

FREIBERGER
FORSCHUNGSHEFTE

B 71

METALLKUNDE

HELMUT GÜNTHER SCHNEIDER

**Untersuchungen zur gesetzmäßigen Verwachsung
von α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram
mit ihren kubischen Nitriden**



UB FREIBERG

FFH

B 71

VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE LEIPZIG

1964

Institut für Metallkunde
u. Materialprüfung
der Bergakademie
Freiberg Sachs.

3379



17, 10

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

B 71

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFT

18

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

B 71

METALLKUNDE

Untersuchungen zur gesetzmäßigen Verwachsung von α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram mit ihren kubischen Nitriden

Von HELMUT GÜNTHER SCHNEIDER



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig

Freib. Forsch.-H.	B 71	S. 1—84	53 Bilder	4 Tabellen	Leipzig, Juni 1964
-------------------	------	---------	-----------	------------	--------------------

Mitteilung aus dem Institut für Angewandte Physik der Reinstoffe
Dresden, Direktor: Prof. Dr. phil. habil. *E. Rexer*, und dem Institut
für Werkstoffkunde und mechanische Technologie der Technischen
Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg, Direktor: Prof. Dr. rer.
nat. habil. *F. Günther*.

Geringfügig gekürzte Fassung der von der Fakultät für Verfahrenstechnik und Grundlagenwissenschaften der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg genehmigten Dissertation des Verfassers.

Referenten: Prof. Dr. rer. nat. habil. *F. Günther* und
Prof. Dr. phil. habil. *E. Rexer*.

Diese Arbeit wurde von der Gesellschaft Deutscher Berg- und Hüttenleute mit dem Ledebur-Preis 1961 ausgezeichnet.



XVI M42, B 71 D
FFFH

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften.
Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana.
– Verlag: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig W 31, Karl-Heine-Straße 27
(Fernruf 4441). – Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den
Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Bergaka-
demie Freiberg oder vom VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. – Vertrieb: In der
Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in der Deutschen Bundesrepub-
lik und in Westberlin durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich
Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstraße 4–6); in Österreich durch den GLOBUS-Buchvertrieb,
Wien I, Salzries 16; im übrigen Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen
Buch-Export und -Import, GmbH, Leipzig C 1, Postschließfach 276, oder den Verlag.
Gesamtherstellung: Druckwerkstätten Stollberg VOB, Stollberg (Erzgeb.), A.-Bebel-Str. 16 -
VOB UNION - III/6/50 0,45 764 (281). – VLN 152-915/120/64. Printed in Germany. – Alle Rechte
vorbehalten. – ES 20 F 6. – Karten MDI Nr. 490/64

I N H A L T

1.	Aufgabenstellung	7
2.	Literatúrauswertung	9
2.1.	Orientierte Substanzabscheidung im Sinne der Epitaxie	9
2.1.1.	Begriffsbestimmung	9
2.1.2.	Kinetik	10
2.2.	Nitridbildung mit α-Eisen, Molybdän und α-Wolfram	14
2.2.1.	Grundsätzliches	14
2.2.2.	Nitride des α -Eisens	15
2.2.2.1.	Das System Eisen–Stickstoff	15
2.2.2.2.	Fe_4N (γ')	16
2.2.2.2.1.	Struktur	16
2.2.2.2.2.	Die Orientierungsbeziehungen zwischen α -Eisen und γ' - Fe_4N	17
2.2.2.3.	Fe_{16}N_2 (α'')	23
2.2.2.3.1.	Struktur	23
2.2.2.3.2.	Die Orientierungsbeziehungen zwischen α -Eisen und α'' - Fe_{16}N_2	25
2.2.2.4.	Kinetik der Bildung von α'' - Fe_{16}N_2 und γ' - Fe_4N	26
2.2.3.	Nitride des Molybdäns und α -Wolframs	29
2.2.3.1.	Das System Molybdän–Stickstoff	29
2.2.3.2.	Mo_2N (γ)	30
2.2.3.2.1.	Struktur	30
2.2.3.2.2.	Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich	31
2.2.3.3.	Das System Wolfram–Stickstoff	31
2.2.3.4.	Die kubischen Nitrid- bzw Oxidnitridphasen des α -Wolframs	32
2.2.3.4.1.	W_2N (β)	32
2.2.3.4.1.1.	Struktur	32
2.2.3.4.1.2.	Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich	32
2.2.3.4.2.	Das fragliche W_2N (γ)	33
2.2.3.4.2.1.	Struktur	33
2.2.3.4.2.2.	Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich	33
2.2.3.4.3.	$\text{W}_{0,75}(\text{N}, \text{O})_{1,00}$	33
2.2.3.4.3.1.	Struktur	33
2.2.3.4.3.2.	Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich	33
2.2.3.4.4.	$\text{W}_{0,62}\text{N}_{0,62}\text{O}_{0,38}$	34
2.2.3.4.4.1.	Struktur	34
2.2.3.4.4.2.	Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich	34
2.2.3.4.5.	Zusammenfassende Besprechung der kubischen Nitrid- und Oxidnitridphasen des α -Wolframs	34

3.	Probenmaterial und Versuchsdurchführung	36
3.1.	Die für die Experimente benutzten Metalle	36
3.1.1.	α -Eisen	36
3.1.1.1.	Anlieferungszustand	36
3.1.1.2.	Verformung und Wärmebehandlung zur Erzielung größerer Kristallite	37
3.1.1.3.	Das Rekristallisationsprodukt	39
3.1.2.	Molybdän und α -Wolfram	43
3.1.2.1.	Anlieferungszustand	43
3.1.2.2.	Einkristallherstellung durch Elektronenzonenschmelze	43
3.1.2.3.	Das zonengereinigte, monokristalline Molybdän und α -Wolfram	44
3.2.	Die für die Experimente benutzten Gase NH_3 und H_2	48
3.3.	Die Nitrierung der drei Metalle	48
3.3.1.	Apparatur	48
3.3.2.	Nitrierprozeß	49
4.	Die Untersuchungsergebnisse und deren Deutung	50
4.1.	α -Eisen— γ' - Fe_4N	50
4.2.	Molybdän und α-Wolfram und ihre kubischen Nitride	57
4.2.1.	Die Struktur der kubischen Nitride	57
4.2.2.	Die Orientierungsbeziehungen zwischen den beiden Metallen und deren kubischen Nitriden	60
4.2.3.	Die Abhängigkeit der Wolfram- und Molybdännitridbildung von der Orientierung der metallischen Matrix	69
4.3.	Die Stellung der orientierten Nitridbildung in der Systematik der Epitaxie	72
4.3.1.	Genetische Gesichtspunkte	72
4.3.1.1.	α -Eisen und γ' - Fe_4N	72
4.3.1.2.	Molybdän— γ - Mo_2N , α -Wolfram— γ - W_2N bzw. γ' - W_3N_4	73
4.3.2.	Die übrigen Gliederungsmöglichkeiten	74
5.	Hinweise zur praktischen Nutzung der Untersuchungsergebnisse	77
6.	Zusammenfassung	80
7.	Literatur	82

1. Aufgabenstellung

Gegenüber anderen Elementen – außer Kohlenstoff – fällt Stickstoff durch seine hohe Beweglichkeit im Eisengitter auf. Stickstoff läßt sich bis zu relativ hohen Gehalten in Eisen und seinen Legierungen anreichern. Er bildet mit Eisen, das zur VIII. Nebengruppe des periodischen Systems der chemischen Elemente gehört, leicht Einlagerungsmischkristalle.

Im Gegensatz dazu nehmen die Metalle der VI. Nebengruppe, darunter Molybdän und Wolfram, ohne Änderung des Kristallgitters Stickstoff nicht in größeren Mengen auf. Die drei kubisch-raumzentrierten (krz) Metalle α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram bilden mit Stickstoff Einlagerungsverbindungen, die strukturell den intermetallischen Phasen sehr nahe stehen. Die Neigung, Nitride zu bilden, nimmt jedoch auch von α -Eisen über Molybdän nach α -Wolfram stark ab.

Die Beziehungen Eisen–Stickstoff haben große Bedeutung für die Oberflächenhärtung von Eisenwerkstoffen. Die exponierte Stellung dieser Beziehungen begründet die intensive Bearbeitung des Systems Eisen–Stickstoff während der vergangenen Jahrzehnte bis zur Gegenwart. Besonders in neuerer Zeit befaßten sich mehrere Untersuchungen mit den Orientierungsbeziehungen zwischen verschiedenen Eisennitriden und α -Eisen als Matrix.

Die vorgefundenen Verwachsungsverhältnisse entsprechen orientierter Substanzabscheidung im Sinne der Epitaxie. Dieser Begriff umfaßt jede gesetzmäßige strukturabhängige Verwachsung zwischen zwei unterschiedlichen kristallinen oder subkristallin geordneten Phasen.

In der Literatur werden überwiegend Epitaxiefälle beschrieben, die durch das Zusammentreffen zweier verschiedener, primär vorhandener Substanzen entstehen. Bei der Nitrierung beispielsweise von Eisen, Molybdän und Wolfram liegen die Verhältnisse anders. Der zweite Verwachsungspartner existiert primär nicht. Er bildet sich erst durch Reaktion des Stickstoffes mit der metallischen Matrix. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden u. a. auch diese Besonderheiten der orientierten Substanzabscheidung erörtert. Die vorhandene Literatur über die beiden wichtigen Eisennitride Fe_4N (γ' -Phase im System Eisen–Stickstoff) und Fe_{16}N_2 (α'' -Phase im System Eisen–Stickstoff) wird kritisch ausgewertet. Einige ergänzende Untersuchungen sollen diese Ergebnisse abrunden.

Der Aufstickung des α -Eisens und seinen beiden Nitriden γ' - Fe_4N und α'' - Fe_{16}N_2 , besonders dem γ' - Fe_4N , wird hier deshalb so viel Aufmerksamkeit geschenkt, weil es nach den o. a. Feststellungen interessant und nützlich erscheint, die diesbezüglichen, für α -Eisen ermittelten Beziehungen und Daten als Vergleichsmaterial für das Studium der Bildung der kubischen Nitride von Molybdän und α -Wolfram zu verwenden. Zwischen den Nitriden der drei krc Metalle sind gewisse strukturelle Ähnlichkeiten zu erwarten.

Im Zusammenhang mit den aus der Literatur bekannten Tatsachen wird versucht, die bisherigen Kenntnisse über das Nitrierverhalten von Molybdän und α -Wolfram durch eigene Untersuchungen zu erweitern, die Orientierungsbeziehungen zwischen den sich bildenden Nitridschichten und der Molybdän- und α -Wolfram-Matrix zu klären, die Beständigkeit solcher Nitridschichten gegenüber oxydierenden Säuren und den Einfluß der Nitridschichten auf die Oberflächenhärte der beiden hochschmelzenden Metalle zu überprüfen.

Die Untersuchungen wurden an Molybdän- und α -Wolframproben durchgeföhrt, die aus hochreinen Metallen durch Reduktion der entsprechenden Oxide dargestellt wurden. Die Proben wurden in Form von dünnen Scheiben (ca. 0,5 mm Dicke) hergestellt, die für die Untersuchungen geeignet waren. Die Nitrierungen wurden in geschlossenen Gefäßen bei verschiedenen Temperaturen (von 1000 bis 1200°C) in Stickstoffatmosphäre durchgeföhrt. Die Reaktionszeiten wurden von 1 bis 24 Stunden variiert. Nach dem Nitrieren wurden die Proben in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Nitridschichten durch Fällung mit Ammoniumhydroxid nachgewiesen. Die Schichtdicken wurden durch Messung der Stickstoffkonzentration in der Nitridschicht bestimmt. Die Orientierungsbeziehungen zwischen den Nitridschichten und der Matrix wurden durch Röntgenbeugungsuntersuchungen an dünnen Schichten untersucht. Die Oberflächenhärte wurde durch Messung der Eindringtiefe einer Kugelschraube bei verschiedenen Lasten bestimmt. Die Beständigkeit der Nitridschichten gegenüber oxydierenden Säuren wurde durch Messung der Gewichtsverluste bei Einwirkung von Salpetersäure und Chromsäure bestimmt.

2. Literaturlauswertung

Entsprechend der in der Arbeit auftretenden Problematik wird es für zweckmäßig gehalten, diesen Abschnitt in zwei Teile zu untergliedern. Einerseits handelt es sich um allgemeine Fragen der orientierten Substanzabscheidung im Sinne der Epitaxie und zum anderen um Probleme der Nitridbildung mit α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram und deren Orientierungsbeziehungen.

2.1. Orientierte Substanzabscheidung im Sinne der Epitaxie

2.1.1. Begriffsbestimmung

Als Epitaxie bezeichnet man die gesetzmäßige, strukturabhängige Verwachsung von kristallinen oder subkristallin geordneten Phasen verschiedener Art miteinander.

In [1] [2] [3] [4] [5] und [6] werden die grundsätzlichen Probleme der Epitaxie und Fragen der Systematik solcher Erscheinungen ausführlich dargelegt und zusammengefaßt.

Im Rahmen der abschließenden Auswertung der Versuchsergebnisse dieser Arbeit spielt auch die Stellung der orientierten Nitridbildung in der Systematik der Epitaxie eine Rolle. Bei der Diskussion der diesbezüglichen Resultate werden die wichtigsten, damit im Zusammenhang stehenden Punkte der verschiedenen Klassifikationsmöglichkeiten in knapper Form nochmals umrissen, soweit sie dem Verständnis des betreffenden Abschnittes (4.3.) unmittelbar dienen.

Deshalb kann hier auf weitere Erörterungen verzichtet werden.

Die rein makro- und mikroskopischen Betrachtungen der Epitaxie erstreckten sich über nahezu einhundert Jahre. Mit dem Aufkommen der Feinstrukturkristallographie wurde diese Betrachtungsweise von strukturellen Gesichtspunkten verdrängt. Die Mikroskopie bleibt natürlich dennoch eine wertvolle Methode zur Untersuchung und zur Ergänzung anderer Verfahren. Es setzte sich sehr bald die richtige Ansicht durch, daß eine exakte Untersuchung der Formen und Ursachen orientierter Substanzabscheidung nur über das Experiment zu erreichen ist. Künstliche Verwachsungen, die unter steuerbaren, verfolgbaren und bestimm- baren Bedingungen hergestellt wurden, bildeten demzufolge die Basis für alle weiteren Arbeiten.

Die grundlegenden Arbeiten von *Royer* [1] leiteten diesen Abschnitt der Epitaxieforschung ein. Damals standen vor allem geometrische Erörterungen im Vordergrund.

Dem Entwicklungsprozeß der Strukturlehre folgend, rückten Untersuchungen über Energetik und Reaktionskinetik in den Mittelpunkt der neueren Versuche

zur Klärung der Probleme der Epitaxie. Der Erkenntnisstand auf dem Gebiet der Epitaxie vervollständigte sich besonders rasch während der beiden letzten Jahrzehnte. Einerseits führten vor allem die gegen früher unvergleichlich besseren experimentellen und analytischen Möglichkeiten dazu, andererseits förderte das wachsende Interesse breiter Kreise der Technik diese Tendenz.

2.1.2. Kinetik

Kossel und *Stranski* (siehe [2] [3] [5] [7] [8] [9] [10] [11] [12]) entwickelten am Beispiel des Steinsalzgitters die molekularkinetische Theorie des Kristallwachstums. Sie ist auch die geeignete Grundlage für ähnliche Diskussionen über die Epitaxie.

Vorausgeschickt seien jedoch einige allgemeine Ausführungen.

Geht man z. B. von einer Schmelze aus, so werden sich infolge abnehmender Wärmebewegung geordnete Agglomerate von Atomen bzw. Molekülen bilden, sogenannte Keime. Diese erreichen auf Grund von Schwankungserscheinungen eine kritische Größe, von der aus sie spontan zu Kristallen weiterwachsen. Im weiteren Verlauf dieses Prozesses werden Atome zunächst ausschließlich an Stellen angelagert, an denen sie durch mindestens halb so viele Nachbaratome gebunden werden wie im Gitterinneren. Die Anlagerung geht hauptsächlich an der inneren Kante einer auf einer kristallographischen Grenzebene emporragenden Stufe von der Höhe einer Atomlage vor sich. Jeder der eingebauten Bausteine wird z. B. beim einfachen kubischen Gitter durch drei Nachbaratome festgehalten. Prinzip ist es, daß zunächst die am dichtesten besetzten Gittergeraden durch Reaktionen erster Ordnung ausgebildet werden [10]. Nach Auffüllung einer vollständigen Netzebene würden einzelne, außen angelagerte Atome keinen Halt mehr besitzen. Reaktionen höherer Ordnung müssen Flächenkeime erzeugen, damit das Kristallwachstum fortschreiten kann. Ein solcher Flächenkeim muß genügend stabil sein, um in Reaktionen niederer Ordnung weiterwachsen zu können, d. h., er muß eine bestimmte Mindestgröße dafür erreicht haben.

Bei der Erstarrung von Metallschmelzen scheint infolge des guten Unterkühlungsvermögens eine häufigere Flächenkeimbildung durch Schwankungserscheinungen möglich zu sein. Ebenso ist anzunehmen, daß bei der Kondensation von Dämpfen an Kristallen die Diffusion entlang der Oberfläche der Flächenkeimbildung förderlich ist. Enthält ein Kristall eine bis zur Oberfläche reichende Schraubenversetzung, so ist jede senkrecht zu ihr angeordnete Netzebene uneben. Sie bildet eine Spiralfläche von der Höhe des entsprechenden Burgersvektors. Die Bildung von Flächenkeimen wird nun beim reinen Eigenwachstum nicht notwendig sein.

Der Energiebetrag Φ' wird gewonnen, wenn neue Bausteine an das Ende einer isoliert gedachten Kette angelagert werden. Bei der Anlagerung eines Bausteines an die Kante einer Netzebene gilt der Energiebetrag Φ'' als Gewinn. Für die Anlagerung eines ersten Bausteines mitten auf einer Netzebene ist die Energiestufe Φ''' Ausdruck des hinzugekommenen Energiebetrages. Beim Beginn einer neuen Kette auf einer fertigen Netzebene fallen Φ'' und Φ''' zusammen. Bei der

Fortsetzung einer Kette auf einer fertigen Netzebene und neben einer abgeschlossenen Kette wirken Φ' , Φ'' und Φ''' additiv. Dies ist demzufolge der häufigste Anlagerungsschritt. Er vermittelt den höchsten Energiegewinn.

Die Flächenkeimbildung auf gitterfremder Unterlage ist im Falle der orientierten Substanzabscheidung im Sinne der Epitaxie Grundlage des Orientierungsvorganges. Sie wird durch stärkere Energiestufen als Φ''' hervorgerufen.

Störungen, wie Versetzungen, Leerstellen u. ä., sind bevorzugte Stellen für den orientierten Stoffabsatz, da sie die Keimbildung begünstigen.

Der Keimbildung auf gitterfremder Matrix folgen dann die Entwicklung der ersten eigenen Netzebene des Gastes und dessen Fortwachsen [2].

Aus der Häufigkeit anlagerungsbegünstigter Positionen ergibt sich, daß die Gastschubstanz auf monokristallinen Trägern vielfach in Form getrennter Kristallite aufwächst, die erst im Laufe des weiteren Wachstums eine geschlossene, monokristalline oder polykristalline, texturierte Schicht bilden; oder sie wachsen weiter zu größeren, voneinander isolierten Kristalliten.

Orientierte Verwachsungen beruhen nicht nur auf physikalischer Adsorption. Diese spielt als Initialprozeß bei der orientierten Aufwachsung eine entscheidende Rolle [13]. Bestimmend ist, insgesamt gesehen, eine festere Bindung Substrat-Gast. Mit Härte und Bindungsfestigkeit von Matrix und Gast steigen die Anregungsbedürftigkeit und damit die Anregungstemperaturen. Die Orientierungsmindesttemperaturen sind Temperaturen beginnender zweidimensionaler Reaktionen zwischen Wirt und Gast. Gleichnamig besetzte Netzebenen bzw. gleichnamig besetzte Gittergeraden, falls es sich um ungleichnamig besetzte Netzebenen handelt, werden für die Orientierung bevorzugt. Zusammenfassend kann man sagen, daß beim Eigenwachstum und bei der Auflösung von Kristallen einerseits sowie für das epitaxische Zusammenwachsen andererseits sogenannte energetisch bevorzugte Stufen eine wichtige Rolle spielen [2].

Nur eine enge Gitterpackung entlang von Reihen gleichwertiger Unebenheiten von der Höhe einer Atomschicht mit parallel dazu verlaufenden Potentialmulden ermöglicht es, daß die adsorbierten Struktureinheiten eines Gastes dicht genug gepackt sind, um einem Kristallkeim aus rein geometrischen Gründen schon Bildungsmöglichkeiten zu geben. Der so vollzogenen Keimstabilisierung kann nun das Weiterwachstum folgen.

Je komplizierter die Matrixfläche ist, um so weniger besteht die Möglichkeit für die Entwicklung einer adsorbierten Einheit zu einem Keim der erforderlichen kritischen Größe.

Bei der Keimbildung spielt u. a. auch die Oberflächendiffusion eine entscheidende Rolle (s. o.). Dieser Prozeß fördert die Häufigkeit der Keimbildung. Je nach der Oberflächenbeschaffenheit gibt es bestimmte, mehr oder weniger günstige, bevorzugte Diffusionswege. Die Möglichkeit der Beschränkung der Keimbildung auf eine Reihe mit wenigen Struktureinheiten wirkt günstig auf die Einregelung der Gastschubstanz.

Eine starke Schwächung der Keimbildungstätigkeit kann infolge Übereinstimmung der Abmessungen der Gitter beider Partner verursacht werden. Sind diese

nämlich gleich, geht die Grenzflächenenergie auf Null zurück und entspricht einer Totalbenetzung der Verwachsungsebene der Matrix [3].

Turnbull [14] entwickelte eine einfache Theorie zur Keimbildung auf gitterfremder Unterlage. Die Häufigkeit (I_S) der Keimbildung je Flächeneinheit der Unterlage (S) ist eine Funktion der Übersättigung (a) der auskristallisierenden Gastschubstanz (A) sowie der strukturellen und chemischen Beziehungen zwischen A und S . In zahlreichen Fällen ist es möglich, die strukturellen Beziehungen zwischen A und S und deren Einfluß auf die Kinetik der Keimbildung durch das geometrische Strukturverhältnis (δ) zwischen niedrigindizierten Gitterebenen in A und S mit ähnlichen Abmessungen und gleicher Bausteinanordnung zu beschreiben:

$$\delta = \left| \frac{\Delta a}{a_0} \right| \quad (1)$$

($a_0 \hat{=}$ Atomabstand in A ,

$\Delta a \hat{=}$ Differenz zwischen den entsprechenden Atomabständen in A und S)

Die Keimgröße wird durch

$$\varepsilon = \left| \frac{x - a_0}{a_0} \right| \quad (2)$$

(x = Gitterparameter des Keimes)

charakterisiert.

Die Keimbildungshäufigkeit ergibt sich zu

$$I_S = f(a, \delta, \beta) \quad (3)$$

(β = Faktor, bestimmt durch die Relationen zwischen A und S bezüglich Chemismus, Bindungstyp usw.)

Der Fall der unterkühlten Flüssigkeit als Lösungsmittel des Gastes soll hier unberücksichtigt bleiben.

Die Wirksamkeit verschiedener Träger hinsichtlich der Begünstigung der Keimbildung von A und S folgt der nachstehenden Gleichung:

$$a = f(\delta, \beta) I_S \quad (4)$$

Für jeden Träger gibt es einen einheitlichen Wert, der sich aus Gleichung (4) entsprechend einem gewissen konstanten und wahrnehmbaren Wert für die Keimbildungshäufigkeit je Flächeneinheit der Unterlage berechnen läßt.

Experimente bestätigen die Überlegungen *Turnbulls*. Er zieht die nachstehenden Schlußfolgerungen:

Die freie Energie eines Kristallkeimes kann unter der Voraussetzung berechnet werden, daß seine inneren thermodynamischen Eigenschaften mit den entsprechenden Eigenschaften des Makrokristalles identisch sind. Die Dicke der Übergangszone, in der die Eigenschaften vom Substrat in die des Gastes übergehen, muß im Verhältnis zur Keimdicke klein sein.

Zur Möglichkeit kohärenter bzw. inkohärenter Keimbildung ist folgendes zu sagen [15]:

Vorausgesetzt wird, daß Matrix und Gast mit Ebenen ähnlicher Bausteinanordnung aufeinandertreffen und daß die gemeinsame Fläche durch ein Versetzungsnetzwerk beschrieben werden kann, das Teilbereiche guter Passung miteinander verbindet [16] [17]. Die Linearabmessung einer solchen Insel in Atomabständen n beträgt:

$$n \approx \frac{1}{(\delta - \epsilon)} \quad (5)$$

Bei großem δ ist $n \approx 1/\delta$. Demnach wachsen die o. a. Teilbereiche der guten Passung mit abnehmendem δ .

Unter diesen Voraussetzungen ist bei sehr kleinem δ kohärente Keimbildung gegeben. Im Gegensatz dazu muß bei sehr großem δ inkohärente Keimbildung erwartet werden. Die Versetzungsdichte in der gemeinsamen Fläche nimmt damit zu. Die kohärente Keimbildung ist wahrscheinlich nur bis $\delta \ll 0,01$ möglich.

Turnbull baut mit diesen Ableitungen im wesentlichen auf den Ansichten von *Frank* und *van der Merwe* auf [18].

Partner gleicher oder ähnlicher Bindungsart werden im allgemeinen durch dieselben Gitterkräfte zusammengehalten, wie sie im Inneren der jeweiligen Partner wirksam sind. Kommt es aber zu Verwachsungen zwischen Kristallen sehr unterschiedlicher Bindungstypen, können sich im Verein mit dem Verwachsungsvorgang wesentlich andere Kräfte entwickeln, als sie den einzelnen Partnergittern zukommen. Zwischen diesen und den o. a. Passungsverhältnissen gibt es Wechselbeziehungen. Die dadurch beeinflussten geometrischen Verwachsungstoleranzen sind für einige Fälle in Durchschnittswerten bekannt und sehr unterschiedlich bemessen (siehe [2]).

Die Härte des Substrates beeinflusst ebenfalls das Maß der möglichen Toleranzen. Die Toleranzgröße engt sich mit steigender Trägerhärte ein.

