende Arbeit ist die Existenz einer zwei-Phasen-Mischungslücke (α+β'). Die angrenzenden Phasen sind die α-Phase (bcc-Eisen mit gelöstem Ni und Al) und die geordnete β'-Phase (bcc; CsCl-Typ) mit nomineller Zusammensetzung NiAl, die sich in die β_2-Phase (bcc; CsCl-Typ; FeAl) fortsetzt. Die Gitterparameterunterschiede zwischen α und β'sind kleiner als 0.5% /9,10/, wobei $a_0(\alpha)$ kleiner als $a_0(\beta')$=0.2887 nm ist.
Das Zwei-Phasengebiet α+β'weitet sich mit sinkender Temperatur immer mehr aus. Dieses Temperaturverhalten ist in Abbildung 2 dargestellt, welche einen Schnitt durch das dreidimensionale FeAlNi-Phasendiagramm mit $c_{Al}=c_{Ni}+5$at% wiedergibt /8,11/.
Die Zusammensetzung der untersuchten Legierung wurde so gewählt, daß folgende Gesichtspunkte berücksichtigt sind:

- Neben der α- und β'-Phase sollten keine weiteren Phasen vorhanden sein.
- Als Ausgangspunkt für die Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens sollte Abbildung 2 dienen.
- Der Volumenanteil an β'-Ausscheidungen sollte so gering sein, daß die LSW-Theorie (Kap.2.2) zur Beschreibung ihres Wachstums angewendet werden kann.

Desweiteren sollten die bei thermischem Altern entstehenden NiAl-Ausscheidungen homogen verteilt sein. In FeAlNi-Legierungen wurden sowohl homogen verteilte, kugelförmige als auch faserige ("cellular") Ausscheidungen gefunden. Durch Zugabe von

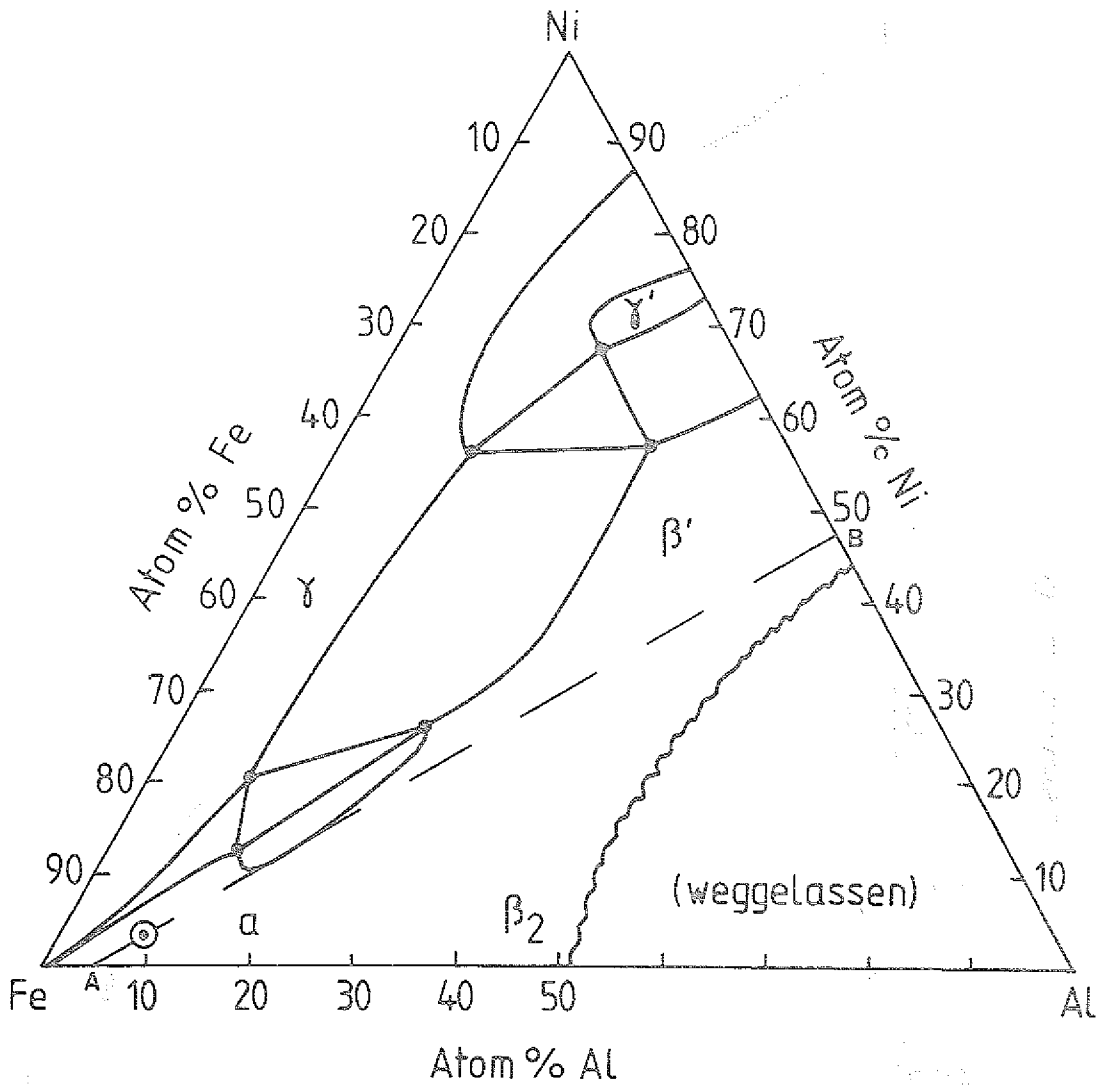


Abb. 1: Ternäres Phasendiagramm für FeAlNi bei 1223 K /6,7/.

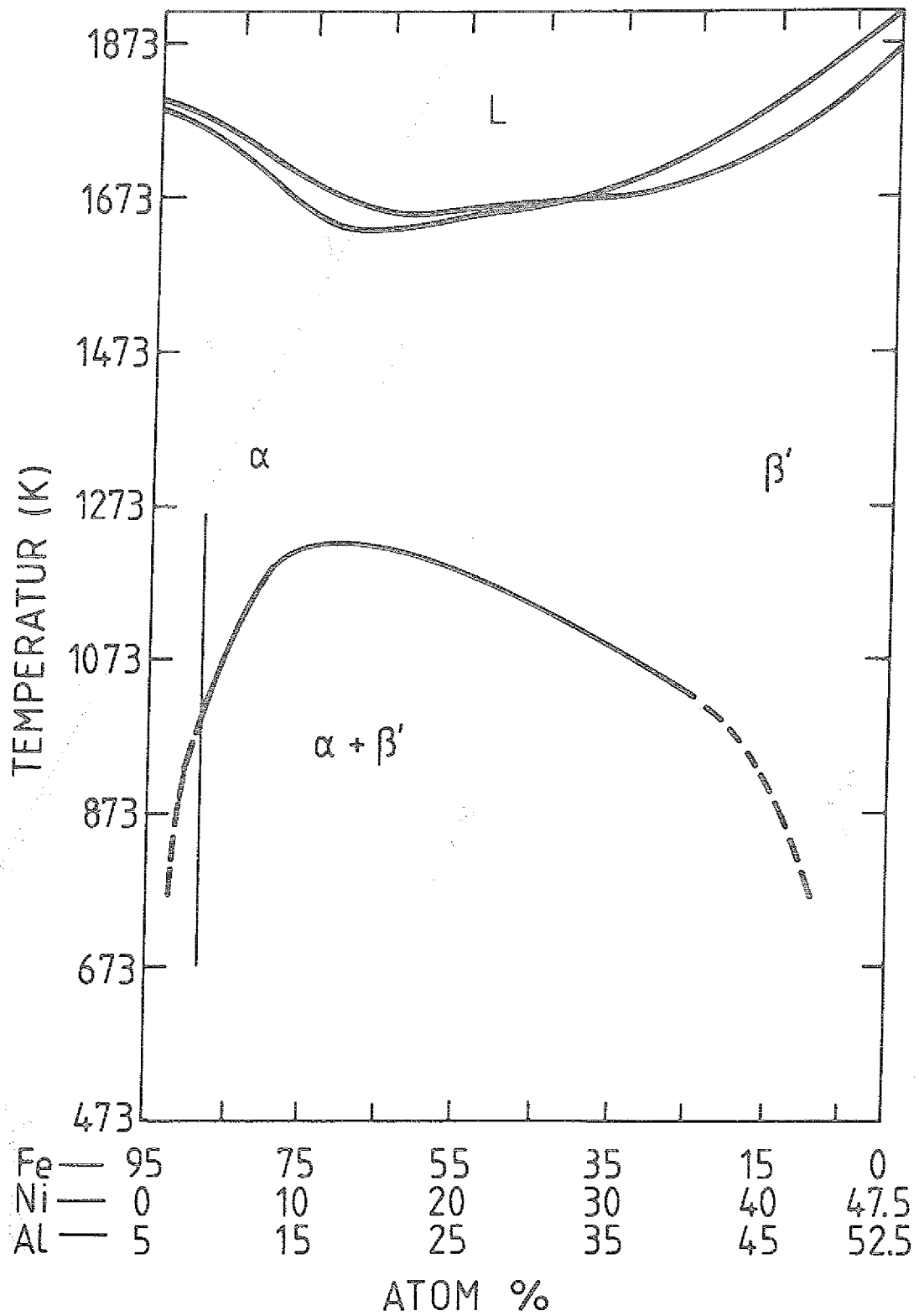


Abb. 2: FeAlNi-Phasendiagramm für Aluminiumkonzentration = Nickelkonzentration + 5 at%
Die Abbildung entspricht einem Schnitt AB in Abb. 1.

Nb, Ti, Mo, C bzw. B kann die faserige Ausscheidungsform, die einen versprödenden Effekt hat, unterdrückt werden /9,12/, wobei Nb das wirkungsvollste Element ist. Ausgehend von den obigen Kriterien wurde eine Fe-8.3Al-3Ni-0.1Nb (at%) Legierung hergestellt, deren Lage im Phasendiagramm eingezeichnet ist (⊙ in Abb.1 bzw. Linie in Abb.2). Bei 1223 K ist Ni und Al vollständig in Fe gelöst. Dieser Zustand kann durch Abschrecken eingefroren werden, um dann als Ausgangspunkt für weitere Versuche zu dienen.

2.2. Ausscheidungsvergröberung

In einer übersättigten Legierung, in der sich eine Verteilung von Keimen der ausscheidenden Phase gebildet hat, wachsen die Ausscheidungen zunächst durch Verarmung der Lösung in der umgebenden Matrix. Im weiteren Verlauf vermindert das System seine freie Grenzflächenenergie durch den Materialtransport von den kleineren zu den größeren Ausscheidungen. Dadurch vermindert sich die Teilchenzahl, während die mittlere Ausscheidungsgröße wächst. Dieser Wachstumsprozeß ist bekannt als Ostwald-Reifung. Die erste ausführliche Theorie für Ausscheidungsvergröberung - die LSW Theorie - wurde unabhängig von Lifshitz und Slyozov /13/ und von Wagner /14/ entwickelt. Es wurden folgende Voraussetzungen gemacht:

1) Die Ausscheidungen sind kugelförmig.
2) Der Volumenanteil an Ausscheidungen ist infinitesimal klein.
3) Die Matrix ist isotrop und frei von elastischen Spannungen.

Ein charakteristischer Aspekt der diffusionskontrollierten Ausscheidungsvergröberung ist die Auflösung von Teilchen, die kleiner sind als der mittlere Durchmesser $\bar{d}$, verbunden mit einer Zone erhöhter Lösungskonzentration. Es findet eine Diffusion zu Teilchen größer als $\bar{d}$ statt, während Teilchen mit Durchmesser $\bar{d}$ weder wachsen noch schrumpfen. Die Lösungskonzentration c in der Matrix, die eine kugelförmige Ausscheidung mit Durchmesser $\bar{d}$ umgibt, ist im Gleichgewicht gegeben durch die Gibbs-Thomson Gleichung:

$$c - c_e = \frac{4\sigma c_e \Omega_p}{\bar{d}RT} \qquad (c-c_e \ll 1) \qquad (1)$$

c_e ist die Matrixkonzentration der gelösten Phase im Gleichgewicht mit einer unendlich großen Ausscheidung. σ ist die Grenzflächenenergie der Matrix-Ausscheidungs Grenzfläche und Ω_p ist das Molvolumen der ausgeschiedenen Phase ($\Omega_p = 1.44 \times 10^{-5}\,m^3$). Das Zeitverhalten des mittleren Durchmessers wird beschrieben durch:

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0{}^3 = kt \qquad \text{mit } k = \frac{64\sigma c_e \Omega_p{}^2 D}{9RT} \qquad (2)$$

$\bar{d}_0$ ist der mittlere Teilchendurchmesser bei Beginn der Ostwald-Reifung. Der Diffusionkoeffizient D charakterisiert das Diffusionsverhalten der in der Matrix gelösten Phase.
Wenn mit der Zeit der Durchmesser $\bar{d}_0$ vernachlässigbar wird, dann hat die Lösungskonzentration (1) wegen (2) folgendes Zeitverhalten:

$$c - c_e = \left(\frac{9\sigma^2 c_e{}^2 \Omega_p}{(RT)^2 D}\right)^{1/3} t^{-1/3} \qquad (3)$$

Die Diffusionskonstante D und die Grenzflächenenergie σ können unabhängig aus den Zeitkonstanten in Gleichung 2 und 3 erhalten werden:

$$D = \frac{9(\delta\bar{d}^3/\delta t)^{2/3}}{16\Omega_p(\delta c/\delta t^{-1/3})} \qquad (4)$$

$$\sigma = \frac{RT(\delta c/\delta t^{-1/3})(\delta\bar{d}^3/\delta t)^{1/3}}{4c_e\Omega_p} \qquad (5)$$

Ein weiteres Ergebnis der LSW-Theorie ist die Entwicklung einer Größenverteilung, die für große Zeiten unabhängig vom Ausgangszustand ist. Sie kann durch eine zeitunabhängige Durchmesserverteilungsfunktion $(d/\bar{d})^2 h(d/\bar{d})$ mit Hilfe der reduzierten Variablen $\delta = d/\bar{d}$ ausgedrückt werden:

$$\delta^2 h(\delta) = \delta^2 \left(\frac{3}{3+\delta}\right)^{7/3} \left(\frac{1.5}{1.5-\delta}\right)^{11/3} \exp\left(\frac{-\delta}{1.5-\delta}\right) \quad \text{für } \delta < 1.5 \qquad (6)$$

$$h(\delta) = 0 \quad \text{für } \delta > 1.5$$

Die in verschiedenen Experimenten bestimmten Verteilungen zeigten zwar eine zeitlich unveränderte Form, hatten aber einen symmetrischeren und breiteren Verlauf als die LSW-Verteilung. Neuere Theorien /15,16,17,18/ erkannten schnell, daß ein Problem der LSW-Theorie die Annahme eines mittleren Diffusionsfeldes ist. Solch eine Näherung nimmt an, daß die Vergröberungsrate eines Teilchens unabhängig von der Umgebung ist, d.h. ein Teilchen mit größeren nächsten Nachbarn wächst mit derselben Rate wie ein von kleineren umgebenes. Somit wird jeglicher Effekt eines endlichen Volumenanteils V_P der Ausscheidungen vernachlässigt. Die neueren Theorien versuchten die Voraussetzung eines infinitesimal kleinen Volumenanteils zu vermeiden, indem der Diffusionswechselwirkung der Teilchen Rechnung getragen wurde. Eine Folge des endlichen Volumenanteils ist die Erhöhung der kinetischen Wachstumskonstanten k. Für den Volumenanteil der untersuchten Legierung wird nur eine geringe Änderung von k erwartet (/19/, Kap.4.2.3):

$$k(V_P = 0.02) \leq 1.2\ k(\mathrm{LSW})$$

Infolge dessen wird auf die neueren Theorien nicht näher eingegangen. Ein weiteres Problem der Anwendbarkeit der LSW-Theorie besteht darin, daß sich Festkörperausscheidungen in Festkörpern anders verhalten als die der LSW-Theorie zugrunde gelegten flüssigen Ausscheidungen in Flüssigkeiten (Annahme 3). Aufgrund

der verschiedenen Gitterparameter zwischen Ausscheidung und Matrix kann es zu einer langreichweitigen elastischen Wechselwirkung kommen, die das Vergröberungsverhalten beeinflußt /20,21/. In /22/ konnte gezeigt werden, daß für eine bestimmte Kombination von Materialparametern, Teilchenabständen und Teilchengrößen ein kleines Teilchen auf Kosten eines benachbarten großen Teilchens wachsen kann. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt konnte jedoch noch keine Theorie das kinetische Verhalten unter Berücksichtigung elastischer Wechselwirkung beschreiben. Für die vorliegende Legierung sollte die LSW-Theorie eine gute Näherung darstellen, da neben dem geringen Volumenanteil an Ausscheidungen auch die Gitterparameterfehlanpassung zwischen Matrix und Ausscheidung sehr gering ist (≈0.2%; /10/).

3. Experimentelles

3.1. Probenherstellung

Die FeNiAlNb-Legierung wurde aus Metallen mit 99,999 % Reinheit (Fe, Ni: Johnson Matthey Chemical Ltd; Al: Vereinigte Aluminium Werke) bzw 99,99 % Reinheit (Nb: Materials Research GmbH) schwebend in einem Kupferschmelztiegel unter Argongas durch Induktionsschmelzen hergestellt. Um eine Homogenität in der Zusammensetzung zu gewährleisten, wurde die 32 g Probe dreimal wiederaufgeschmolzen. Nach dem Entfernen der Gußschicht mit kleinen Lunkern durch Naßpolieren wurde die Legierung in 2 bis 3 mm dicke Scheiben geschnitten. Eine chemische Analyse ergab folgende Zusammensetzung (at %) :

Fe 8.3Al 3.0Ni 0.10Nb (relativer Fehler: 3%)
C-Gehalt ≤ .003 ± 0.002 gew%

Die für die Ausscheidung wichtigen Anteile an Ni und Al zeigten in den verschiedenen Scheiben keine außerhalb des Fehlerbereichs liegenden Abweichungen voneinander.
Das Material wurde einer anfänglichen einstündigen Lösungsglühung bei einer Temperatur von 1273 K im Vakuum ($p \leq 10^{-3}$ Pa) unterzogen, bei der nur die ferritische α-Phase vorhanden ist /7/. Zur Verhinderung von β'(NiAl)-Ausscheidungen war es erforderlich, die Legierung in hochreinem, wassergekühltem Si-Öl (Leybold DC705: Dampfdruck $p_D = 4*10^{-8}$ Pa) abzuschrecken. Die Abschreckgeschwindigkeit wurde zu 10^3 K/s bestimmt. Anschließend wurde das Material kalt gewalzt zu Folien von 50µm Dicke. Nach jedem Walzschritt mit Kaltverformungen von weniger als 40% und 15% in den letzten vier Schritten erfolgte ein halbstündiges Lösungsglühen bei 1273 K mit anschließendem Abschrecken.
Die Widerstandsproben (Streifen von 2 mm Breite mit zwei 1 mm breiten Potentialabgriffen in 12 mm Abstand) und die Zugproben wurden aus den Folien funkenerosiv herausgeschnitten. Nach erneuter Abschreckprozedur wurde die Oberfläche mit 3 µm Diamantpaste poliert und im Ultraschallbad mit Aceton und Äthanol

gesäubert. Eine lichtmikroskopische Auswertung einer mit Nitallösung geätzten Folienprobe ergab eine mittlere Korngröße von 23 µm.

3.2. Protonenbestrahlung

Die Protonenbestrahlungsexperimente wurden am Jülicher Kompaktzyklotron /23/ durchgeführt. Am Ende des Zyklotronstrahlrohres passiert der 7 MeV Protonenstrahl mit Strömen bis zu 100 µA eine Justierblende und trifft auf einen wassergekühlten, drehbaren Strahlstopper (Abb. 3) /24/.

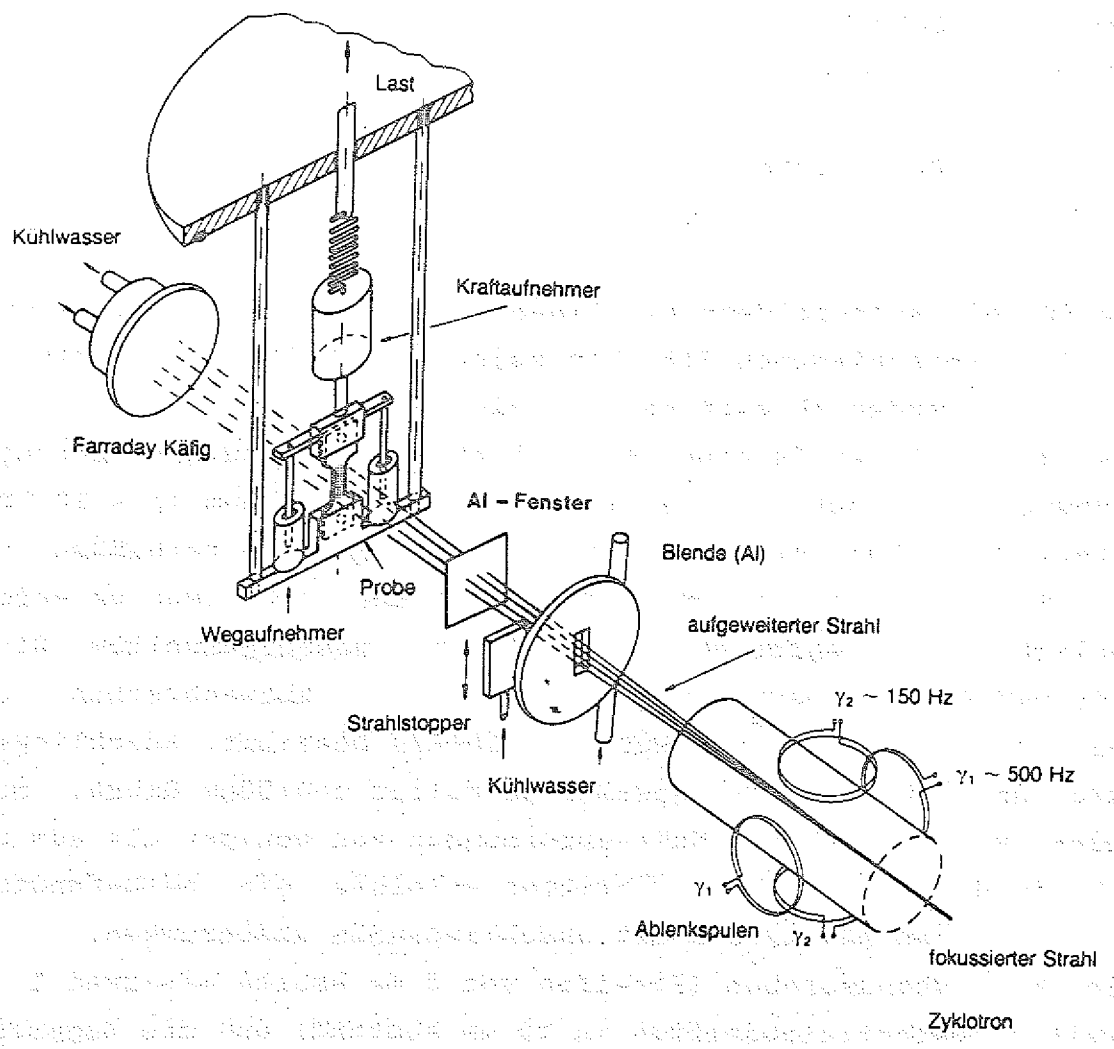


Abb. 3: Protonenstrahlverlauf während der Bestrahlungsversuche in der schematisch dargestellten Apparatur.