Der Einfluß der Härte rührt daher, daß die als Akzeptoren wirkenden Oberflächenbausteine des Substrates depolarisiert und dadurch reaktionsträge geworden sind. Eine Anregung erreicht man im allgemeinen durch Erhitzung. Die Trägeraufheizung muß um so größer sein, je größer die Bindungsfestigkeit der mit dem Gast in Wechselwirkung tretenden Trägerbausteine ist. Somit ist die Abhängigkeit der Toleranzweiten auch von den Anregungsbedingungen erwiesen.

Es handelt sich bei diesen Prozessen um echte Platzwechselforgänge, die mit Hilfe der Aktivierung zu ermöglichen sind. Die Aktivierungstemperaturen kann man demzufolge auch als Temperaturen des beginnenden Platzwechsels auffassen [2] [19] [20].

Bei der Angabe der Toleranzweiten wurde bereits der Einfluß der Dielektrizitätskonstanten des Mediums, aus dem die Gastsubstanz ausgeschieden wird, auf die Passungsverhältnisse erwähnt. Je kleiner die Dielektrizitätskonstante ausfällt, um so unterschiedlichere Gitter können orientiert im Sinne der Epitaxie miteinander verwachsen [21] [22] [23].

Im Vakuum ist die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1$. Die Dielektrizitätskonstanten der Gase weichen von 1 nur geringfügig ab. Eine Abscheidung der Gastschubstanz aus der gasförmigen Phase würde demnach den günstigsten Fall zur Erzielung orientierter Verwachsungen darstellen [2].

2.2. Nitridbildung mit α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram

2.2.1. Grundsätzliches

Die Nitrierung der o. a. Metalle kann u. a. durch die Einwirkung gasförmigen Stickstoffes auf diese Metalle erreicht werden. Durch Eindiffusion des Stickstoffes bilden sich zunächst α -Einlagerungsmischkristalle. Da Stickstoff in Molybdän und

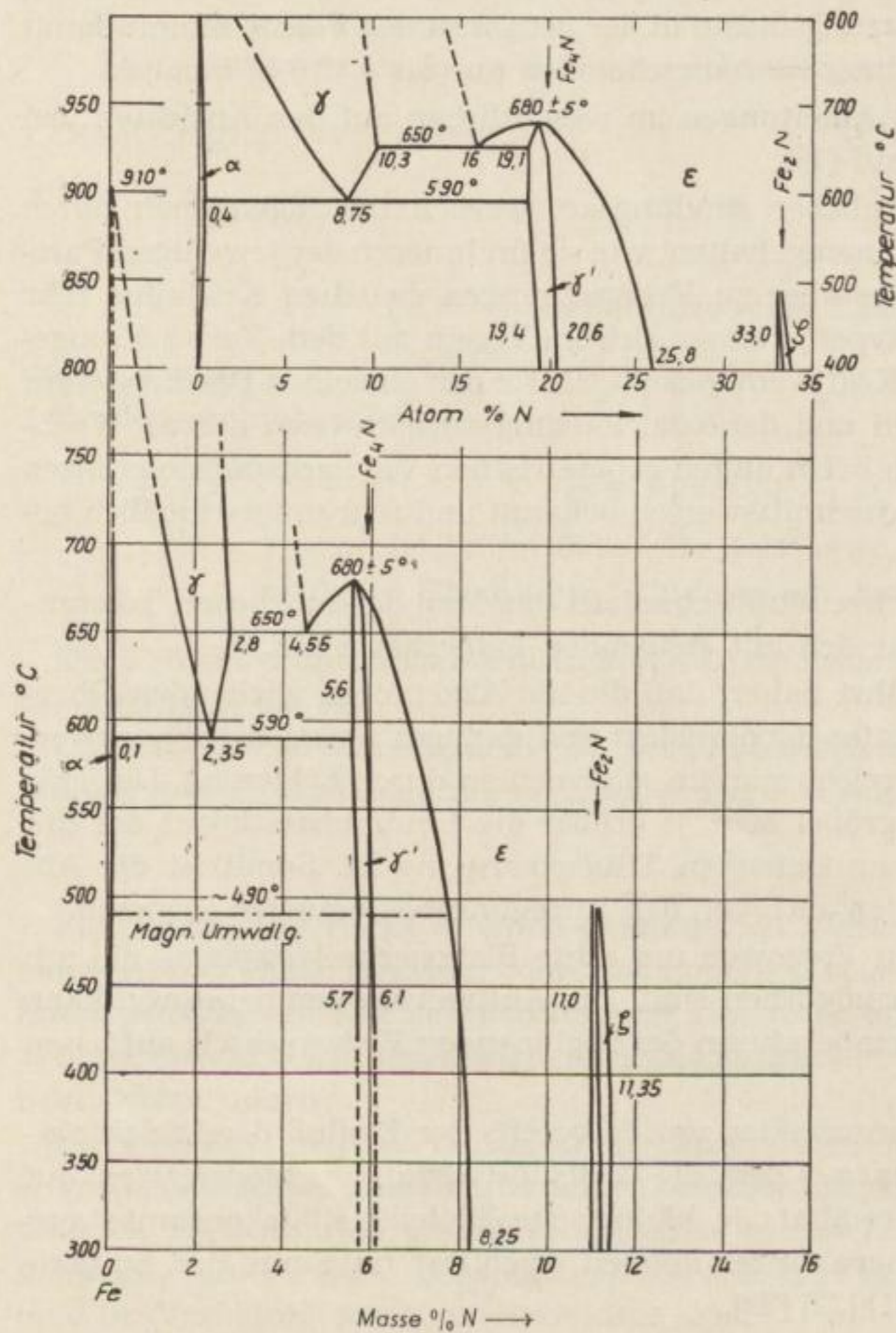


Bild 1
Phasendiagramm Fe-N
nach Hansen [28]

α -Wolfram nur sehr geringfügig löslich ist, kann man die α -Einlagerungsmischkristallbildung nur bedingt auf diese Metalle beziehen. Nach Überschreiten des Lösungsvermögens der krz Gitter für Stickstoff findet ein Ausscheidungsvorgang statt, der zur Nitridbildung führt.

Für das Entstehen eines Keimes bei der Nitridbildung und für das Wachstum der Nitride sind Diffusionsprozesse entscheidend. Von ihnen hängt das Ausmaß der Materialzufuhr ab.

Seith [24] unterscheidet generell drei Stadien des Ausscheidungsprozesses:

- a) Keimbildung
- b) Diffusion des Materials an die Ausscheidungsfläche
- c) Oberflächenreaktion beim Einbau der Atome in diese Fläche

Die Nitride der T-Metalle weisen Einlagerungsstrukturen auf [10] [25].

Sie sind metallischer Natur und kommen den Legierungen vom Typ der intermediären Kristallarten nahe [25]. Der metallische Bindungsanteil steht im Vordergrund. Eine heteropolare Komponente ist daneben zusätzlich wirksam [26] [27]. In einer Reihe von Nitridphasen der T-Metalle ist eine Verlagerung der metallischen Hauptbindungskraft zur homöopolaren zu beobachten. Die o. a. Einlagerungsphasen sind sehr hart. Ihr Schmelzpunkt kann bis zu 1000 °C über dem des Grundmetalles liegen [10].

2.2.2. Nitride des α -Eisens

2.2.2.1. Das System Eisen–Stickstoff

Bild 1 zeigt das Phasendiagramm Eisen–Stickstoff. Dieses Schaubild wurde aus [28] entnommen. Es stellt die Gleichgewichtsverhältnisse bei den Dissozia-

Tabelle 1. Zusammenstellung der im System Eisen–Stickstoff auftretenden Nitrid-Phasen

Phase	Struktur	Gitterparameter (kX)
α -Fe	kubisch-raumzentriert (krz)	$a_0 = 2,8605 - 2,8662 *$
γ -Fe	kubisch-flächenzentriert (kFz)	$a_0 = 3,571 - 3,637 *$
α'' (Fe_{16}N_2)	tetragonal-raumzentriert (trz) (8 trz Teilzellen bauen die Elementarzelle auf. Genauere Angaben erfolgen im Text)	$a_0 = 5,72$ $c_0 = 6,29$ $c_0/a_0 = 1,10$
γ' (Fe_4N)	kubisch-flächenzentriertes (kFz) Eisengrundgitter mit eingelagertem Stickstoff (Genauere Angaben erfolgen im Text)	$a_0 = 3,783 - 3,803 *$
ϵ ($\text{Fe}_4\text{N} - \text{Fe}_2\text{N}$)	hexagonal dichteste Packung	$a_0 = 2,660 - 2,764$ $c_0 = 4,344 - 4,420$ $c_0/a_0 = 1,633 - 1,599$
ϵ' (Fe_2N)	orthorhombisch	$a_0 = 2,764$ $b_0 = 4,829$ $c_0 = 4,435$

* Die Angaben der zitierten Autoren liegen zwischen diesen Werten.

tionsdrücken von NH_3 dar. Die Wahl dieser Form war empfehlenswert, weil Vf. bei seinen Untersuchungen die Aufstickung mit einem H_2/NH_3 -Gemisch vorgenommen hatte.

Es existieren die in Tabelle 1 dargestellten Phasen [28] [29] [30] [31] [32] [33].

Die Löslichkeit des Stickstoffes im Eisengitter und die Homogenitätsbereiche der einzelnen Nitridphasen sind aus Bild 1 zu entnehmen. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß bezüglich dieser Angaben die Literaturwerte in gewissen Grenzen schwanken. Das gleiche gilt auch für die Gitterparameter.

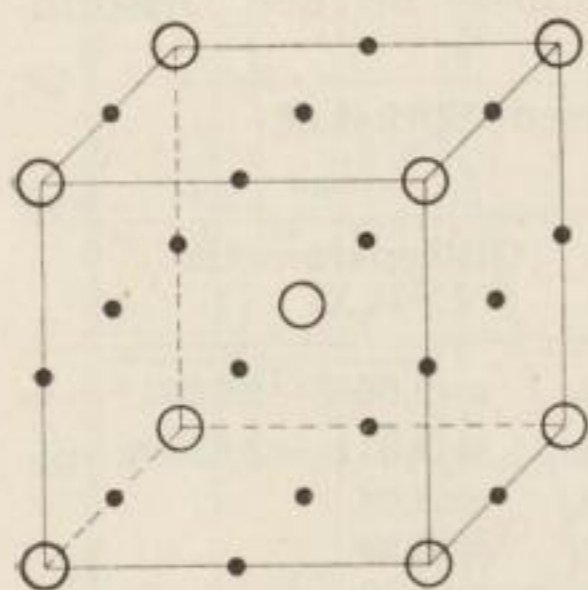
Von den angeführten Verbindungen sollen nur die beiden, die für die Arbeit als bedeutungsvoll angesehen werden, herausgegriffen werden: Fe_4N (γ') und Fe_{16}N_2 (α'').

Im folgenden wird die über beide Phasen vorhandene Literatur referiert und kritisch ausgewertet.

2.2.2.2. Fe_4N (γ')

2.2.2.2.1. Struktur

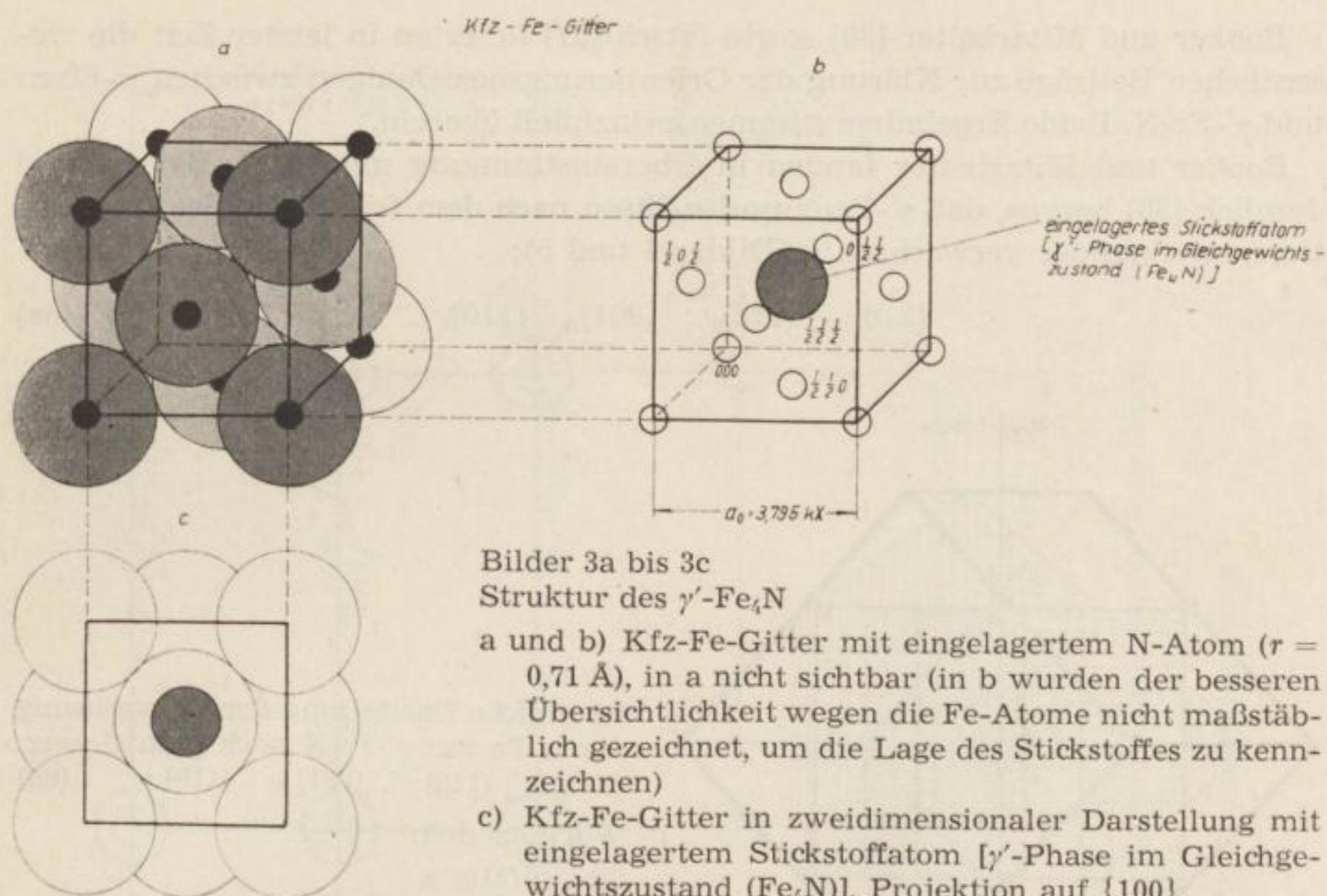
Im Löslichkeitsbereich des α -Eisens für Stickstoff können sich die eindiffundierten Stickstoffatome auf den in Bild 2 angegebenen Einlagerungsplätzen im α -Eisen-Gitter absetzen [34] [35]. Es werden natürlich nie alle Plätze in einer solchen Elementarzelle besetzt. Entsprechend der geringen Löslichkeit für Stickstoff wird auch nicht einmal jede Elementarzelle des α -Eisens ein Stickstoffatom aufnehmen. Die Einlagerungsdichte ist wesentlich geringer. Im Bereich der maximalen Löslichkeit kommt ein Stickstoffatom auf etwa 50 α -Eisen-Elementarzellen.



- - Lage der Fe-Atome im α -Fe-Gitter
● - Mögliche Einlagerungsplätze für Stickstoff

Bild 2
Mögliche Einlagerungsplätze
für Stickstoff im α -Fe,
nach [35]

Mit steigendem Stickstoff-Gehalt kann sich im geeigneten Temperaturbereich (s. Bild 1) unter gleichzeitiger polymorpher Umwandlung des Grundgitters (s. o.) die γ' -Phase bilden. Diese Phase baut sich aus einem kubisch-flächenzentrierten (kfz) Eisengrundgitter auf, in dessen Zentrum ein Stickstoffatom eingelagert ist (Bild 3).



Die Eisenatome besetzen die Gitterpunkte: 000 , $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 0 \ 1/2$, $0 \ 1/2 \ 1/2$.

Die Stickstoffatome ordnen sich in $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ an.

Dvoryankina und *Pinsker* [36] konnten in einer neueren elektronenmikroskopischen Untersuchung eine geringfügige Störung des sich in der Formel Fe_4N ausdrückenden stöchiometrischen Verhältnisses nachweisen. Es liegt ein geringer Stickstoffüberschuß vor. Diese Verschiebung der Stoffanteile ist strukturanalytisch durch schwache Überstruktureffekte erkennbar.

Die Elementarzellenabmessung wird von verschiedenen Autoren (s. o.) mit Werten zwischen $a_0 = 3,783$ und $3,803 \text{ kX}$ angegeben. Diese Werte sind vom Stickstoffgehalt abhängig. Als Beispiel dafür seien die von *Burdese* [33] ermittelten Größenveränderungen angeführt:

$$a_0 = 3,788 (5) \text{ kX} \text{ bei einem Stickstoffgehalt der } \gamma' \text{-Phase von } 5,64\%$$

$$a_0 = 3,797 (0) \text{ kX} \text{ bei einem Stickstoffgehalt der } \gamma' \text{-Phase von } 5,88\%$$

$$a_0 = 3,803 (2) \text{ kX} \text{ bei einem Stickstoffgehalt der } \gamma' \text{-Phase von } 6,14\%$$

Aus den vorliegenden Daten läßt sich ein nahezu linearer Anstieg ableiten.

2.2.2.2. Die Orientierungsbeziehungen zwischen α -Eisen und γ' - Fe_4N

Es ist eine schon länger bekannte Tatsache, daß sich die Nitridausscheidungen in Stahl und Eisen gegenüber der Matrix regelmäßig anordnen.

Eingangs wurde bereits darauf hingewiesen, daß es sich bei dieser Erscheinung um orientierte Verwachsungen im Sinne der Epitaxie handelt.

Booker und Mitarbeiter [30] sowie *Pitsch* [37] lieferten in letzter Zeit die wesentlichen Beiträge zur Klärung der Orientierungsbeziehungen zwischen α -Eisen und γ' -Fe₄N. Beide Ergebnisse stimmen prinzipiell überein.

Booker und Mitarbeiter fanden in Übereinstimmung mit *Mehl*, *Barrett* und *Jerabek* [38] heraus, daß γ' -Fe₄N und α -Eisen nach dem folgenden Gesetz orientiert, miteinander verwachsen (s. Bilder 4 und 5):

$$(210)_\alpha \parallel (112)_{\gamma'} ; [001]_\alpha \parallel [\bar{1}10]_{\gamma'} \quad (6a)$$

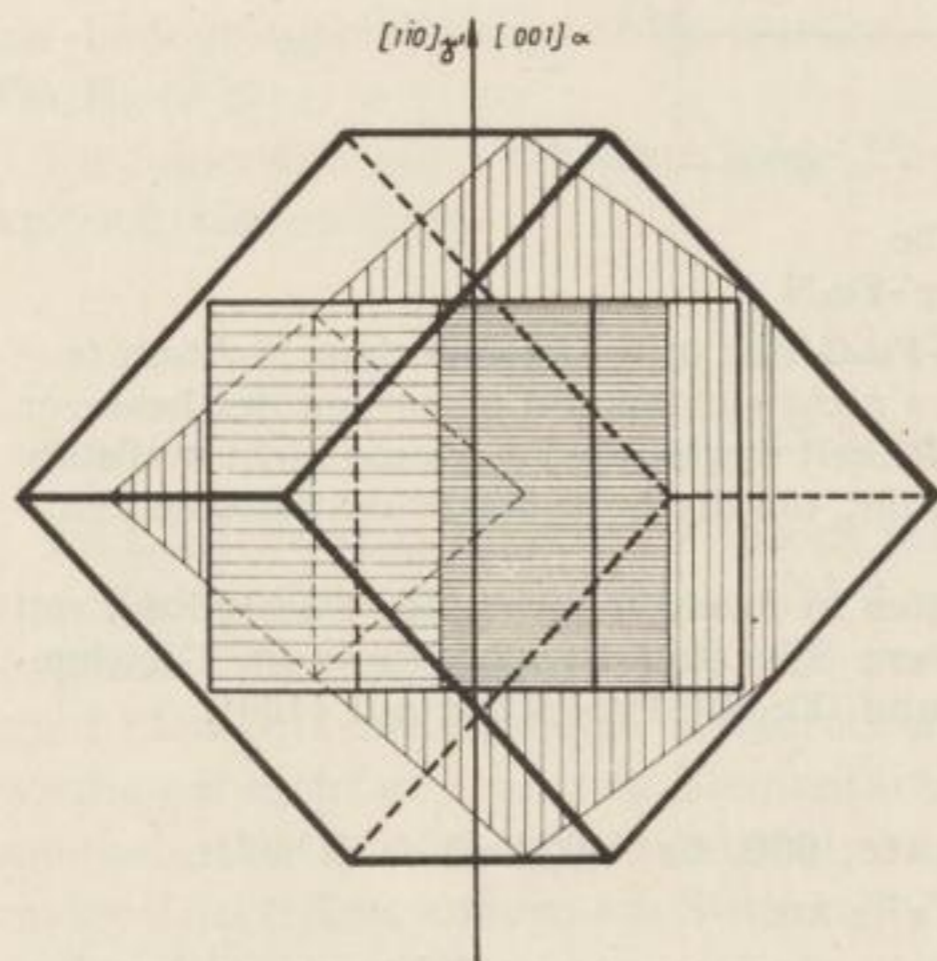


Bild 4
Räumliche Darstellung der Verwachsung von α -Fe mit γ' -Fe₄N nach dem Gesetz: $(210)_\alpha \parallel (112)_{\gamma'}$, $[001]_\alpha \parallel [\bar{1}10]_{\gamma'}$, (6a)

Würfelmodell:

||||| $\cong (210)_\alpha$

==== $\cong (112)_{\gamma'}$

|-Begrenzung des γ' -Würfels

| -Begrenzung des α -Würfels

Pitsch bestätigt dieses Gesetz (s. Bild 6):

$$(\bar{1}02)_\alpha \parallel (\bar{1}1\bar{2})_{\gamma'} ; [0\bar{1}0]_\alpha \parallel [110]_{\gamma'} \quad (6b)$$

und gibt nur andere Indizesfolgen an.

Er fand eine zusätzliche Verwachsungsgesetzmäßigkeit (s. Bilder 7 und 8):

$$(201)_\alpha \parallel (\bar{1}11)_{\gamma'} ; [0\bar{1}0]_\alpha \parallel [110]_{\gamma'} \quad (7)$$

Die Bilder 9, 10, 11 und 12 zeigen die Lagen der verschiedenen Verwachsungsebenen in α -Eisen und γ' -Fe₄N an vereinfachten Würfelmodellen. Es wird in diesen Zeichnungen klar, daß die sich nur durch Vorzeichen und Zahlenfolge innerhalb der *Millerschen* Indizes unterscheidenden Werte von *Booker* und *Pitsch* gleichwertig sind. Der Grund dafür ist die kubische Symmetrie der beiden Phasen.

In den Bildern 4, 6 und 7 sieht man, wiederum an Hand vereinfachter Würfelmodelle dargestellt, die Orientierungsbeziehungen zwischen beiden Phasen.