Die Blende besteht aus vier um 90° versetzten, wassergekühlten Aluminiumklötzen, welche untereinander und gegen das Strahlrohr isoliert sind, um eine Messung des auf sie treffenden Strahlstroms zu ermöglichen. Der Protonenstrahl wird nun so justiert, daß der am Strahlstopper gemessene Strom maximiert wird, ohne das an der Justierblende eingestellte Strahlprofil zu ändern. Nach beendeter Strahljustierung wird der Strahl mit Hilfe zweier zueinander senkrechten Spulen "gewobbelt", so daß die Probe gleichmäßig vom Strahl sowohl horizontal als auch vertikal überstrichen wird. Durch das Öffnen des Strahlstoppers kann der Protonenstrahl durch ein Strahlfenster aus 60 µm dicker Aluminiumfolie in die Bestrahlungskammer eindringen. Der die Probe passierende Strahl wird von einem wassergekühlten Aluminiumblock aufgefangen.

Der Energieverlust der Protonen in der Probe führt zu einer Erwärmung, welche die maximal mögliche Verlagerungsrate begrenzt. Um eine effektive Wärmeabfuhr von der Probe zu gewährleisten, wird eine Heliumgasströmung entlang der Probe erzeugt. Helium eignet sich als Kühlgas besonders wegen seiner inerten Eigenschaften, seiner geringen Löslichkeit in Metallen und seiner gegenüber anderen Edelgasen höheren Wärmeleitfähigkeit. Das Helium wird auf zehn Düsen von jeweils 2 mm Durchmesser verteilt, wobei je fünf Düsen auf eine Probenseite zeigen. Jede einzelne Düse wird über ein fernbedienbares Ventil so eingestellt, daß ein möglichst gleichmäßiges Temperaturprofil entlang der Probe entsteht. Das Temperaturprofil kann mit zwei in Längs- und Querrichtung fahrbaren Infrarot-Pyrometern mit ±1% Genauigkeit berührungslos gemessen werden. Der Meßfleckdurchmesser ist kleiner als 0,5 mm.

Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung hängt entscheidend von der Konstanz des Emissionsfaktors und damit der Oberflächenbeschaffenheit ab. Deshalb wird eine Oxidation der Oberfläche verhindert, indem das hochreine 99,9996 prozentige Helium während der Zirkulation in dem geschlossenen Kreislauf (Abb. 4)

ständig nachgereinigt wird /24/. Dazu wird das Helium durch einen Reiniger aus synthetischem, kristallinem Zeolith geleitet, welcher bei Stickstofftemperatur (78 K) gehalten wird. Die Absorptionsfähigkeit des Zeoliths für die verunreinigenden Moleküle (z.B. Sauerstoff, Kohlenwasserstoffe) muß durch regelmäßiges Ausheizen bei 453 K im Vakuum regeneriert werden. Nach Passieren eines thermostatgeregelten Wärmebades strömt das gereinigte Heliumgas mit einer Temperatur von 296 K durch die Düsen in die Probenkammer. Der Heliumdruck beträgt gewöhnlich 1.2×10^5 Pa am Ausgang des Kompressors, was einem Druck von 5×10^4 Pa in der Probenkammer entspricht.

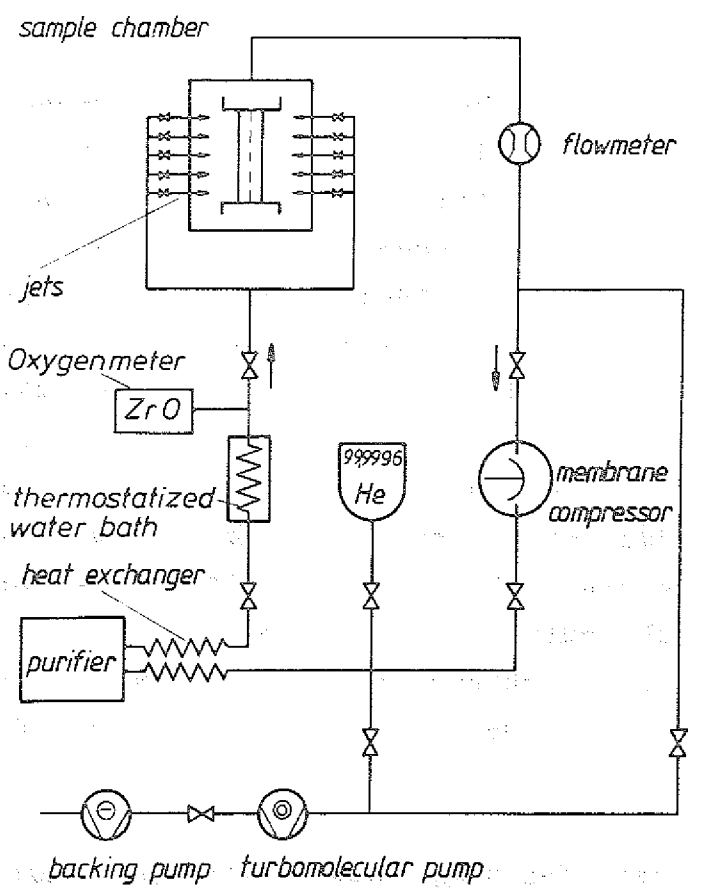


Abb. 4: Heliumkühlkreislauf mit Reiniger

Im Interesse einer möglichst exakten Probentemperaturkontrolle ist zusätzlich zur Heizung durch den Protonenstrahl eine ohmsche Heizung der Probe nötig. Beim Betrieb des Zyklotrons auftretende Strahlschwankungen werden über eine Regeleinheit ausgeglichen (Abb. 5).

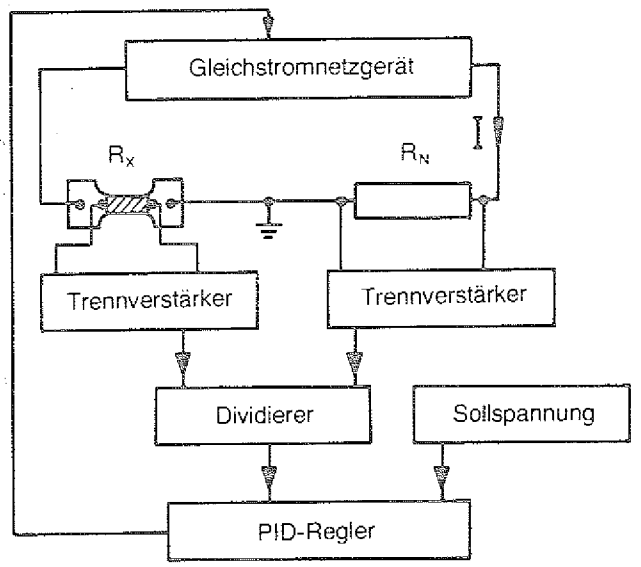


Abb. 5: Probentemperaturregeleinheit

Ein PID-Regler hält den Probenwiderstand konstant, indem der Heizstrom durch die Probe (Widerstand R_X) über den Spannungsabfall an einem Normalwiderstand (R_N = 0,2 Ω) gemessen und mit Hilfe eines regelbaren Gleichstromnetzgerätes nachgeregelt wird. Ein dividierendes Voltmeter liefert ein dem Probenwiderstand proportionales Spannungssignal. Zur Einstellung der gewünschten Temperatur über die Sollspannung muß deshalb die Temperaturabhängigkeit des Probenwiderstands bekannt sein. Bei Ausscheidungsvorgängen in der Probe verändert sich der Widerstand bei konstanter Temperatur mit der Zeit. Deshalb ist der Sollwert regelmäßig so nachzustellen, daß das Verhältnis zwischen Widerstand bei eingestellter Temperatur und Widerstand bei 302 K, der in Bestrahlungspausen gemessen wird, konstant bleibt. Während der Bestrahlung kann das Temperaturprofil der

Probe mit Hilfe der Pyrometer kontrolliert werden.

Die Auswahl der Protonenenergie erfolgt an Hand folgender Gesichtspunkte: Eine homogene Strahlschädigung kann nur erreicht werden, wenn die maximale Reichweite der Teilchen die Probendicke erheblich übersteigt. Mit zunehmender Energie erhöhen sich aber auch einige Wirkungsquerschnitte für die Produktion von langlebigen radioaktiven Isotopen. So liegt die Schwellenergie für die $^{56}Fe(p,n)^{56}Co$ Reaktion bei 5 Mev und für die $^{60}Ni(p,\alpha)^{57}Co$ Reaktion bei 7 MeV /25/. Es wurde ein 7 MeV Protonenstrahl gewählt, der hinter dem Aluminiumfenster mit einer Energie von 6,25 MeV auf die Probe traf. Die maximale Reichweite dieser Protonen liegt bei ca. 100 µm, was für eine homogene Schädigung der 50 µm Probe als ausreichend erscheint. Die Verlagerungsrate wurde über die Heizleistung des Protonenstrahls in der Probe bestimmt. Diese ergibt sich aus der Differenz der Heizstromleistung mit und ohne Strahlung. Bei bekanntem Energieverlust in der Probe läßt sich so die Strahlstromstärke bestimmen und damit über den Verlagerungswirkungsquerschnitt /26/ auch die Verlagerungsrate.

3.3. Thermische Alterung

Um den Einfluß der Bestrahlung auf die Mikrostruktur der Modellegierung untersuchen zu können, wurden zunächst Wärmebehandlungen vorgenommen, die Vergleichsdaten für das thermische Verhalten der Proben lieferten. Dazu wurden abgeschreckte Proben, in denen Ni und Al vollständig gelöst waren, unter Vakuum ($p \leq 10^{-3}$ Pa) Temperaturen zwischen 673 K und 973 K ausgesetzt. Geregelte Öfen heizten die Proben über Wärmestrahlung auf ±1 K konstant gehaltene Temperaturen. Ein in unmittelbarer Probennähe angebrachtes NiCrNi-Thermoelement ermöglichte die Temperaturbestimmung auf 0,1 K genau. Während der Temperung konnte die Widerstandsänderung der Proben mit der Vierpunktmethode mit einer Genauigkeit von ± 0.1 mΩ gemessen werden. Das für TEM- und Härteuntersuchungen benötigte Material wurde zu 2.3 mm Scheiben gestanzt und während einer Zeitdauer zwischen 1 h und

800 h auf die gewünschten Temperaturen gebracht und anschließend elektropoliert.

3.4. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

3.4.1. TEM an magnetischen Proben

Für die Mikrostrukturuntersuchungen der vorliegenden Proben standen zwei Transmissionselektronenmikroskope der Firma Phillips zur Verfügung, die bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV (EM 400) bzw. 300 kV (EM 430) betrieben wurden. Die für TEM notwendige Durchstrahlbarkeit der Proben erfordert Dicken in der Größenordnung von 100 nm. Zur Präparation von TEM-Proben wird oft ein Verfahren benutzt, bei dem Scheibchen von 3 mm Durchmesser mit einer speziellen Stanze herausgetrennt und beidseitig elektrolytisch abgedünnt werden. Bei diesem Standardverfahren ("jet polishing") entsteht in der Scheibe ein Loch, von dem aus die Probendicke bis zum Rand einen keilförmigen Verlauf nimmt. Da es sich bei der vorliegenden Legierung aber um ein ferromagnetisches Material handelt (α-Phase), sollte zur weitgehenden Reduzierung der magnetischen Störung des Objektivlinsenfeldes im Elektronenmikroskop die Probenmasse und damit der Scheibendurchmesser möglichst klein gehalten werden. Eine Verkleinerung des Scheibendurchmessers hat aber eine Verringerung der elektronentransparenten Bereiche zur Folge, weil die Dickenzunahme am Loch der Probe vergrößert wird. Für die vorliegende Arbeit hat sich ein Durchmesser von 2,3 mm als guter Kompromiß erwiesen. Eine weitergehende, mechanische Verkleinerung nach der Abdünnprozedur wurde nicht vorgenommen, weil das Risiko einer Zerstörung der sehr spröden Proben zu hoch war.
Als Elektrolyt, der gute, oft reproduzierbare Ergebnisse bei der Abdünnung der vorliegenden Legierung lieferte, erwies sich folgende Lösung:
5% Perchlorsäure (75 %ig) in Reinst-Äthanol bei T = 248 K

Die Stromstärke wurde bei allen Präparationen auf einen Wert von 100 - 120 mA eingestellt.
Die Wahl der weiteren Präparationsparameter wie die Empfindlichkeit der Fotozelle, die bei Entstehen des Lochs den Abdünnvorgang beendet, und insbesondere die Flußrate des Elektrolyten hatte entscheidenen Einfluß auf die Qualität der TEM-Proben. Hierbei mußte abhängig vom Probentyp (bestrahlt - unbestrahlt, Größe der Ausscheidungen) die Parametereinstellung jeweils neu optimiert werden. Direkt anschließend an die elektrolytische Dünnung der Probe wurde diese vorsichtig in Äthanol gespült. Dies war sehr wichtig, da die Proben sehr leicht korrodierten, wenn sie in Kontakt mit dem Elektrolyten verblieben.

Während der TEM-Untersuchungen befindet sich die ferromagnetische Probe im Magnetfeld der Objektivlinse. Durch die Wechselwirkung der Magnetfelder entsteht eine in der Regel unsymmetrische Feldverzerrung, die eine starke Zunahme der Abbildungsfehler und ein Absinken der Auflösung zur Folge hat /27/. Von äußerster Wichtigkeit zur weitgehenden Korrektur dieser Folgen ist es deshalb, zusätzlich folgende Justierungen vorzunehmen:
Bei jedem Verschieben und Verkippen der Probe muß der Strahl auf die optische Achse gebracht werden. Dazu ist der Strahl oberhalb der Probe so zu kippen, daß der verwendete Beugungsreflex im Zentrum des Beugungsbildes (SAD-Modus) liegt. Eine zusäzlich installierte Potentiometererweiterung macht hierbei eine stufenlose Verkippung für gleichzeitig zwei verschiedene Strahlbedingungen möglich. Dies war in der vorliegenden Arbeit von besonderem Nutzen, weil die zur Abbildung der kohärenten, geordneten NiAl-Ausscheidungen benutzten Dunkelfeldbilder /28/ gleichzeitig den entsprechenden Orten im Hellfeldbild zugeordnet werden mußten. Nach der Strahlkorrektur ist der Objektivastigmatismus zu korrigieren.

3.4.2. energiedspersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die im TEM auf die Probe auftreffenden Elektronen erzeugen eine für das Material charakteristische Röntgenstrahlung, die auf einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Silizium-Halbleiterdetektor fällt und energiedispersiv analysiert wird (EDX).

Probendicken bis 200nm konnten mit Hilfe des EDX Verfahrens bestimmt werden. Die Anzahl der von der Probe emittierten Gamma-Quanten ist proportional der Probendicke, wenn andere Parameter wie Strahlstrom, Brennfleckgröße, Energiefenster und Probenkippwinkel konstant gehalten werden /29/. Der Proportionalitätsfaktor kann durch Kalibrierung mit einer Eichprobe bestimmt werden.

Mit der Mikrobereichsanalyse wurden im TEM (verwendete laterale Auflösung≈100nm) Zusammensetzungen der Matrix und entsprechend großer Ausscheidungen, die in das Loch der TEM-Proben hineinragten, quantitativ analysiert. Es wurden k-Faktoren aus /30/ verwendet, die an einem EM400 bei gleicher Beschleunigungsspannung wie in dieser Arbeit bestimmt wurden:

$k_{Al}=0.86$; $k_{Fe}=1$; $k_{Ni}=1.07$; $k_{Nb}=2.14$

Die Anwendung dieser k-Faktoren bei der Analyse der Probenzusammensetzung ergab gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis der chemischen Analyse.

3.4.3. Bestimmung der Ausscheidungsgrößenverteilungen

Nach Beendigung der Bestrahlungs- und Alterungsexperimente wurden die Proben im TEM mit Hilfe der Dunkelfeldabbildung auf das Wachstum von köharenten, geordneten NiAl-Ausscheidungen untersucht. Eine neben dem Magnetismus zusätzliche Schwierigkeit ergab sich dadurch, daß bei kubisch raumzentrierten Gittern z.B. nur [100], [110] und [210] Kornorientierungen einen β'-Übergitterreflex zeigen, während z.B. für [111] und [311]

Orientierungen kein Übergitterreflex zu sehen ist /31/. Die grundlegenden Matrix- (α) und NiAl- (β') Reflexe überlappten, da der Gitterparameter bei beiden ca. 2,88 Å beträgt /10/. Bei einigen Proben wurde ein zusätzliches, sich überlagerndes Beugungsmuster beobachtet. Dieses konnte ähnlich wie in anderen Untersuchungen epitaktisch auf der Probenoberfläche gebildeten Eisenoxid-Filmen zugeordnet werden /32/.

Zur quantitativen Analyse wurden verschiedene Bereiche der Probenmatrix bei Vergrößerungen bis 220000-fach im Dunkelfeld fotografiert. Die Dicken wurden mit dem EDX-Verfahren bestimmt. Die Großformatabzüge der Negative wurden mit einem Teilchengrößenanalysator (TGA10 der Firma Zeiss) ausgewertet. Dabei wurden die Durchmesser der als helle Scheiben erscheinenden NiAl-Auscheidungen bestimmt und im Computer abgespeichert. Mit Hilfe der zugehörigen Hellfeldbilder wurden nur Bereiche in der Matrix ohne Korngrenzen oder Versetzungen berücksichtigt. Mit speziell erstellten Programmen wurden die Daten von mehreren hundert Ausscheidungen statistisch ausgewertet und graphisch dargestellt.

Bei der Interpretation der Durchmesserdaten stellte sich die Frage, ob durch das elektrolytische Polieren Ausscheidungen in der Oberfläche herausgelöst oder die herausragenden Teile abpoliert wurden. Die von solchen Proben erhaltenen Auswertungen der Dunkelfeldbilder müßten statistisch korrigiert werden. Die eingehende Prüfung der TEM-Bilder von Lochrandzonen von verschiedenen Proben zeigte jedoch, daß selbst sehr kleine Ausscheidungen nicht aus der Oberfläche heraus gelöst wurden, bevor nicht die gesamte umgebende Matrix weg poliert war. Dieses Verhalten wird durch eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme von einer TEM-Probe in Abb.6 veranschaulicht.

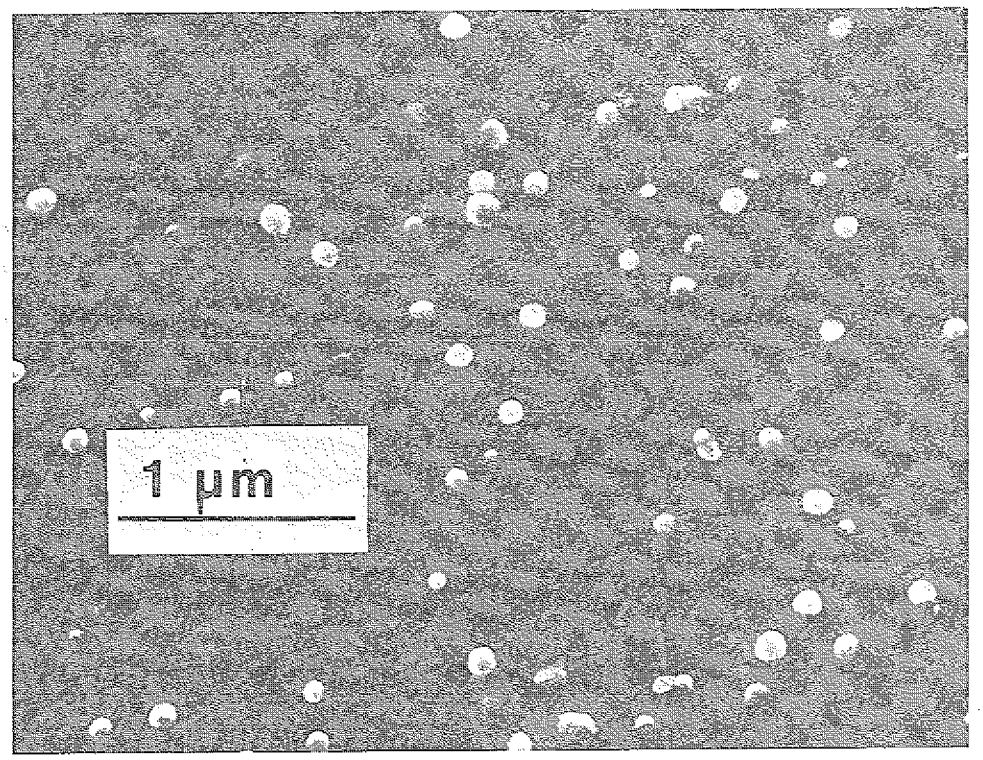


Abb. 6: REM-Aufnahme einer 100 Stunden bei 973 K gealterten Probe nach anschließender TEM-Präparation.

3.5. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die Beobachtung der TEM-Probe wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Phillips bei 25 kV Beschleunigungsspannung verwendet. Der Einbau der Probe und deren Untersuchung waren ohne zusätzliche Präparation möglich.

3.6. Härtebestimmmung

Zur Bestimmung der Härte der Proben wurde das Vickershärteprüfverfahren gewählt, bei dem als Eindringkörper ein Diamant in Form einer regelmäßig vierseitigen Pyramide (Flächenöffnungswinkel 136°) verwendet wird. Der Diamant erzeugt in der Aufsicht einen quadratischen Eindruck. Die Härte ist als das Verhältnis der aufgewendeten Prüfkraft zu der erzeugten Oberfläche definiert. Bei der Wahl der Prüfkraft wurde beachtet, daß der Eindruck nicht tiefer als ein Zehntel der Probendicke war /33/, um einen Einfluß der Probenunterlage zu vermeiden. Es wurde ein Prüfgewicht von 100 g gewählt. Nach einer Absenkzeit von 15 s wirkte das Gewicht 30s konstant auf die Probe. Je Probe wurden 10 Eindrücke vorgenommen.

3.7. Zugexperimente

An einigen Proben wurden Zugexperimente bei Raumtemperatur vorgenommen, um wichtige Kenngrößen wie Fließspannung, Zugfestigkeit und Bruchdehnung zu erhalten. Diese Daten wurden aus der Messung der Spannung (Last/Ausgangsquerschnitt) als Funktion der Dehnung bei konstanter Dehnrate abgelesen.
Die Zuglast wird mit einer Miniaturlastmesszelle registriert, die über eine Zugstange mit dem oberen Teil des Probenhalters verbunden ist. Dabei sind die Dehnungsmeßstreifen in der Meßzelle an ein Meßgerät angeschlossen, so daß ein der Laständerung proportionales Ausgangssignal entsteht (Wheatstone-Prinzip). Mit einer ähnlichen Methode aber induktiven Meßwertaufnehmern wird die Probendehnung gemessen. Diese messen Längenänderungen über eine Induktivitätsänderung bei Bewegung eines Spulenkerns in einer Spule. Ein Verkippen der Probe kann durch die Verwendung von zwei Wegaufnehmern erkannt werden. Die Dehnrate wurde mit einem Gleichstrommotor auf $6.5 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ festgelegt.

4. Ergebnisse

4.1. Elektrischer Widerstand

4.1.1. Thermischer Einfluß

Die Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessungen an isotherm wärmebehandelten Proben sind in Abb. 7 wiedergegeben. Aufgetragen ist die Widerstandsänderung relativ zum Widerstand der abgeschreckten Probe bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der inversen dritten Wurzel der Zeit. Diese Auftragung entspricht den Ausführungen in Kapitel 2 zum Zeitverhalten der Lösungskonzentration bei fortgeschrittener Ostwaldreifung (Gleichung 3), wenn die Widerstandsänderung proportional zum gelösten Anteil an Ni und Al ist (siehe Kap.5.1). Es wurden Temperungen im Temperaturbereich von 673 K bis 973 K durchgeführt, die bei den niedrigeren Temperaturen bis zu 15 Tage dauerten.

Die ersten Widerstandsmessungen wurden wegen der Aufheizphase erst nach ca. 16 Minuten vorgenommen. Nach dieser Alterungszeit ist der Widerstand auf Werte zwischen 1% und 10% des ursprünglichen Wertes abgefallen. Nach einer Übergangszeit verhältnismäßig geringer Widerstandsänderung, die umso länger ist je niedriger die Temperatur ist, zeigt die relative Widerstandsänderung in der gewählten Darstellung eine lineare Abnahme. Diese ist charakteristisch für den Bereich der Ostwald-Reifung. Bei 673 K kann selbst nach 15 Tagen Temperung keine $t^{-1/3}$ Abhängigkeit festgestellt werden, während bei 973 K von Beginn der Messung an diese Abhängigkeit vorliegt. TEM-Untersuchungen wurden nur bei Alterungszeiten durchgeführt, bei denen die Widerstandsmessung ein Ostwald-Reifungsverhalten anzeigt. Die in Abb. 7 eingezeichneten gestrichelten Linien sind Extrapolationen des linearen Verhaltens, um so asymptotische Widerstandswerte zu erhalten. Diese Werte charakterisieren den Gleichgewichtszustand, gegen den das jeweilige System für sehr große Zeiten strebt.

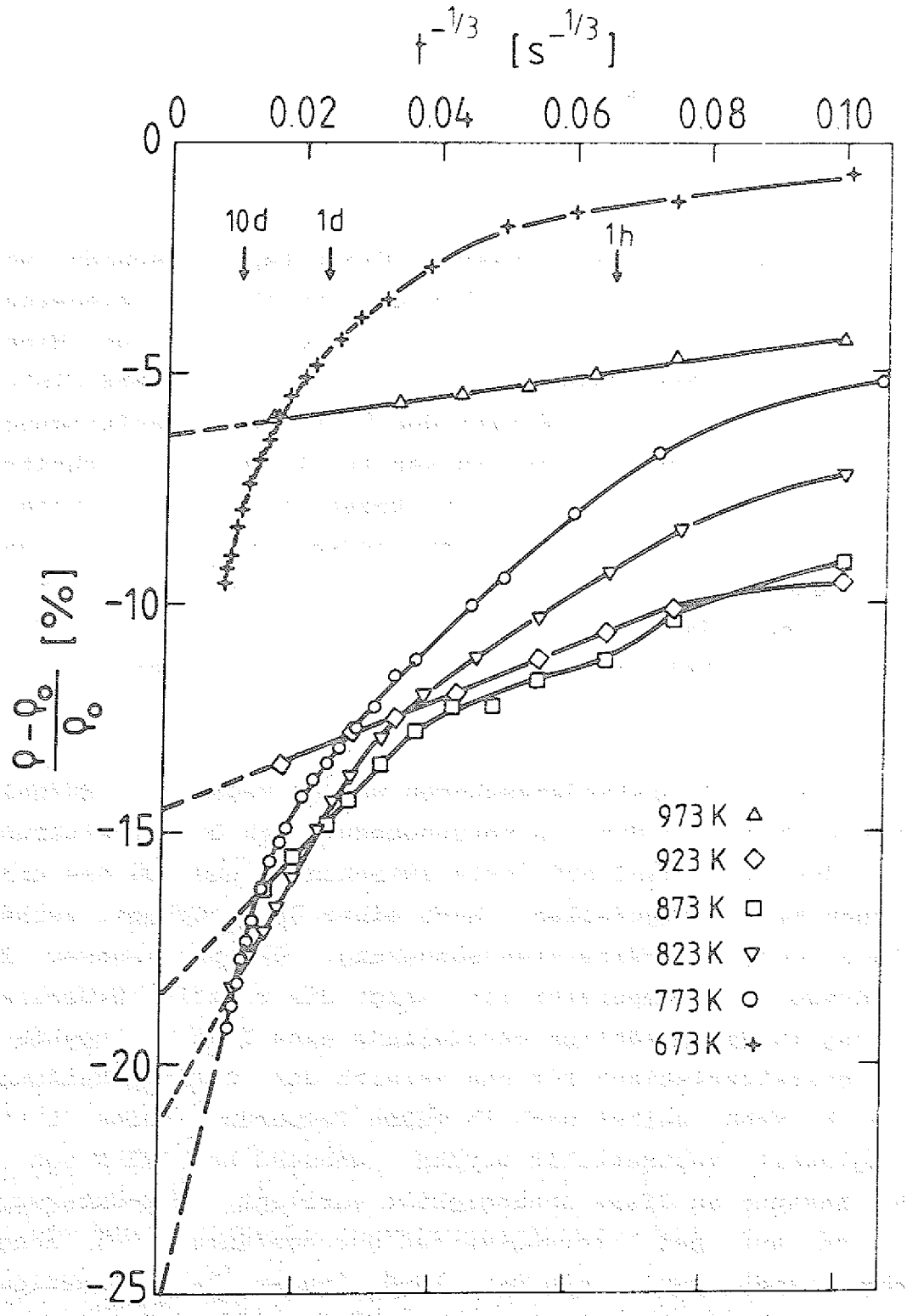


Abb. 7: Relative Widerstandsänderung während der thermischen Alterung von α-FeAlNiNb bei Temperaturen von 673 K bis 973 K in einem Zeitraum bis zu 15 Tagen.

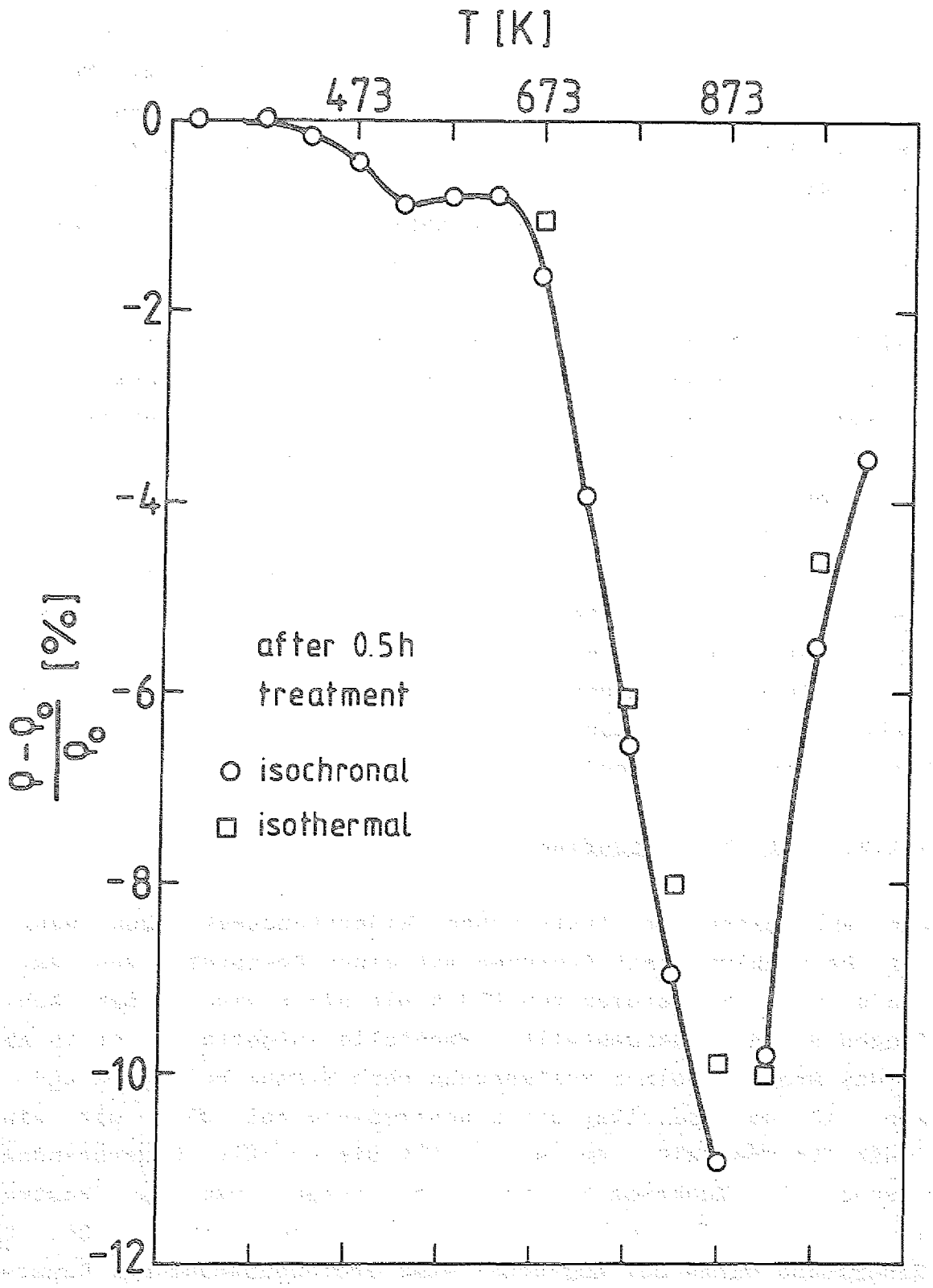


Abb. 8: Verhalten des elektrischen Widerstands während einer isochronischen Temperung in Intervallen von 50 K mit Haltezeiten von 30 Minuten bei jeder Temperatur. Ebenfalls eingezeichnet sind die Daten nach 30 Minuten isothermischer Behandlung aus Abb. 7.

Abb. 8 zeigt die relative Widerstandsänderung bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer isochronen Wärmebehandlung. Dabei wurde eine Widerstandsprobe mit Temperaturintervallen von 50 K und Haltezeiten von 30 Minuten von 373 K bis 1023 K getempert. Ebenfalls eingezeichnet sind die relativen Widerstandsänderungen aus Abb. 7 nach 30 Minuten Alterung. Man erkennt durch diese Abbildung sehr gut das temperaturabhängige Verhalten der Proben nach kurzzeitiger Alterung.

Zwischen 423 K und 623 K ist ein Abfall des Widerstands um bis zu 0.9% zu erkennen. Dieser Bereich wurde bei verschiedenen Widerstandserholungskurven von abgeschrecktem reinem Eisen in /34,35,36/ als charakteristisch für Kohlenstoffausscheidung in Form von ε-Karbid bzw. Zementit beschrieben. Der bei 673 K beginnende Widerstandsabfall zeigt die mit steigender Temperatur zunehmend rascher verlaufende Ausscheidung von NiAl an. Oberhalb von 873 K steigt der Widerstand an, weil in diesem Temperaturbereich die Widerstandswerte aufgrund des schon fortgeschrittenen Wachstums in etwa den Gleichgewichtswerten entsprechen. Die Widerstandswerte werden größer, weil die Löslichkeit mit größer werdender Temperatur zunimmt.

4.1.2. Bestrahlungseinfluß

Die Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessungen während der Bestrahlung mit Protonen mit einer Dosisrate von $2x10^{-6}$ dpa/s bei Temperaturen von 673 K bis 973 K sind in den Abbildungen 9 und 10 dargestellt. Ebenfalls aufgetragen ist in Abb. 9 das Ergebnis einer Nullmessung ohne Strahl bei 903 K und in Abb. 10 das Resultat einer Bestrahlung bei 733 K mit einer Dosisrate von $1x10^{-7}$ dpa/s. Es ist die relative Widerstandsänderung als Funktion der inversen dritten Wurzel der Bestrahlungszeit wiedergegeben (vergl. Gleichung 3 in Kap.2). Der Widerstand wurde bei abgeschaltetem Protonenstrahl bei Raumtemperatur bestimmt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse des thermischen Widerstandsverhaltens aus Abb. 7 als gestrichelte Linien eingezeichnet.

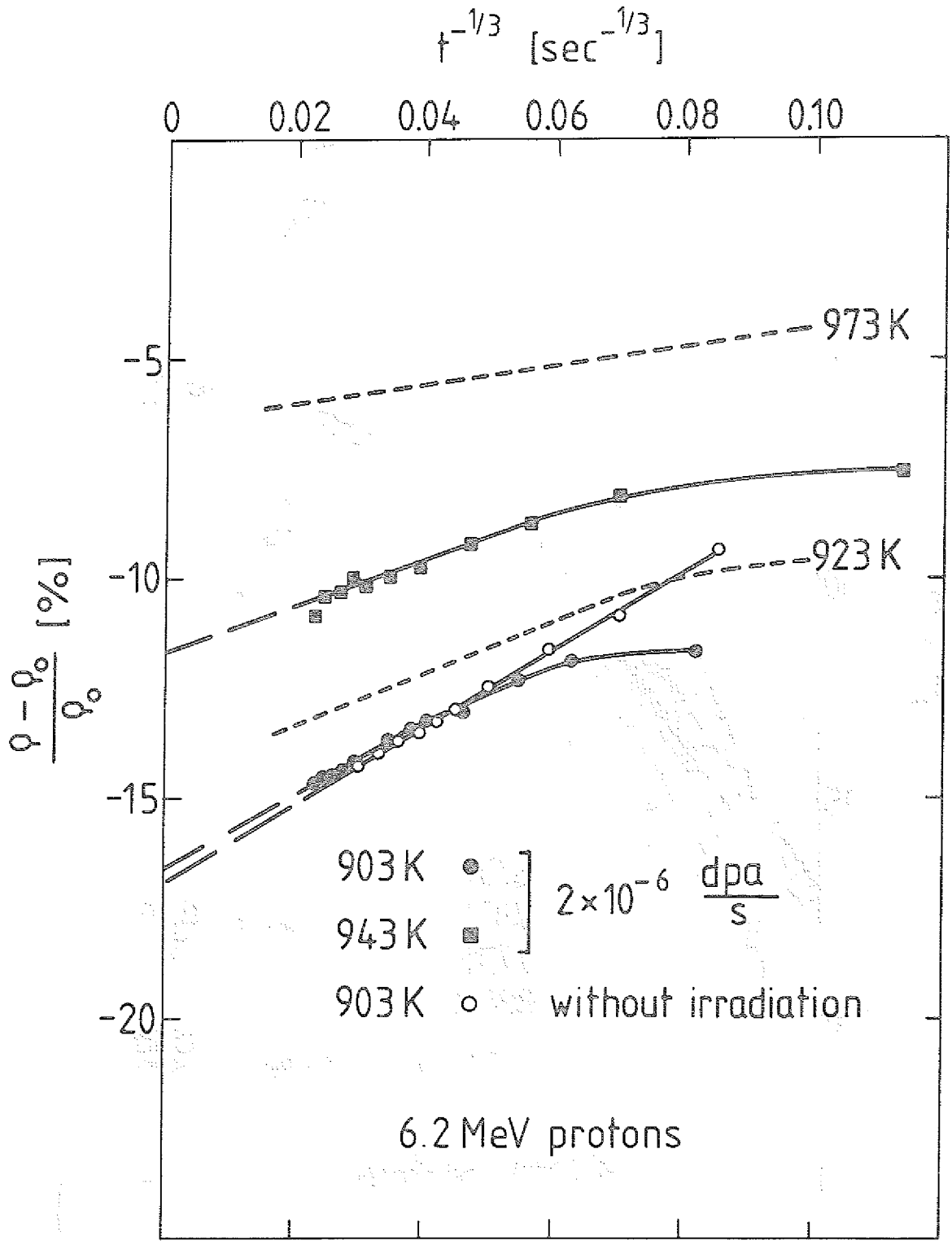


Abb. 9: Relative Widerstandsänderung während der Protonenbestrahlung von α-FeAlNiNb bei hohen Temperaturen. Die gestrichelten Linien repräsentieren das Verhalten bei thermischer Alterung. Die offenen Symbole geben das Ergebnis einer thermischen Alterung in der Bestrahlungsapparatur wieder.

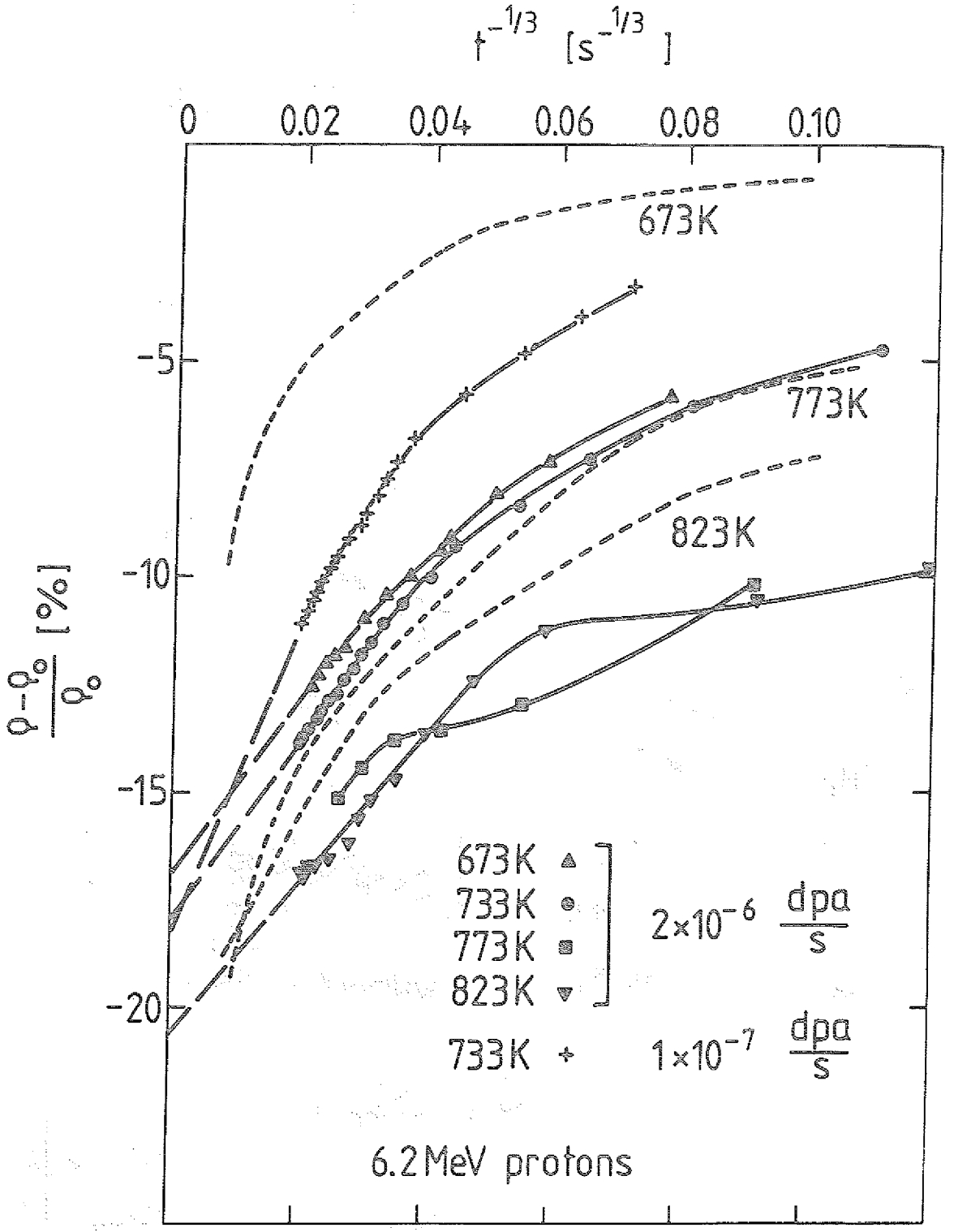


Abb. 10: Veränderung des relativen Widerstands während der Protonenbestrahlung von α-FeAlNiNb bei Temperaturen von 673 K bis 823 K. Bei 733 K wurden Versuche mit zwei verschiedenen Versetzungsraten durchgeführt. Das Widerstandsverhalten während einer thermischen Alterung ist mit gestrichelten Linien wiedergegeben.

Das Widerstandsverhalten bei hohen Temperaturen oberhalb 900 K in Abb. 9 entspricht dem thermischen Verhalten, d.h. ein Bestrahlungseinfluß ist nicht festzustellen. Sehr gut erkennt man dies bei einem Vergleich der Widerstandsverläufe bei 903 K mit und ohne Bestrahlung, die für große Zeiten einen nahezu identischen Verlauf haben.
Bei Temperaturen unterhalb 823 K zeigt sich in Abb. 10 ein unter Bestrahlung verändertes Verhalten. Für große Zeiten ist die zeitliche Änderung des relativen Widerstands nahezu temperaturunabhängig und wesentlich geringer als im thermischen Fall. Der Effekt wird durch eine Dosisratenverringerung verkleinert. Die Übergangszeit bis zum linearen Verhalten in der gewählten Darstellung (Bereich der Ostwaldreifung) ist umso größer je kleiner die Bestrahlungstemperatur ist.
In Abb. 11 sind die asymptotischen Steigungen der Widerstandskurven aus den Abbildungen 7, 9 und 10 als Funktion der inversen Temperatur gezeigt. Der zusätzliche Faktor an der Temperaturskala berücksichtigt die magnetische Ordnung, wie später in Kap. 5.2 näher erläutert werden wird. Die Bestrahlungsdaten lassen einen deutlichen Einfluß der Bestrahlung auf das Ausscheidungswachstum unterhalb 860 K erkennen.