Die Bilder 5 und 8 spiegeln die zweidimensionale Darstellung von Netzebenen-ausschnitten zur Charakterisierung der o. a. zwei Verwachsungsgesetze im Zusammenhang mit der Bausteinanordnung in den Verwachsungsebenen der Partnergitter wider. Darin sind die am Verwachsungsprozeß beteiligten, unterschiedlich gelagerten Bausteine mit ihren Koordinaten bezeichnet worden. Die Lage des

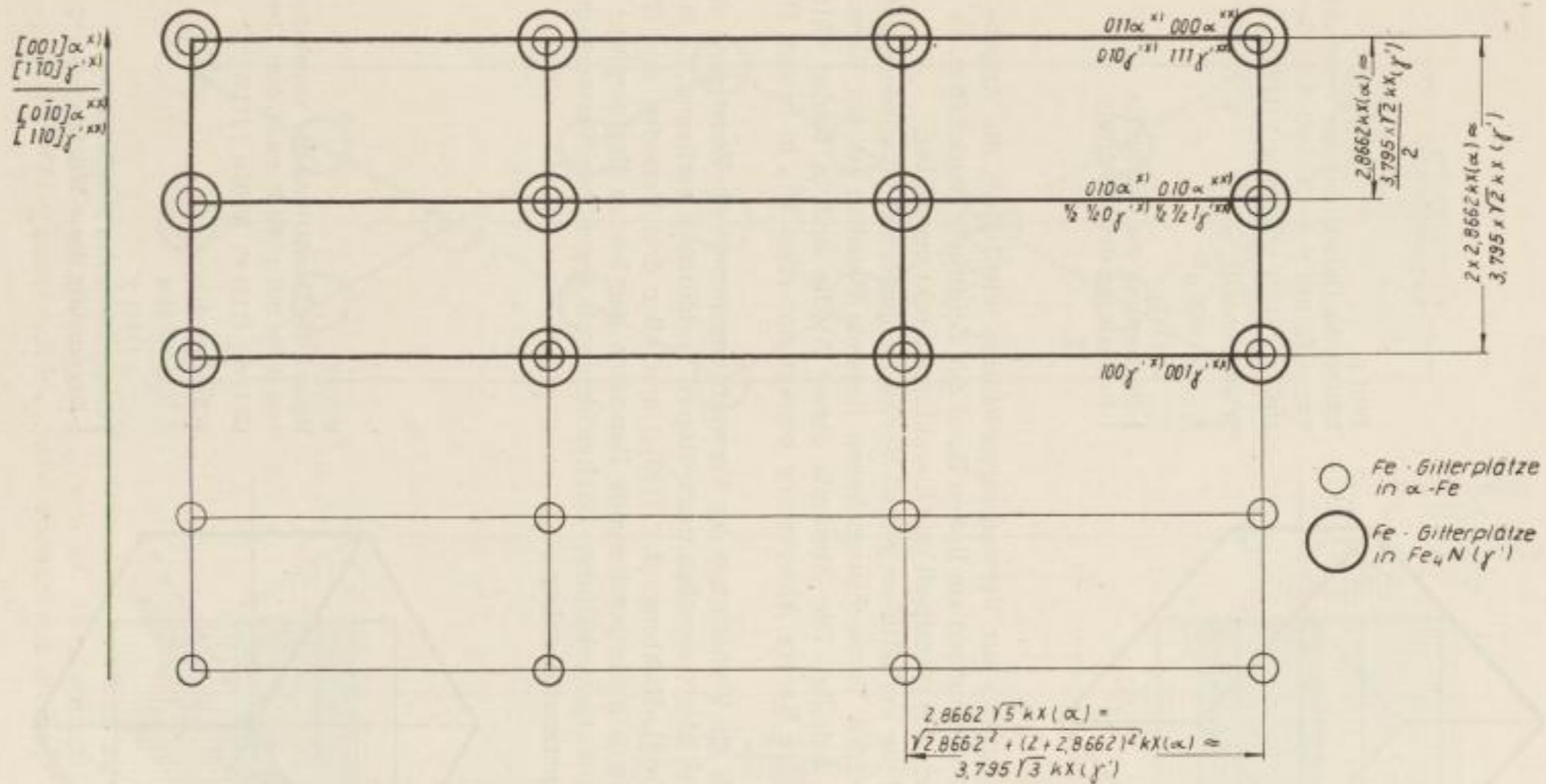


Bild 5. Zweidimensionale Darstellung der miteinander verwachsenen Netzebenen von α -Fe und Fe_4N (γ'). $(112) \gamma' \parallel (210) \alpha$, $[\bar{1}10] \gamma' \parallel [001] \alpha^*$; $(\bar{1}\bar{1}2) \gamma' \parallel (\bar{1}02) \alpha$, $[\bar{1}10] \gamma' \parallel [0\bar{1}0] \alpha^{**}$; Bausteinanordnung

*) nach Angaben von Booker und Mitarb. **) nach Angaben von Pitsch

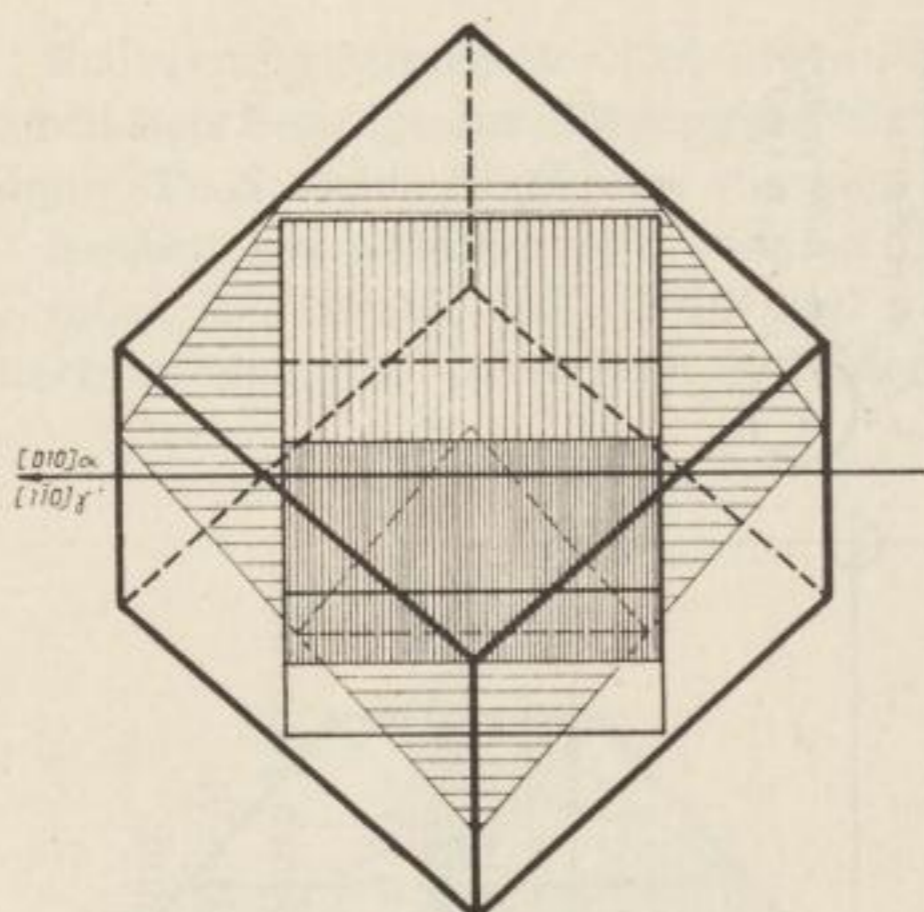


Bild 6
Räumliche Darstellung der Verwachsung
von α -Fe mit γ' -Fe₄N nach dem Gesetz:
 $(102) \alpha \parallel (112) \gamma'$, $[010] \alpha \parallel [110] \gamma'$, (6b)

Würfelmodell:

||||| $\cong (102) \alpha$

≡≡≡ $\cong (112) \gamma'$

|-Begrenzung des γ' -Würfels

| -Begrenzung des α -Würfels

Netzebenenanschnittes zur Verwachsungsrichtung wird durch die Angabe der parallelen Achsenrichtungen am linken Rand der Zeichnung beschrieben. In beiden Fällen stehen sich prinzipiell nur Eisenatome direkt gegenüber.

In Bild 5 sind die Verhältnisse gemäß Verwachsungsformel (6) wiedergegeben. Jeder in den beiden Verwachsungsebenen liegende Baustein ist am Verwachsungsgeschehen beteiligt. Die Abstände dieser Atome sind in beiden Gittern nahezu gleich. Ihre lineare Abweichung beträgt nur etwa 5% in beiden Richtungen.

Bild 8 umreißt die Verhältnisse der Verwachsungsformel (7). Es ist ganz deutlich zu sehen, daß hier wesentlich ungünstigere Verhältnisse vorliegen. Es fallen senkrecht zur $[010]_{\alpha}$ -Richtung (d. i. $[102]_{\alpha}$) erst aller drei Perioden der (201)-Ebene des α -Eisens korrespondierende Bausteine der beiden Partnergitter zusammen. Die Bindungsverhältnisse dürften demnach gegenüber Verwachsungsformel (6) ungünstiger ausfallen.

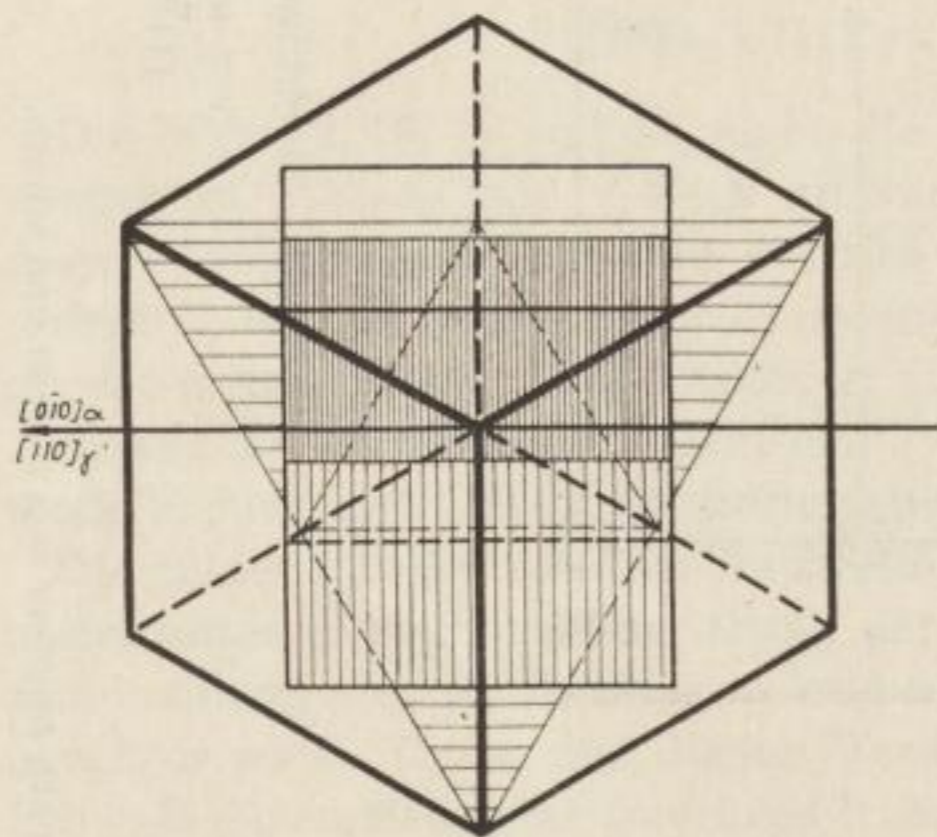


Bild 7
Räumliche Darstellung der Verwachsung
von α -Fe mit γ' -Fe₄N nach dem Gesetz:
 $(201) \alpha \parallel (111) \gamma'$, $[010] \alpha \parallel [110] \gamma'$, (7)

Würfelmodell:

||||| $\cong (201) \alpha$

≡≡≡ $\cong (111) \gamma'$

|-Begrenzung des γ' -Würfels

| -Begrenzung des α -Würfels

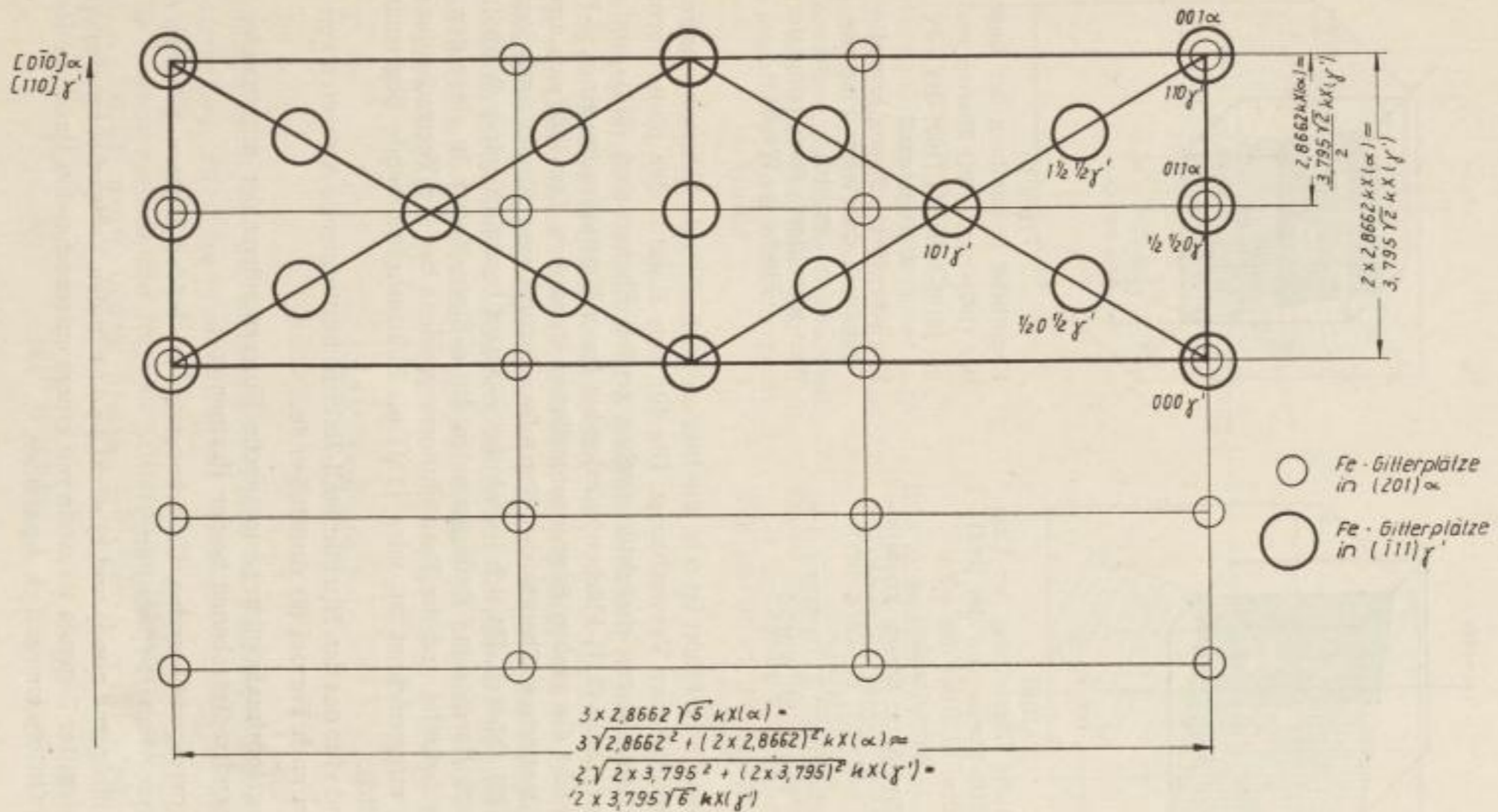


Bild 8. Zweidimensionale Darstellung der miteinander verwachsenden Netzebenen von α -Fe und Fe_3N (γ'). $(201) \alpha \parallel (111) \gamma'$; $[010] \alpha \parallel [110] \gamma'$; Bausteinanordnung

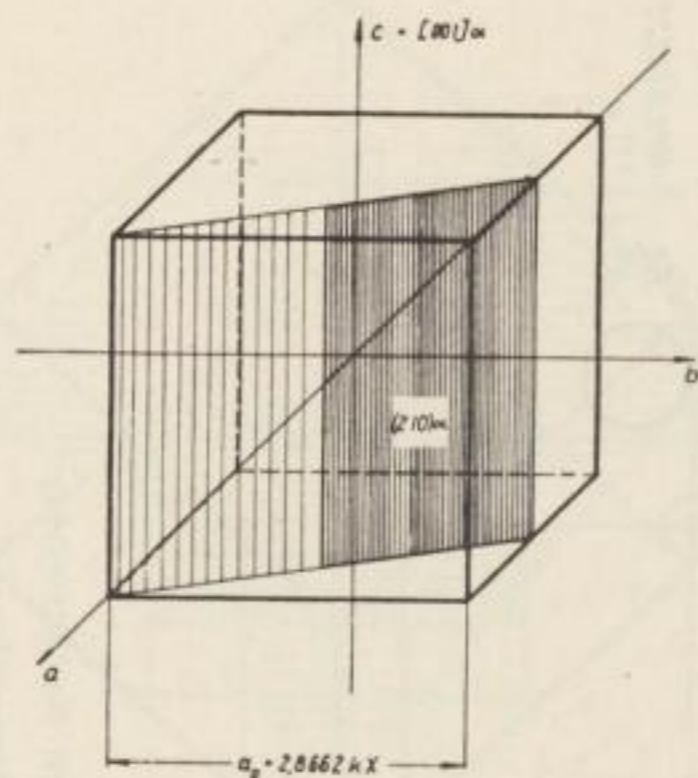


Bild 9

Räumliche Darstellung der Lage der (210)-Ebene und der [001]-Achse in {100} des α -Fe;
 Würfelmodell
 Eng schraffiert: Streng kristallographisch definierter Flächenbereich
 Weit schraffiert: Fortsetzung der Fläche im Würfel

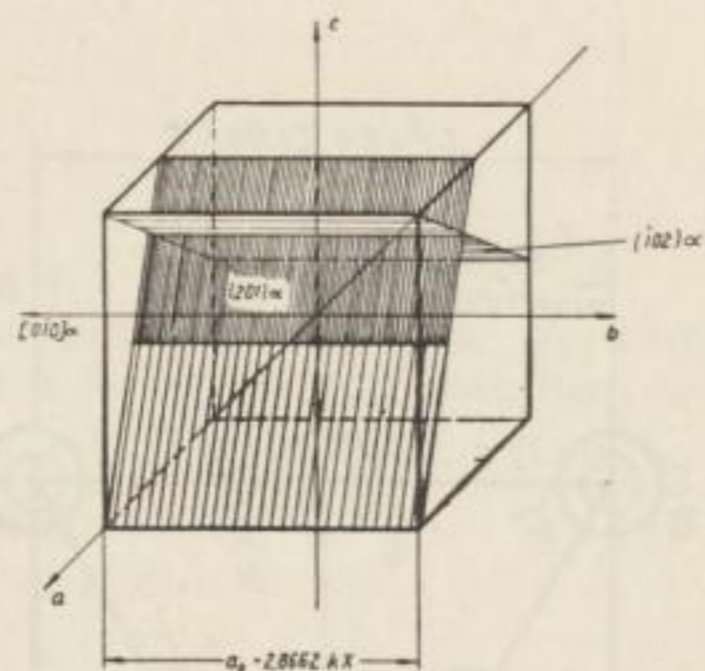


Bild 10

Räumliche Darstellung der Lage der (102)- und (201)-Ebenen und der [010]-Achse in {100} des α -Fe;
 Würfelmodell
 Eng schraffiert: Streng kristallographisch definierter Flächenbereich
 Weit schraffiert: Fortsetzung der Fläche im Würfel

Ein interessanter Effekt ist u. a. die hier zu beobachtende habitusbestimmende Wirkung epitaxialer Verwachsung. Die für den Habitus der plattenförmigen γ' -Nitridausscheidungen charakteristischen großen Ebenen sind (211)- und analoge Flächen. Diese (211)-Flächen würden bei freier Kristallisation eines γ' -Fe₄N-Kristalles nicht die großen Begrenzungsflächen darstellen. Das läßt sich aus der molekularkinetischen Theorie des Kristallwachstums von *Kossel* und *Stranski* [7] [9] [11] [39] ableiten. Da sich jedoch das γ' -Nitrid bezüglich seiner Wachstumscharakteristik durch seine Einlagerung in die α -Eisen-Matrix in einer gewissen Zwangslage befindet und die Bausteinkorrespondenz bei der Verwachsung nach Formel (6) ausgezeichnet ist, wird {211} als habitusbestimmende Begrenzungsfläche möglich.

Die Gründe für das den Nitridkristall-Habitus bestimmende Auftreten von Verwachsungen nach Formel (6) sind folgende:

- Es liegt optimale gittergeometrische Korrespondenz der miteinander verwachsenden Netzebenen beider Partner vor.
- Die korrespondierenden Gitterbausteine in beiden Gittern gehören einer einzigen Atomart (Eisen) an.
- Schlußfolgernd aus a) und b) wirkt j e d e r in den Verwachsungsebenen der Partnergitter liegende Baustein mit einem entsprechenden Baustein des anderen Gitters energetisch zusammen.

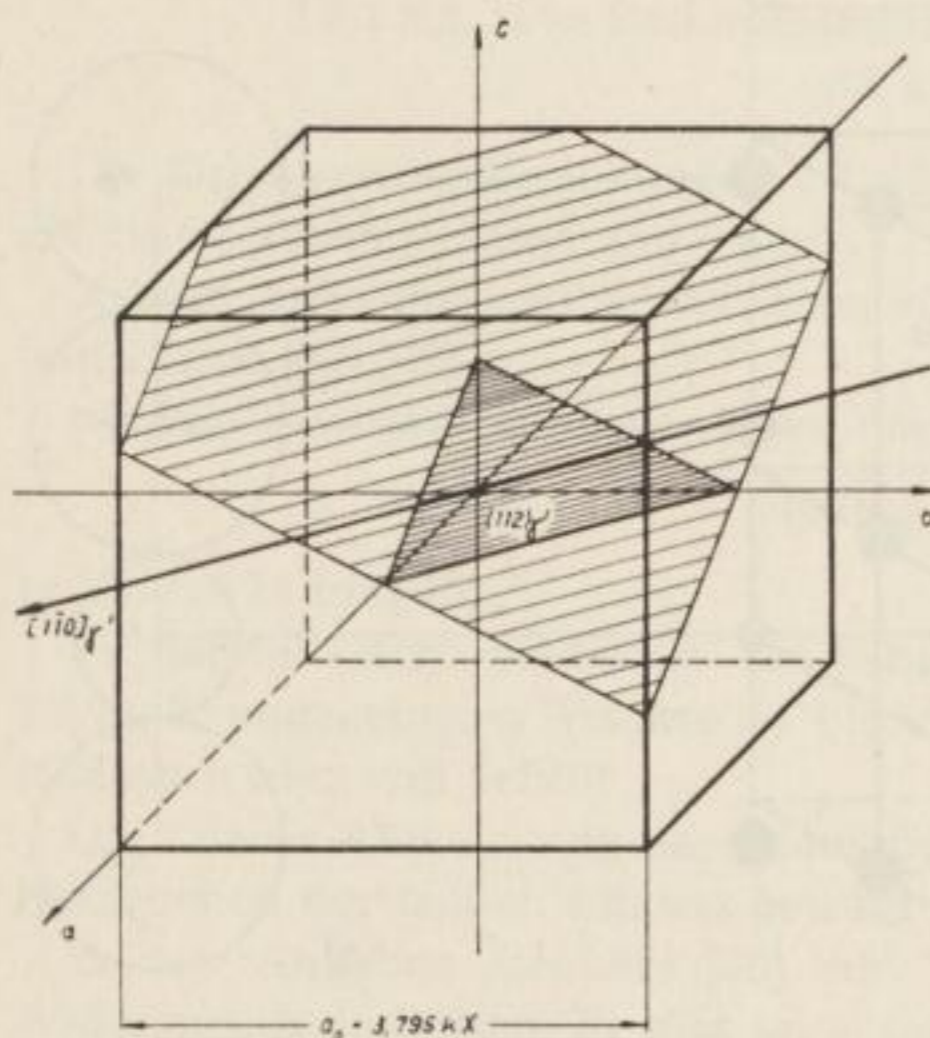


Bild 11. Räumliche Darstellung der Lage der (112)-Ebene und der $[110]$ -Achse in $\{100\}$ des γ' - Fe_4N ; Würfelmodell
Eng schraffiert: Streng kristallographisch definierter Flächenbereich
Weit schraffiert: Fortsetzung der Fläche im Würfel

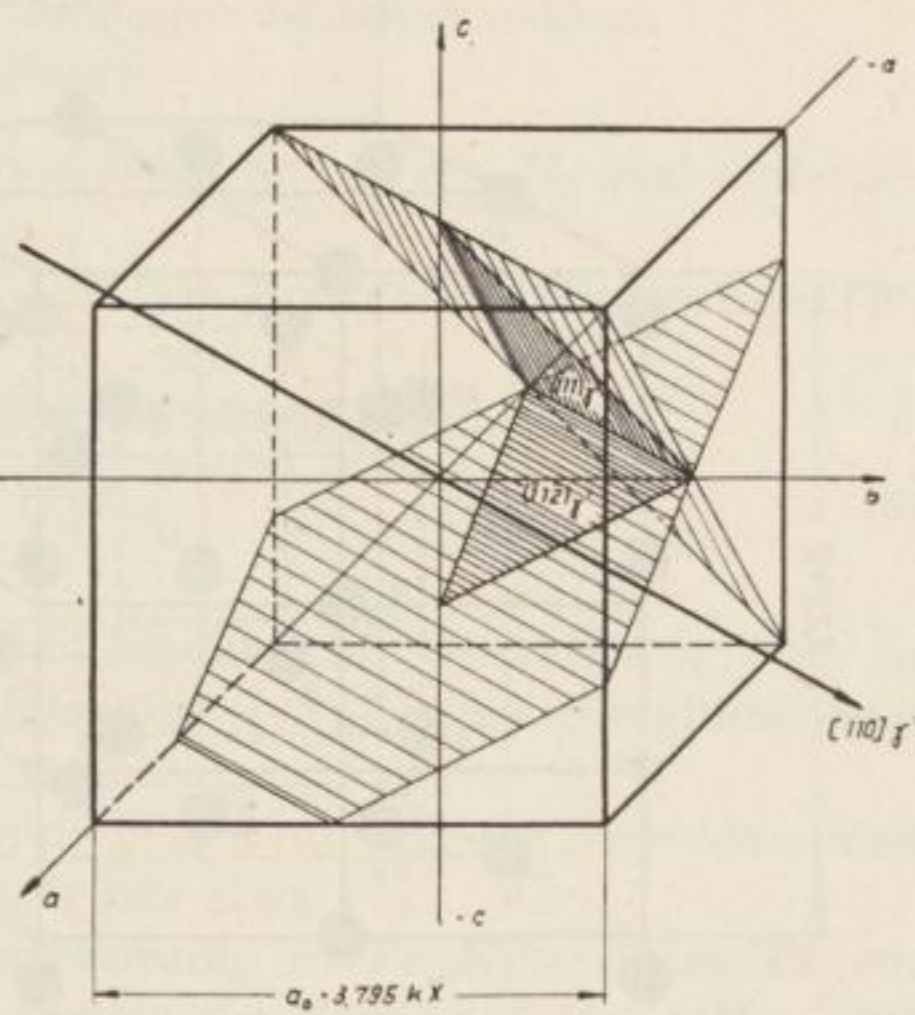


Bild 12. Räumliche Darstellung der Lage der $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ - und $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ -Ebenen und der $[110]$ -Achse in $\{100\}$ des γ' - Fe_4N ; Würfelmodell
Eng schraffiert: Streng kristallographisch definierter Flächenbereich
Weit schraffiert: Fortsetzung der Fläche im Würfel

Die unter a) bis c) angeführten Verhältnisse stellen in ihrer Gesamtheit den günstigsten Fall einer Simultanebene dar.

Für das Gesetz der Formel (7) treffen a) und c) nicht zu.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß jeweils beide Gesetze (6) und (7) nebeneinander an einem γ' -Kristall zu beobachten sind. Sie bestimmen gemeinsam das Aussehen der Nitridkristalle, wobei auf Formel (6) aus den o. a. Gründen das Schwergewicht fällt.