4.2. Mikrostrukturuntersuchung im TEM

4.2.1. Temperaturabhängigkeit des Ausscheidungswachstums

Die Resultate der TEM-Untersuchung der thermisch gealterten Proben sind aus der Darstellung in Abbildung 12 ersichtlich. Es sind die 3. Potenzen der mittleren Durchmesser der NiAl-Ausscheidungen in Abhängigkeit von der Temperzeit wiedergegeben. Für die untersuchten Proben ist in allen Fällen eine Ostwald-Reifung zu erkennen, d.h. die Punkte liegen in der gewählten Darstellung jeweils auf einer Geraden. Die Steigung der Geraden ergibt die kinetische Wachstumskonstante der NiAl-Ausscheidungen bei der jeweiligen Temperatur. Die Volumenanteile der Ausscheidungen konnten bei 973 K zu 0.95%±0.2% und bei 923 K zu 1.1%±0.2% bestimmt werden. Die Resultate in Abb. 12 geben die

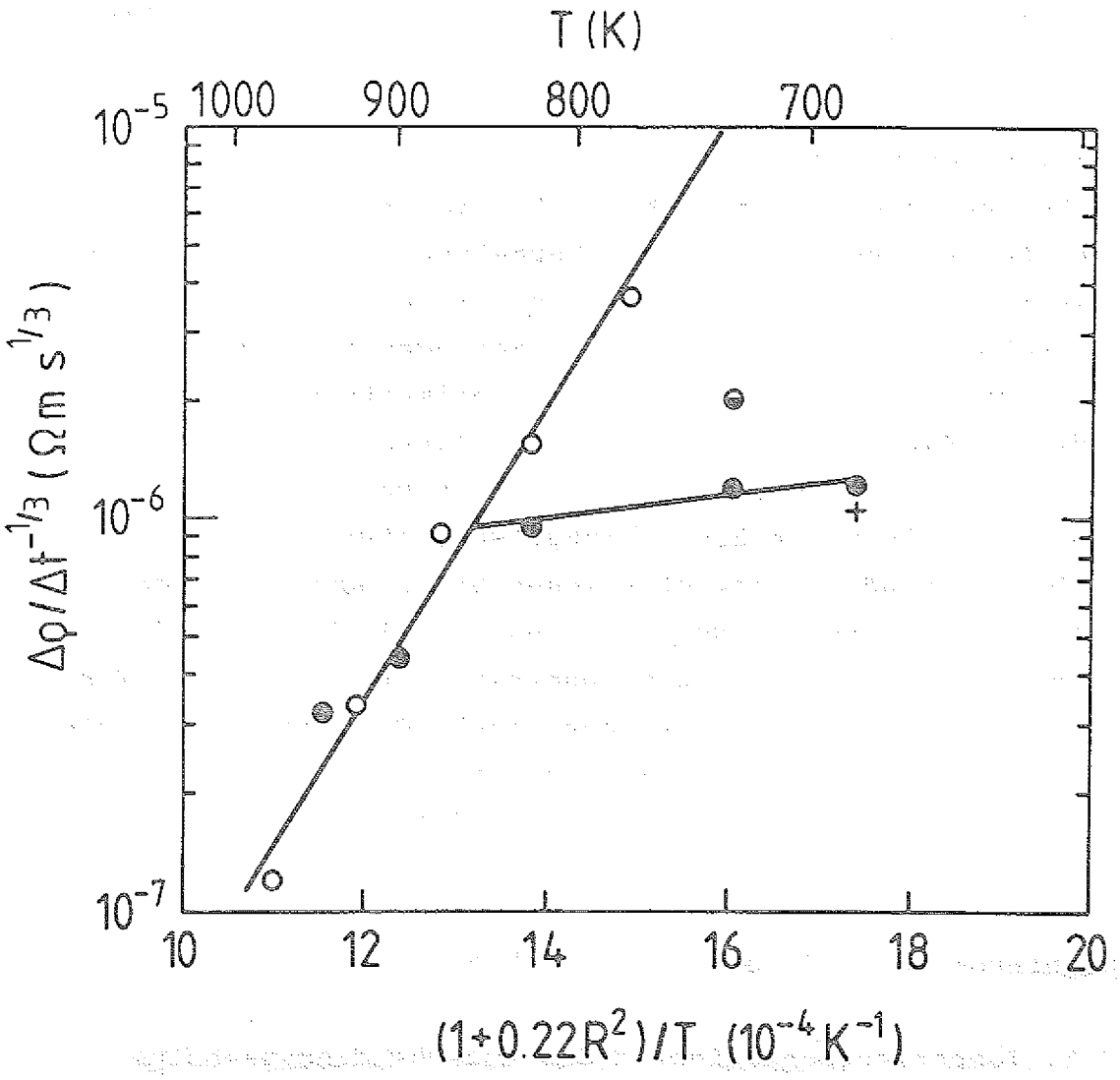


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der asymptotischen Steigungen der Widerstandskurven während der thermischen Alterung (○) und während der Bestrahlung mit $2x10^{-6}$ dpa/s (●) bzw. $1x10^{-7}$ dpa/s (◒) und während der Nachbestrahlung einer 75 h bei 973 K gealterten Probe mit $2x10^{-6}$ dpa/s (+). Die Auftragung berücksichtigt den magnetischen Einfluß der Legierung (R: Ordnungsparameter).

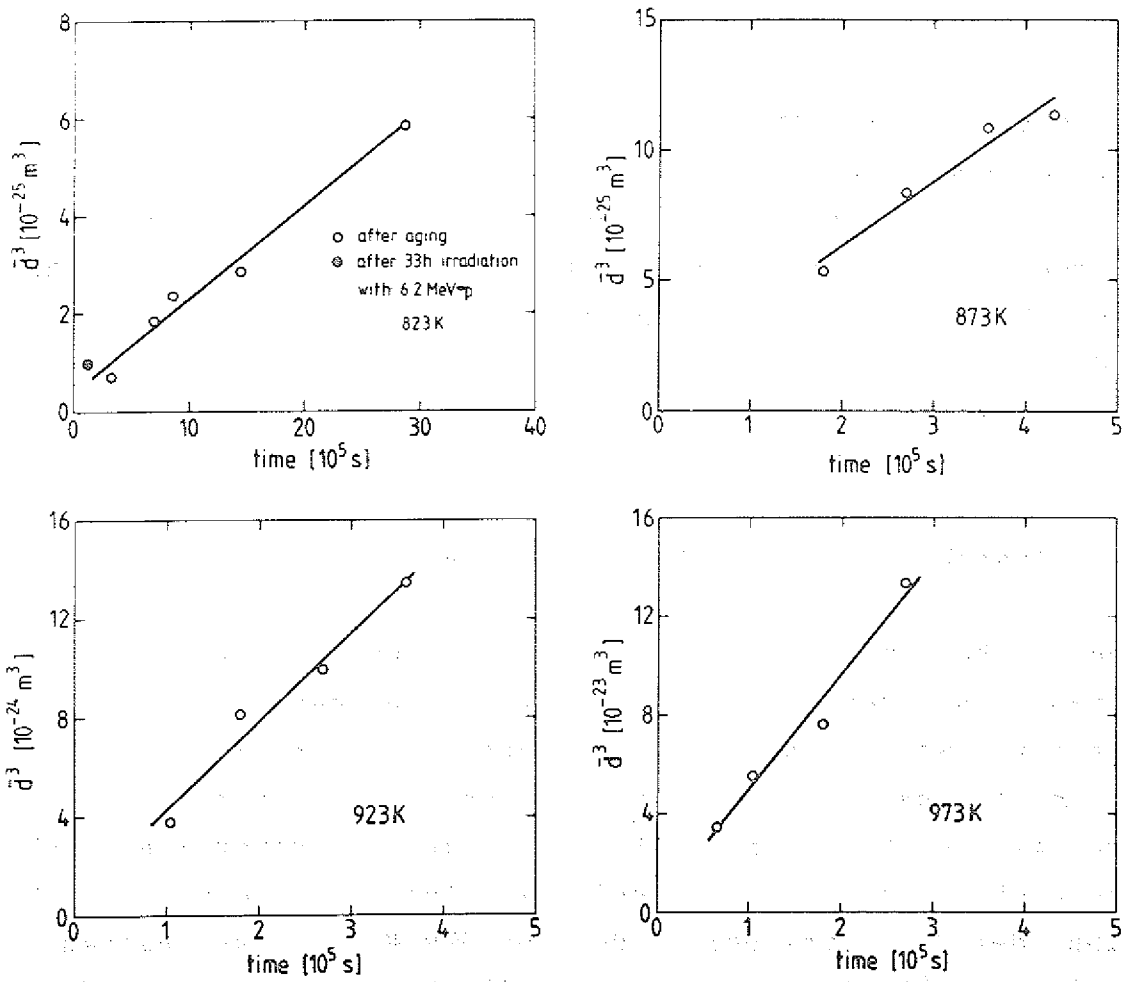


Abb. 12: Vergröberungskinetik von NiAl-Ausscheidungen in FeAlNiNb mit $\bar{d}$ als mittlerem Durchmesser der Ausscheidungen.

973 K: $\bar{d}^3 = 4.65 \times 10^{-28}\,m^3/s \times t + 3.3 \times 10^{-24}\,m^3$

923 K: $\bar{d}^3 = 3.59 \times 10^{-29}\,m^3/s \times t + 6.9 \times 10^{-25}\,m^3$

873 K: $\bar{d}^3 = 2.45 \times 10^{-30}\,m^3/s \times t + 1.4 \times 10^{-25}\,m^3$

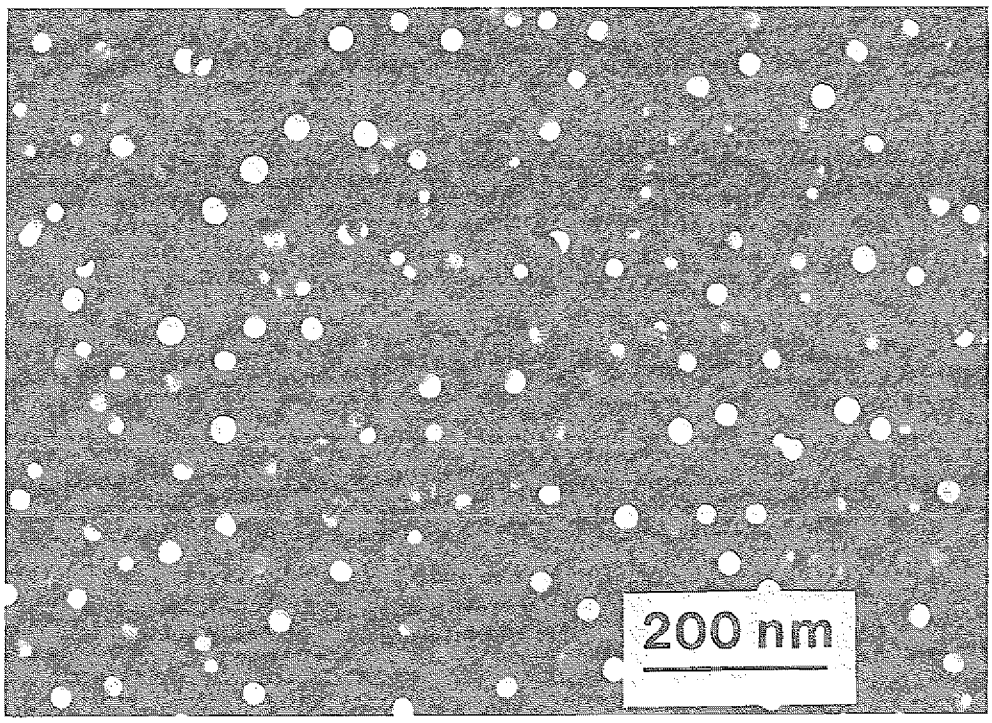
823 K: $\bar{d}^3 = 1.90 \times 10^{-31}\,m^3/s \times t + 3.9 \times 10^{-26}\,m^3$

Ergebnisse der quantitativen Auswertung von TEM-Dunkelfeldaufnahmen wie beispielsweise in Abb. 13 a, b wieder.

Die Steigungen aus Abb. 12, multipliziert mit der jeweiligen Alterungstemperatur, sind in Abb. 14 als Funktion der Alterungstemperatur gezeigt. Auf der unteren Abzisse ist die inverse Temperatur eingezeichnet, wobei noch ein zusätzlicher Korrekturfaktor $(1+0.22R^2)$ den Einfluß der magnetischen Ordnung auf die Teilchenvergröberung berücksichtigt. Die exponentielle Abhängigkeit der Wachstumsraten von der inversen Temperatur ist durch die TEM-Daten sehr gut wiedergegeben.

4.2.2. Ausscheidungsentwicklung unter Bestrahlung

Wegen der begrenzten Strahlzeiten lagen zur TEM-Untersuchung je Bestrahlungstemperatur eine Probe vor, aus der drei TEM-Proben präpariert werden konnten. Die dritte Potenz des mittleren Durchmessers nach einer Bestrahlung bei 823 K ist als gefülltes Symbol mit in Abb. 12 gezeigt. Zur Herleitung einer kinetischen Wachstumskonstanten $\delta\bar{d}^3/\delta t$ wurde eine Ausscheidungsgröße $\bar{d}_0$ bei Beginn der Oswaldreifung (t=0s) aus dem Wachstumsverhalten der thermisch gealterten Proben (Abb. 12) abgeleitet. Die so erhaltenen Wachstumskonstanten $\delta\bar{d}^3/\delta t=(\bar{d}^3-\bar{d}_0{}^3)/t_i$ (t_i:Bestrahlungszeit) sind ebenfalls in Abb. 14 als gefüllte Symbole eingezeichnet.
Die Wachstumsrate der Ausscheidungen ändert sich unter Bestrahlung bei 943 K und 903 K nicht. Bei 823 K deutet sich eine Erhöhung der Wachstumsrate an, die aber wegen der zu kurzen Strahlzeit von 33 Stunden noch innerhalb der Streuung liegt, wie in Abb. 12 zu erkennen ist. Bei 733 K konnte wegen der kleinen Ausscheidungsdurchmesser ($\bar{d}$=2-3 nm nach 36 Stunden mit 2×10^{-6} dpa/s) keine Wachstumsrate angegeben werden. Es ist aber festzuhalten, daß nach 36 Stunden thermischer Alterung bei dieser Temperatur keine Ausscheidungen im TEM zu erkennen waren.
Das Ergebnis der Bestrahlung einer vorgealterten Probe (75 Stunden bei 973 K) bei 673 K ist in einer Dunkelfeld- und einer



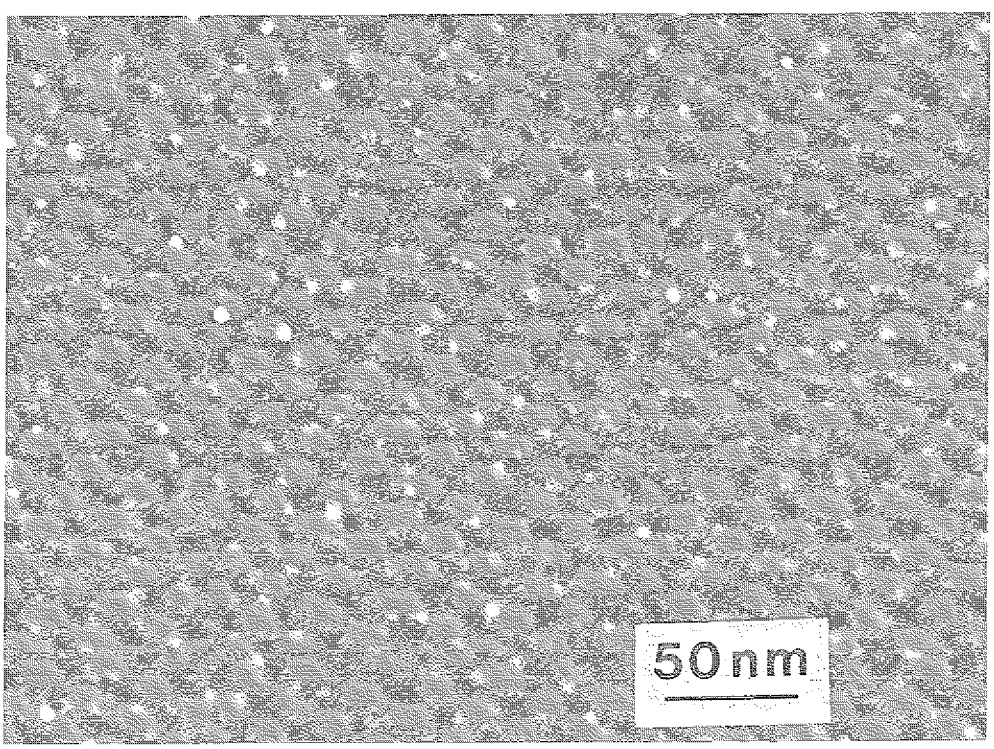


Abb. 13: NiAl-Ausscheidungen (TEM-Dunkelfeldaufnahmen) nach Bestrahlung mit $2x10^{-6}$ dpa/s. Oben: bei 943 K mit einer Dosis von 0.19 dpa. Unten: bei 823 K mit einer Dosis von 0.27 dpa.

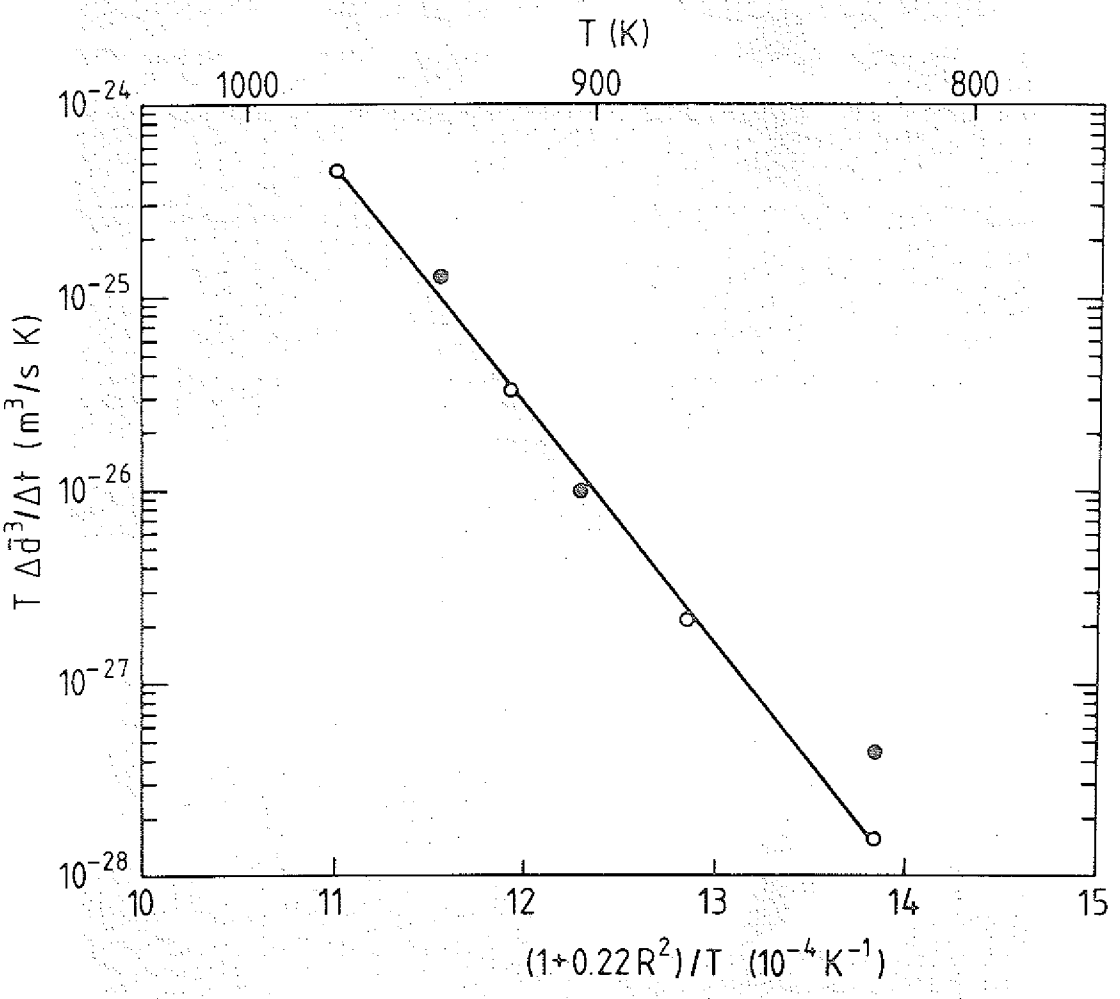


Abb. 14: Temperaturabhängigkeit der Vergröberungsrate der NiAl-Ausscheidungen bei thermischer Alterung (○) und Bestrahlung mit $2x10^{-6}$ dpa/s (●). Die Auftragung berücksichtigt die magnetische Ordnung der Legierung (R: Ordnungsparameter).