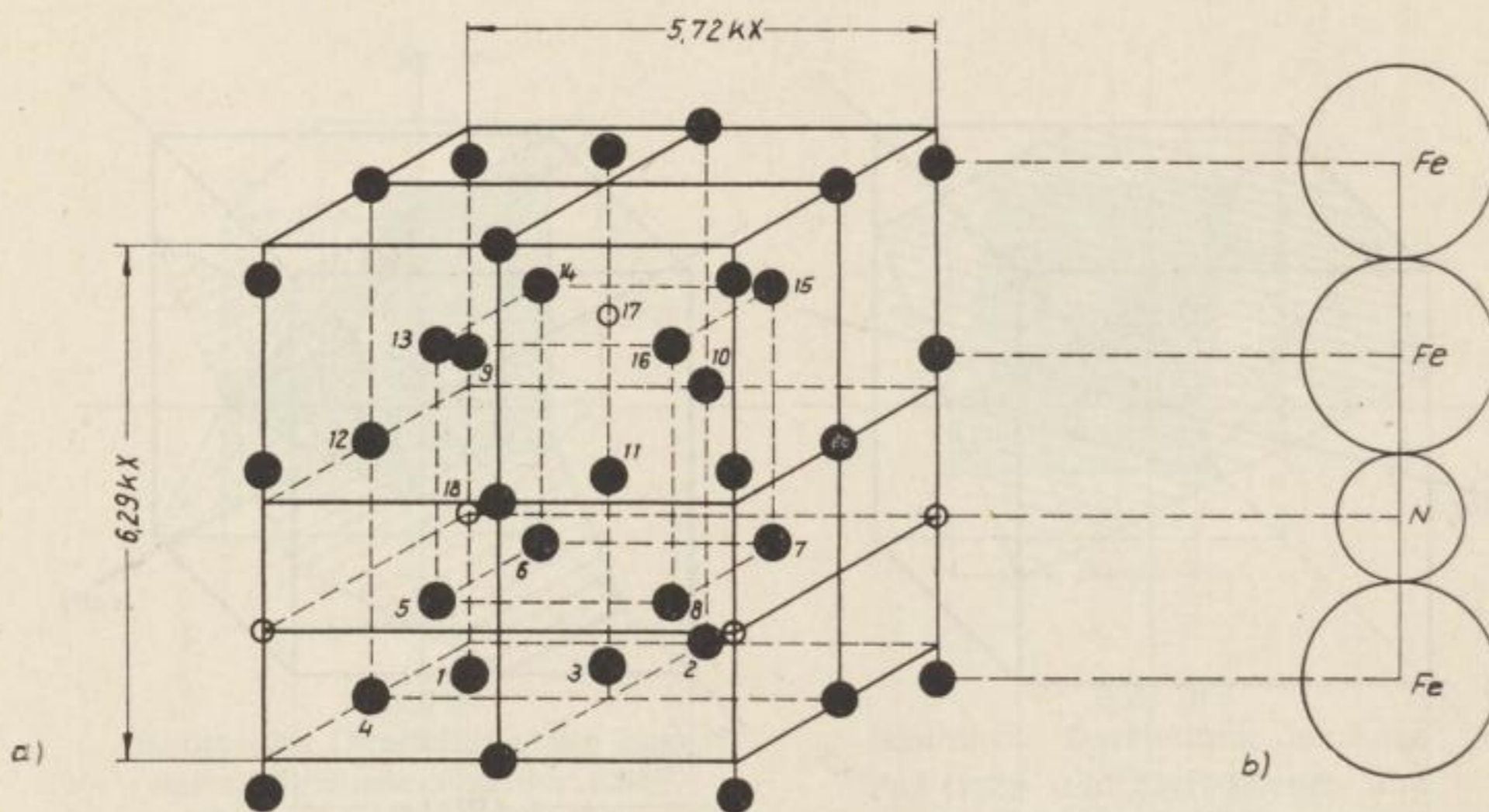
2.2.2.3. Fe_{16}N_2 (α'')

2.2.2.3.1. Struktur

Die Elementarzelle der metastabilen Phase α'' - Fe_{16}N_2 [40] besteht aus acht deformierten, tetragonal-raumzentrierten Teilzellen der Martensitstruktur [31] [32] (Bild 13).

Die Eisenatome besetzen folgende Gitterplätze [41]: $00\bar{z}$, $1/2\ 1/2\ 1/2 - z$, $1/2\ 1/2\ z$, $00\ 1/2 + z$, $1/2\ 00$, $0\ 1/2\ 0$, $1/2\ 0\ 1/2$, $0\ 1/2\ 1/2$, $\pm (1/4\ 1/4\ 1/4)$, $\pm (1/4\ 1/4\ 3/4)$, $\pm (1/4\ 3/4\ 1/4)$, $\pm (3/4\ 1/4\ 1/4)$.

$$(z = 0,06)$$

Bilder 13a und 13b. Struktur des $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$

a) Elementarzelle		
● \cong Fe-Gitterplätze	6 \cong $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	13 \cong $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$
○ \cong N-Gitterplätze	7 \cong $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	14 \cong $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$
1 \cong $00 \bar{z}$	8 \cong $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	15 \cong $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
2 \cong $0 \frac{1}{2} 0$	9 \cong $00 \frac{1}{2} + z$	16 \cong $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
3 \cong $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$	10 \cong $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	17 \cong $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$
4 \cong $\frac{1}{2} 00$	11 \cong $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z$	18 \cong $00 \frac{1}{4}$
5 \cong $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	12 \cong $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$z = 0,06$

b) Ausschnitt aus einer Gittergeraden mit etwa maßstabgerechter Einzeichnung der Fe- und N-Atome

Die Stickstoffatome sind in $00 \frac{1}{4}$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ angeordnet. Sie besetzen geordnet $\frac{1}{24}$ der Zahl der Oktaederplätze.

Die Atome $00 \bar{z}$ und $00 \frac{1}{2} - z$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z$ sowie alle gleichwertig angeordneten Atome sind durch die Einlagerung des Stickstoffes in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ und $00 \frac{1}{4}$ gesetzmäßig um den Betrag $z = 0,06$ in Richtung $[001]$ oder $[0\bar{0}1]$ verschoben worden. Bild 13b zeigt deutlich, daß diese Verschiebung erfolgte, um den eingelagerten Stickstoffatomen Platz zu verschaffen.

Der Verschiebungsbetrag entspricht dem linearen Platzbedarf des Stickstoffatoms.

Jack [32] gibt die Gitterkonstanten mit

$$\begin{aligned} a_0 &= 5,72 \text{ kX} \\ c_0 &= 6,29 \text{ kX} \\ c_0/a_0 &= 1,10 \quad \text{an.} \end{aligned}$$

2.2.2.3.2. Die Orientierungsbeziehungen zwischen α -Eisen und α'' -Fe₁₆N₂

Die Orientierungsbeziehungen zwischen α -Eisen und α'' -Fe₁₆N₂ sind einfacher als die zwischen α -Eisen und γ' -Fe₄N.

Neuere Arbeiten darüber stammen von *Jack* [41], *Booker* und Mitarbeitern [30] und *Pitsch* [37] [42].

α'' -Fe₁₆N₂ verwächst mit α -Eisen nach dem einfachen Gesetz

$$(001)_{\alpha''} \parallel \{100\}_{\alpha} \quad (8)$$

(s. Bilder 14 und 15).

Es handelt sich wiederum um eine echt epitaxiale Verwachsung. Die in 2.2.2.2. angegebenen Punkte a) bis c) (günstigster Fall einer Simultanebene) sind auch hier voll erfüllt.

Die lineare Abweichung der Atomabstände in den miteinander verwachsenden Netzebenen der beiden Phasen beträgt sogar nur etwa 1⁰/₀.

In den Angaben *Bookers* [30] zur Verwachsung α'' -Fe₁₆N₂// α -Eisen ist ein Widerspruch enthalten. Er gibt an – und bezieht sich damit auf *Jack* [41] –, daß die geometrische Übereinstimmung von $(200)_{\alpha''}$ und $(020)_{\alpha''}$ mit $\{100\}_{\alpha}$ gegenüber $(002)_{\alpha''}$ mit $\{100\}_{\alpha}$ besser sei. Ein Blick auf die Bilder 14 und 15 lehrt aber, daß

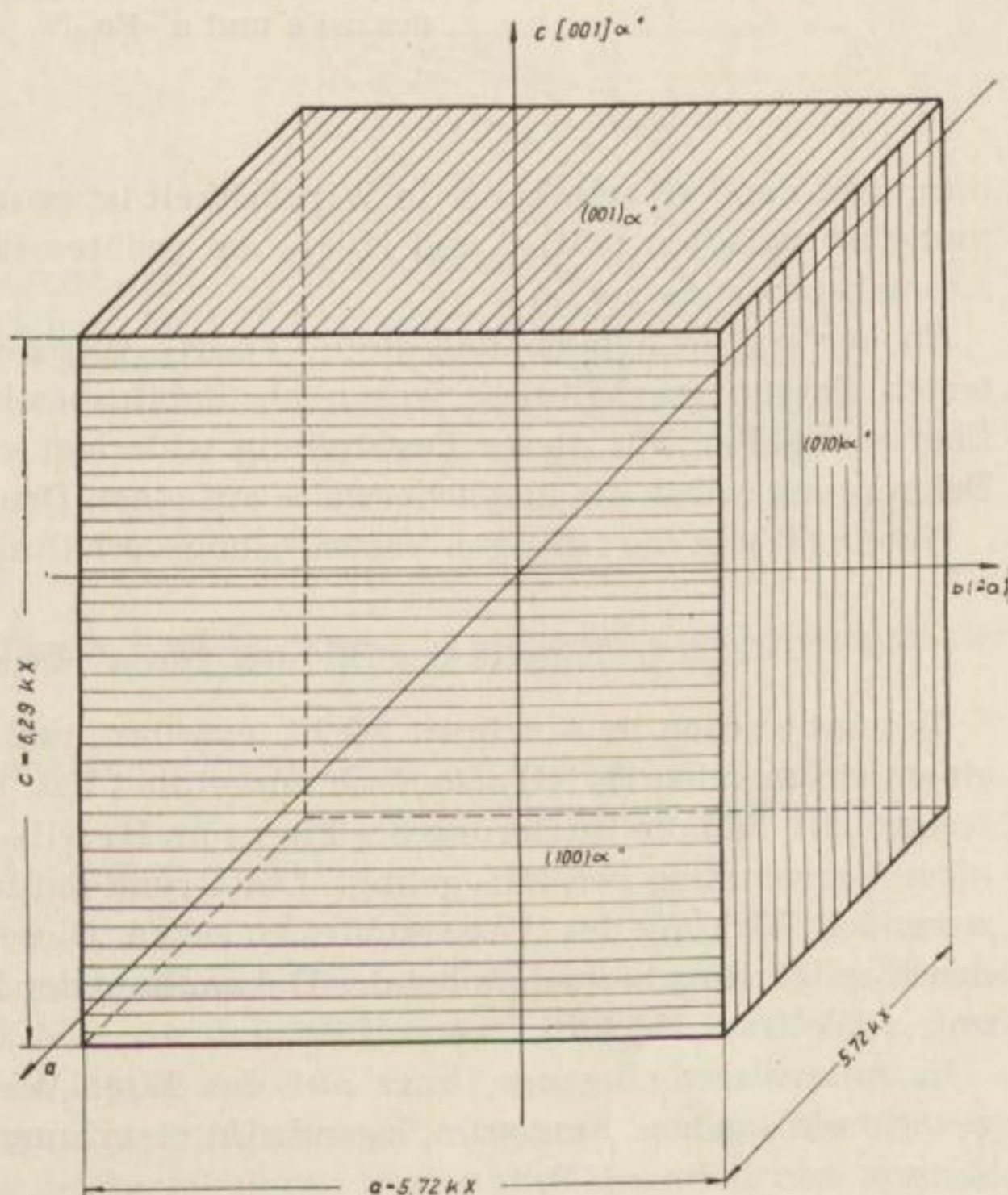


Bild 14
Lage der $(100)_{\alpha''}$ -, $(010)_{\alpha''}$ -,
 $(001)_{\alpha''}$ -Ebenen und der
 $[001]_{\alpha''}$ -Achse in $\{100\}_{\alpha''}$;
räumliche Darstellung,
vereinfachtes Modell

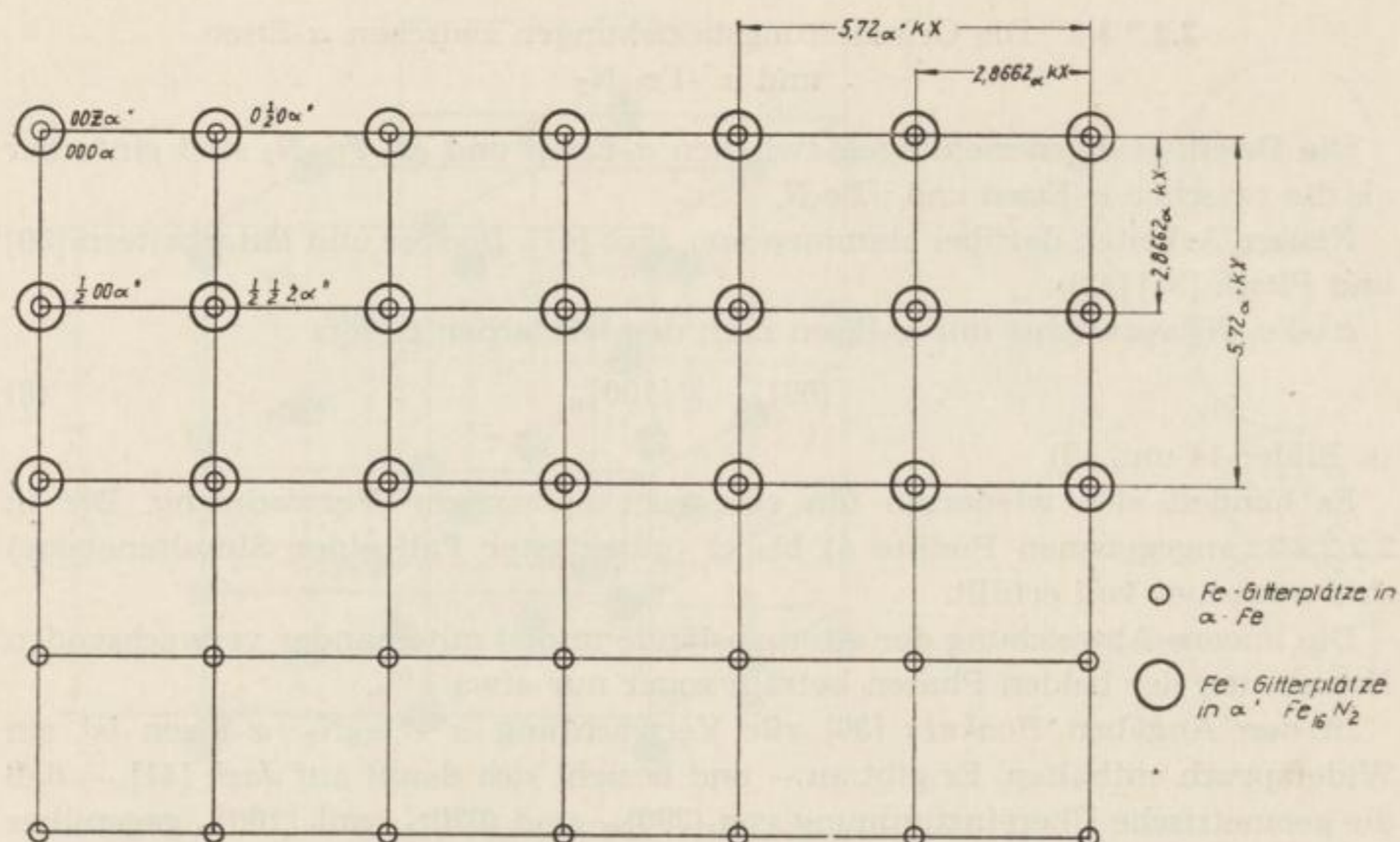


Bild 15. Zweidimensionale Darstellung der Bausteinanordnung in den nach dem Gesetz (8): $(001)_{\alpha''} \parallel \{100\}_{\alpha}$ miteinander verwachsenen Netzebenen des α -Fe und α'' -Fe₁₆N₂

dies nicht der Fall sein kann. In Wirklichkeit ist es umgekehrt. Die Übereinstimmung ist zwischen $(001)_{\alpha''}$ und $\{100\}_{\alpha}$ am größten (s. o. lineare Abweichung der Atomabstände etwa 1%).

Booker sagt schließlich, daß die α'' -Fe₁₆N₂-Ausscheidungen der von ihm erläuterten Passungsverhältnisse wegen als habitusbestimmende Fläche ihre (001)-Ebenen wählen. Mit dieser Feststellung widerlegt er aber seine vorhergehende Behauptung selbst, die möglicherweise auf einen Druckfehler zurückzuführen ist.

Gesetz (8) gibt die richtigen Verwachsungsverhältnisse an.

2.2.2.4. Kinetik der Bildung von α'' -Fe₁₆N₂ und γ' -Fe₄N

Es wurde schon in Abschnitt 2.2.2.1. erwähnt, daß Vf. die Nitrierversuche mit einem strömenden H₂/NH₃-Gemisch ausgeführt hat. Kootz [43] hat experimentell festgestellt, daß die Nitrierung des Eisens im H₂/NH₃-Gemisch besser als bei alleiniger Verwendung von NH₃ gelingt. Der Grund dafür ist wohl in der stark reduzierenden Wirkung des Wasserstoffes zu sehen. Diese Tatsache ist für die folgenden Kapitel, ganz besonders bei der Behandlung der Nitridbildung mit Molybdän und α -Wolfram, wichtig.

Es interessiert eingangs, kurz auf das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht einzugehen. Eine grundlegende Untersuchung über diesen Fragenkomplex stammt von Lehrer [44].

Bild 16 zeigt die Nitridphasen als Funktion von Temperatur und Ammoniakgehalt im H_2/NH_3 -Gemisch. Die Bildungsbedingungen der einzelnen, angegebenen Eisennitride können aus dem Diagramm abgelesen werden. Es muß allerdings beachtet werden, daß der Ammoniakgehalt zur Erzielung des Gleichgewichtszustandes druckabhängig ist (Bild 17).

Bild 16
Gleichgewichtskurven H_2-NH_3-Fe
nach Lehrer [44]

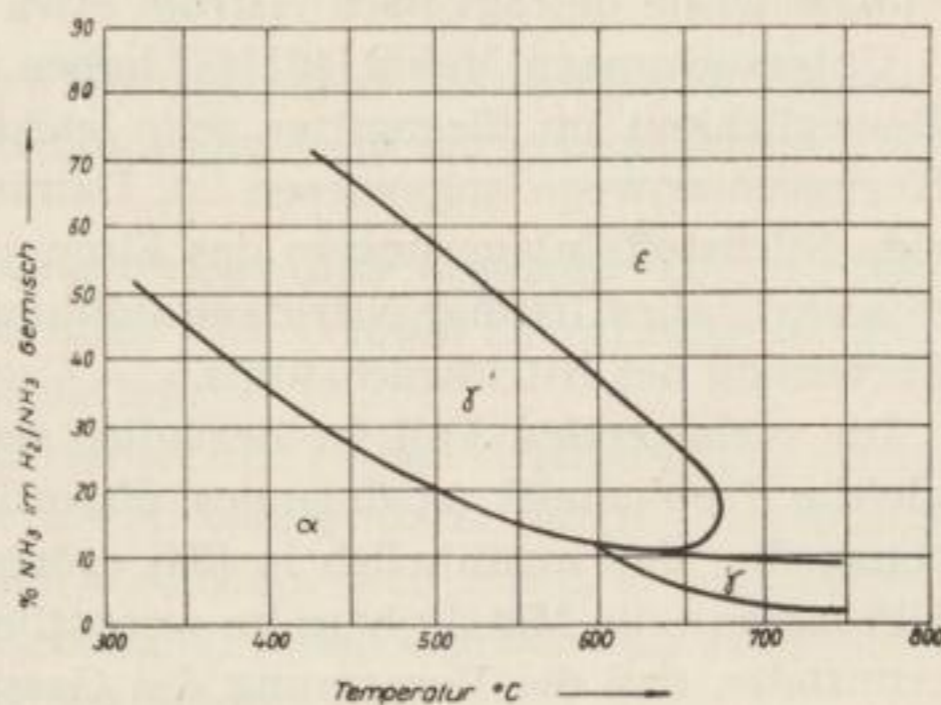
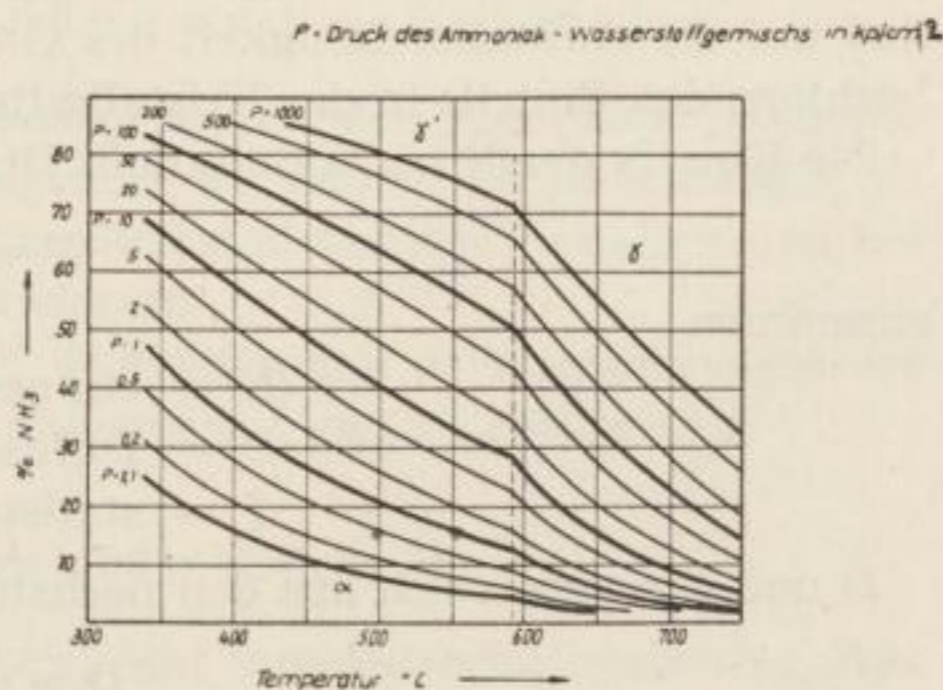
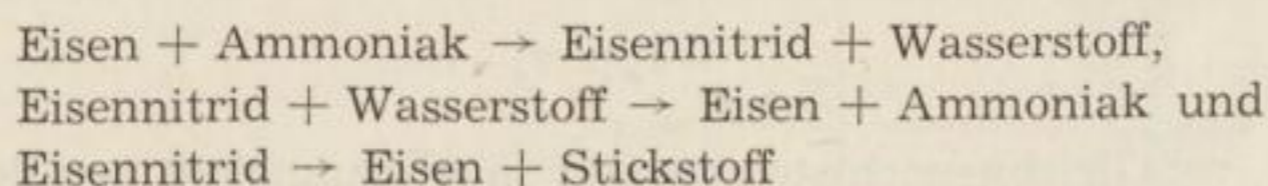


Bild 17. Druckabhängigkeit des NH_3 -Gehaltes bei bestimmten Temperaturen für die Gleichgewichte $Fe + NH_3 \rightarrow Fe\text{-Nitrid} + H_2$ und $Fe\text{-Nitrid} + H_2 \rightarrow Fe + NH_3$ (nach Lehrer [44])



Die Trennungslinien der Phasengebiete in Bild 16 stellen das Gleichgewicht der drei Reaktionen



dar.

Eine der wesentlichen Voraussetzungen für das Gelingen des Nitrierens ist die thermische Dissoziation des NH_3 vor dem Diffusionsprozeß. Nach May [34] liegt der für den Nitrierungsprozeß günstigste Dissoziationsgrad des NH_3 bei 30%. Diese Reaktion bringt zunächst in statu nascendi atomaren Stickstoff hervor. Da die Dissoziationstemperatur des molekularen Stickstoffes aber über der des NH_3

liegt, neigt der Stickstoff natürlich im Bereich der Nitrierungstemperaturen zur Rekombination. Für Diffusions- und Nitridbildungsvorgang ist entscheidend, daß ein Teil des Stickstoffes atomar in das Eisengitter gelangt.

Äström [45] untersuchte in diesem Zusammenhang das Verhalten des Stickstoffes im α -Eisen bis zu Gehalten von 0,05% Stickstoff. Er stellte fest, daß die bereits eingelagerten Stickstoffatome auch zur Paarbildung tendieren. Die Bindungsenergie beträgt nach Äström etwa 2000 cal/Mol.

Untersuchungen Mehls [46] [47] haben ergeben, daß Stickstoff durch seine hohe Beweglichkeit im Eisengitter sehr leicht in dieses eindiffundiert und nicht auf Korngrenzenwege angewiesen ist. Damit existieren günstigere Bedingungen für eine Stickstoffeinlagerung in das Eisengitter, Übersättigung des α -Einlagerungsmischkristalles, häufige Nitridkeimbildung und eine reichliche Stickstoffzufuhr zur Förderung des Nitridwachstums.

Im vorliegenden Fall ist bezüglich des Ansatzes der Diffusionsgleichung die gleiche Problematik (strömendes, dissoziiertes Diffusionsmedium!) zu berücksichtigen, die May ausführlich in [34] erörtert hat. Dabei setzte er voraus, daß die Diffusion in die Metallphase im wesentlichen senkrecht zur Oberfläche erfolgt. Er ermittelte, daß die Verarmung des Gastromes bei kleinen Versuchszeiten groß ist, wenn die Diffusion in das Metallinnere rasch vor sich geht.

Versetzungen u. ä. Störungen im Kristallgitter üben einen wesentlichen Einfluß auf die Aufnahmefähigkeit des Gitters für Einlagerungsatome aus. Sie erleichtern den Eintritt in das Kristallgitter.

Die Kinetik der Nitridbildung faßt Dijkstra [40] in der einfachen Beziehung

$$N = D S \quad (9)$$

zusammen.

$$\begin{aligned} N &= \text{ein neuer Keim} \\ D &= \text{Diffusionsfaktor} \\ S &= \text{statistischer Faktor} \end{aligned}$$

D und S ergeben sich aus den nachstehenden Beziehungen:

$$D \sim e^{-H/RT} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} H &= \text{Aktivierungsenergie für die Diffusion der gelösten Atome} \\ R &= \text{Gaskonstante} \\ T &= \text{absolute Temperatur} \end{aligned}$$

und

$$S \sim e^{-T_0^3/T(T_e-T)^2} \quad (11)$$

$$(T_e = \text{Gleichgewichtstemperatur in Abhängigkeit von der Konzentration der sich in fester Lösung befindenden Atome})$$

$$(T_0 = \text{von der Keimgeometrie und dessen Grenzflächenenergie sowie dessen Lösungswärme abhängige Temperatur})$$

$$(T_e - T)^2 = \text{charakteristische Schwankung von } S \text{ mit der Temperatur})$$

Steigt T zur Gleichgewichtstemperatur an, nähert sich der Keimbildungsfaktor rasch Null. Die zwischen Fe_4N (γ') und α -Eisen auftretende hohe Grenzflächen-

energie verhindert eine unmittelbare Fe_4N -(γ')-Keimbildung. Es bildet sich deshalb bei diesem Ausscheidungsprozeß zunächst die metastabile Phase α'' - Fe_{16}N_2 als Übergangsverbindung [48].

Da sich bei der Verwachsung von α'' - Fe_{16}N_2 mit α -Eisen

$$\delta = \left| \frac{\Delta a}{a_0} \right| \quad (1)$$

zu 0,002 ergibt, wäre für diesen Fall, den Überlegungen *Turnbulls* [14] folgend, kohärente Keimbildung und geringe Versetzungsdichte in der gemeinsamen Verwachsungsfläche anzunehmen.

Bei α -Eisen- γ' - Fe_4N ist für Verwachsungsformel (6) δ ungefähr 0,07 in Richtung $[001]_\alpha$ und ungefähr 0,009 senkrecht dazu (d. i. $[120]_\alpha$). Demzufolge ist hier nur bedingt kohärente Keimbildung zu erwarten.

Die α'' -Struktur ist als ein Stickstoff-Martensit mit völliger Ordnung der Stickstoffatome (s. Bild 14) aufzufassen. Über 250°C erfolgt dann durch Umordnung der Eisenatome die Bildung des γ' - Fe_4N -Grundgitters (kfz) mit z. T. nachfolgendem Einbau der Stickstoffatome. Zwischen beiden Phasen ergeben sich zahlreiche, noch nicht näher gekennzeichnete Übergangsstadien.

2.2.3. Nitride des Molybdäns und α -Wolframs

Molybdän und Wolfram sind im Periodischen System der chemischen Elemente unmittelbar benachbart in der VI. Nebengruppe zu finden. Es ist deswegen zu erwarten, daß sich beide Metalle gegenüber Stickstoff ähnlich verhalten und bei der Nitridbildung ähnliche Strukturen entwickeln.

Aus diesem Grunde erscheint es sinnvoll, Molybdän und α -Wolfram wegen der z. T. gleichen Problematik zusammen zu untersuchen und zu besprechen.

2.2.3.1. Das System Molybdän–Stickstoff

Das System Molybdän–Stickstoff ist noch recht unvollständig bearbeitet. Aus dem fragmentarischen Zustandsschaubild (Bild 18) nach *Hägg* [49] ist zu ersehen,

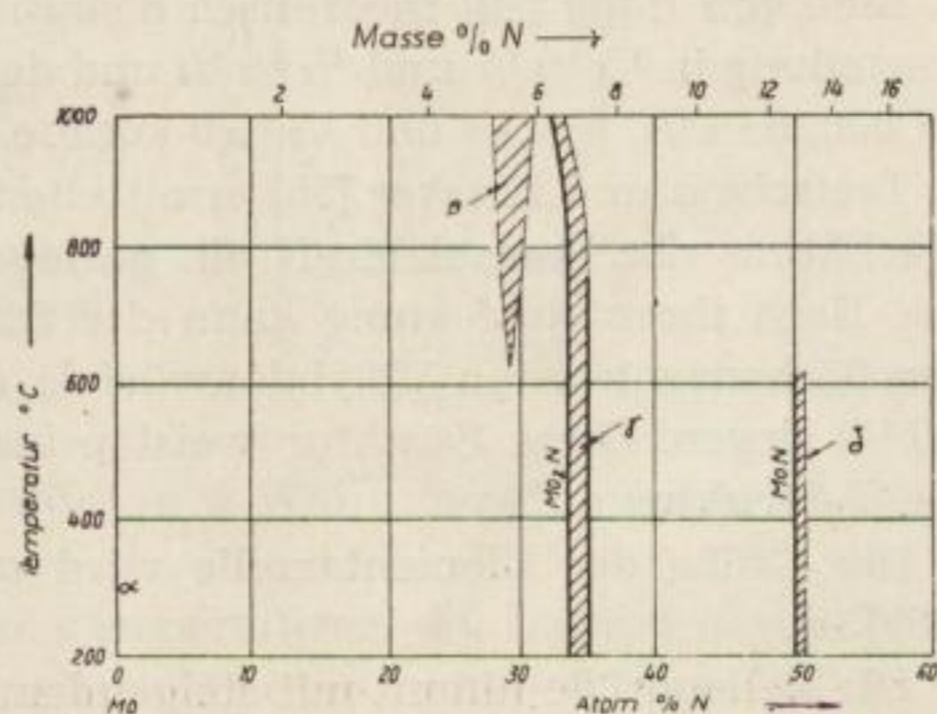


Bild 18
Zustandsdiagramm Mo-N
nach *Hägg* [49]

daß mindestens drei verschiedene Nitridphasen existieren. Darüber hinaus sind noch zwei weitere Phasen Mo_3N_2 und Mo_4N_3 zu vermuten.

In Tabelle 2 [28] [31] [49] [50] [51] [52] [53] [54] [55] sind alle 6 Phasen des Systems Molybdän–Stickstoff aufgeführt. Davon interessiert aber nur die γ -Phase als einzige bekannte kubische Nitridphase des Molybdäns.

Tabelle 2. Zusammenstellung der bisher bekannten Phasen des Systems Molybdän–Stickstoff

Phase	Struktur	Gitterparameter (kX)
α -Mo	kubisch-raumzentriert (<i>krz</i>), geringe Löslichkeit für Stickstoff,	$a_0 = 3,147$
β	tetragonal-flächenzentriert (<i>tfz</i>), Molybdängrundgitter, unbekannte Stickstoffpositionen	$a_0 = 4,18(8)$ $b_0 = 4,02(4)$ $c_0/a_0 = 0,961$
γ (Mo_2N)	kubisch-flächenzentriertes (<i>kfz</i>) Molybdängrundgitter, wahrscheinlich unregelmäßige Verteilung der Stickstoffatome auf einzelnen Zwischengitterplätzen	$a_0 = 4,155-4,168$
δ (MoN)	hexagonal, Überstruktur (16 Atome je Elementarzelle)	1. $a_0 = 5,725$ $b_0 = 5,608$ $c_0/a_0 = 0,980$ 2. $a_0 = 5,665$ $c_0 = 5,52$ $c_0/a_0 = 1,010$ (1 = Schichtgitter mit weniger Stickstoff als 2)
Mo_3N_2 (8,87 Masse-% N, unter 850 °C)	?	?
Mo_4N_3 (9,86 Masse-% N, unter 850 °C)	?	?

2.2.3.2. Mo_2N (γ)

2.2.3.2.1. Struktur

Eine von Hägg [49] theoretisch diskutierte Struktur mit geordneter Stickstoffverteilung in $1/4\ 1/4\ 1/4$ und $3/4\ 3/4\ 3/4$ und der Anordnung von vier Molybdänatomen in 000 , $0\ 1/2\ 1/2$, $1/2\ 0\ 1/2$ und $1/2\ 1/2\ 0$ konnte experimentell nicht bestätigt werden.

Troitzkaja und Pinsker [55] ermittelten, daß gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis der Formel Mo_2N ein geringer Molybdänüberschuß zu verzeichnen ist. Nach ihrer Auffassung kann der Stickstoff statistisch verteilt im Zentrum des flächenzentrierten Molybdänwürfels, also in $1/2\ 1/2\ 1/2$ und auf $1/2\ 00$, $0\ 1/2\ 0$ oder $00\ 1/2$, liegen. Diese Struktur weist prinzipiell eine gewisse Ähnlichkeit zur γ' - Fe_4N -Struktur auf.

Die Größe der Elementarzelle wird mit $a_0 = 4,155$ bis $4,168$ kX angegeben [28] [31].

Die Zellengröße nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt zu.

2.2.3.2.2. Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich

γ -Mo₂N besitzt einen sehr engen Homogenitätsbereich zwischen 31,9 und 37,8 Atom-% Stickstoff. Dieser liegt bei Temperaturen unterhalb 700 °C. Nach höheren Temperaturen hin ist eine Verbreiterung des Homogenitätsgebietes nach der Molybdänseite festzustellen [30].

Die bei Temperaturen über 600 °C stabile tetragonale β -Phase zerfällt bei Temperatursenkung in Molybdän und γ -Mo₂N.

Die folgenden Ergebnisse beruhen auf Versuchen von Hägg [49], bei denen er mit H₂ hinreichend reduziertes Molybdänpulver mit getrocknetem NH₃ nitrierte.

2.2.3.3. Das System Wolfram–Stickstoff

Das System Wolfram–Stickstoff ist wie das von Molybdän–Stickstoff noch nicht vollständig bearbeitet. Es sind bisher die in Tabelle 3 angegebenen Phasen bekannt [28] [31] [49] [50] [52] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62].

Tabelle 3. Zusammenstellung der bisher bekannten Nitrid- und Oxidnitridphasen des α -Wolframs

Phase	Struktur	Gitterparameter (kX)
α -W	kubisch-raumzentriert (krz), geringste Löslichkeit für Stickstoff	$a_0 = 3,164(5)$
β (W ₂ N)	kubisch-flächenzentriertes (kfz) Wolframgrundgitter mit eingelagertem Stickstoff	$a_0 = 4,118 - 4,126$ (a_0 wächst mit zunehmendem Stickstoffgehalt)
γ	a) Elementarzelle besteht aus 64 kubisch-flächenzentrierten (kfz) Wolfram-Teilzellen, Überstruktur, eingelagerter Stickstoff	a) a_0 der Teilzelle = 4,122–4,130 a_0 der Gesamtzelle = 16,488–16,520
	b) kubisch-flächenzentriertes (kfz) Wolframgrundgitter mit geordneten Leerstellen	b) $a_0 = 4,122 - 4,130$
	c) fehlerhaftes MeX-Gitter, kubisch-flächenzentriertes (kfz) Wolframgrundgitter mit statistisch verteilten Leerstellen In a) und c) statistisch eingelagerte Stickstoff- und Sauerstoffatome	c) $a_0 = 4,138 \pm 0,002$
δ (WN)	einfach hexagonale Anordnung der Wolfram-Atome, Isomorph mit WC	$a_0 = 2,893$ $c_0 = 2,826$ $c_0/a_0 = 0,977$

Wie niedrig die Löslichkeit des Stickstoffes in α -Wolfram ist, drücken die Zahlen der Tabelle 4 deutlich aus.

Die Löslichkeit nimmt mit fallenden Temperaturen ab, besonders auffällig unter 2000 °C.

Tabelle 4. Stickstofflöslichkeit in α -Wolfram [28]

Temperatur [°C]	Masse % Stickstoff in α -Wolfram	Atom-% Stickstoff in α -Wolfram
2400	$0,38 \times 10^{-3}$	$0,50 \times 10^{-2}$
2000	$0,11 \times 10^{-3}$	$0,14 \times 10^{-2}$
1600	$0,19 \times 10^{-4}$	$0,25 \times 10^{-3}$
1200	$0,13 \times 10^{-5}$	$0,17 \times 10^{-4}$

In den folgenden Abschnitten sollen nur die beiden kubischen, mit β und γ bezeichneten Phasen besprochen werden.

2.2.3.4. Die kubischen Nitrid- bzw. Oxidnitridphasen des α -Wolframs

Wie schon aus Tabelle 3 zu ersehen ist, existieren zwei kubische Phasen im System Wolfram–Stickstoff:

- a) die β -Phase und
- b) die „ γ -Phase“

Bei der β -Phase im Sinne Häggs [49] handelt es sich um ein dem γ - Mo_2N ähnliches Nitrid der Formel W_2N .

Die „ γ -Phase“ ist nach neueren Untersuchungen [61] kein reines Nitrid, sondern ein Oxidnitrid der Zusammensetzung $\text{W}_{0,75}(\text{N}, \text{O})_{1,00}$. Es ist notwendig, die Verbindungen der beiden Phasengebiete nacheinander vergleichend zu behandeln.

2.2.3.4.1. W_2N (β)

2.2.3.4.1.1. Struktur

Die Wolframatomte bilden hier, wie die Molybdänatomte bei der γ - Mo_2N -Phase, ein kubisch-flächenzentriertes Grundgitter. Sie sitzen in 000 , $1/2 1/2 0$, $1/2 0 1/2$ und $0 1/2 1/2$.

Die Stickstoffatomte sind statistisch eingelagert. Ein Teil besetzt $1/2 1/2 1/2$. Für die restlichen wird eine entsprechende Verteilung auf den Kantenmitten des Elementarwürfels angenommen [49] [57] [60].

Die Elementarzellenabmessung wird mit $a_0 = 4,118$ bis $4,126$ kX angegeben.

2.2.3.4.1.2. Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich

Hägg [49] erhielt durch das Nitrieren von Wolframpulver zwischen 700 und 950 °C mit trockenem NH_3 die β - W_2N -Phase. Die stickstoffärmste Grenze des Homogenitätsbereiches der Phase wurde nicht erreicht. Sie liegt schätzungsweise bei 33 Atom-% Stickstoff.

Aus experimentellen Gründen konnte Hägg damals keine höheren Temperaturbereiche abtasten.

2.2.3.4.2. Das fragliche „ W_2N (γ)“

2.2.3.4.2.1. Struktur

Kiessling und *Liu* [56] beschrieben 1951 ein neues „ γ -Wolframnitrid“. Es sei gleich vorausgeschickt, daß diese Feststellung von *Kiessling* und *Peterson* [61] (s. u.) 1954 widerrufen wurde. In Wirklichkeit handelt es sich danach bei dieser Phase um $W_{0,75}(N, O)_{1,00}$.

Trotzdem sollen nachstehend die in [56] beschriebenen Strukturdaten aufgeführt werden.

Die Struktur des fraglichen „ γ - W_2N “ ist der des β -Nitrides nahe verwandt.

Die Metallatome spannen ein kubisch-flächenzentriertes Grundgitter auf. 64 solcher kubisch-flächenzentrierter Teilzellen mit je 4 Wolframatomen müssen zusammengefügt werden, um die sich aus der Strukturbestimmung ergebende Überstruktur zu erhalten. Es sind in dieser Elementarzelle 256 Wolframatomene enthalten. Die Lage der Stickstoffatome ist nicht gesichert. Die Kantenlänge einer Teilzelle beträgt $a_0 = 4,122$ bis $4,130$ kX, die der gesamten Elementarzelle $a_0 = 16,488$ bis $16,520$ kX.

2.2.3.4.2.2. Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich

Das fragliche „ γ -Nitrid“ bildete sich zwischen $825^\circ C$ und $875^\circ C$ durch Einwirkung von trockenem NH_3 auf α -Wolframpulver. Bei $750^\circ C$ gebildetes β - W_2N konnte bei $850^\circ C$ durch zehnstündige Glühung im NH_3 -Strom in „ γ -Nitrid“ überführt werden (s. 2.2.3.4.3.2).

Die bei $850^\circ C$ entstandene „ γ -Phase“ wurde durch Glühung im NH_3 -Strom oder im Vakuum bei $900^\circ C$ in α -Wolfram und Stickstoff zerlegt.

Alle Versuche, die „ γ -Phase“ in die β -Phase zurückzuverwandeln [56], scheiterten.

2.2.3.4.3. $W_{0,75}(N, O)_{1,00}$

2.2.3.4.3.1. Struktur

Die Wolframatomene bilden ein kubisch-flächenzentriertes Grundgitter mit geordneten Leerstellen und besetzen $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ und $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. 000 bleibt stets unbelegt. Stickstoff und Sauerstoff sind regellos eingelagert.

Die o. a. Formel ist theoretisch ermittelt worden [61]. Das Verhältnis N:O ist nicht bekannt. Der Sauerstoffgehalt soll aber auf alle Fälle kleiner sein als in $W_{0,62}N_{0,62}O_{0,38}$.

Die Elementarzellenabmessung beträgt $a_0 = 4,122$ bis $4,130$ kX.

2.2.3.4.3.2. Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich

Die geordnete Struktur ist unter $850^\circ C$ stabil. Wenn man beispielsweise von $900^\circ C$ abschreckt, tritt in geringem Maße eine Störung der Leerstellenverteilung auf. Glüht man die gleiche Probe anschließend im Vakuum oder NH_3 -Strom bei $850^\circ C$, so wird die ursprüngliche Ordnung zurückgewonnen.

$W_{0,75}(N, O)_{1,00}$ bildet sich nur, wenn das gasförmige Nitriermedium NH_3 etwas Sauerstoff oder Wasser enthält.

Es wurde unter 2.2.3.4.2.2. angeführt, daß die β -Phase in die „ γ -Phase“ überführt werden konnte. In [61] wird nun ergänzend betont, daß dies nur gelingt, wenn die β -Phase sauerstoffhaltig ist. Unter anderem wird diese Tatsache als Beweis dafür angesehen, daß die „ γ -Phase“ ein Oxidnitrid ist und dem System Wolfram–Stickstoff nicht zugeordnet werden kann.

2.2.3.4.4. $W_{0,62}N_{0,62}O_{0,38}$

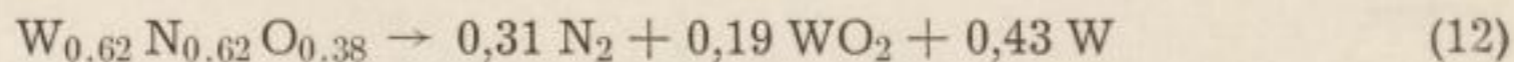
2.2.3.4.4.1. Struktur

$W_{0,62}N_{0,62}O_{0,38}$ ist ein fehlgeordnetes kubisch-flächenzentriertes Wolframgrundgitter zu eigen, in dem die Wolframatompositionen 000 , $1/2\ 1/2\ 0$, $1/2\ 0\ 1/2$ und $0\ 1/2\ 1/2$ belegen. Die ungeordneten Leerstellen machen 38% der vorhandenen Plätze aus. Die Sauerstoff- und Stickstoffatome besetzen statistisch Zwischengitterplätze. Die Kantenlänge der kubischen Elementarzelle beträgt $a_0 = 4,138 \pm 0,002\ kX$ [61].

2.2.3.4.4.2. Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereich

Kiessling und *Peterson* [61] führen die Bildung zweier verschiedener Oxidnitride mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt rein experimentell darauf zurück, daß zur Bildung des sauerstoffarmen $W_{0,75}(N, O)_{1,00}$ reines Wolfram und unreines NH_3 verwendet wurden, während sich $W_{0,62}N_{0,62}O_{0,38}$ aus sauerstoffreichem Wolfram mit unreinem NH_3 bildet.

Durch Glühung von $W_{0,62}N_{0,62}O_{0,38}$ bei 1000 bis 1100 °C im Vakuum wurde WO_2 frei. Die Reaktion lief nach folgender Gleichung ab:



2.2.3.4.5. Zusammenfassende Besprechung der kubischen Nitrid- und Oxidnitridphasen des α -Wolframs

Es sei abschließend nochmals festgestellt, daß eine reine „ γ -Nitridphase“ des Wolframs im Sinne von *Kiessling* und *Liu* [56] bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Das einzige reine kubische Wolframnitrid ist die o. a. β - W_2N -Phase im Sinne *Häggs* [49].

Allen drei Verbindungen: W_2N , $W_{0,75}(N, O)_{1,00}$ und $W_{0,62}N_{0,62}O_{0,38}$ ist das kubisch-flächenzentrierte metallische Grundgitter gemeinsam. Mit steigendem Gehalt an Sauerstoff nimmt die Zahl der Leerstellen im Metallgitter zu.

In der angegebenen Reihenfolge steigt der Sauerstoffgehalt an. In der gleichen Reihenfolge ist auch eine Vergrößerung der Elementarzellenabmessungen von $a_0 = 4,122$ (bis 4,130) bis 4,138 kX zu verzeichnen. Der Unterschied zwischen W_2N und $W_{0,75}(N, O)_{1,00}$ liegt innerhalb des Meßfehlers.

Kiessling [62] und *Jack* [41] [48] stellten bezüglich der Oxidnitridbildung folgende Theorie auf:

Die eingelagerten Stickstoffatome geben im Nitrid einen Teil ihrer Elektronen an das Metallgitter ab. Mit Eintritt des Sauerstoffes in das Gitter entsteht wahrscheinlich eine N-O-Verbindung. Ein Teil der Elektronen des Stickstoffes wird nun von den Sauerstoffatomen gebunden. Diese tendieren zur Bildung negativer Sauerstoffionen. Die Zahl der von den Stickstoffatomen an das Metallgitter abgegebenen Elektronen nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ab. Die Elektronenkonzentration des Metallgitters sinkt.

3. Probenmaterial und Versuchsdurchführung

Dieser Abschnitt soll über eigene experimentelle Arbeiten, deren Auswertung und die Deutung der Versuchsergebnisse berichten.

3.1. Die für die Experimente benutzten Metalle

Für die am Schluß der Arbeit vorzunehmende Deutung der Untersuchungsergebnisse ist es notwendig, die für die Experimente eingesetzten drei Metalle bezüglich einiger ihrer Eigenschaften und der Herstellung des monokristallinen Materials zu kennzeichnen.

3.1.1. α -Eisen

3.1.1.1. Anlieferungszustand

Das als Ausgangsmaterial zur Herstellung größerer α -Eisenkristallite benutzte stangenförmige (Dmr. 10 mm) schwedische Armcoeisen enthält: Kohlenstoff 0,02, Silizium 0,23, Mangan 0,37, Phosphor 0,026, Schwefel 0,020, Stickstoff 0,00428, Sauerstoff 0,0156 und Wasserstoff 0,00042 %.¹

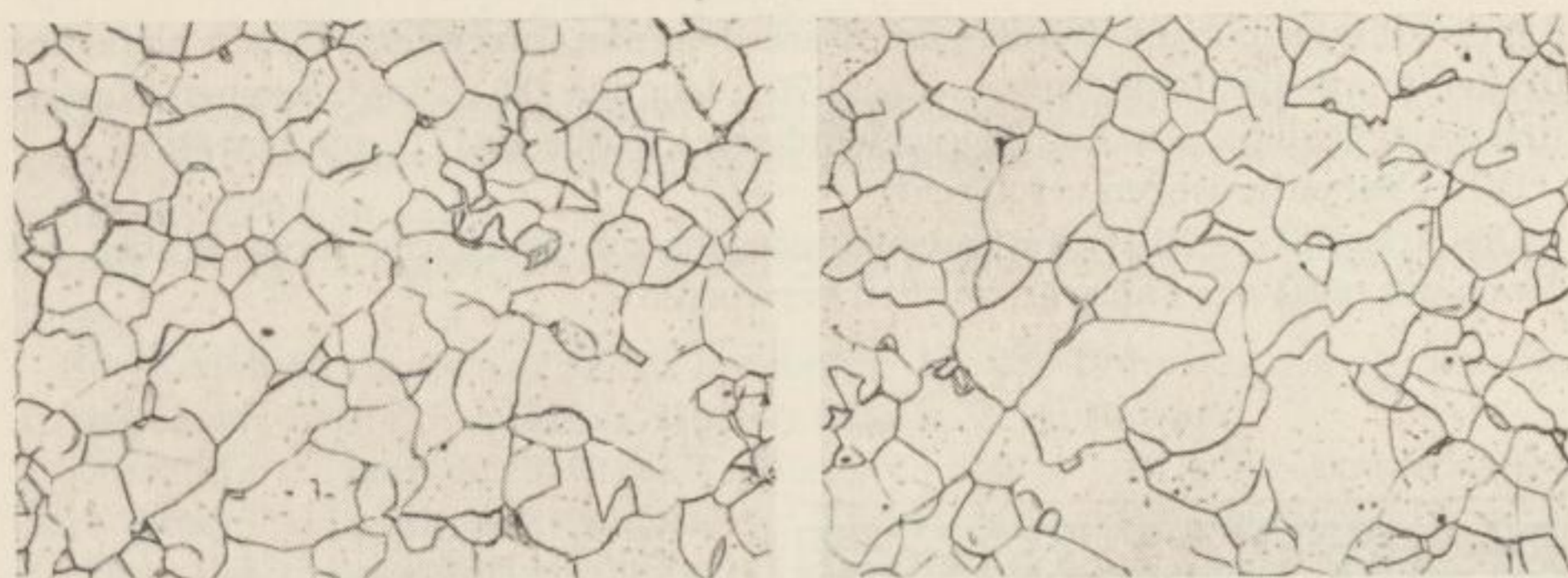
Die Bilder 19a und 19b zeigen das Gefüge dieses Materials.

Das generelle mikroskopische Bild trägt den Charakter eines xenomorphen Kristallithaufwerkes. Die einzelnen Kristallite sind in den großemäßig homogenen Bereichen annähernd isometrisch ausgebildet, während in den inhomogenen Abschnitten Abweichungen davon besonders bei den größeren Kristalliten auftreten. Neben den α -Eisenkristalliten sind im wesentlichen nur etwas Korngrenzementit und einige wenige andere Verunreinigungen zu beobachten. Die mittlere Kornlänge beträgt in großemäßig homogenen Bereichen 30 μm

¹ Kohlenstoff, Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel wurden nach den Methoden der Fünferanalyse ermittelt, die Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffbestimmungen an α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram nach dem Vakuum-Heißextraktionsverfahren ohne Metallbad von *K. Friedrich* im Institut für angewandte Physik der Reinststoffe Dresden durchgeführt [63].

Zur Verfügung stand die Vakuum-Heißextraktions-Apparatur GA 01 der Firma *Leybold*, Köln. Dieses Gerät wurde von der National Research Corporation Cambridge, Mass., USA, entwickelt.

Vor Einsatz der Proben in die Analysenapparatur wurden diese in siedendem CCl_4 entfettet. Die Entgasung der Proben erfolgte bei 2000 °C, 30 min lang, ohne Metallbad in einem Vakuum $< 10^{-5}$ Torr. Zur Gasanalyse selbst wurde die low-pressure-Methode angewendet.



Bilder 19a und 19b. Armcoeisen, Anlieferungszustand
 $V = 120 : 1$, Ätzung mit 3%iger alkoholischer HNO_3

$\pm 5\%$ [64] [65] [66]. In inhomogeneren Gebieten sind Kornlängen bis zu $150 \mu\text{m}$ möglich (Bild 19b).