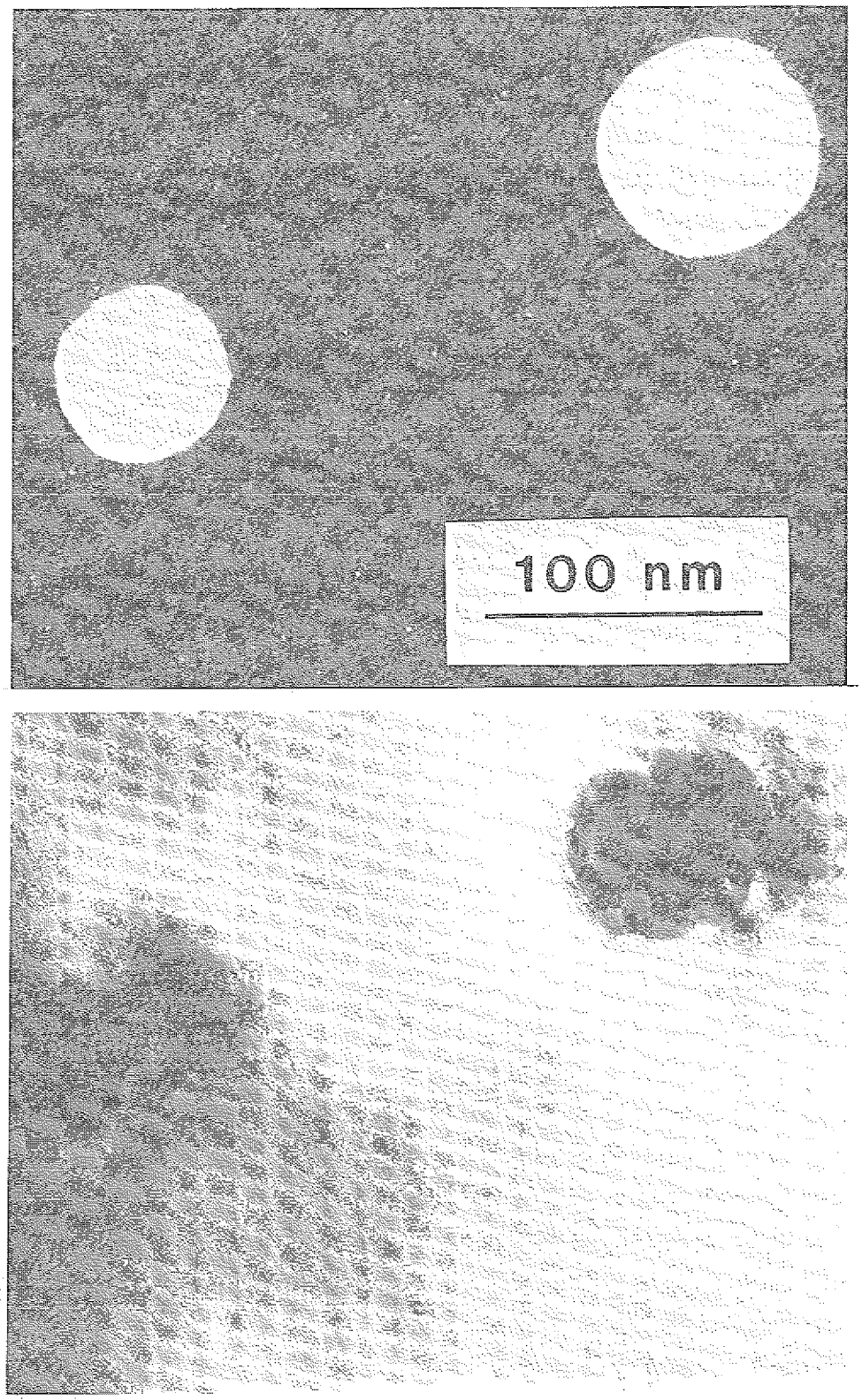


Abb. 15: NiAl-Ausscheidungen nach Bestrahlung einer vorgealterten Probe (75 h bei 973 K). Oben: Die Dunkelfeldaufnahme wurde etwas überbelichtet, um die kleinen Ausscheidungen besser sichtbar zu machen. Unten: Entsprechende Hellfeldabbildung.

Hellfeldaufnahme in Abb. 15 a bzw 15 b dargestellt. Die Dunkelfeldaufnahme läßt die Bildung von kleinen Ausscheidungen (Durchmesser ca. 2nm) erkennen. Eine Auflösung der großen Ausscheidungen konnte nicht erkannt werden. Der mittlere Durchmesser der großen Ausscheidungen hat sich nicht geändert.

4.2.3. Teilchengrößenverteilungen

In Abb. 16 sind einige Größenverteilungen der NiAl-Ausscheidungen bei thermischer Alterung (a, b) bzw. unter Bestrahlung (c, d) zu sehen. Theoretische Vorhersagen, die von der LSW-Theorie /13,14/, von Brailsford und Waynblatt /15/ und von Brown /19/ vorgeschlagen werden, sind den Histogrammen überlagert. Es sind die Wahrscheinlichkeitsdichten als Funktion des Verhältnisses Durchmesser zu mittlerem Durchmesser $\delta=d/\bar{d}$ dargestellt. Dabei entspricht die Wahrscheinlichkeitsdichte dem Ausdruck $\delta^2 h(\delta)$ aus der LSW-Theorie (vergl. Kap.2.), wenn ein Normierungsfaktor 9/8 $\bar{d}$ berücksichtigt wird. Um die Ergebnisse entsprechend wiedergeben zu können, wurde folgende Beziehung verwendet /37/:

$$\delta^2 h(\delta) = \frac{N(d,d+\Delta d)\ \bar{d}}{\Sigma N(d,d+\Delta d)\ \Delta d}$$

$N(d,d+\Delta d)$ repräsentiert die Anzahl von Ausscheidungen in einem gegebenen Klassenintervall.
Die Verteilungen sind breiter und symmetrischer als von der LSW Theorie vorhergesagt. Die Verteilungen von Brown /19/ und von Brailsford und Wynblatt /15/ geben die gemessenen Verteilungen sehr gut wieder. Die Verteilung von Brown entspricht einer Wachstumskonstanten k=1.22*k(LSW). Weitergehende quantitative Schlußfolgerungen können mit den vorliegenden Verteilungen nicht gezogen werden, da für eine statistische Wertung mindestens einige tausend Ausscheidungen berücksichtigt werden müßten.

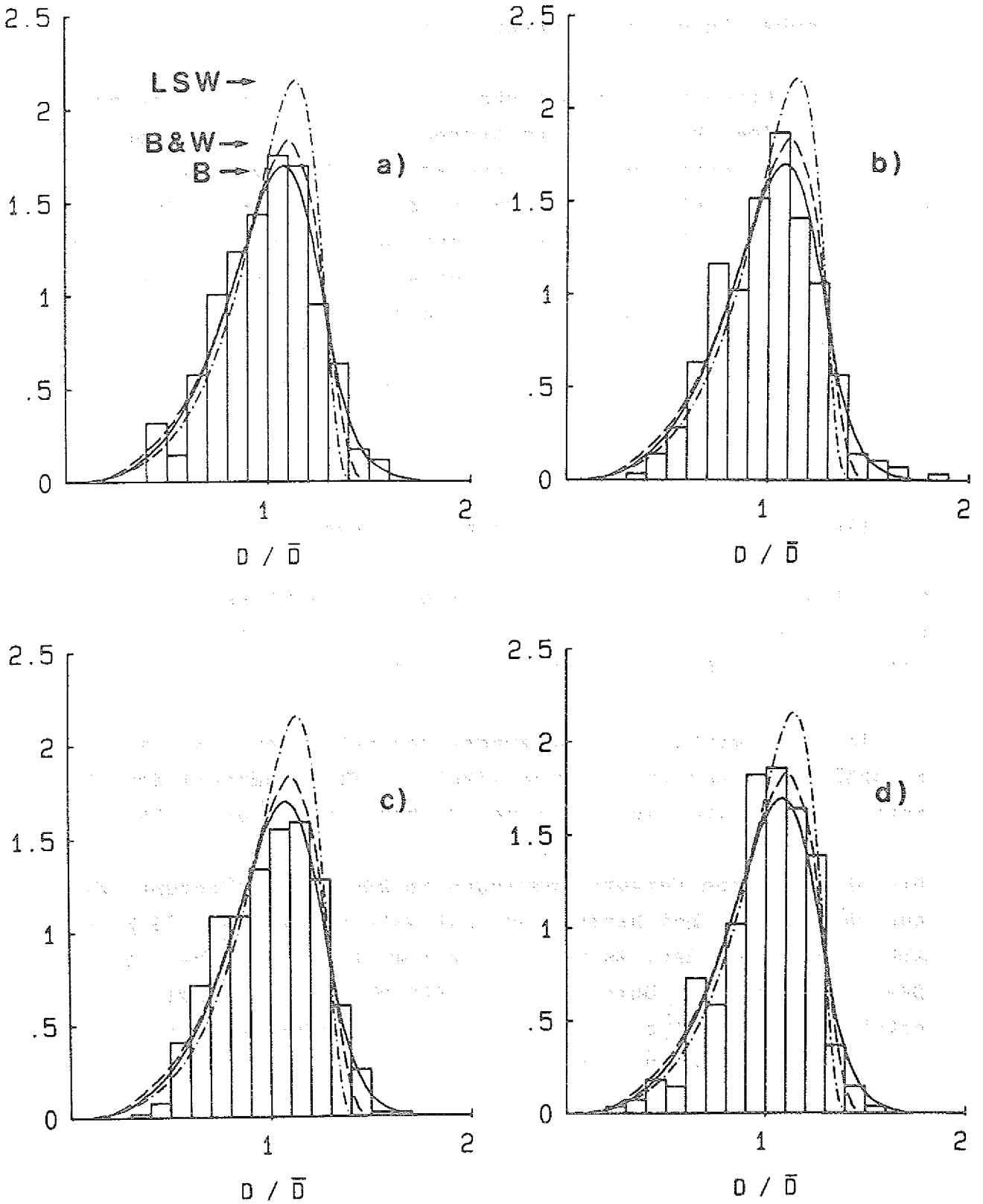


Abb. 16: Wahrscheinlichkeitsdichte in Abhängigkeit vom Durchmesser, der auf den mittleren Durchmesser normiert wurde. Dargestellt sind gemessene Verteilungen für thermisch gealterte (a: 402 h bei 823 K; b: 29 h bei 923 K) und für bestrahlte Proben (c: 0.17 dpa bei 903 K; d: 0.17 dpa bei 943 K; Dosisleistung: 2×10^{-6} dpa/s).

4.2.4. Beobachtung von Versetzungsringen

Bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung der bestrahlten Proben wurden bei den Temperaturen 673 K und 733K (Dosisrate $2x10^{-6}$ dpa/s) Versetzungsringe beobachtet. Abbildung 17a und 17b gibt die Hellfeldbilder im TEM wieder, wobei die Proben in [100]- bzw.[111]-Richtung orientiert waren. Aus Abb. 17a wird deutlich, daß fast alle Versetzungsringe auf Ebenen vom Typ (100) liegen. Die Durchmesser und Anzahldichten der Versetzungsringe wurden analysiert und sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Oberhalb 773 K und bei der Bestrahlung bei 733 K mit einer niedrigeren Dosisrate von $1x10^{-7}$ dpa/s wurden keine Versetzungsringe beobachtet.

Tabelle 1: Versetzungsringdaten bei Bestrahlung mit $2x10^{-6}$ dpa/s

T (K)	t (10^5 s)	d_l (10^{-9} m)	v (10^{-3})	N_l (10^{20} m^{-3})	$\pi d_l N_l$ (10^{13} m^{-2})
673	0.931	20.8	2.95	2.71	1.77
733	1.267	82.2	5.03	0.31	0.8

d_l ist der mittlere Versetzungsringdurchmesser, N_l ist die Anzahldichte und $v=(\Sigma d_l^2)\pi a_0/(4V_0)$ der Volumenanteil der Versetzungsringe (V_0: ausgemessenes Probenvolumen; a_0=0.288 nm).

Die Bildung von Versetzungsringen in bereits vorhandenen NiAl-Ausscheidungen bei Bestrahlung mit $2x10^{-6}$ dpa/s bei 673 K gibt Abb. 18 a,b wieder. Es wurde eine vorgealterte Probe (75 h bei 973 K) verwendet. Untersuchungen von bestrahltem NiAl /38,39/ haben gezeigt, daß die erzeugten Versetzungsringe vom Zwischengitteratomtyp sind.

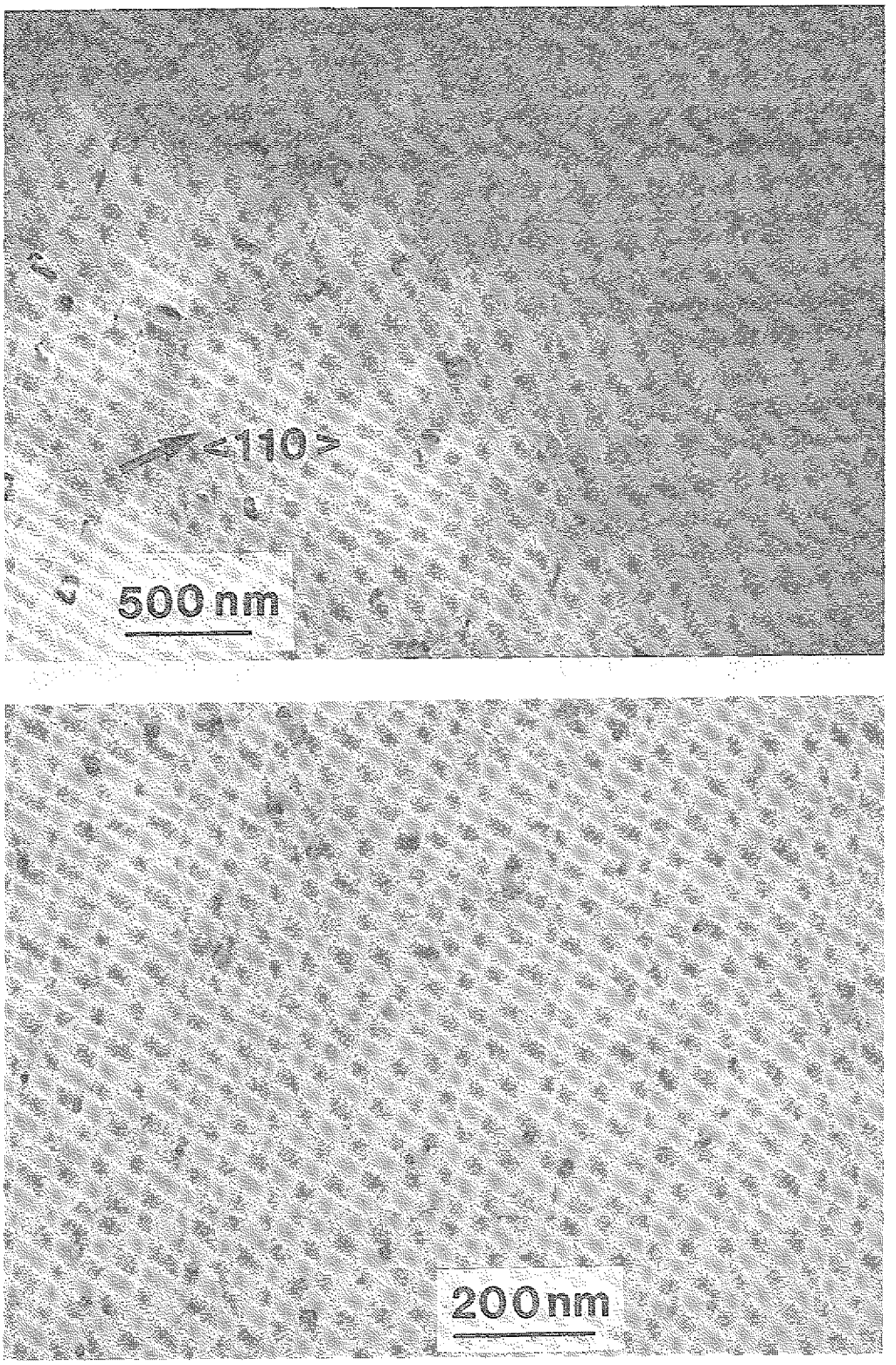
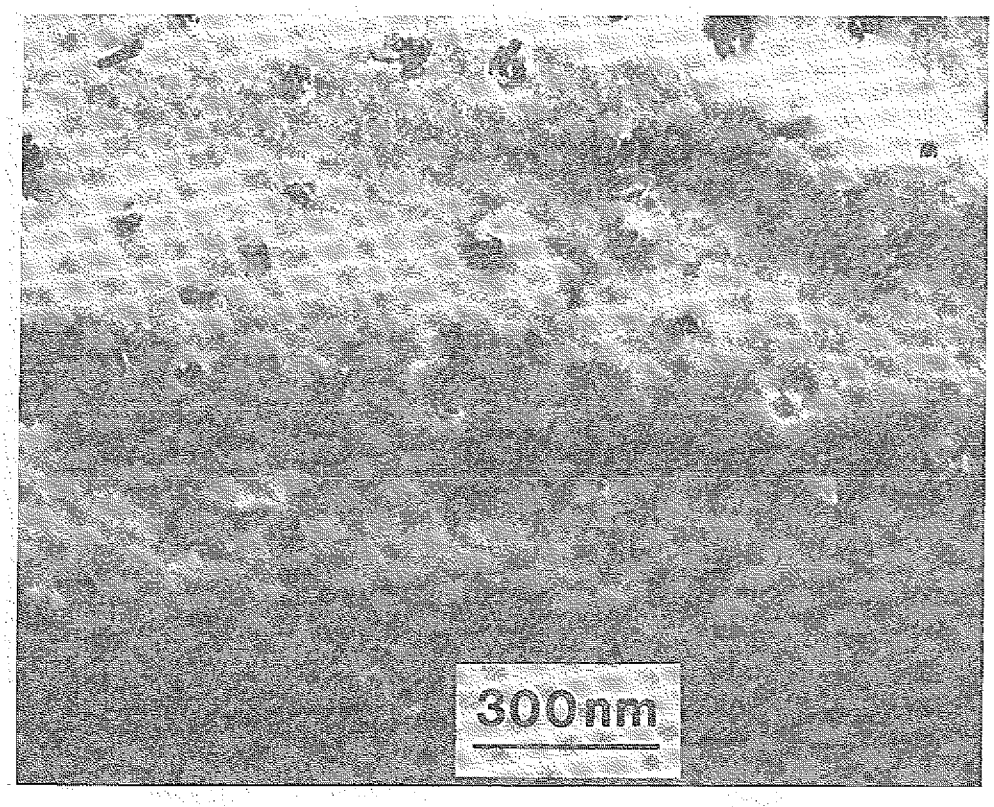


Abb. 17: Versetzungsringe nach Bestrahlung mit $2x10^{-6}$ dpa/s.
Oben: 0.26 dpa bei 733 K, [001]-Orientierung.
Unten: 0.2 dpa bei 673 K, [111]-Orientierung.



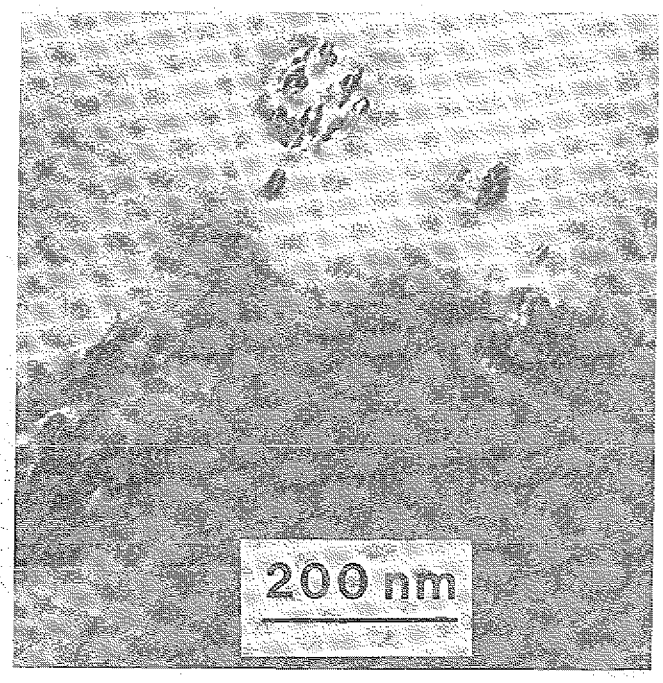


Abb. 18: Vorgealterte Probe nach Bestrahlung mit 0.26 dpa.
Oben: Mittlere Vergrößerung. Unten: Hohe Vergrößerung.

4.3. Untersuchung der Vickershärte

Die Ergebnisse der Härtetests von thermisch gealterten Proben sind in Abb. 19 zu sehen. Es ist die Vickershärte als Funktion der Temperzeit gezeigt. Die Kurven haben ein für gealterte Proben typisches Verhalten. Das Maximum der Härte wird in der untersuchten Legierung schon nach kurzer Zeit erreicht. Die Zeitdauer ist umso größer, je kleiner die Alterungstemperatur ist. Man erkennt, daß alle TEM-Proben im überalterten Bereich liegen.
Mit Hilfe der aus Abb. 12 für die verschiedenen Alterungstemperaturen abgeleiteten Wachstumsgleichungen wurden die Temperzeiten in in die entsprechenden mittleren Teilchendurchmesser umgerechnet. Dadurch können die Härtedaten in Abb. 19 auch für Zeiten, bei denen keine TEM-Untersuchungen vorgenommen wurden, wie in Abb. 20 als Funktion des mittleren Teilchendurchmessers dargestellt werden. Man sieht einen deutlichen Abfall der Härte mit wachsendem Ausscheidungsdurchmesser oberhalb 6 nm.

Ebenfalls in Abb. 20 eingezeichnet sind die Resultate der Härtemessungen an den bestrahlten Proben. Die Ausscheidungsdurchmesser waren aus den TEM-Untersuchungen bekannt. Die Härte der Proben, bei denen ein Durchmesser aufgrund der Auflösungsgrenze nicht angegeben werden konnte, wurde als waagerechter Strich unterhalb 2nm eingezeichnet.
Ein deutlicher Effekt ist die zunehmende Härte der vorgealterten Probe (75 Stunden bei 973 K; siehe Abb. 15a) mit zunehmender Bestrahlungsdauer bei 673 K. Hierbei ist zu beachten, daß sich neue kleine Ausscheidungen ($\bar{d}$ ca. 2nm) bilden, so daß die Abzisse nicht mehr dem vorhandenen mittleren Durchmesser entspricht. Eine Bestrahlung mit einer Dosisrate von $2x10^{-6}$ dpa/s bei 733 K und 673 K hat ebenfalls eine Erhöhung der Härte gegenüber nicht bestrahlten Proben zur Folge. Die anderen bestrahlten Proben liegen im Streubereich der thermisch gealterten Proben.

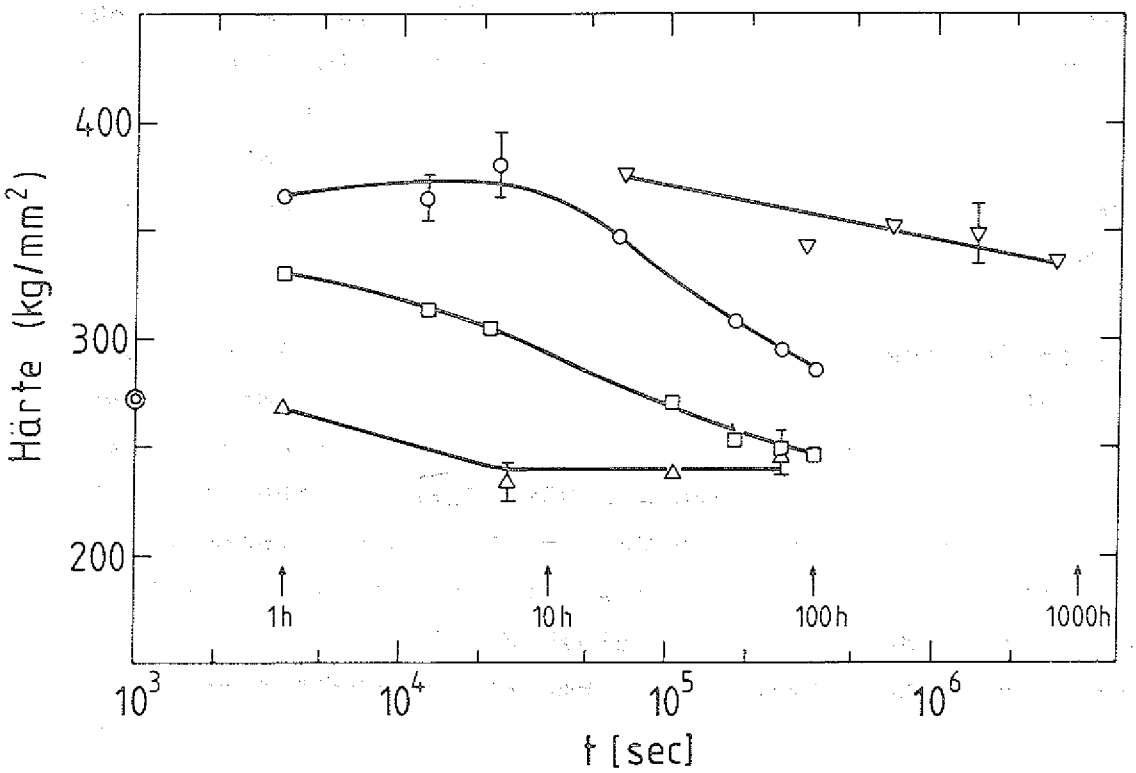


Abb. 19 : zeitliches Verhalten der Vickershärte während der thermischen Alterung bei 823 K (▽), 873 K (○), 923 K (□) und 973 K (△). Das Symbol ◎ auf der Ordinate kennzeichnet die Härte im abgeschreckten Zustand.