Mehrere Mikrohärtemessungen führten zu den Mittelwerten:

$$H_{5 \mu\text{m}} = 280 \text{ kp/mm}^2$$

$$H_{10 \mu\text{m}} = 220 \text{ kp/mm}^2$$

$$H_{20 \mu\text{m}} = 170 \text{ kp/mm}^2$$

3.1.1.2. Verformung und Wärmebehandlung zur Erzielung größerer Kristallite

Die Herstellung größerer Kristallite ist eine notwendige Voraussetzung zur Untersuchung der Orientierungsbeziehungen zwischen Matrix und Ausscheidung. Deshalb mußte diesem Punkt einige Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Das oben beschriebene Armcoeisen ähnelt bezüglich seiner Zusammensetzung dem von Kochendörfer und Ewertz [67] für ihre Polygonisations- und Rekristallisationsuntersuchungen verwendeten.

Da das Rekristallisationsverhalten eines Metalles in hohem Maße von seiner chemischen Zusammensetzung, d. h. von seinem Gehalt an Fremdstoffen, abhängig ist, konnten die in [67] erzielten Untersuchungsergebnisse infolge des ähnlichen Chemismus beider Versuchssubstanzen sinngemäß erfolgreich für die eigene Arbeit angewendet werden.

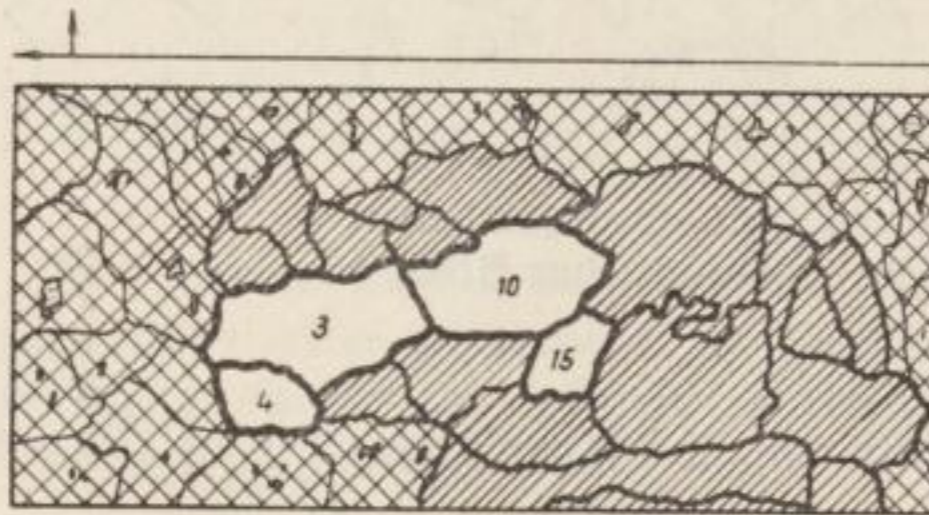
Die Kristallzüchtung nach dem Rekristallisationsverfahren ist wie folgt vorbereitet und ausgeführt worden:

Das angelieferte Stangenmaterial wurde zunächst bei Rotglut zu einem 3 mm dicken Blechstreifen ausgeschmiedet, dieses anschließend zu 0,5 mm dicken Blechen gewalzt. Die durch das Kaltwalzen stark texturbehafteten Proben mußten nun 2 h lang bei 900 bis 1000°C im feuchten Wasserstoff geglüht werden. Mit diesem Prozeß ließ sich neben einer zusätzlichen Entkohlung ein normalisiertes Gefüge hoher Feinkörnigkeit erzielen. Die mittlere Kornlänge dieses sehr gleichförmigen

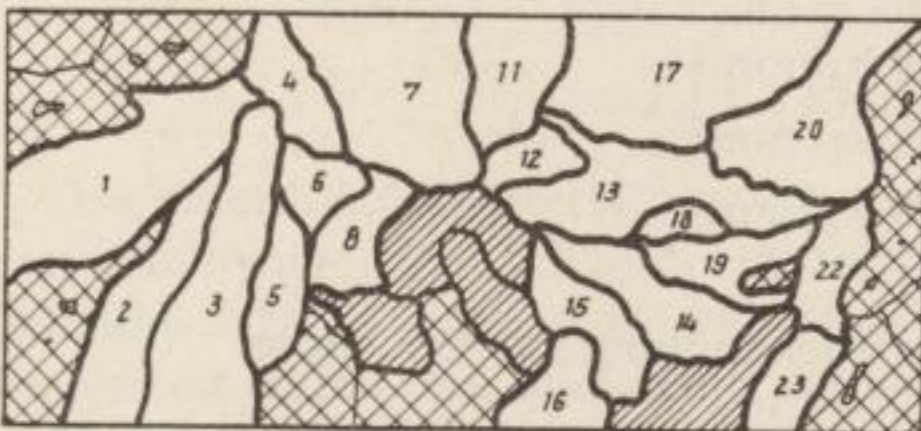
Rekristallisationsbetrag betrug 40 bis 70 μm . Nach dem nun folgenden 3⁰/₀igen kritischen Recken wurde das feinkörnige α -Eisen 70 h lang bei 880 °C im trockenen Wasserstoffstrom geglüht. Die Anheizgeschwindigkeit wurde zu 1 °C/min gewählt.

Diese Versuche waren erfolgreich.

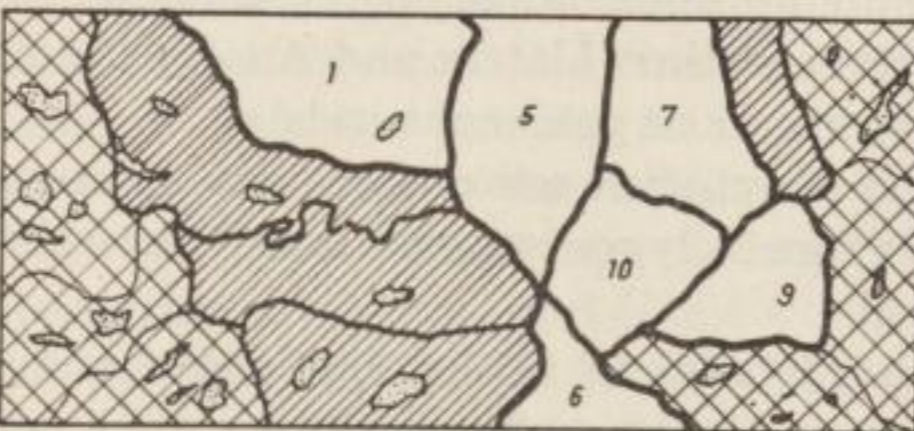
Die Kristallite wuchsen fast ausnahmslos bis zur Oberfläche durch. Proben, bei denen das nicht der Fall war, wurden verworfen.



Blech 1

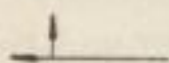


Blech 16



Blech 17

Bild 20
Das Rekristallisationsprodukt.
Drei ausgewählte Beispiele



Markierung der Bleche zur Festlegung der relativen Orientierung der Kristallite



Kristallite, deren Orientierung zur Blechebene bestimmt wurde und die für weitere Untersuchungen verwendet wurden



Kristallite, die auf Grund des Röntgenbefundes für weitere Untersuchungen ausschieden



Bereiche mit Kristalliten, die vor allem wegen des Vorhandenseins von Einschlüssen von vornherein ausschieden



Einschlüsse (s. Text)

3.1.1.3. Das Rekristallisationsprodukt

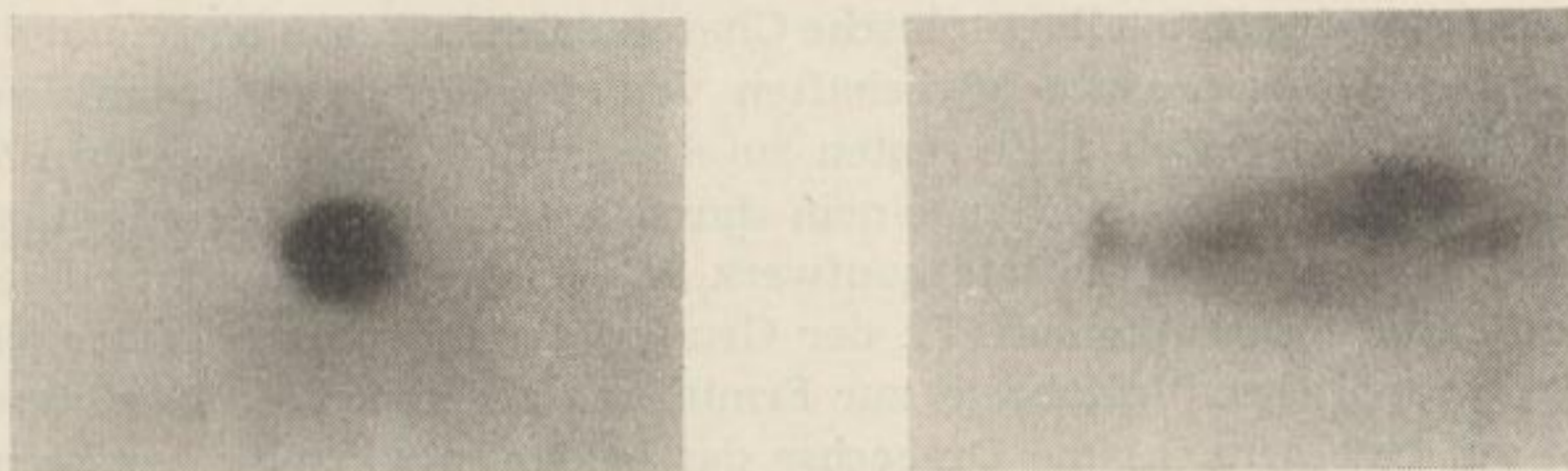
Das Resultat der abschließenden rekristallisierenden Glühung zur Erzielung groben Kornes waren Kristallite, deren Durchmesser z. T. 4 cm erreichten und selten unter 0,5 cm lagen.

Bild 20 zeigt 3 charakteristische Beispiele solcher Bleche mit großen Kristalliten.

Zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse bei der Untersuchung epitaxischer Beziehungen sind einwandfreie Mutterkristalle Voraussetzung.

Kristallite, die nach der Rekristallisation noch makro- bzw. mikroskopisch sichtbare Einschlüsse nicht umkristallisierter Körner des Ausgangsgefüges und solche besaßen, deren *Laue*-Rückstrahldiagramme Asterismen aufwiesen, wurden nicht weiterverwendet.

Die beiden unterschiedlich ausgebildeten (110)-Reflexe der Bilder 21a und 21b spiegeln zwei extreme Kristallqualitäten der für gut befundenen Kristallite wider.



Bilder 21a und 21b. *Laue*-Rückstrahlreflexe von α -Eisenkristalliten

- a) (110)-Reflex der Probe 16/5
 b) (110)-Reflex der Probe 2/2 $V = 5 : 1$

Kristallite, die Reflexe wie den des Bildes 21a liefern, bestehen aus Mosaikblockbereichen mit geringer gegenseitiger Orientierungsdifferenz. In Satelliten aufgespaltene Reflexe vertreten Kristallite, deren Subbereiche gegeneinander durch etwas größere Orientierungsdifferenzen unterschieden sind, sonst aber ebenso einheitlich aufgebaut sind wie die erstgenannten Kristallite.

An Hand einer Spektralanalyse² wurden in den für die weiteren Untersuchungen in Frage kommenden Kristalliten folgende Fremdstoffe nachgewiesen:

Silizium $< 0,1$, Mangan 0,15 bis 0,3, Chrom 0,01, Nickel $< 0,01$, Aluminium 0,1, Kupfer 0,1 bis 0,2%, Magnesium und Kalzium in Spuren.

Der Kohlenstoffgehalt konnte durch die Glühbehandlung in Wasserstoffatmosphäre gegenüber dem Ausgangsmaterial um eine Größenordnung auf 0,003% Kohlenstoff gesenkt werden.

² Aufnahmebedingungen: Gerät Q 24, Zeiss Jena, Funken, Spannung: 12 kV, Kapazität: 6000 μ F, Induktion: 0,3 mH, Spaltbreite: 0,10 mm, Belichtungszeit: 30 s, Elektrodenabstand: 2,5 mm, Gegenelektrode: Kohle T 1 (Spitze).

Einige Mikrohärtmessungen ergaben Werte, die im Mittel bei

$$H_{5\ \mu\text{m}} = 185\ \text{kp/mm}^2$$

$$H_{10\ \mu\text{m}} = 155\ \text{kp/mm}^2$$

$$H_{20\ \mu\text{m}} = 125\ \text{kp/mm}^2$$

und damit erwartungsgemäß unter denen des Ausgangsmaterials lagen. Diese Mittelwerte resultieren aus 30 Meßreihen, denen ebensoviele 20- bis 25gliedrige Meßreihen mit gleicher Prüflast (20 p) parallel liefen. Die Messungen erfolgten an zur Weiterverwendung geeigneten Kristalliten unterschiedlichster Orientierung und Substruktur. Es konnten weder von der Orientierung noch von der Substruktur Abhängigkeiten registriert werden, die den Meßfehlerbereich gesetzmäßig überschritten.

Zur Abrundung der Beschreibung des Rekristallisationsproduktes soll noch über einige Untersuchungsergebnisse zum Problem der Orientierungsdifferenzen miteinander verwachsener Kristallite zur Charakterisierung der Korngrenzenstruktur und über die Einregelung der Kristallite selbst berichtet werden.

Der ausgesprochen kristallographische Charakter einer Korngrenze und die Abhängigkeit der Korngreneigenschaften von der Orientierungsdifferenz der aneinanderstoßenden Kristallite regten zu einer statistischen Untersuchung solcher Orientierungsdifferenzen an einem durch sekundäre Rekristallisation entstandenen, grobkörnigen Kristallithaufwerk an. Um die Eindeutigkeit derartiger Werte zu sichern, bediente sich Vf. der Grundzüge eines von *Günther* [68] abgeleiteten graphischen Verfahrens zur Ermittlung der Orientierungsdifferenz φ , bezogen auf eine gemeinsame Drehachse der beiden miteinander verwachsenen Kristallite.

Man überträgt zunächst z. B. die Pole (111), (100) und (110) aus den *Laue*-Rückstrahlaufnahmen zweier benachbarter Kristallite in die stereographische Projektion. Die Pole der Kristalloberflächen fallen dabei immer gemeinsam in die Mitte der Projektion. Zur Ermittlung der Orientierungsdifferenz der Achsensysteme der beiden Kristalle bedarf es lediglich der zweckmäßigen Festlegung der nötigen Drehbewegungen (Bilder 22a bis 22c). Zunächst werden zwischen (100) und (100)', (110) und (110)' sowie (111) und (111)'³ die Mittelsenkrechten (Großkreise) errichtet, die sich im Pol der beiden Kristallen gemeinsamen Gitterrichtung x schneiden (Bild 22a). Unter gleichzeitigem Wälzen des gesamten Polsystems wird Pol x in den Mittelpunkt der Projektion überführt (Bild 22b) und nun mit den Eckpunkten der beiden Dreiecke durch Geraden verbunden (Bild 22c). Die Verbindungsgeraden der jeweils gleichwertigen Eckpole der beiden Dreiecke mit Pol x schließen die untereinander gleich großen Winkel α , β und γ ein. Dieser Winkelbetrag entspricht der Orientierungsdifferenz φ , bezogen auf die den beiden Kristallen gemeinsame Gitterrichtung x .

Beide Kristalle können also hinsichtlich ihrer Orientierung durch Drehung um die gemeinsame Gitterrichtung x um den Winkel φ ineinander übergeführt werden.

³ (100), (110) und (111) sind die Flächenpole des einen, (100)', (110)' und (111)' diejenigen des anderen benachbarten Kristallites.

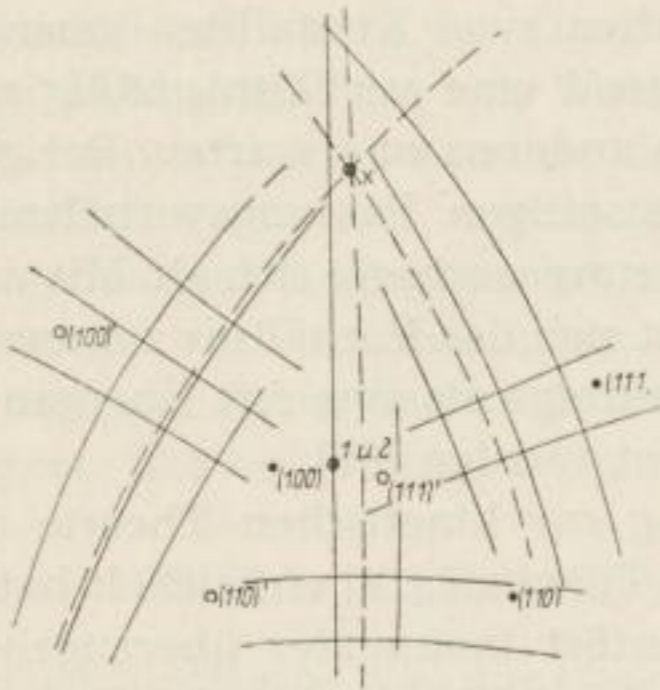


Bild 22a

Errichtung der Mittelsenkrechten zwischen (100) und $(100)'$, (110) und $(110)'$ sowie (111) und $(111)'$. Diese schneiden sich in Pol x

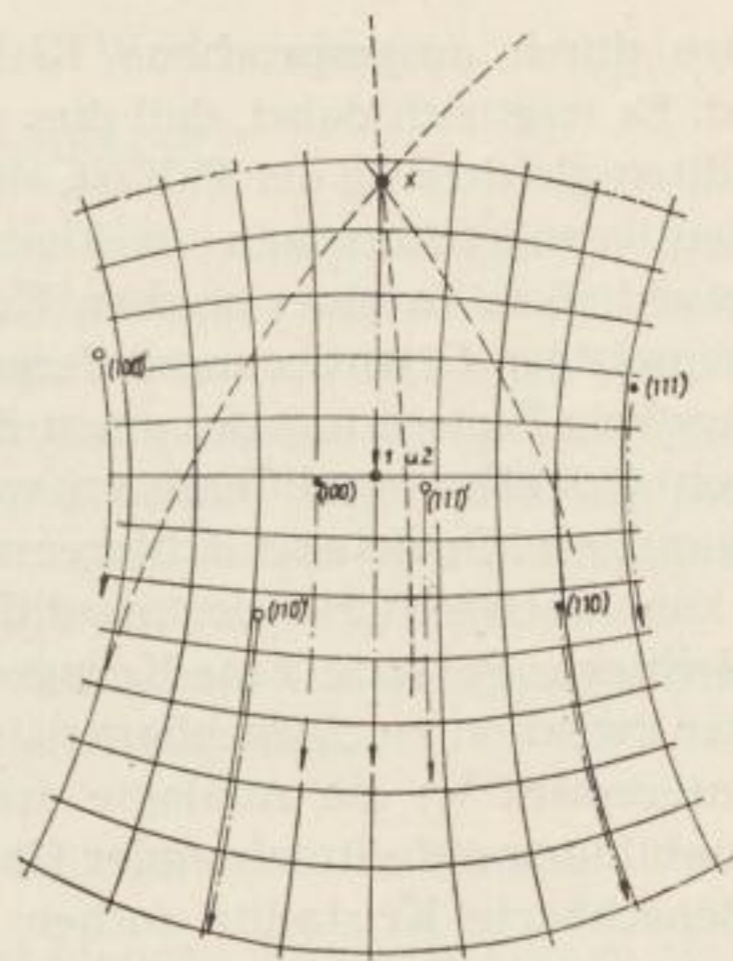


Bild 22b

Pol x wird zur Mitte der Projektion übergeführt. Alle anderen Punkte werden auf Kleinkreisen um den gleichen Betrag mitgewälzt

Bilder 22a bis 22c
Graphische Ermittlung der Orientierungsdifferenz φ zweier benachbarter Kristallite zur Aufstellung einer Korngrenzencharakteristik

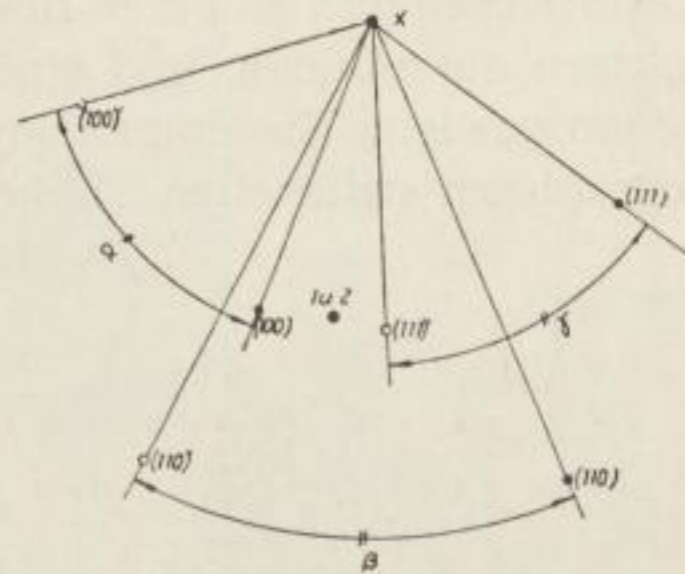


Bild 22c

$\alpha = \beta = \gamma \triangleq$ Orientierungsdifferenz φ

Nach diesem Verfahren wurden die Orientierungsdifferenzen von mehr als 120 miteinander verwachsenen α -Eisen-Kristallitpaaren des Rekristallisationsproduktes gemessen.⁴

Das Meßergebnis sagt aus, daß in $\frac{2}{3}$ aller untersuchten Fälle zwischen den α -Eisenkristalliten nach der o. a. Verformungs- und Wärmebehandlung (siehe 3.1.1.2.) Orientierungsdifferenzen $\varphi < 20^\circ$ auftreten, von denen wiederum die Hälfte unter 10° liegt, das heißt, daß etwa ein Drittel der betrachteten Kristallit-

⁴ Auf eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse (z. B. Diskussion der gemeinsamen Gitterrichtung usw.) wird hier verzichtet. Sie erfolgt in [68].

paare durch ausgesprochene Kleinwinkelkorngrenzen miteinander verbunden sind. Es zeigt sich dabei, daß dies vielfach zwischen mehreren benachbarten Kristalliten gleichzeitig der Fall ist, sich also Kristallite mit geringeren gegenseitigen Orientierungsdifferenzen zu kleineren Bereichen ähnlicher Winkel φ zusammenschließen. In einer solchen Korngrenze zwischen zwei Kristalliten geringer gegenseitiger Orientierungsdifferenz ist überwiegend eine verhältnismäßig störungsfreie Fortsetzung des einen Kristalles in den anderen zu erwarten. Bei größeren Orientierungsdifferenzen werden die gegenseitigen Passungsverhältnisse ungünstiger. Gebiete schlechterer und besserer Passung wechseln sich ab. Mit weiter zunehmender Orientierungsdifferenz verschiebt sich das Verhältnis zugunsten schlechterer Passung. Eine Korngrenze kann demzufolge als eine Art Übergangsgitter zwischen zwei Nachbarkristalliten bezeichnet werden [69].

Interessant ist die Analogie dieser Anschauung zur kinetischen Theorie der Keimbildung auf gitterfremder Unterlage, wie sie *Turnbull* [14] entwickelt hat.

Benachbarte Kristallite suchen möglichst ungestört ineinander überzugehen. Das ist energetisch zu begründen und entspricht ebenfalls dem bei der Epitaxie zu bemerkenden Bestreben möglichst vieler Bausteine, in den Verwachsungsebenen der beiden Partnergitter zu optimaler geometrischer und energetischer Korrespondenz zu gelangen.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen bezüglich Material und experimenteller Daten scheint zwischen diesem Bestreben der Kristallite, im Korngrenzenbereich so störungsfrei wie möglich ineinander überzugehen, also Korngrenzen mit zahlreichen und größeren Bereichen guter Passung zwischen den beiden Nachbargittern auszubilden, und einer wahrnehmbaren Neigung zur [111]-Orientierung ein gewisser Zusammenhang zu bestehen (s. Bild 23: Anhäufung der röntgenographisch ermittelten Flächenpole gegen [111]).

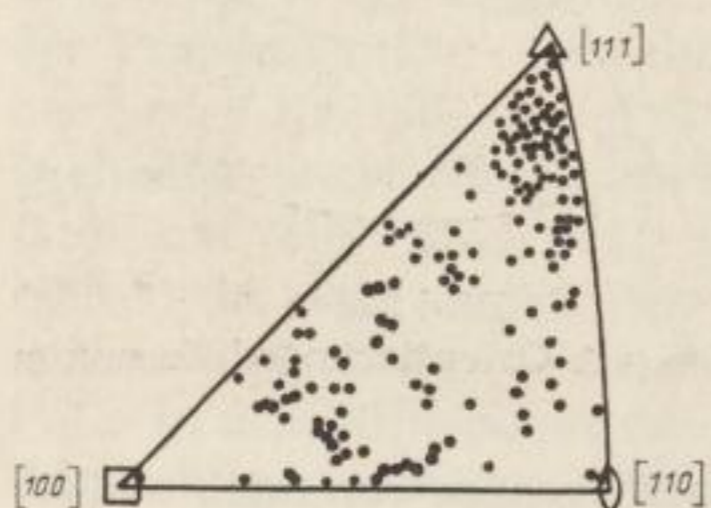


Bild 23
Verteilung der Orientierungen der für die Messung der Orientierungsdifferenzen herangezogenen Kristallite

Um diese Vermutung bestätigen zu können, wurden alle einzelnen Kleinwinkelkorngrenzen-Fälle hinsichtlich der Orientierung der Kristallite überprüft. Die [111]-Richtungen von 70% aller Kristallite, die mit ihren Nachbarn durch Kleinwinkelkorngrenzen verbunden sind, stehen nahezu senkrecht zur Blechebene und sind maximal 10 bis 15° gegen diese geneigt. Die restlichen 30% verteilen sich auf alle möglichen Orientierungen ohne bemerkenswerte Bevorzugung bestimmter anderer Gitterrichtungen.

3.1.2. Molybdän und α -Wolfram

3.1.2.1. Anlieferungszustand

Die beiden Metalle liegen zunächst in Form von rundgehämmerten Sinterstäben (Dmr. 5 mm) vor. Die Dichte solcher Molybdänstäbe schwankt zwischen 9,7 und 10,05 g/cm³, die von Wolframstäben zwischen 18,8 und 19,2 g/cm³ [70]. Für Wolfram ist hervorzuheben, daß bei der Einkristallherstellung sogenanntes KD-Material verwendet wurde. Diese Bezeichnung besagt, daß keine absichtlich beigemengten Legierungsbestandteile enthalten sind. Dieses Wolfram weist nur einige 10⁻¹⁰/₀ Verunreinigungen auf. Das Gleiche gilt für Molybdän.