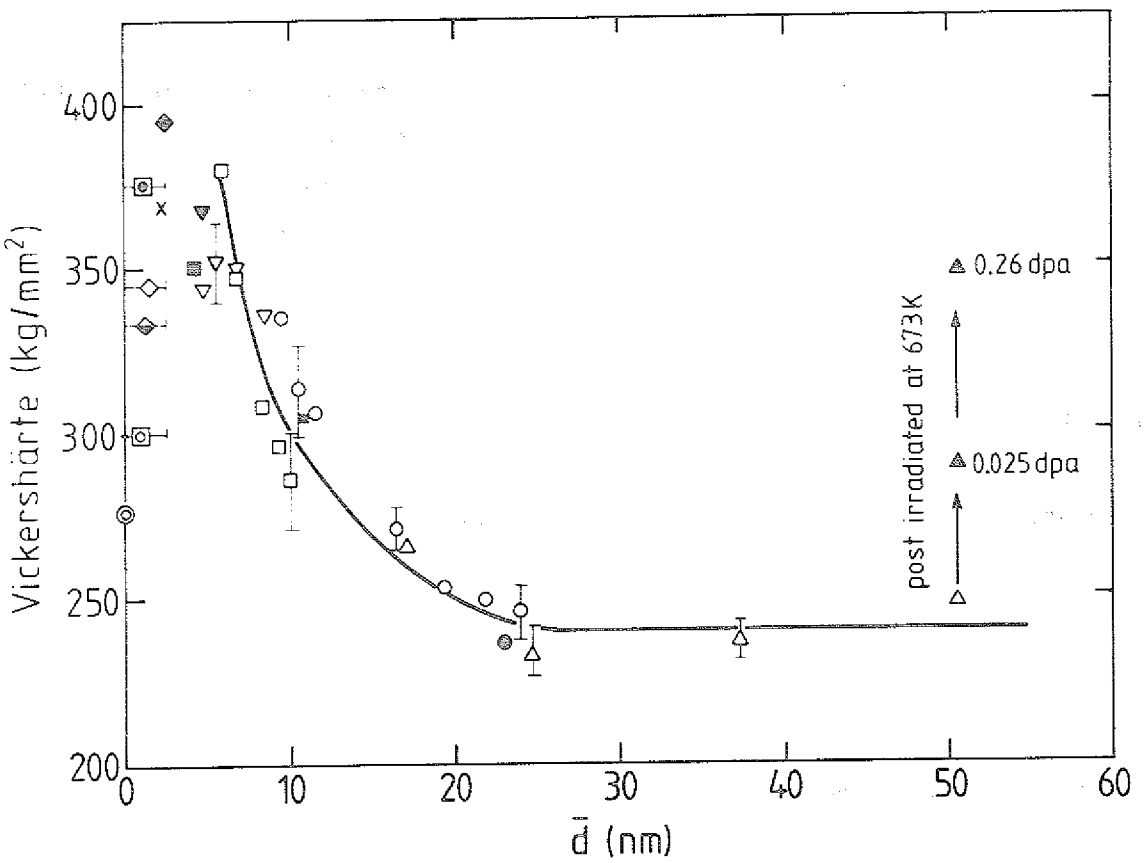


Abb. 20: Abhängigkeit der Vickershärte vom Ausscheidungsdurchmesser nach thermischer Alterung (offene Symbole) und nach Bestrahlung mit $2x10^{-6}$ dpa/s (gefüllte Symbole) bzw $1x10^{-7}$ dpa/s (halbgefülltes Symbol). Die Versuche wurden bei Temperaturen von 973 K (△), 943 K (●), 923 K (○), 902 K (✱), 873 K (□), 823 K (▽), 773 K (▣), 733 K (◇) und 673 K (⊡) durchgeführt. Das Symbol ◎ auf der Ordinate kennzeichnet die Härte im abgeschreckten Zustand.

4.4. Zugversuche mit gealterten Proben

Das Ergebnis der Zugexperimente, die bei 296 K durchgeführt wurden, ist in Abb. 21 dargestellt. Aus der Wiedergabe der Zugspannung als Funktion der Dehnung lassen sich charakteristische Werte wie Fließspannung $\sigma_{0.2}$, Bruchdehnung ε_B und Bruchspannung σ_B ablesen. Diese Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

Probe	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	ε_B (%)	σ_B (MPa)
abgeschreckt	512	3.3	620
6h bei 923 K	760	2.2	795
75h bei 973 K	510	7.1	620

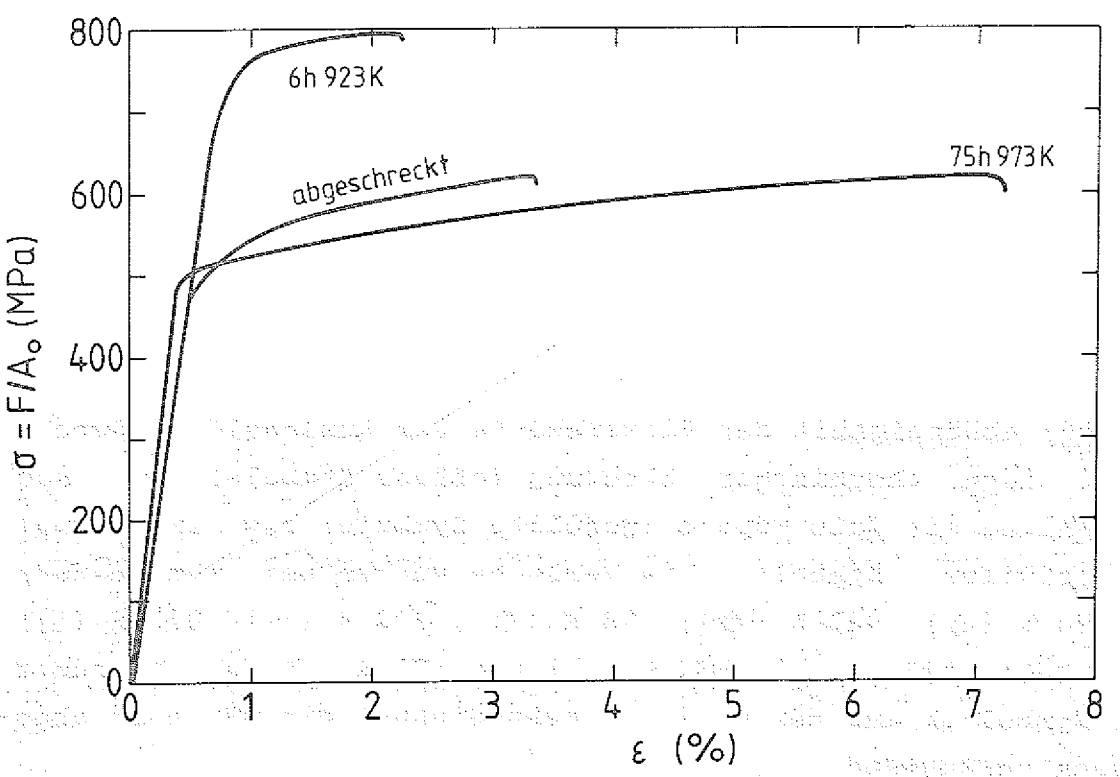


Abb. 21: Zugspannung als Funktion der Dehnung bei 296 K.

5. Diskussion

5.1. Löslichkeit von Ni, Al unter Bestrahlung

Die Messung des elektrischen Widerstands ist eine einfache, wenn auch unspezifische Methode, um Ausscheidungsvorgänge in einer Legierung zu studieren. Insbesondere für eine fortgeschrittene Oswaldreifung ist der Volumenanteil an Ausscheidungen nahezu konstant und somit auch der ohnehin geringe Widerstandsanteil der Ausscheidungen. D.h. der Widerstand wird zumindest in einem späteren Ausscheidungsstadium in etwa dieselbe zeitliche Abhängigkeit zeigen wie die Matrixkonzentration an gelöstem Material /40,41/.

Damit sind die asymptotischen Widerstandswerte (t gegen ∞) aus den Abbildungen 7, 9, 10 ein Maß für die Gleichgewichtskonzentration der gelösten Ni und Al-Atome. Die entsprechenden Widerstandswerte sind in Abb. 22 gegen die Temperatur aufgetragen. Im Falle des thermischen Gleichgewichts (offene Symbole) sollte sich die Löslichkeitslinie im FeNiAl-Phasendiagramm ergeben. Da es sich hier um ein ternäres System handelt, stellt Abb. 22 einen Schnitt durch das dreidimensionale Phasen-Temperatur-Diagramm dar. Für die Konzentrationen $c_{Al}=c_{Ni}+5$at% liegt aus /8/ für Temperaturen größer als 923 K ein entsprechendes Phasendiagramm vor (Abb. 2 in Kapitel 2). Dieses sollte für die vorliegenden Konzentrationen ($c_{Al}=8.3$%, $c_{Ni}=3$% in abgeschrecktem Zustand) eine näherungsweise Beschreibung ermöglichen. Für $\rho_\infty(10^{-8}\,\Omega m)=5.1 c_{Al,Ni}$(at%) lassen sich die Werte bei 923 K und 973 K mit dem Phasendiagramm zur Deckung bringen. Dieser Wert für ρ_∞/c_{Al+Ni} ($5.1\times10^{-8}\,\Omega m$/at% $=7.34\times10^{-11}\,\Omega m^4$/mol) wird bei der späteren Berechnung der Diffusionskoeffizienten verwendet. Eine unabhängige Schätzung des obigen Wertes kann mit Hilfe der Angaben in /42/ vorgenommen werden. Für in Fe gelöstes Ni ($c_{Ni}\leq1$at%) wird ein Widerstandsbeitrag von $2.5-2.8\times10^{-8}\,\Omega m$/at% und für in Fe gelöstes Al ein Wert von $6.4\times10^{-8}\,\Omega m$/at% ($c_{Al}\leq1.9$at%) bei 300 K angegeben. Dies bedeutet bei einer gleichen Änderung der Konzentrationen von Ni und Al, die in

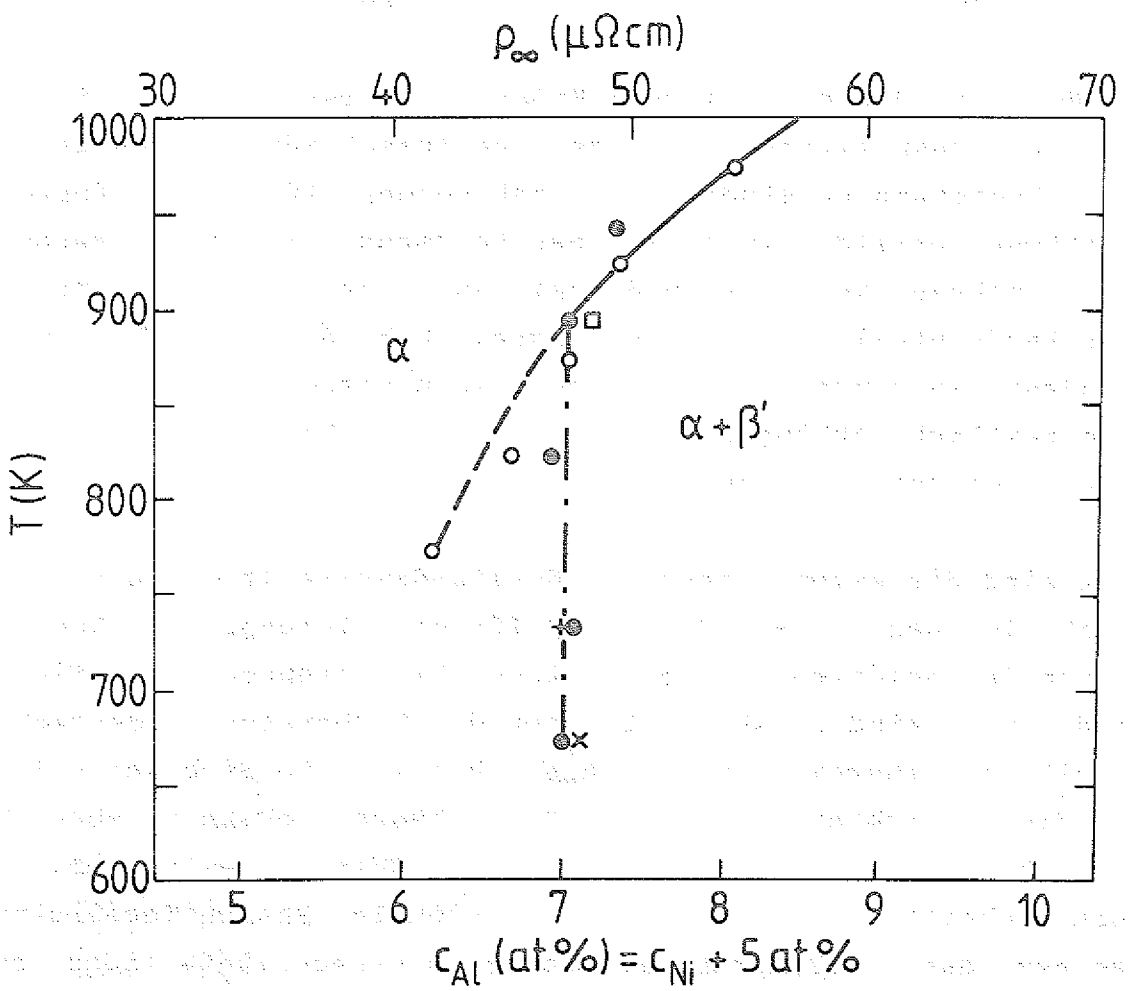


Abb. 22: Asymptotischer Widerstand (obere Abzisse) als Funktion der Temperatur nach thermischer Alterung (○,□) und nach Bestrahlung von abgeschreckten Proben mit $2x10^{-6}$ dpa/s (●) bzw. $1x10^{-7}$ dpa/s (✚) und von vorgealterten Proben (75 h bei 973 K) mit $2x10^{-6}$ dpa/s (X) Ebenfalls eingezeichnet ist die Löslichkeitsgrenze aus Ref./7/ (durchgezogene Linie, untere Abzisse).

einer Fe-Matrix gelöst sind, einen Widerstandsbeitrag von 4.5×10^{-8} Ωm/at% in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert. Der geringfügig höhere Wert kann in dem vorliegenden Fall auf die höhere Konzentration an Ni und Al bzw. auf Abweichungen von der Matthiesenschen Regel in einer ferromagnetischen, ternären Legierung zurückgeführt werden /43/.

Nach Bestrahlung mit 2×10^{-6} dpa/s (gefüllte Symbole) ergibt sich eine nahezu temperaturunabhängige Löslichkeit. Mit dem obigen Wert erhält man $c_{Al} + c_{Ni} \approx 9$ at% unterhalb 900 K. Eine niedrigere Dosisrate von $K = 10^{-7}$ dpa/s ergibt die gleiche Löslichkeit bei 733 K. Eine bei 673 K nachbestrahlte Probe, die 75 Stunden bei 973 K gealtert war, liegt ebenfalls auf der Löslichkeitslinie unter Bestrahlung.

5.2. Thermische Diffusion in ferromagnetischer Umgebung

Aus den Resultaten der TEM- und Widerstandsversuche zum Ausscheidungsverhalten während der thermischen Alterung lassen sich Daten für die Diffusion D und die Grenzflächenenergien σ ableiten, welche in Tabelle 1 zusammengefaßt sind (siehe Kap.2, Gleichungen 4, 5).

Tabelle 3:

T (K)	$\delta\bar{d}^3/\delta t$ (m^3/s)	$\delta\rho/\delta t^{-1/3}$ ($\Omega m s^{1/3}$)	D (m^2/s)	σ (J/m^2)
973	4.65×10^{-28}	1.3×10^{-7}	1.33×10^{-17}	0.0260
923	3.59×10^{-29}	3.7×10^{-7}	8.43×10^{-19}	0.0328
873	2.39×10^{-30}	1.0×10^{-6}	5.13×10^{-20}	0.0355
823	1.90×10^{-31}	1.6×10^{-6}	6.00×10^{-21}	0.0239

Die Grenzflächenenergien σ haben dieselbe Größenordnung wie die Grenzflächenenergie, die in /10/ bei 973 K für eine Fe9.7Al3Ni-Legierung erhalten wurde (σ=0.028-0.04 J/m² mit der LSW-Theorie).

Ein Arrheniusplot der thermischen Diffusionsdaten (Symbol o)

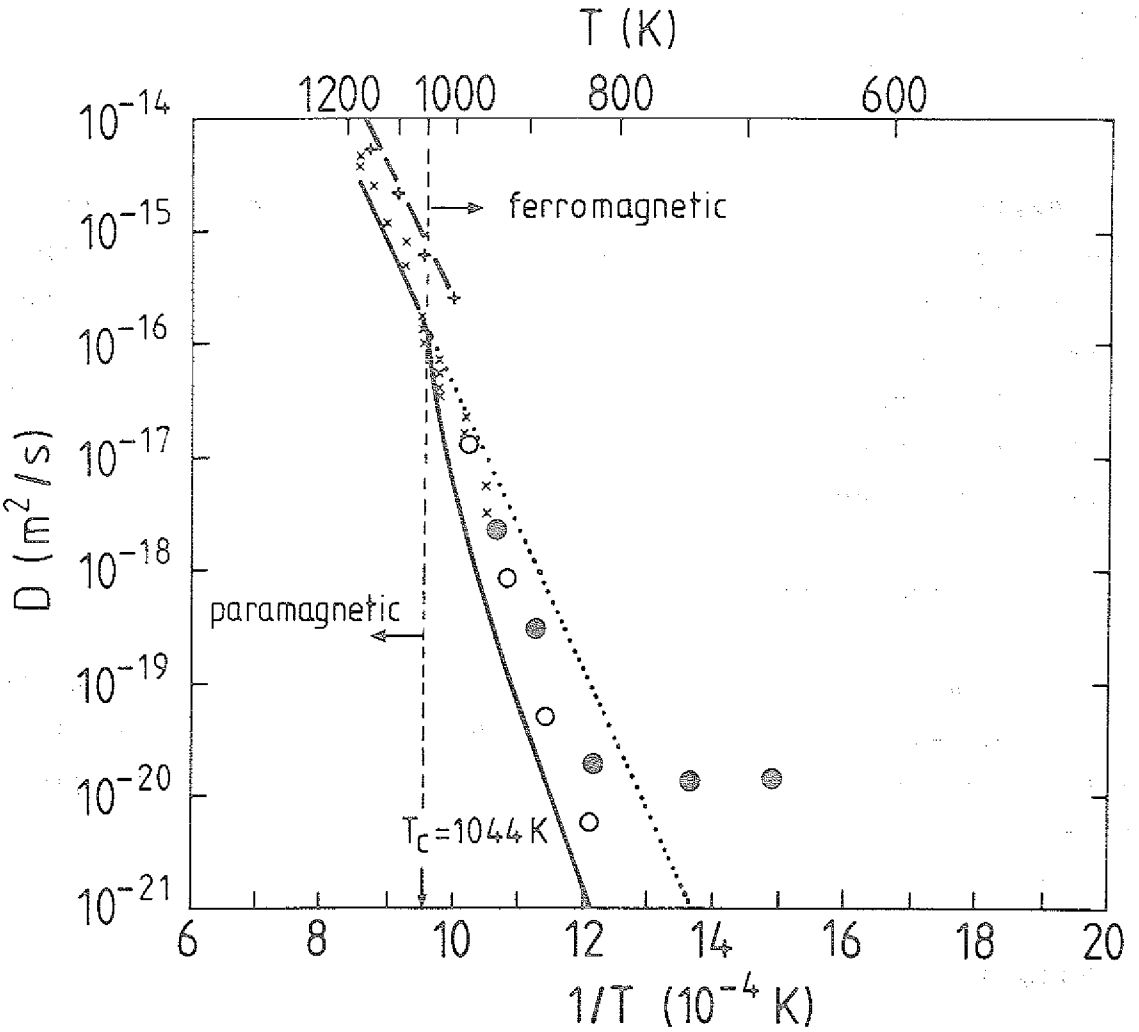


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten, die aus der Vergröberung der NiAl-Ausscheidungen abgeleitet wurden. Es sind die Ergebnisse für thermische Alterung (○) und für Protonenbestrahlung (●) wiedergegeben. Ebenfalls eingezeichnet sind Ergebnisse für die Selbstdiffusion in α-Fe (/44/,——) für Ni-Diffusion in α-Fe (/45/, x) und für Al-Diffusion in α-Fe (/46/,—+—).

ist in Abb. 23 dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten für die Selbstdiffusion in α-Eisen /44/ sind zum Vergleich ebenso eingezeichnet wie die Diffusionskoeffizienten von Nickel in α-Eisen /45/ sowie Aluminium in α-Eisen /46/.
Eine konventionelle Auswertung des Diffusionsverhaltens im Temperaturbereich von 823 K bis 973 K ergäbe eine scheinbare Aktivierungsenthalpie von H=3.63eV und einen Frequenzfaktor D_0=668m²/s. Eine solche Schlußfolgerung berücksichtigt jedoch nicht den Einfluß der ferromagnetischen Umgebung auf die Diffusion.
Für das Selbstdiffusionsverhalten von ferromagnetischem Eisen bis zu 259 K unterhalb des Curiepunktes (1044 K) konnte 1977 als erster Hettich et al. /44/ Daten liefern, die in /47/ bestätigt wurden. Die bis dahin mögliche Meßgrenze der Diffusionskonstanten von 10^{-16} m²/s, was in Eisen der Diffusion am Curiepunkt entspricht, wurde durch Einführung des Sputterns als Mikroschnittechnik um mehrere Größenordnungen herabgesetzt /48/. Die Diffusionskoeffizienten weichen unterhalb der Curietemperatur vom Arrheniusverhalten im paramagnetischen Bereich (angedeutet durch gepunktete Linie in Abb. 23) deutlich ab.
Eine theoretische Behandlung des ferromagnetischen Einflusses auf die Diffusion in Metallen durch Ruch et al. /49/ basierend auf /50/ ergab als Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten folgenden Ausdruck:

$$D = D_{0,p} \exp[-H_p (1+\alpha R^2)/kT] \qquad (7)$$

Hierbei sind $D_{0,p}$ und H_p Frequenzfaktor bzw. Aktivierungsenthalpie im paramagnetischen Zustand. Der Ordnungsparameter R (Verhältnis der spontanen Magnetisierung bei Temperatur T zu der bei 0 K) ist für Eisen und Nickel in /51,52/ experimentell bestimmt worden. Für den zunehmenden ferromagnetischem Zustand bei kleiner werdenden Temperaturen geht R gegen 1 und es läßt sich eine ferromagnetische Aktivierungsenthalpie H_f definieren. Damit ist α ein Maß für die magnetische Überschußenthalpie:

$$\alpha = (H_f - H_p)/H_p \qquad (8)$$

Die von verschiedenen Autoren erhaltenen Parameter für die Selbstdiffusion in Eisen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4:

Autor	H_p (eV)	H_f (eV)	α	D_0 (10^{-4} m^2/s)
Hettich et al. /44/	2,45	2,99	0,22	0,99
Iijima,Hirano /47,53/	2,6	3,01	0,156	2,76
Oikawa /54/	2,53	3,09	0,23	3
Kucera /55/	2,57	3,16	0,23	3,93
Braun et al. /56/	2,23	3,01	0,35	0,37

Hettich et al. und Iijima et al. bestimmten α durch einen Datenfit an Gleichung (7), wobei beide im ferromagnetischen Bereich übereinstimmende Daten zugrunde legten. Iijima erhielt jedoch einen kleineren Wert für α, da er im paramagnetischem Bereich kleinere Diffusionsdaten bestimmte als die von Hettich et al. verwendeten Daten aus /57,58,59/, was er den unterschiedlichen Präparationsbedingungen zuschrieb (Versetzungsdiffusion). Kucera berücksichtigte den Einfluß der kurzreichweitigen Spinordnung auf die Diffusion oberhalb der Curietemperatur und drückte die Temperaturabhängigkeit der von /44/ übernommenen Daten durch eine sehr viel kompliziertere Gleichung als (7) aus. Aus seiner Angabe für die magnetische Erhöhung der Aktivierungsenthalpie für T=0K ließ sich α durch Gleichung (8) bestimmen. Dieser Wert stimmt mit dem von Hettich erhaltenem α=0,22 gut überein. Braun et al. werteten die Ergebnisse von Kucera neu aus, wobei die erhöhte Aktivierungsenthalpie nicht als weiterer Fitparameter sondern aus Wärmekapazitätsmessungen der magnetischen Energie von Eisen gewonnen wurde. Hierbei ergibt sich jedoch eine sehr niedrige paramagnetische Aktivierungsenergie und somit ein sehr großes α.