In dieser Form sind beide Metalle für den Zweck dieser Untersuchung nicht geeignet. Wie bei α -Eisen ist es nötig, Einkristalle herzustellen.

3.1.2.2. Einkristallherstellung durch Elektronenzonenschmelze

Der günstigste Weg zur Gewinnung kleinerer Mengen monokristallinen Molybdäns und α -Wolframs hoher Reinheit ist die Elektronenzonenschmelze. Eine Hoch-

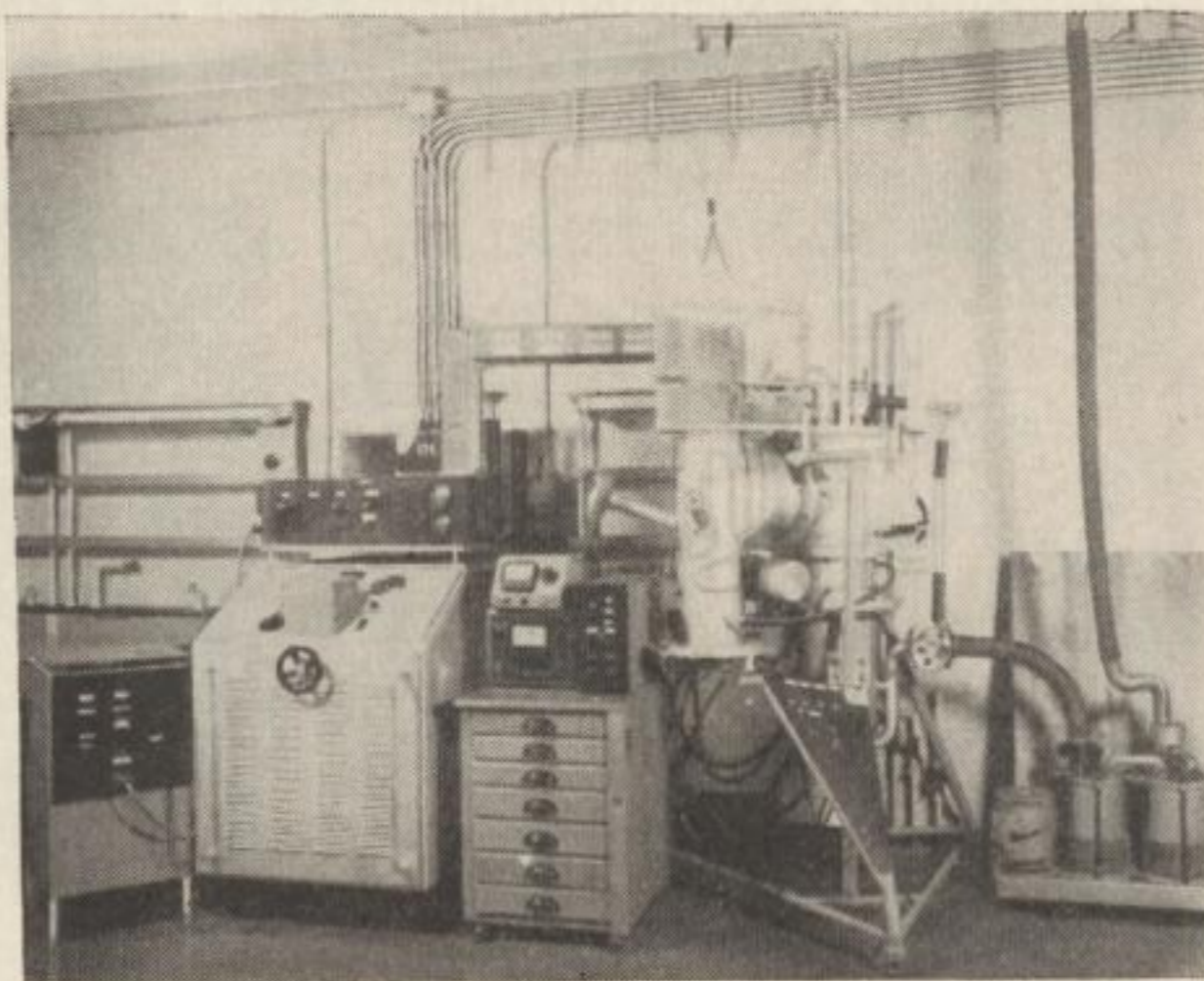
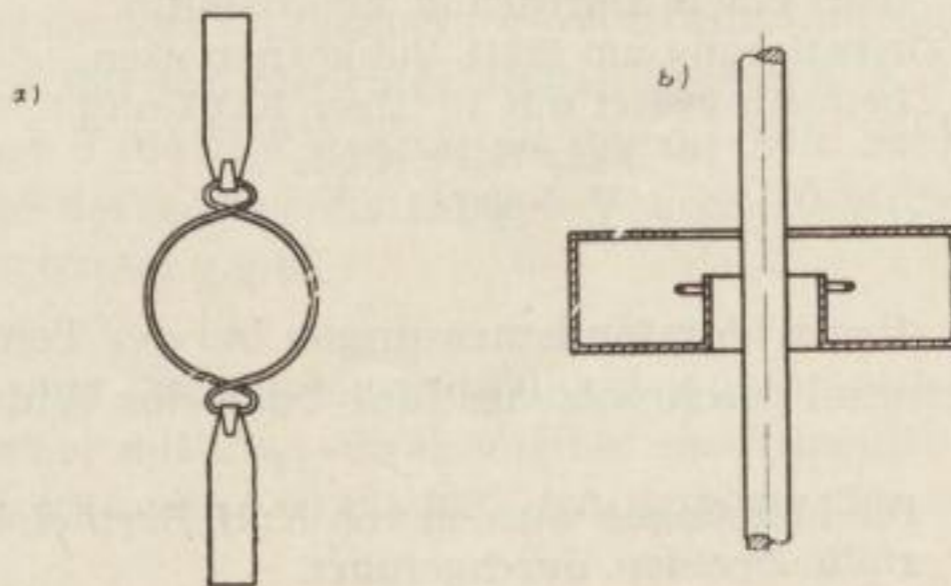


Bild 24
Hochvakuumapparatur
zur freien Zonenschmelze
mittels Elektronen
(nach Rexer [71])



Bilder 25a und 25b
Elektrodenanordnung für die freie
Zonenschmelze mittels Elektronen

- a) Ringkathode
- b) Form der Fokussierungselektrode
(nach Rexer [71])

vakuuapparatur zur freien Zonenschmelze mittels Elektronen steht im Institut für angewandte Physik der Reinststoffe Dresden zur Verfügung. Die Bilder 24 sowie 25a und 25b zeigen die o. a. Anlage und die Elektrodenanordnung. Mit dieser Einrichtung wurden die für die Aufstickungsversuche benötigten Einkristallstäbe (Länge 90 mm, Dmr. \approx 4 mm) hergestellt (Bild 26).

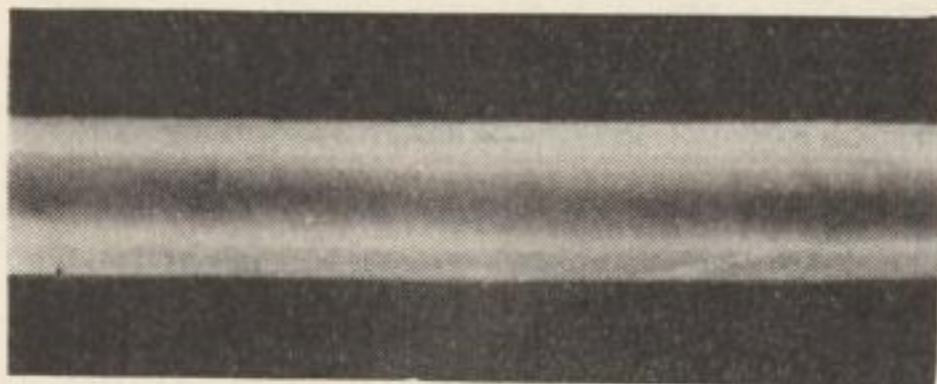


Bild 26
Ausschnitt aus einem zonengereinigten Wolfram-Einkristallstab
Das makroskopische Aussehen der Molybdänstäbe ist ganz ähnlich
Elektrolytisch geätzt mit 2%iger NaOH

3.1.2.3. Das zonengereinigte, monokristalline Molybdän und α -Wolfram

Das durch Elektronenbeschuß zonengereinigte Molybdän und α -Wolfram ist bei sorgfältiger Versuchsdurchführung schon nach einem Durchgang völlig durchgeschmolzen, einkristallin (Bilder 27 und 28) und von hoher Reinheit.



Bild 27
Molybdän, elektronenzonengeschmolzen, nach einem Durchgang, einkristallin, Orientierung um (321), Subkorn Grenzen. Chemisch geätzt mit 10%iger KOH und 10%iger $K_3Fe(CN)_6$
 $V = 300 : 1$

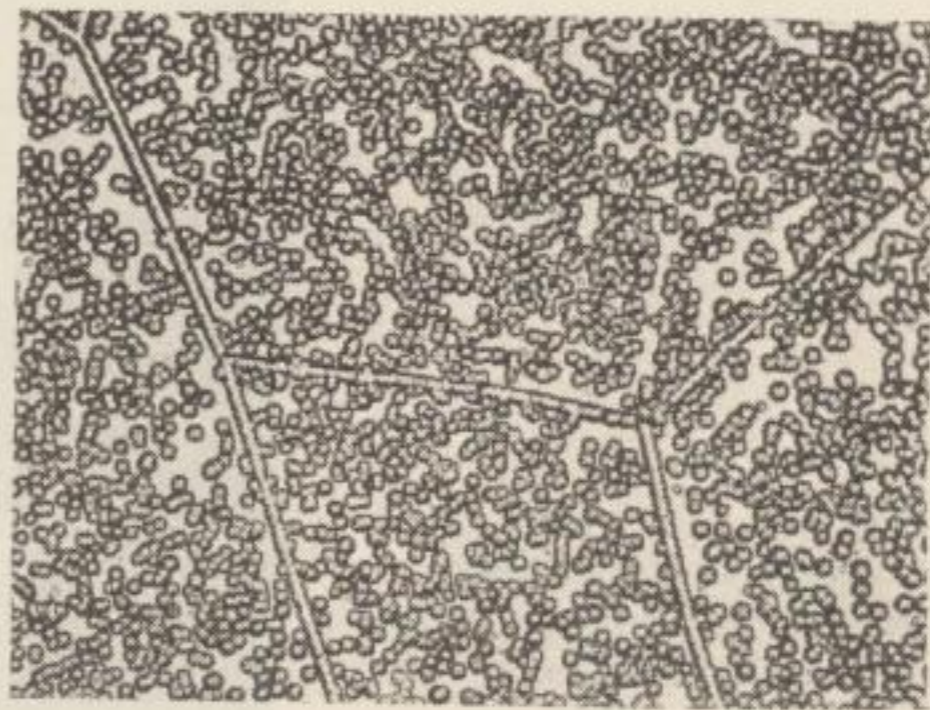


Bild 28
 α -Wolfram, elektronenzonengeschmolzen, nach einem Durchgang, einkristallin, (100)-Orientierung, Subkorn Grenzen. Elektrolytisch geätzt mit 2%iger NaOH
 $V = 300 : 1$
(Aufnahme: H. Wadewitz)

Restwiderstandsmessungen bei der Temperatur flüssigen Heliums⁵ ergaben für einmal geschmolzenes Molybdän das Widerstandsverhältnis

⁵ Die Messungen wurden von K. H. Berthel, Institut für angewandte Physik der Reinststoffe Dresden, durchgeführt.

$$\frac{R_{4,2^\circ\text{K}}}{R_{273^\circ\text{K}}} = 2 \times 10^{-4}$$

Aus diesem Quotienten ist vermutlich ein Gesamtverunreinigungsgehalt von $< 5 \times 10^{-3}\%$ (50 ppm) abzuleiten. Dieser Gesamtverunreinigungsgehalt umfaßt chemische und physikalische Verunreinigungen. Beide sind auf Grund von Restwiderstandsmessungen nicht exakt zu trennen. Bei den physikalischen Verunreinigungen werden eher Punktfehler als Versetzungen erfaßt.

Mit Hilfe des schon erwähnten Vakuum-Heißextraktionsverfahrens konnten Stickstoff 3 bis 4, Sauerstoff 6,5 bis 7,5 und Wasserstoff 0,2 bis 0,3 ppm festgestellt werden.

Für einmal geschmolzenes α -Wolfram beträgt das Widerstandsverhältnis

$$\frac{R_{4,2^\circ\text{K}}}{R_{273^\circ\text{K}}} < 1 \times 10^{-4}$$

Der vermutliche Gesamtverunreinigungsgehalt kann mit $< 10^{-3}\%$ (10 ppm) angegeben werden.

Die Gasbestimmung wies Stickstoff 1 bis 3 und Sauerstoff 2 bis 3 ppm nach. Wasserstoff konnte nicht gefunden werden.

Alle Molybdän- und α -Wolframkristalle waren für die folgenden Untersuchungen geeignet. Die für die Orientierungsbestimmungen hergestellten Laue-Rückstrahlaufnahmen lieferten durchweg einwandfrei punktförmige Reflexe.

Die Mikrohärtigkeit liegt für einmal geschmolzenes Molybdän im Mittel bei

$$\begin{aligned} H_{5\mu\text{m}} &= 290 \text{ kp/mm}^2 \\ H_{10\mu\text{m}} &= 270 \text{ kp/mm}^2 \\ H_{20\mu\text{m}} &= 245 \text{ kp/mm}^2 \end{aligned}$$

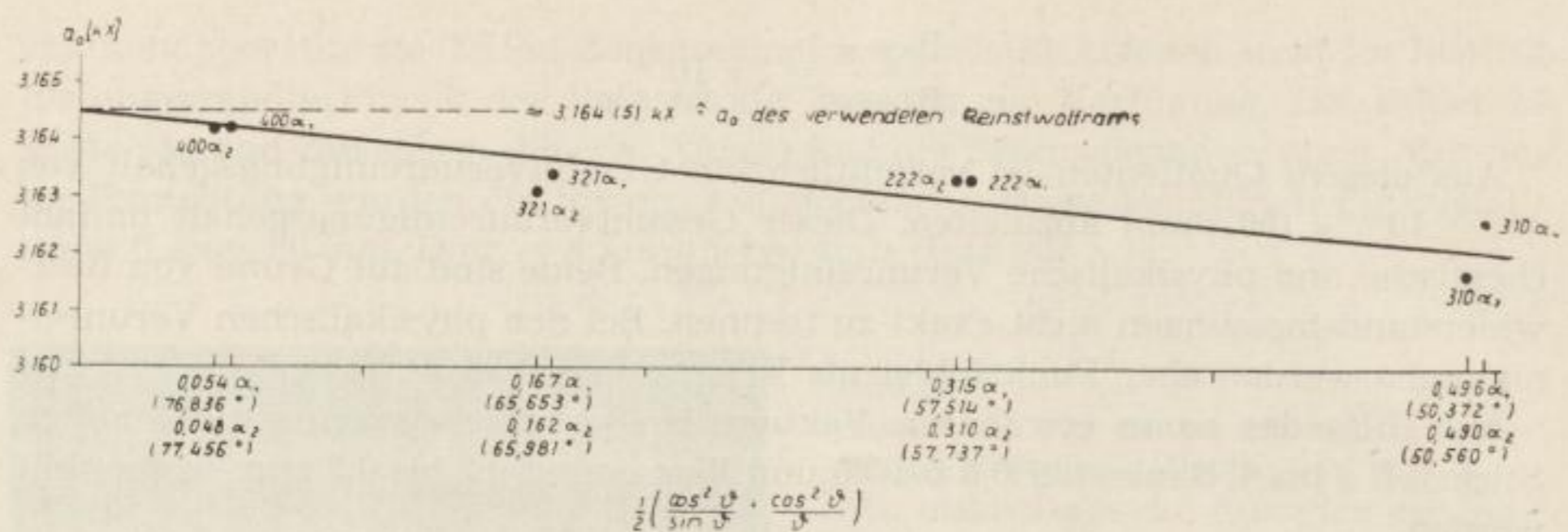
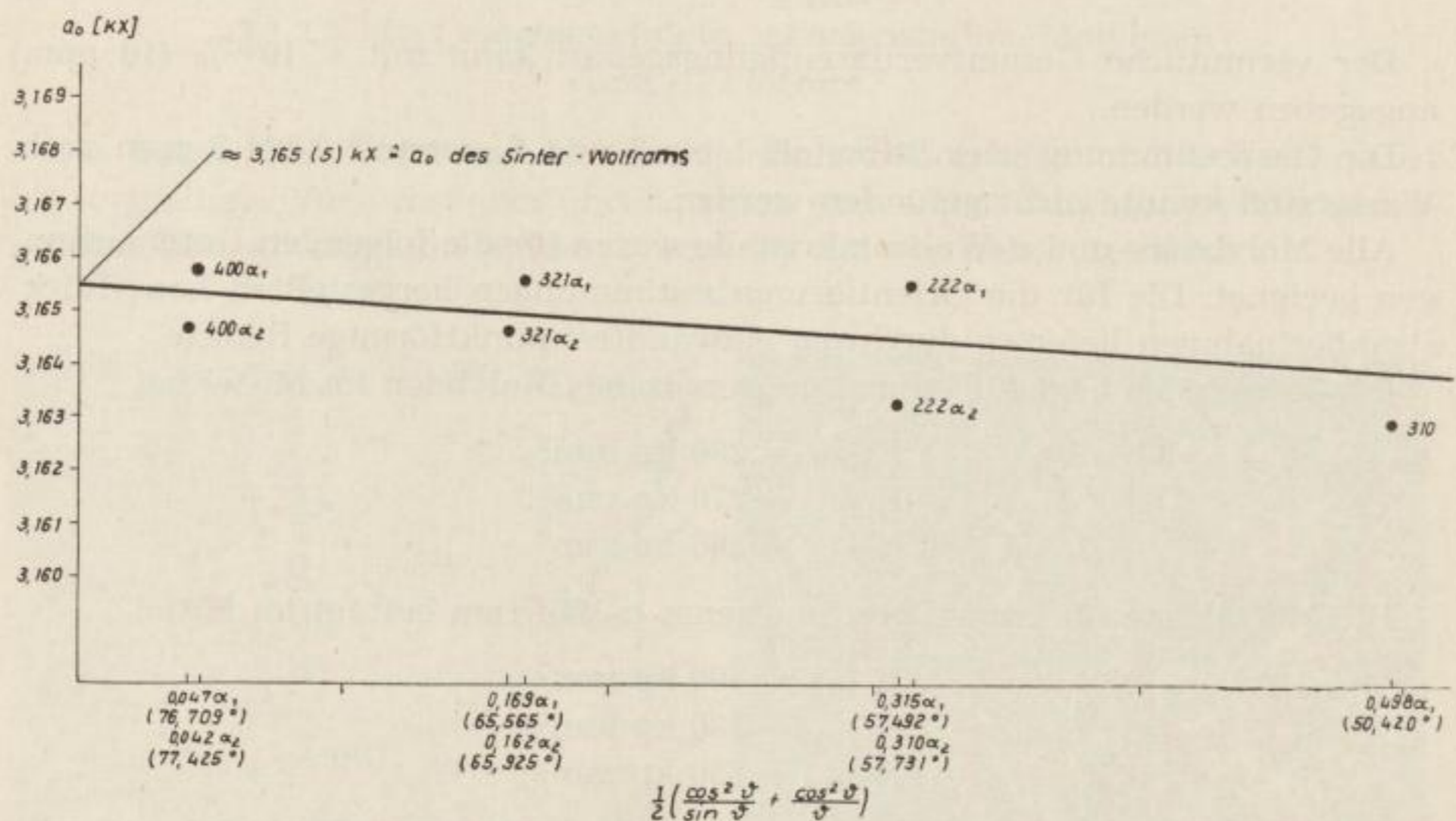
Die Mikrohärtigkeit für einmal geschmolzenes α -Wolfram beträgt im Mittel

$$\begin{aligned} H_{5\mu\text{m}} &= 400 \text{ kp/mm}^2 \\ H_{10\mu\text{m}} &= 380 \text{ kp/mm}^2 \\ H_{20\mu\text{m}} &= 350 \text{ kp/mm}^2 \end{aligned}$$

Die Kantenlänge der kubisch-raumzentrierten Elementarzelle des hochreinen Molybdäns wurde röntgenographisch zu $a_0 = 3,144(5) \text{ kX}$ ermittelt.⁶ Der a_0 -Wert des vor dem Elektronenzonenschmelzen vorliegenden ungereinigten Molybdäns liegt bei $3,146(5) \text{ kX}$ (Bilder 29c und 29d).

Die Elementarzellenabmessung des zonengeschmolzenen α -Wolframs beträgt $a_0 = 3,164(5) \text{ kX}$ (Bild 29a). Er liegt um $0,001 \text{ kX}$ niedriger als bei dem o. a. KD-Wolfram, dessen Gitterkonstante mit $a_0 = 3,165(5) \text{ kX}$ ermittelt wurde (Bild 29b). Die röntgenographisch bestimmte Dichte des hochreinen Molybdäns ist $10,24(89) \text{ g/cm}^3$, die des hochreinen α -Wolframs $19,27(54) \text{ g/cm}^3$.

⁶ Diese und alle anderen röntgenographischen Strukturuntersuchungen wurden unter Verwendung einer 114-mm-Norelco-Kammer mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung bei einer Blendenöffnung von 0,5 mm und einer Präparatdicke von 0,20 bis 0,25 mm nach der Straumanismethode durchgeführt.

Bild 29a. Extrapolationskurve zur Ermittlung von a_0 des ReinstwolframsBild 29b. Extrapolationskurve zur Ermittlung von a_0 des für das Elektronenzonenschmelzen verwendeten gesinterten, rundgehämmerten KD-Wolframs

Sowohl bei Wolfram als auch bei Molybdän ist festzustellen, daß die Elementarzelle mit Verringerung des Gehaltes an Fremdstoffen geringfügig kleiner wird.

Bei einem Vergleich dieser Ergebnisse mit den Angaben anderer Autoren ergibt sich sehr gute Übereinstimmung mit den Zahlen in [72] für Wolfram mit dem hier untersuchten Reinstwolfram und für Molybdän mit dem hier untersuchten nicht zonengeschmolzenen Molybdän.