Trägt man den log D der Koeffizienten für die Diffusion in der vorliegenden Legierung (siehe Tabelle 3) gegen $(1+\alpha R^2)/T$ auf, so erhält man für einen typischen Wert α=0,22 den in Abbildung 24 dargestellten Verlauf. Der Einfluß des Magnetismus ist durch

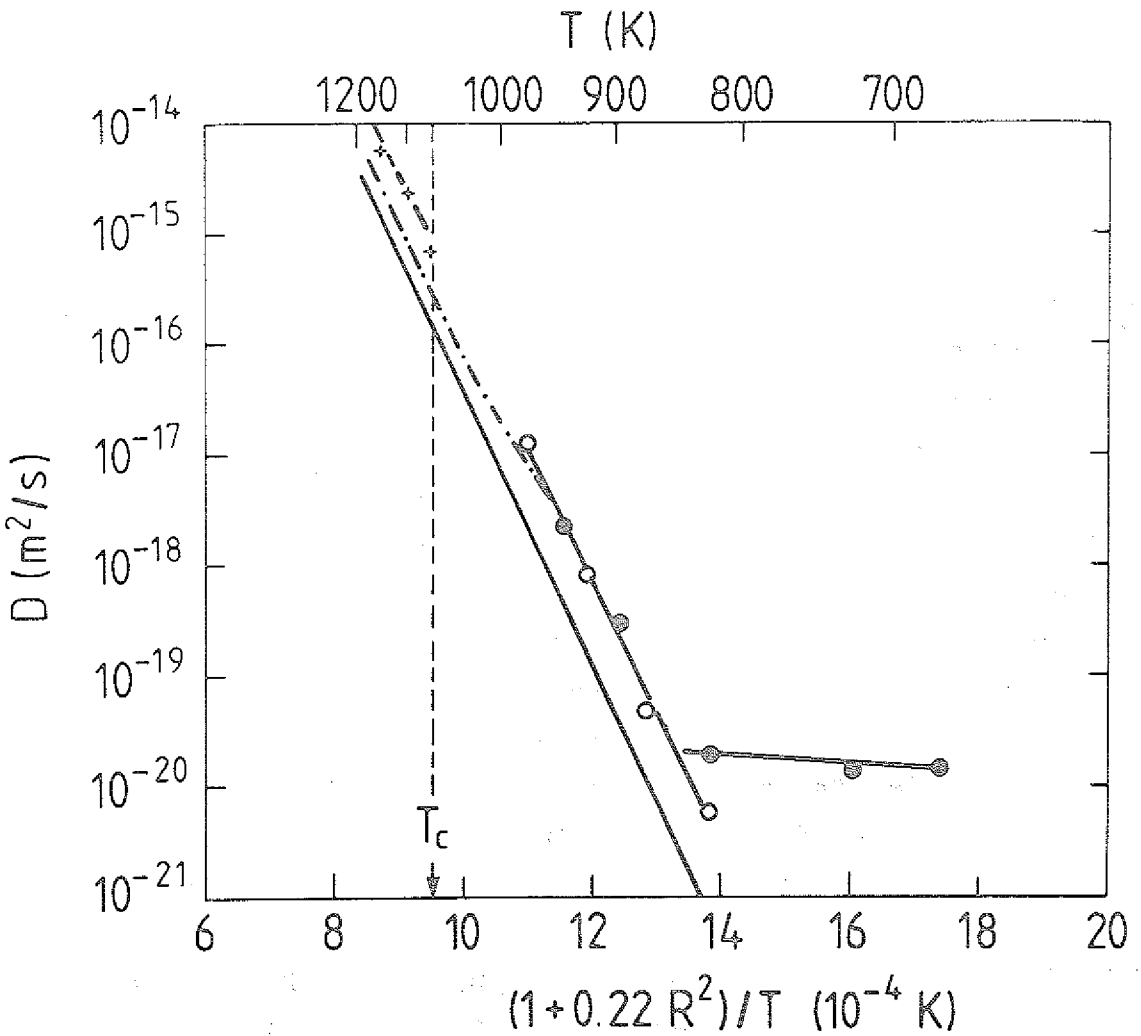


Abb. 24: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten, die aus der Vergröberung der NiAl-Ausscheidungen abgeleitet wurden. Es sind die Ergebnisse für thermische Alterung (○) und für Protonenbestrahlung (●) wiedergegeben. Ebenfalls eingezeichnet sind Ergebnisse für die Selbstdiffusion in α-Fe (/44/, ——) für Ni-Diffusion in α-Fe (/45/, —·—) und für Al-Diffusion in α-Fe (/46/, —+—). Die Abzisse berücksichtigt die magnetische Ordnung.

diese Auftragung berücksichtigt und der Frequenzfaktor bzw. die paramagnetische Aktivierungsenthalpie können wie bei einem Arrheniusplot abgelesen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Ni,Al bei der Ausscheidungsvergröberung in der vorliegenden FeALNi-Legierung kann ausgedrückt werden durch:

$$D = 1{,}49 \times 10^{-4} \exp[-2{,}37\,eV(1+0{,}22R^2)/kT]\ m^2/s$$

Für die Diffusion von Cobalt in Eisen wurde in /53/ ein größerer Einfluß des Magnetismus festgestellt als für die Selbstdiffusion in α-Eisen. Die drückt sich in einem höheren Wert für α aus (α=0,23 statt 0,156; Tabelle 4), wobei der Frequenzfaktor gleich dem für die Selbstdiffusion in Eisen gesetzt wurde. Nickel ist ebenso wie Cobalt bekannt dafür, daß es als gelöster Bestandteil in α-Eisen die magnetischen Momente der umgebenden Eisenmatrix vergrößert /60/. Andererseits hat Nickel auf dem Substitutionsgitterplatz ein um den Faktor 2 kleineres magnetisches Moment als Cobalt bzw. Eisen.
Der Einfluß des Parameters α auf die durch Fit an Gleichung (7) gewonnenen Werte für den Frequenzfaktor bzw. die paramagnetische Aktivierungsenthalpie wird in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5:

α	H_p (eV)	H_f (eV)	D_0 (10^{-4} m²/s)
0,22	2,37	2,89	1,49
0,156	2,62	3,03	21
0,3	2,12	2,76	0,12

Für α=0.22 ergibt sich ein Vorfaktor D_0 von gleicher Größenordnung wie der für die Selbstdiffusion in Eisen, d.h. α=0,22 dürfte auch den magnetischen Einfluß in der vorliegenden Legierung gut beschreiben.

5.3. Bestrahlungseinfluß auf die Diffusion

Die Diffusionskonstanten unter Bestrahlung wurden wie im thermischen Fall aus dem zeitlichen Widerstandsverlauf und der Entwicklung der Ausscheidungsgrößen bestimmt. Die entsprechen-

den Daten sind aus Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6:

T (K)	$\delta\bar{d}^3/\delta t$ (m^3/s)	$\delta\varrho/\delta t^{-1/3}$ ($\Omega m s^{1/3}$)	D (m^2/s)	σ ($10^{-3} J/m^2$)
943	1.37×10^{-28}	3.3×10^{-7}	2.34×10^{-18}	46.1
893	1.07×10^{-29}	4.5×10^{-7}	3.10×10^{-19}	27
823	5.21×10^{-31}	9.7×10^{-7}	1.92×10^{-20}	19.9
733	-	1.2×10^{-6}	1.32×10^{-20}	19.9 *
673	-	$\geq 1.2 \times 10^{-6}$	$\leq 1.42 \times 10^{-20}$	19.9 *

Für die Temperaturen 733 K bzw. 673 K war eine sinnvolle Angabe der kinetischen Wachstumskonstanten $\delta d^3/\delta t$ nicht möglich, da bei den vorliegenden kleinen Durchmessern ($d \leq 3nm$ nach 35 Stunden Bestrahlung bei 733 K) zumindest ein weiterer mittlerer Durchmesser nach länger dauernder Bestrahlung hätte bekannt sein müssen. Diese Langzeitbestrahlung war jedoch auf Grund der begrenzt zugeteilten Strahlzeiten nicht möglich. Deshalb wurden die Diffusionskoeffizienten aus dem Widerstandsverlauf berechnet (Gleichung 3 in Kap.2; vergl. Kap.5.1) mit der Annahme, daß die Grenzflächenenergie σ gleich der bei 823 K ist (in der Tabelle mit * gekennzeichnet). Der Einfluß der Versetzungsringbildung bei 733 K und 673 K auf den Widerstandsverlauf kann vernachlässigt werden. Mit den Senkenstärken aus Tabelle 1 ($\pi d_i N_i$; vgl. Kap. 5.4) und typischen Widerstandsbeiträgen von Versetzungen (z.B. $1.5 \times 10^{-24} \Omega m^3$ für Ni, /61/) ergibt sich eine Gesamtwiderstandsänderung, die kleiner ist als die Meßgenauigkeit (0.1 % absolut in Abb. 7, 9, 10).
Die Diffusionskoeffizienten unter Bestrahlung (gefüllte Symbole) sind zusammen mit den thermischen Vergleichsdaten in Abb. 23 und 24 eingezeichnet. Bei hohen Temperaturen oberhalb von 860 K wird die Temperaturabhängigkeit von der thermischen Aktivierungsenergie bestimmt. Ein Effekt der bestrahlungserhöhten Diffusion ist hier nicht erkennbar. Mit sinkender Temperatur bestimmen zunehmend die bestrahlungsinduzierten Defekte die Diffusion. Der Diffusionskoeffizient ist unterhalb von 860 K

nahezu temperaturunabhängig mit einem Wert von $1.32 \times 10^{-20}\,m^2/s$ bei 733 K. Der Diffusionskoeffizient bei 673 K ist nur als obere Grenze zu verstehen, da aus dem Widerstandsverlauf in Abb. 10 nicht sicher hervorgeht, ob das Verhalten bereits durch die Ostwald Reifung bestimmt wird.

5.4. Beschreibung der Diffusion und Versetzungsringbildung unter Bestrahlung

Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Defekte und Senken kann die bestrahlungserhöhte Diffusion mit Hilfe eines Reaktionsratenmodells beschrieben werden /62/. Dies ist für das vorliegende System sicherlich nur als Näherung aufzufassen, da eine zweite Phase enthalten ist. Folgende Ratengleichungen sollten das Verhalten der Leerstellen (v) und Zwischengitteratome (i) im stationären Zustand grob beschreiben:

$$K_i = \Gamma (D_i + D_v) c_i c_v + k_{ii}^2 D_i c_i + k_n^2 D_i c_i \qquad (9)$$

$$K_v = \Gamma (D_i + D_v) c_i c_v + k_{iv}^2 D_v c_v + k_n^2 D_v c_v \qquad (10)$$

$K_i = K_v = K$ sind die Defektproduktionsraten, $c_{i,v}$ die Punktdefektkonzentrationen, $D_{i,v}$ die Diffusionskoeffizienten und Γ ist der Rekombinationskoeffizient. Für Γ kann als typischer Wert $\Gamma = 8\pi a_0/\Omega_0$ ($a_0 = 0.288\,nm$, Atomvolumen $\Omega = 1.19 \times 10^{-29}\,m^3$) angenommen werden /62/. $k_{ii,v}^2$ ($= \pi Z_{i,v} N_i d_i$; vergl. Tabelle 1; Biasfaktoren $Z_{i,v}$) ist die Senkenstärke von Zwischengitterversetzungsringen /63/ und k_n^2 die von neutralen Senken. Die Punktdefektkonzentrationen ergeben sich mit $D_i \gg D_v$ und $k_s^2 = k_i^2 + k_n^2$ zu:

$$c_i = \frac{k_{sv}^2 D_v}{2\Gamma D_i} \left(\left(\frac{4\Gamma K}{k_{si}^2 k_{sv}^2 D_v} + 1 \right)^{1/2} - 1 \right) \qquad (11)$$

$$c_v = \frac{k_{si}^2}{2\Gamma} \left(\left(\frac{4\Gamma K}{k_{si}^2 k_{sv}^2 D_v} + 1 \right)^{1/2} - 1 \right) \qquad (12)$$

Der Diffusionskoeffizient läßt sich für einen Leerstellenmechanismus ausdrücken durch:

$$D = f c_v D_v \qquad (13)$$

f ist ein Korrekturfaktor, der von den Korrelationsfaktoren der verschiedenen Atomsorten und deren Sprungfrequenzen abhängt. In der Literatur wird für die Leerstellenwanderungsenergie in Fe je nach verwendetem Modell $H_{v,m} \approx 1\text{-}1.3\,eV$ /64,65/ bzw. $H_{v,m} \approx 0.6\,eV$ /66,67/ angegeben. Der Unterschied zwischen den Modellen besteht in der Zuordnung der Defekttypen zu den verschiedenen Stufen bei Widerstandserholungsversuchen (vergl./66/). Für den Vorfaktor kann $D_0 \approx 10^{-6}\,m^2/s$ gesetzt werden. Es lassen sich nun zwei Grenzfälle unterscheiden:

$$1)\ R = 4\Gamma K \gg S = k_{s\,i}^2 k_{s\,v}^2 D_v : \qquad D = f\left(\frac{k_{s\,i}^2 K D_v}{\Gamma k_{s\,v}^2}\right)^{1/2} \qquad (14)$$

Im Bereich vorherrschender Rekombination der Punktdefekte ergibt sich eine Wurzelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Dosisrate. Eine Auswertung der Temperaturabhängigkeit sollte bei temperaturunabhängiger Senkenstärke die halbe Leerstellenwanderungsenergie ergeben.

$$2)\ R \ll S : \qquad D = fK/k_{s\,v}^2 \qquad (15)$$

Für den Fall dominierender Senken ist der Diffusionskoeffizient temperaturunabhängig (bei temperaturunabhängiger Senkenstärke) und proportional zur Dosisrate.

Zur Klärung der Dosisratenabhängigkeit können die Daten aus dem Widerstandsverhalten unter Bestrahlung bei 733 K bei Dosisraten von 2×10^{-6} bzw 1×10^{-7} dpa/s herangezogen werden (siehe Abb.10). Für das Verhältnis der Widerstandsänderungsraten $(\delta R/\delta t^{-1/3})$ bei den oben genannten Dosisraten ergibt sich ein Wert von

1.69, der gut übereinstimmt mit dem Wert 1.65 bei Wurzelabhängigkeit von der Dosisrate im Gegensatz zu 2.71 bei linearer Abhängigkeit. Demnach scheint die Punktdefektrekombination der dominante Mechanismus zu sein.

Ausgehend von einer Rekombinationsdominanz und unter der Voraussetzung $k_I^2 \gg k_n^2$ und $D_i \gg D_v$ kann der Diffusionskoeffizient ausgedrückt werden durch:

$$D = f \left(\frac{D_v K Z_i}{\Gamma Z_v} \right)^{1/2} \tag{16}$$

Der Nettogewinn an Zwischengitteratomen für die Versetzungsringe und damit die Änderungsrate des Volumenanteils von Versetzungsringen $\dot{v}$ ist gegeben durch /63/:

$$\dot{v} = 2\pi N_I r_I \left(Z_i D_i C_i - Z_v D_v C_v \right) \tag{17}$$

Mit den gleichen Voraussetzungen, die für Gleichung (16) gemacht wurden, ergibt sich:

$$\dot{v} = k_n^2 \left(\frac{D_v K}{\Gamma Z_i Z_v} \right)^{1/2} \left(Z_i - Z_v \right) \tag{18}$$

Die Senkenstärke der neutralen Senken kann abgeschätzt werden, indem v (Gleichung 18) durch D dividiert wird:

$$k_n^2 = f \frac{\dot{v}}{D} * \frac{Z_i}{Z_i - Z_v} \tag{19}$$

Mit f=1, Z_i=1.04 und Z_v=1 ergeben sich k_n^2-Werte ($7.1 \times 10^{11}\,m^2$ bei 733 K; $\geq 5.2 \times 10^{11}\,m^2$ bei 673 K), die beinahe zwei Größenordnungen kleiner sind als k_I^2 (Tabelle 1). Mögliche neutrale Senken sind Korngrenzen, die Probenoberfläche, [111]-Loops /68/

oder die Ausscheidungsoberflächen, welche Leerstellen aufnehmen könnten, um die Gitterfehlanpassung zu relaxieren.

Gemäß /63/ läßt sich die Senkenstärke der Korngrenzen (Durchmesser d_{KG}) abschätzen (für $k_{KG}^2 \ll k_I^2$):

$$k_{KG}^2 = 6k_I/d_{KG} \qquad (20)$$

Für die vorliegenden Korngrößen von ca. 23 µm erhält man $k_{KG}^2 \approx 7.4 \times 10^{11} m^2$, was mit den obigen Werten gut übereinstimmt. Andererseits ist die Angabe einer Senkenstärke für Korngrenzen und Oberflächen, die inhomogen verteilt sind, nur eine Näherung. Für die Beiträge von [111]-Loops (Dichte und Bias unbekannt) und von β'-Oberflächen können keine quantitativen Angaben gemacht werden.

In dem Fall der Rekombinationsdominanz sollte mit obigen Modell die Leerstellenwanderungsenergie gleich der zweifachen scheinbaren Aktivierungsenergie (Steigung in Abb.23 für T≤860K) der Diffusionskoeffizienten sein. Für die Daten in Abb.23 ergibt sich $H_{m,v} \leq 0.42$ eV. Aber mit einem angemessenen Vorfaktor ($D_0 \approx 10^{-6} m^2/s$) ergeben sich D-Werte, die um Größenordnungen zu hoch sind.
In einem in /66/ vorgestelltem Modell wurde gezeigt, daß eine Einführung von Verunreinigungen mit endlicher Bindungsenergie für Leerstellen ("Leerstellentraps") die Temperaturabhängigkeit in einem Zwischentemperaturbereich in komplizierter Weise beeinflußt. Das Diffusionsverhalten wird demnach nicht nur von der Leerstellenwanderungsenergie sondern auch von der Verunreinigungskonzentration und der Leerstellenbindungsenergie bestimmt. Mit obigem D_0 und Gleichung 16 (f=1) können aus den experimentell ermittelten Daten für D (Tab.6) effektive Leerstellenwanderungsenergien von ≥0.97eV (673 K), 1.06 eV (733 K) und 1.14 eV (823 K) abgeleitet werden in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten /64,65/. Eine TEM-Studie /69/ ergab für Eisen kommerzieller Reinheit (ähnlich dem in dieser Arbeit verwendeten) $H_{m,v}$=1.2 eV, während für reinstes Eisen (metalli-

sche Verunreinigung ≤ 1/4 der Konzentration in kommerziellem Eisen) $H_{m,v}$=0.57 eV erhalten wurde.

Ergänzend soll wie in /70/ versucht werden, mit Hilfe der Versetzungsringdaten in Tabelle 1 den Anteil an Leerstellen abzuschätzen, der in den NiAl-Ausscheidungen verbleibt, um die unterschiedlichen Gitterkonstanten anzugleichen. Dies soll mit einem Faktor Θ geschehen, indem man in den Gleichungen (9,10) für die Defektproduktionsraten K_i=K und K_v=(1-Θ)K (in dpa/s)-setzt.
Geht man von einer Proportionalität von v zu t bei konstanter Temperatur aus, so läßt sich Θ aus den vorliegenden Daten für 733 K abschätzen. Für diese Annahme sprechen experimentelle Ergebnisse für die Versetzungsringbildung in Ni(Al)-Legierungen in Gegenwart von Ni_3Al-Ausscheidungen /70/. dv/dt wird in dieser Abschätzung durch den Anteil ΘKt an Leerstellen bestimmt, der in den NiAl-Ausscheidungen verbleibt. Für die untersuchte FeNiAlNb-Legierung ergibt sich $\Theta=2\times10^{-4}$. Das bedeutet, daß in den NiAl-Ausscheidungen $\Theta Kt=5\times10^{-5}$ Leerstellen pro Atom eingebaut wurden. Bei einem Relaxationsvolumen ≤ 0.2 /47/ hieße das, daß ein Volumenanteil von 1×10^{-5} durch Einbau von Leerstellen relaxiert werden könnte. Zum Vergleich kann das gesamte durch unterschiedliche Gitterparameter der α und β'-Phasen bedingte fehlangepaßte Volumen $v_p(V_{\beta'}-V_\alpha)/V_\alpha$ abgeschätzt werden. Mit einem Volumenanteil an Ausscheidungen von $v_p\approx0.02$ und einem Gitterparametermisfit von $(a'-a)/a\approx0.002$ /10/ folgt ein fehlangepaßter Volumenanteil von ca. 1.2×10^{-4}. Die obige grobe Abschätzung deutet an, daß 10% der Gitterfehlanpassung durch die überschüssigen Leerstellen relaxieren könnte.

5.5. Härteverhalten während der Ausscheidungsvergröberung

In Abb. 25 kann die auf der Ordinate aufgetragende Vickershärte H als Maß für die Fließspannung σ_f bei 0,2% Dehnung aufgefaßt werden. Die Fließspannung ist in /71/ für verschiedene Eisen- und Aluminiumlegierungen in Relation zur Härte gesetzt worden:

$\sigma_f = k*H/3$ in kg/mm² mit k zwischen 0.6 und 0.83

Ein entsprechender Vergleich der vorliegenden Messungen (Abb. 19 und 20) ergibt für k einen Wert zwischen 0.57 und 0.76.

Somit kann Abb. 20 in Anlehnung an Theorien interpretiert werden, die die kritische Schubspannung in Abhängigkeit von Teilchengröße und -gestalt und ausgeschiedenem Volumenbruchteil berechnen. In ausscheidungsgehärteten Materialien wie Fe(AlNi) wirken kohärente, geordnete Teilchen einer zweiten Phase als starke Hindernisse für die Bewegung von Versetzungen in einer ungeordneten Matrix. Es ist möglich, das sich daraus ergebende Härtungsverhalten durch die paarweise Bewegung von Versetzungen zu charakterisieren /72/. Die in /72/ beschriebene Versetzungskopplung hat ihre Ursache in einer Antiphasengrenze (APG), die bei Durchschneidung einer geordneten Ausscheidung durch die führende Versetzung entsteht. Im unteralterten Bereich wächst die kritische Schubspannung - und damit die Härte - mit zunehmendem Durchmesser d und Volumenprozentsatz an ausgeschiedenen Teilchen. Gleichzeitig wird die Kopplung der Versetzungspaare immer stärker bis schließlich beide Versetzungen in derselben Ausscheidung liegen. Dies hat eine beträchtliche Herabsenkung der kritischen Schubspannung mit weiter zunehmender Teilchengröße im überalterten Bereich zur Folge. Das Maximum in Abb. 20 kennzeichnet also in oben beschriebenem Modell den Übergang von schwacher zu starker Versetzungskopplung und nicht wie bei ungeordneten Teilchen den Übergang von Scherung zum Orowan-Mechanismus (Passieren der Teilchen mit Bildung eins Versetzungsrings) /73/. Das Maximum liegt bei einem Teilchendurchmesser d_{max} kleiner als 6nm, was ein wesentlich niedrigerer Wert ist als der in Nimonic PE16 (4.3-12.9% Ni_3Al-Ausscheidungen) gefundene Wert von 26-30nm /74/. Dies kann als Indiz für eine höhere APG-Energie von NiAl gegenüber der von Ni_3Al (0.12 J/m², /74/) genommen werden, da d_{max} umgekehrt proportional zur APG-Energie ist. Als Folge der Ordnung in den kohärenten Ausscheidungen kann ein Orowanmechanismus erst bei sehr großen Teilchendurchmessern erwartet werden, wenn eine genügend große

Kraft auf die führende Versetzung ausgeübt werden kann, um einen Halbkreis zu formen (z.B.kritischer Durchmesser ca. 100nm für Fe_3Al in α-Fe, /73/).

Bei der Interpretation der Härtedaten muß der Matrixanteil durch Lösungshärtung berücksichtigt werden. Aus Härtemessungen an abgeschreckten FeAlNi-Legierungen mit Ni-Gehalt von 2.5at% und variiertem Al-Gehalt bis 6.8at% in /11/ und an einer abgeschreckten Fe9.7Al3Ni-Legierung in /10/ sollte sich für die vorliegende Legierung im abgeschreckten Zustand eine Härte von ca.204 kg/mm² bei einer Härteerhöhung von 11 kg/mm² pro at% Al ergeben. Die etwas höhere gemessene Härte von 270 kg/mm² kann von sehr feinen mit dem TEM nicht mehr auflösbaren Ausscheidungen verursacht sein, die durch Abschrecken aus der gelösten Phase nicht unterdrückt werden konnten. Im überalterten Zustand wird der Matrixanteil an der Härte geringer sein, da der gelöste Anteil an Al und Ni um jeweils größenordnungsmäßig 1 at% vermindert ist. Er wird dann schätzungsweise 190 kg/mm² betragen.

Im Rahmen des oben vorgestellten Modells aus /72/ sollte sich die kritische Schubspannung (und damit die Härte) für geordnete, kohärente, kugelförmige Ausscheidungen im überalterten Bereich (Durchmesser $d \gg d_{max}$, $d_{max} \leq 6nm$ in vorliegendem Fall) proportional zu $d^{-1/2}$ verhalten. Die Meßdaten der bei 923 K gealterten Probe haben eine für die Untersuchung eines solchen Verhaltens günstige Größenordnung der Ausscheidungsdurchmesser. In Abb. 25 ist eine Proportionalität des Härtebeitrags der Ausscheidungen zu $d^{-1/2}$ erkennbar, wenn eine quadratische Überlagerung der Härtebeiträge der Matrix (H_M=190 kg/mm²) und der Ausscheidungen wie in /75/ angenommen wird: $H_p^2 = H^2 - H_M^2$

Bei einer linearen Überlagerung der Härtebeiträge würde sich eine umgekehrte Proportionalität zu d ergeben. Ein solches Verhalten wird beim Orowan Mechanismus erwartet /73/. Eine experimentelle Klärung des Härtungsmechanismus könnte durch detaillierte TEM-Untersuchungen nach Zugversuchen versucht werden.

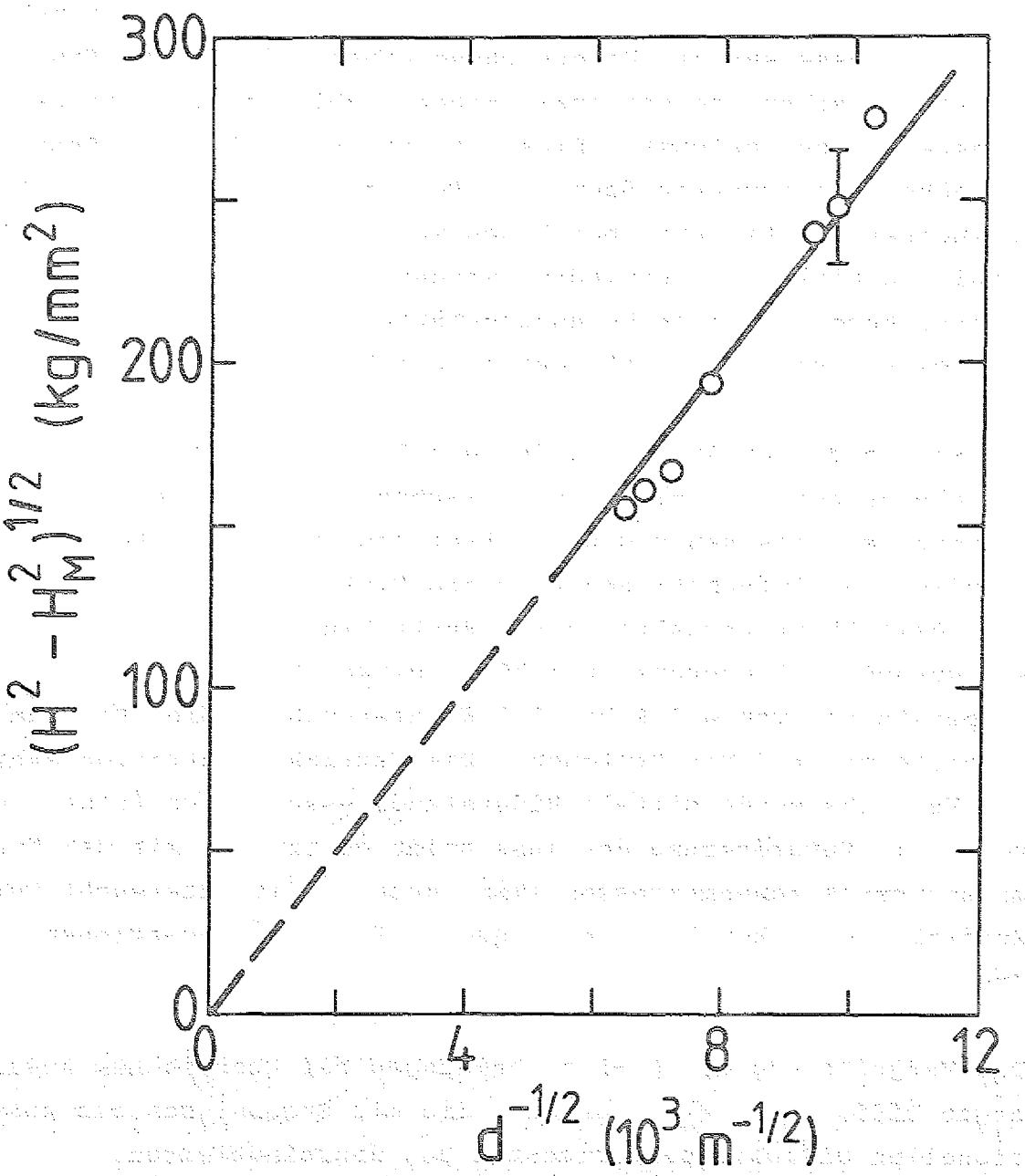


Abb. 25: Härtebeitrag der NiAl-Ausscheidungen (H_M=190 kg/mm²) als Funktion der inversen Wurzel aus dem Ausscheidungsdurchmesser.

6. Zusammenfassung

Die starke Verschlechterung der mechanischen Materialeigenschaften austenitischer Stähle unter Bestrahlung hat zunehmend das Interesse auf die Untersuchung eines möglichen Einsatzes von ferritischen und martensitischen Stählen in zukünftigen Fusionsreaktoren gelenkt. Diese zeigen eine höhere Resistenz gegenüber Heliumversprödung und Porenschwellen. Der Nachteil geringerer Festigkeit bei hohen Temperaturen kann durch Ausscheidungshärtung vermieden werden. Ein Schwerpunkt der Untersuchung von ausscheidungsgehärteten Materialien ist die Entwicklung und Stabilität der ausgeschiedenen Phase.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Bildung von kohärenten β'-Ausscheidungen in einer ferritischen Fe(Al,Ni)-Legierung bei thermischem Anlassen und unter Protonenstrahlung untersucht, um grundlegende Informationen über den Einfluß auf das Diffusions- und Löslichkeitsverhalten unter Bestrahlung zu erhalten.
Es wurden Folienproben von 50 µm Dicke hergestellt und bei Temperaturen von 673 K bis 973 K untersucht. Die Bestrahlung erfolgte mit 6.2 MeV Protonen. Die Matrixkonzentration während der Versuche wurde mittels Widerstandsmessungen verfolgt, während die Vergröberung der Ausscheidungsstruktur mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) quantitativ untersucht wurde. Zusätzliche Vickershärtemessungen lieferten Informationen über das mechanische Verhalten der Legierung.

Die Vergröberung der β'-Ausscheidungen bei thermischem Anlassen ergab Diffusionskoeffizienten, die mit Ergebnissen aus konventionellen Diffusionsexperimenten gut übereinstimmten.
Durch Berücksichtigung der magnetischen Ordnung wurde eine paramagnetische Aktivierungsenergie von $Q_P = 2.4$ eV und ein Frequenzfaktor $D_0 = 1.5 \times 10^{-4}\ m^2/s$ abgeleitet.
Die Grenzflächenenergie zwischen Matrix und Ausscheidung hat einen Wert von $0.03\ J/m^2 \pm 0.006\ J/m^2$.

Unterhalb 900 K wird die Löslichkeit von Aluminium und Nickel ($c_{Al}=c_{Ni}+5$at%) durch Bestrahlung mit $2x10^{-6}$dpa/s erhöht und erreicht einen temperaturunabhängigen Wert von ca. 9 at% ($c_{Ni}+c_{Al}$). Diese Löslichkeit wird auch mit einer niedrigeren Dosisrate von 10^{-7}dpa/s bei 733 K erreicht.
Durch die Bestrahlung mit einer Dosisrate von $2x10^{-6}$dpa/s erhöht sich unterhalb 860 K die Diffusionskonstante auf einen nahezu temperaturunabhängigen Wert von $2x10^{-20}m^2/s$.
Unter Bestrahlung werden bei 673 K und 733 K Versetzungsringe gebildet. Oberhalb 773 K wurden keine Versetzungsringe gefunden. Die Ringe liegen vorwiegend auf (100)-Ebenen.
Die Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsvergröberung und die Bildung von Versetzungsringen läßt sich mit einer effektiven Leerstellenwanderungsenergie erklären, welche von etwa 1 eV bei 673 K auf 1.14 eV bei 823 K zunimmt. Diese Temperaturabhängigkeit deutet eine Bindung von Leerstellen an Verunreinigungen mit einer endlichen Bindungsenergie an.
Die Härte der Legierung hat ihr Maximum bei Ausscheidungsgrößen kleiner als 6 nm, was auf eine große Antiphasenenergie schließen läßt.
Die Härte von vorgetemperten Proben nimmt unter Bestrahlung durch die Bildung neuer kleiner Ausscheidungen stark zu.

7. Literatur

/1/ H. Ullmaier und W. Schilling, in: Physics of Modern Materials, Bd. 1, IAEA-SMR-46/105, Wien (1980) 301.

/2/ H. Ullmaier, Radiat. Eff. 101 (1986) 147.

/3/ "Phase Transformations during Irradiation", ed. F. V. Nolfi, 1983, Applied Science Publishers, London.

/4/ D. R. Harries in "Proc. Topical conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technol.", eds. J. W. Davis und D. J. Michel, AIME (1984) 141.

/5/ D. S. Gelles, J. Nucl. Mater. 149 (1987) 192.

/6/ D. V. Edmonds und R. W. K. Honeycombe in "Precipitation Processes in Solids", eds. K. C. Russel und H. I. Aaronson, AIME (1976) 121.

/7/ V. G. Rivlin und G. V. Raynor, Int. Met. Rev. 25 (1980) 79.

/8/ A. J. Bradley, J.I.S.I. 168 (1951) 233.

/9/ M. Kanao, Trans. Nat. Res. Inst. Met., vol.17, no.2 (1975) 77.

/10/ H. A. Calderon Banavides, Ph. D. Thesis, Northwestern University, 1986.

/11/ S. C. Kolesar, Ph. D. Thesis, Northwestern University, 1971.

/12/ M. Chigasaki und K. Soeno, J. Jpn. Inst. Met. 39 (1975) 817.

/13/ I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Sol. 19 (1961) 35.

/14/ C. Wagner, Z. Elektrochemie 65 (1961) 581.

/15/ A. D. Brailsford und P. Wynblatt, Acta metall. 27 (1979) 489.

/16/ P. W. Voorhees und M. E. Glicksman, Acta metall. 32 (1984) 2013.

/17/ J. A. Marqusee und J. Ross, J. Chem. Phys. 80 (1984) 536.

/18/ M. Tokuyama und K. Kawasaki, Physica 123A (1984) 386.

/19/ L. C. Brown, Acta metall. 37 (1989) 71.

/20/ P. W. Voorhees, J. Stat. Phys. 38 (1985) 231.

/21/ Y. Enomoto und K. Kawasaki, Acta metall. 37 (1989) 1399.

/22/ W. C. Johnson, Acta metall. 32 (1984) 465.

/23/ J. Hemmerich, R. Hölzle und W. Kogler, Kerntechnik 19 (1977) 67.

/24/ P. Jung, A. Schwarz und H. K. Sahu, Nucl. Instrum. Meth. A234 (1985) 331.

/25/ P. Jung, J. Nucl. Mater. 144 (1987) 43.

/26/ P. Jung, J. Nucl. Mater. 117 (1983) 70.

/27/ J. W. Edington, Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science, Bd. 1, Philips Technical Library (1975).

/28/ ibid. /27/, Bd. 2

/29/ W. Kesternich, in "Proceedings of the 8th European Congress on Electron Microscopy", Budapest, Ungarn, 2 (1984) 873.

/30/ J. I. Goldstein, D. B. Williams und G. Cliff, in "Principles of analytical electron microscopy", eds. D. C. Joy, A. D. Romig und J. I. Goldstein (1986).

/31/ Interpretation of Electron Diffraction Patterns, eds. K. W. Andrews, D. J. Dyson und S. R. Keown (1971).

/32/ S. R. Keown und D. J. Dyson, Journal of the iron and steel institute, August 1966

/33/ E. Siebel, Handbuch der Werkstoffprüfung, Bd. 2 (1955).

/34/ H. Wever und W. Seith, phys. stat. sol. a 28 (1975) 187.

/35/ F. Ichikawa, K. Yamakawa und F. E. Fujita, Scripta metall. 6 (1972) 929.

/36/ S. Takaki und H. Kimura, Scripta metall. 10 (1976) 1095.

/37/ A. J. Ardell und R. B. Nicholson, J. Phys. Chem. Solids 27 (1966) 1793.

/38/ H. C. Liu, C. Kinoshita und T. E. Mitchell, in "Phase Stability During Irradiations", eds. J. R. Holland, C. K. Mansur und D. I. Potter, AIME (1981) 343.

/39/ J. L. Brimhall und H. E. Kissinger, in "High Temperature Ordered Intermet. Alloys", eds. C. C. Koch, C. T. Liu und N. S. Stoloff, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 39 (1985) 173.

/40/ P. L. Rossiter und P. Wells, Phil. Mag. 24 (1971) 425.

/41/ K. Binder und D. Stauffer, Z. Physik B 24 (1976) 407.

/42/ S. Arajs, F. C. Schwerer und R. M. Fisher, phys. stat. sol. 33 (1969) 731.

/43/ J. W. F. Dorleijn, Philips Res. Repts. 31 (1976) 287.

/44/ G. Hettich, H. Mehrer und K. Maier, Scripta metall. 11 (1977) 795.

/45/ K. Hirano, M. Cohen und B. L. Averbach, Acta metall. 9 (1961) 440.

/46/ I. A. Akimova, V. M. Mironov und A. V. Pokoyev, Phys. Met. Metall. 56 (1983) 175.

/47/ Y. Iijima, K. Kimura und K. Hirano, Acta metall. 36 (1988) 2811.

/48/ H. Mehrer, K.Maier, G. Hettich, H. J. Mayer und G. Rein, J. Nucl. Mater. 69 & 70 (1978) 545.

/49/ L. Ruch, D. R. Sain, H. L. Yeh und L. A. Girifalco, J. Phys. Chem. Solids 37 (1976) 649.

/50/ L. A. Girifalco, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1171.

/51/ J. Crangle und G. M. Goodman, Proc. R. Soc. L. A 321 (1971) 477.

/52/ H. H. Potter, Proc. R. Soc. A 146 (1934) 362.

/53/ K. Hirano und Y. Iijima, in "Diffusion in Metals and Alloys", Balatonfüred, Ungarn, 1988.

/54/ H. Oikawa, Tech. Rep. Tohoku Univ. 47 (1982) 67.

/55/ J. Kucera, L. Kozak und H. Mehrer, Phys. stat. sol. (a) 81 (1984) 497.

/56/ R. Braun und M. Feller-Kniepmeier, Scripta metall. 20 (1986) 7.

/57/ R. J. Borg und C. E. Birchenall, Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) 980.

/58/ F. S. Buffington, K. Hirano und M. Cohen, Acta metall. 9 (1961) 434.

/59/ C. M. Walter und N. L. Peterson, Phys. Rev. 178 (1968) 922.

/60/ I. A. Campbell, Proc. Phys. Soc. 89 (1966) 71.

/61/ F. R. N. Nabarro, Theory of Crystal Dislocations, eds. N. F. Mott, E. C. Bullard und D. H. Wilkinson, Oxford (1967).

/62/ R. Sizmann, J. Nucl. Mater. 69 & 70 (1968) 386.

/63/ A. D. Brailsford und R. Bullough, J. Nucl. Mater. 69 & 70 (1978) 434.

/64/ H. E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger, J. Diehl, Scripta metall. 11 (1977) 803.

/65/ M. Kiritani, H. Takata, K. Moriyama und F. E. Fujita, Phil. Mag. A, vol.40, no.6 (1979) 779.

/66/ J. Verdone, A. Bourret und P. Moser, Radiat. Effects 61 (1982) 99.

/67/ P. Hautojärvi, T. Judin, A. Vehanen, J. Yli-Kauppila, J. Johansson, J. Verdone und P. Moser, Solid State Commun. 29 (1979) 855.

/68/ E. A. Little, R. Bullough und M. H. Wood, Proc. Roy. Soc. A372 (1980) 565.

/69/ T. Tabata, H. Fujita, H. Ishii, K. Igaki und M. Isshiki, Scripta metall. 14 (1981) 1317.

/70/ P. Jung und H. Klein, J. Nucl. Mater. 159 (1988) 360.

/71/ J. R. Cahoon, W. H. Broughton und A. R. Kutzak, metall. trans. 2 (1971) 1979.

/72/ W. Hüther und B. Reppich, Z. Metallk. 69 (1978) 628.

/73/ E. Hornbogen, Proc. 3. Int. Conf. on the strength of metals and alloys, Cambridge, 1973, 108.

/74/ B. Reppich, P. Schepp und G. Wehner, Acta metall. 30 (1982) 95.

/75/ L. M. Brown und R. K. Ham, in "Strengthening methods in crystals", eds. A. Kelly und R. B. Nicholson (1971).

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Sondergruppe "Mechanische Werkstoffeigenschaften" des Instituts für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Ullmaier danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit und sein förderndes Interesse.

Herrn Prof. Dr. W. Schilling danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P. Jung für die Anregung zu dieser Arbeit, die Unterstützung während der Bestrahlungsversuche, sowie für viele hilfreiche Diskussionen.

Herrn H. Klein danke ich für seine Hilfe bei der Vorbereitung der Bestrahlungsversuche und seine Unterstützung in allen Fragen der Elektronik.

Frau D. Meertens, Herrn W. Schmitz und Herrn J.Deutz möchte ich für ihre stets gezeigte Hilfsbereitschaft danken.

Bedanken möchte ich mich bei Frau E. Würtz für die Herstellung der REM-Aufnahme und Frau G. Waßenhoven und Herrn W. Fisseler für die Herstellung der Fotoarbeiten.

Bei der Bedienungsmannschaft des Zyklotrons bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit. Bei der Institutswerkstatt und der Glasbläserei möchte ich mich für die hohe Präzision ihrer Arbeiten bedanken.

Ferner möchte ich mich bei den Herren H. Gier und M. Beyss für die Unterstützung beim Aufschmelzen des Probenmaterials bedanken.