Die in [70] zitierten diesbezüglichen Resultate älterer Autoren (1920 bis 1932) weichen in beiden Fällen, bei Wolfram mehr als bei Molybdän, von den neueren und den hier vorliegenden Untersuchungsergebnissen ab. Sie liegen alle unter den

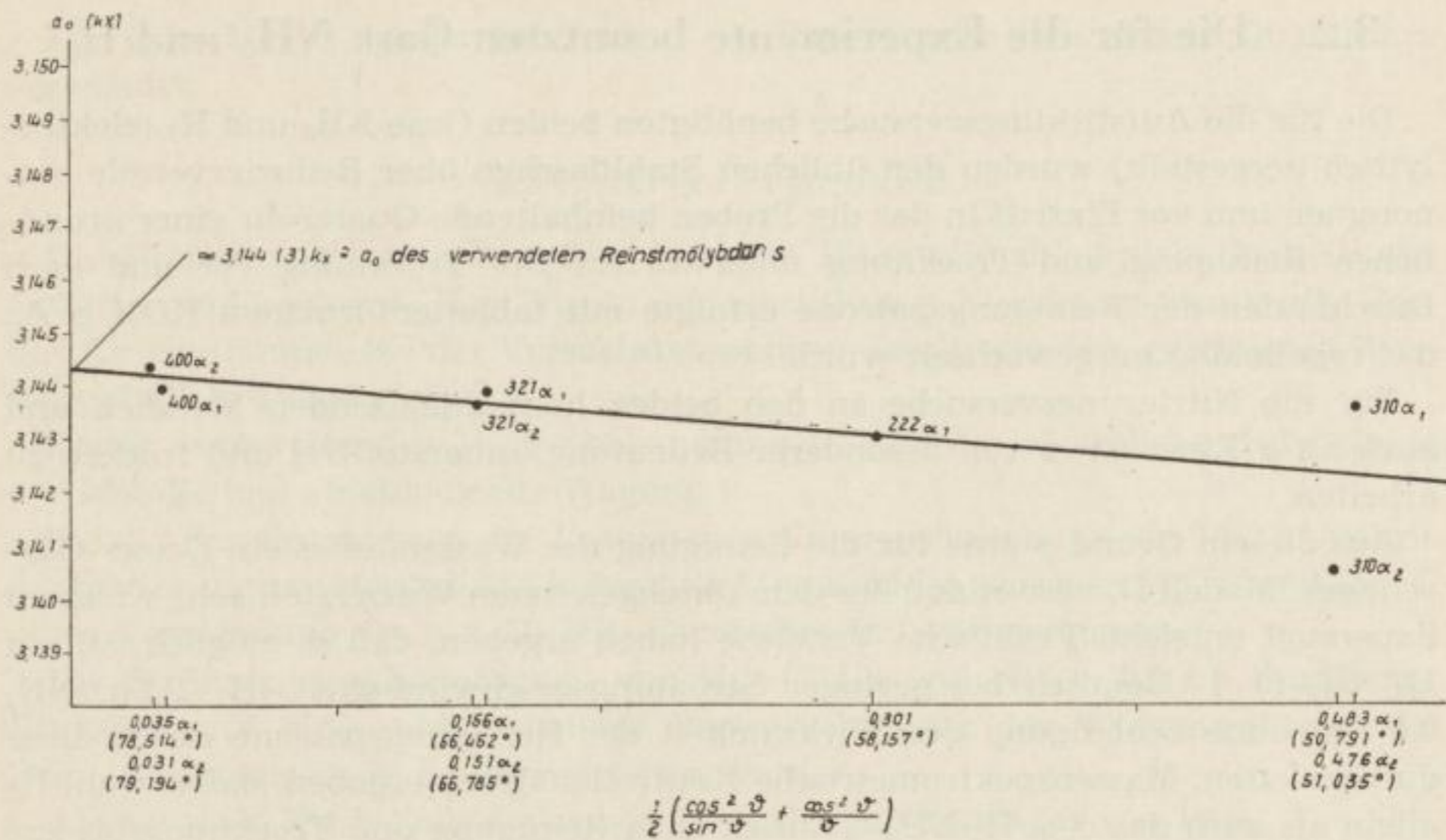


Bild 29c. Extrapolationskurve zur Ermittlung von a_0 des Reinstmolybdäns

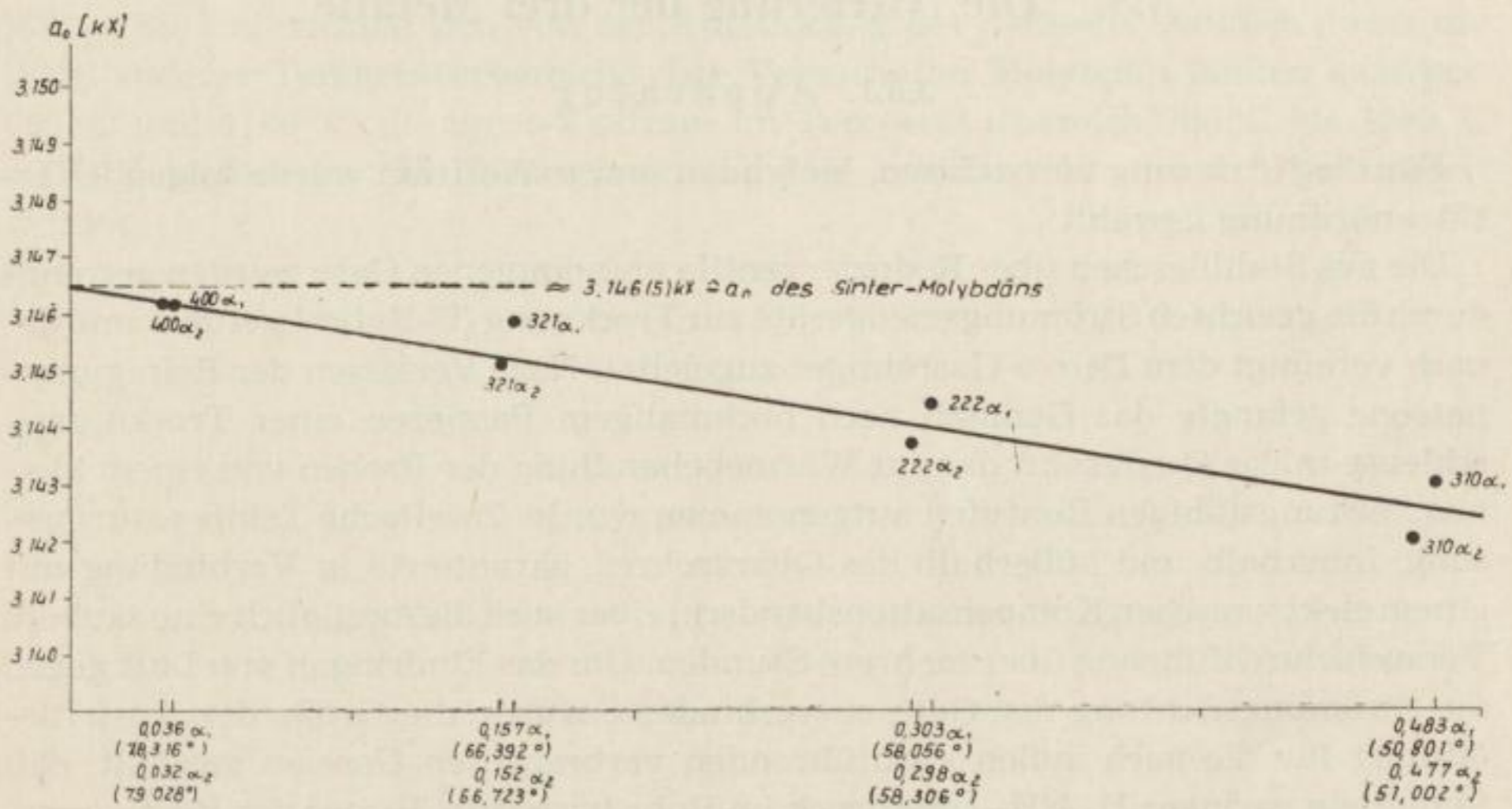


Bild 29d. Extrapolationskurve zur Bestimmung des a_0 des als Ausgangsmaterial für die Elektronenzonenschmelze dienenden, gesinterten und rundgehämmerten Molybdäns

o. a. Größen. Das rührt offensichtlich daher, daß die älteren Werte ohne Benutzung von Extrapolationsverfahren ermittelt worden sind.

3.2. Die für die Experimente benutzten Gase NH_3 und H_2

Die für die Aufstickungsversuche benötigten beiden Gase NH_3 und H_2 (elektrolytisch hergestellt) wurden den üblichen Stahlflaschen über Reduzierventile entnommen und vor Eintritt in das die Proben beinhaltende Quarzrohr einer gründlichen Reinigung und Trocknung unterworfen. Die Trocknung vor und nach Durchlaufen der Reinigungspatrone erfolgte mit tablettenförmigem KOH p. A., das regelmäßig ausgewechselt wurde.

Für die Nitrierungsversuche an den beiden hochschmelzenden Metallen und auch an α -Eisen ist es von besonderer Bedeutung, sauerstofffrei und trocken zu arbeiten.

Aus diesem Grund wurde für die Reinigung des Wasserstoffes ein Deoxo-Gasreiniger, Modell D, verwendet, der dem durchgeleiteten Wasserstoff sehr wirksam Sauerstoff entzieht. Praktische Versuche haben ergeben, daß es möglich ist, ein H_2/NH_3 - (5 : 1-) Gemisch bei geringer Strömungsgeschwindigkeit (H_2 2 l/h, NH_3 0,4 l/h) ohne Schädigung der Wirksamkeit der Reinigungspatrone durch diese durchzuleiten. Massenspektrometrische Kontrollanalysen ergaben, daß sowohl H_2 allein als auch das o. a. H_2/NH_3 -Gemisch nach Reinigung und Trocknung bis zur Nachweisgrenze des Analysenverfahrens ($10^{-20}/\%$) frei von Sauerstoff, Wasser, Luft und organischen Substanzen war.

3.3. Die Nitrierung der drei Metalle

3.3.1. Apparatur

Für die Nitrierung von α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram wurde folgende Geräteanordnung gewählt:

Die aus Stahlflaschen über Reduzierventile entnommenen Gase wurden getrennt durch die geeichten Strömungsmeßgeräte zur Trocknung (U-Rohre) geführt und danach vereinigt dem Deoxo-Gasreiniger zugeleitet. Nach Verlassen der Reinigungspatrone gelangte das Gemisch nach nochmaligem Passieren einer Trocknungsschleuse in das Quarzrohr, das zur Wärmebehandlung der Proben von einem kleinen, leistungsfähigen Rohrofen aufgenommen wurde. Zweifache Temperaturmessung, innerhalb und außerhalb des Quarzrohres, garantierte in Verbindung mit einem elektronischen Kompensationsbandschreiber auch diesbezüglich eine saubere Versuchsdurchführung über mehrere Stunden. Um das Eindringen von Luft gegen die Strömungsrichtung der Gase zu verhindern, wurde die Größe der Austrittsöffnung für die nach außen abzuführenden verbrauchten Gase so gewählt, daß immer ein geringer H_2/NH_3 -Überdruck im Rohr herrschte. Hinter der Reinigungspatrone wurden die einzelnen Glieder der Begasungsanlage nur noch durch kurze Polyäthylen-Schlauchstücke verbunden, deren Enden warm auf die Verbindungsoliven aufgebracht worden waren.

Die gleiche Anlage diente auch zur Durchführung der Rekristallisationsversuche am Armcoeisen unter alleiniger Verwendung von getrocknetem bzw. ungetrocknetem Wasserstoff.

Für jedes Metall wurden im Verlauf der Experimente stets andere Quarzrohre verwendet.

3.3.2. Nitrierprozeß

Die Proben wurden unmittelbar vor dem Einsatz in die Anlage hinreichend entfettet und gewogen. Vor Beginn der eigentlichen Nitrierung waren alle Proben für eine Stunde bei der Versuchstemperatur dem trockenen, gereinigten Wasserstoff allein ausgesetzt.

Dieser vorbereitenden Probenbehandlung folgten die eigentliche Aufstickung der Metalle und abschließende Wägung.

Gemäß den Ergebnissen der *Lehrerschen* Untersuchungen (siehe 2.2.2.4.) wurde die Nitrierung zur Herstellung kubischen Eisennitrides zwischen 550 °C und 650 °C unter Verwendung des o. a. H_2/NH_3 -Gemisches 5 : 1 vorgenommen.

Die Strömungsgeschwindigkeit von $H_2 = 2$ l/h und $NH_3 = 0,4$ l/h durfte mit Rücksicht auf eine sonst mögliche Beeinträchtigung des Wirkungsgrades des Deoxo-Gasreinigers nicht überschritten werden.

Als optimale Nitrierungsdauer bewährte sich die Zeitdauer von 10 h.

Unter diesen Bedingungen entstanden, ohne bedeutende Schichtbildung an der Kristalloberfläche, große, schon mit geringer Vergrößerung mikroskopisch sichtbare, diskrete, intrakristalline γ' - Fe_4N -Ausscheidungen.

Die Nitrierung von Molybdän und α -Wolfram erfolgte prinzipiell in gleicher Weise. Sie unterschied sich von der Aufstickung des α -Eisens lediglich durch die Wahl anderer Temperaturbereiche. Die Versuche an Molybdän fanden zwischen 600 °C und 1100 °C, die an α -Wolfram im Temperaturbereich 700 °C bis 1200 °C statt. Bezüglich der Nitrierungszeit war hier zwischen 10 und 5 h gewechselt worden.

4. Die Untersuchungsergebnisse und deren Deutung

4.1. α -Eisen - γ' -Fe₄N

Wie schon eingangs erwähnt wurde, geht aus energetischen Gründen der γ' -Fe₄N-Ausscheidung die Bildung des α'' -Fe₁₆N₂ als metastabile Übergangsphase niedriger Bildungstemperatur voraus. In den meisten Fällen liegen nach dem Nitrierprozeß beide Phasen entsprechend den verschiedenen Versuchsbedingungen in unterschiedlichem, von der Orientierung der Matrixkristalle unabhängigem Mengenverhältnis nebeneinander vor.

Bild 30 zeigt neben kleinen zahlreiche größere, nadelförmig erscheinende Ausscheidungen. Durch Elektronenbeugungsuntersuchungen an durch Extraktions-Replika-Technik [30] isolierten Nitridkristallen konnte in Übereinstimmung mit anderen Bearbeitern für die großen Ausscheidungen deren Identität mit γ' -Fe₄N und für die kleinen Ausscheidungen (Bild 31) eine solche mit α'' -Fe₁₆N₂ gesichert werden.



Bild 30
 γ' -Fe₄N- und α'' -Fe₁₆N₂-Ausscheidungen
in einem α -Eisenkristall.
Geätzt mit 3%iger HNO₃.
V = 120 : 1



Bild 31
 α'' -Fe₁₆N₂-Ausscheidungen zwischen grö-
ßeren γ' -Fe₄N-Kristallen in α -Eisen.
Elektronenmikroskopische Aufnahme:
D. Schulze. Extraktions-Replika.
V = 2400 : 1

Nach zehnstündiger Glühung bei 550 °C in einem Vakuum besser als 10⁻⁵ Torr sind die Proben völlig frei von α'' -Fe₁₆N₂. Die γ' -Fe₄N-Kristalle sind während dieser Zeit teilweise unter Aufzehrung von α'' -Ausscheidungen gewachsen (Bild 32). Neben diesem Effekt konnten auch Verdampfungserscheinungen beobachtet werden.

Bild 32

γ' -Fe₄N-Ausscheidungen in einem α -Eisenkristall nach zehnstündiger Glühung bei 550 °C in einem Vakuum besser als 10⁻⁵ Torr. Geätzt mit 3%iger alkoholischer HNO₃. V = 120 : 1



Unter Verwendung des normalen Ätzmittels, 3%ige alkoholische HNO₃, gelingt es, durch Verlängerung der Ätzzeit auf 2 bis 3 min, die eigentliche Form der γ' -Ausscheidungen sichtbar zu machen (Bilder 33a und 33b).

Auf Grund der für den angeführten Fall gültigen Verwachsungsgesetze (6) und (7) (siehe Abschnitt 2.2.2.2.) ergeben sich für die Ausscheidungen zahlreiche Einlagerungsmöglichkeiten. An den flach einliegenden Kristallen kommt deren tafelige Form sehr schön zum Ausdruck.

Die unregelmäßige Ausbildung der Begrenzungsflächen der γ' -Kristalle ist sicher u. a. auch eine Folge des Einflusses, den die Realstruktur des Matrixkristalles auf das Wachstum der Ausscheidungen ausübt.

Bei der Betrachtung eines Schliffbildes von α -Eisen mit γ' -Fe₄N-Ausscheidungen ist zwar die geordnete Einlagerung der γ' -Kristalle unverkennbar, aber durch die Vielfalt der möglichen Einlagerungsrichtungen zunächst etwas unübersichtlich. Die Beziehungen zwischen dem Habitus der γ' -Nitride und der Verwachsungsgesetzmäßigkeit γ' -Nitrid || α -Eisen erklären einmal, daß die Nitride im Schliff (ohne Sonderbehandlung, z. B. Tiefätzung) fast ausschließlich nadelförmig

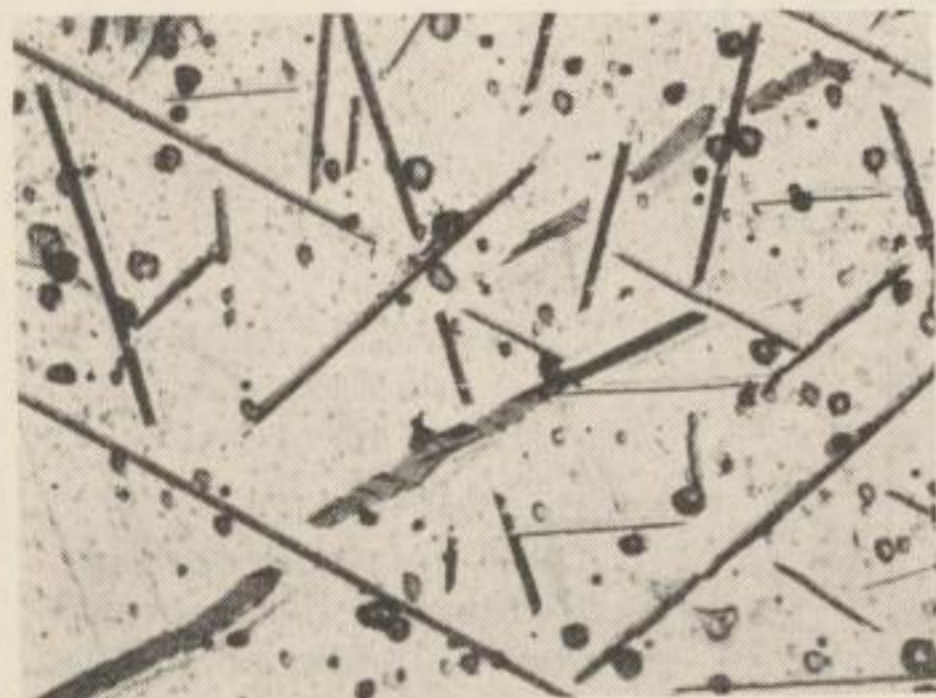


Bild 33a

γ' -Fe₄N-Ausscheidungen in α -Eisen, tiefgeätzt mit 3%iger alkoholischer HNO₃, 2 min. V = 120 : 1

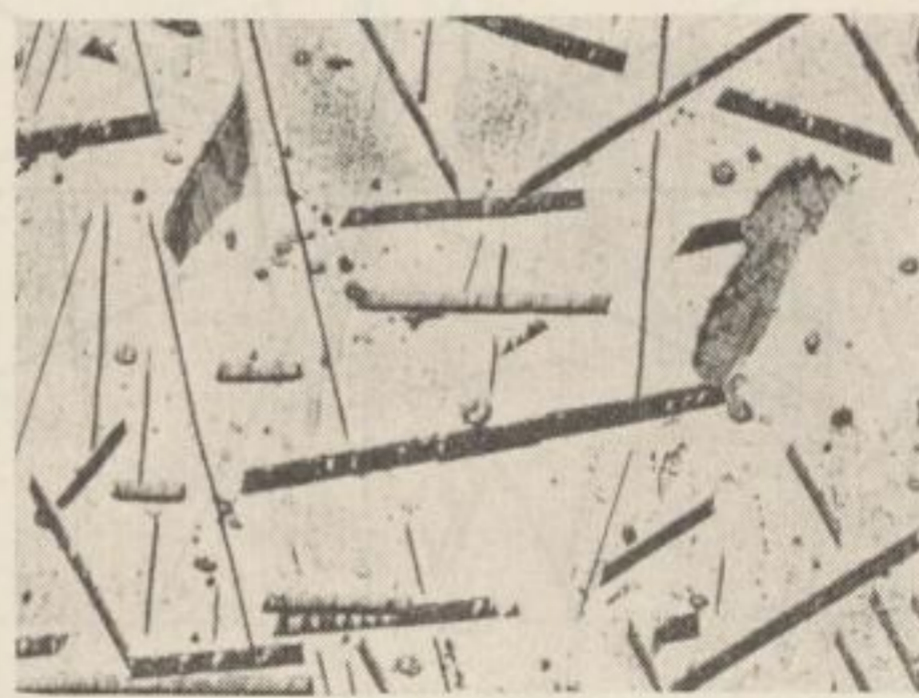


Bild 33b

γ' -Fe₄N-Ausscheidungen in α -Eisen, tiefgeätzt mit 3%iger alkoholischer HNO₃, 3 min. V = 120 : 1

erscheinen, und zum anderen, daß jeweils eine kristallographisch bedingte Anzahl von Einlagerungsrichtungen möglich ist.

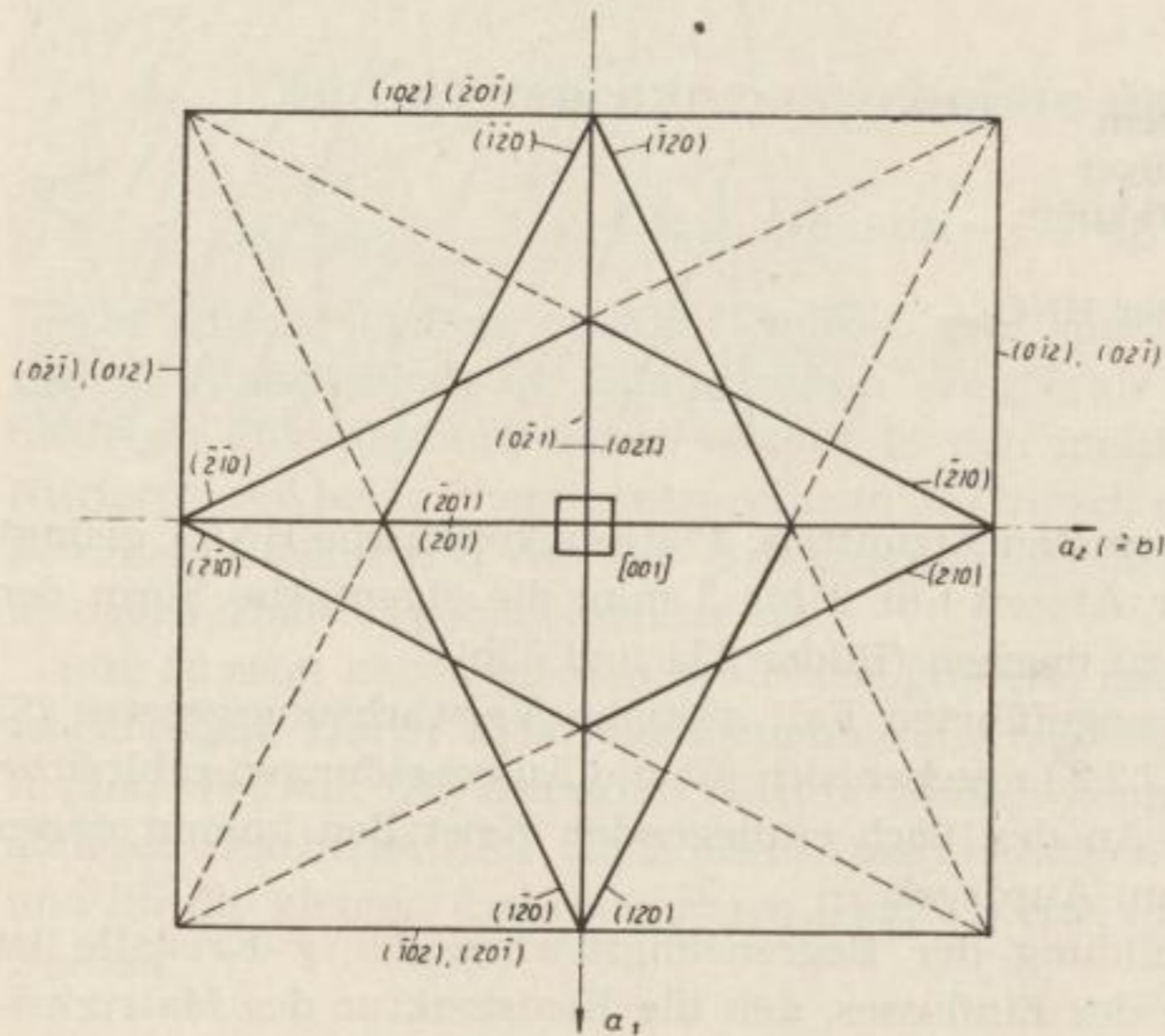


Bild 34a

Projektion auf (001),
Spuren aller {210}-Ebenen
in (001)

Die Spuren von (102), (012),
(102) und (012) usw. stellen
gleichzeitig die vorge-
gebene Begrenzung von
(001) dar. Die Spuren von
(012), (102), (102) und (012)
treten außerhalb der hier
aufgezeichneten (001)-
Fläche aus. Sie verlaufen
parallel zur (001)-Flächen-
begrenzung. Auf ihre Ein-
zeichnung wurde ver-
zichtet

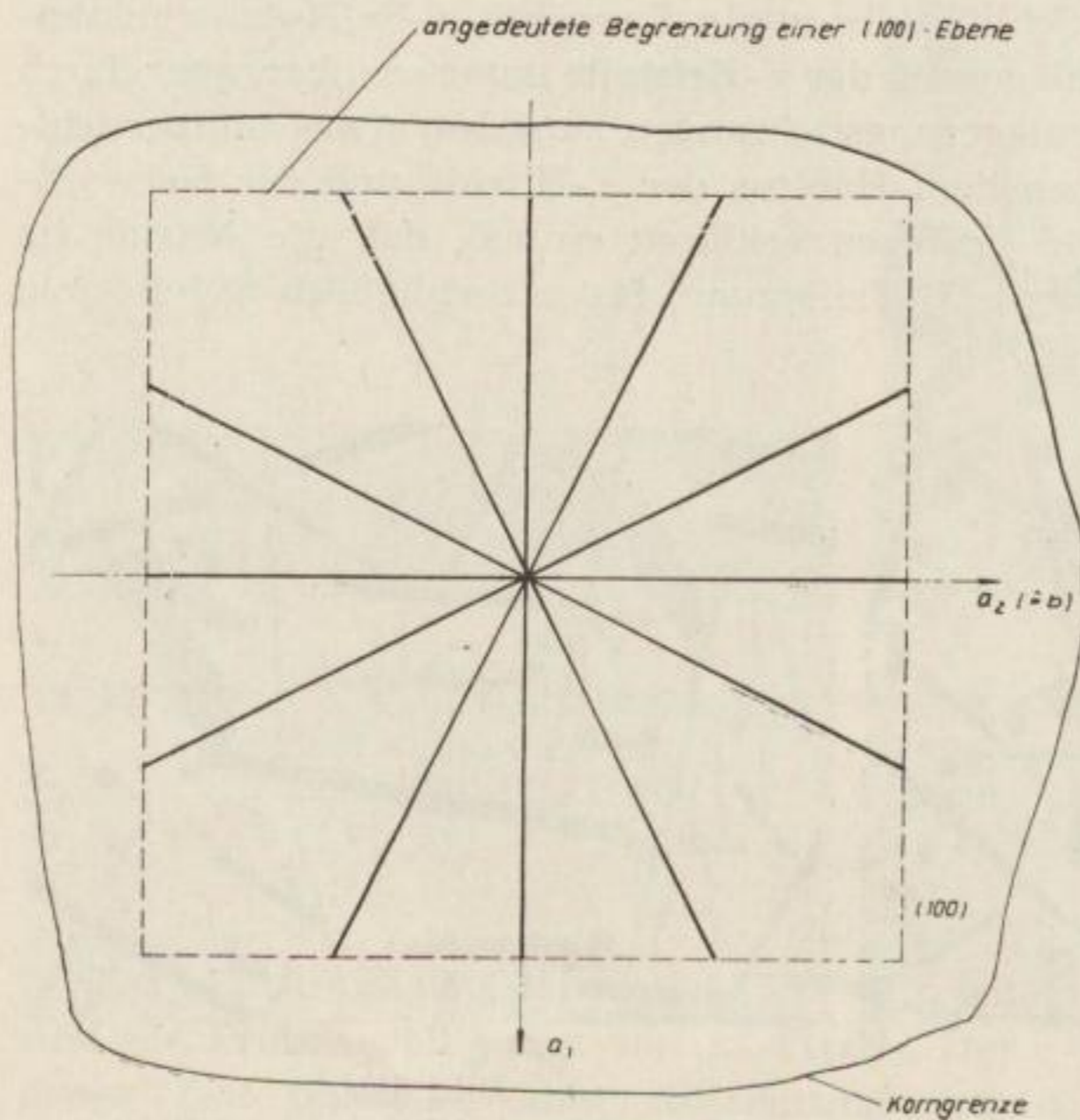


Bild 34b

Die 6 unterschiedlichen
Richtungen der Spuren
der {210}-Ebenen in (100)

Bilder 34a bis 34f. Die unterschiedlichen Richtungen der Spuren der {210}-Ebenen
in verschiedenen Flächen

Bild 34c
Die 5 unterschiedlichen Richtungen
der Spuren der {210}-Ebenen in (110)

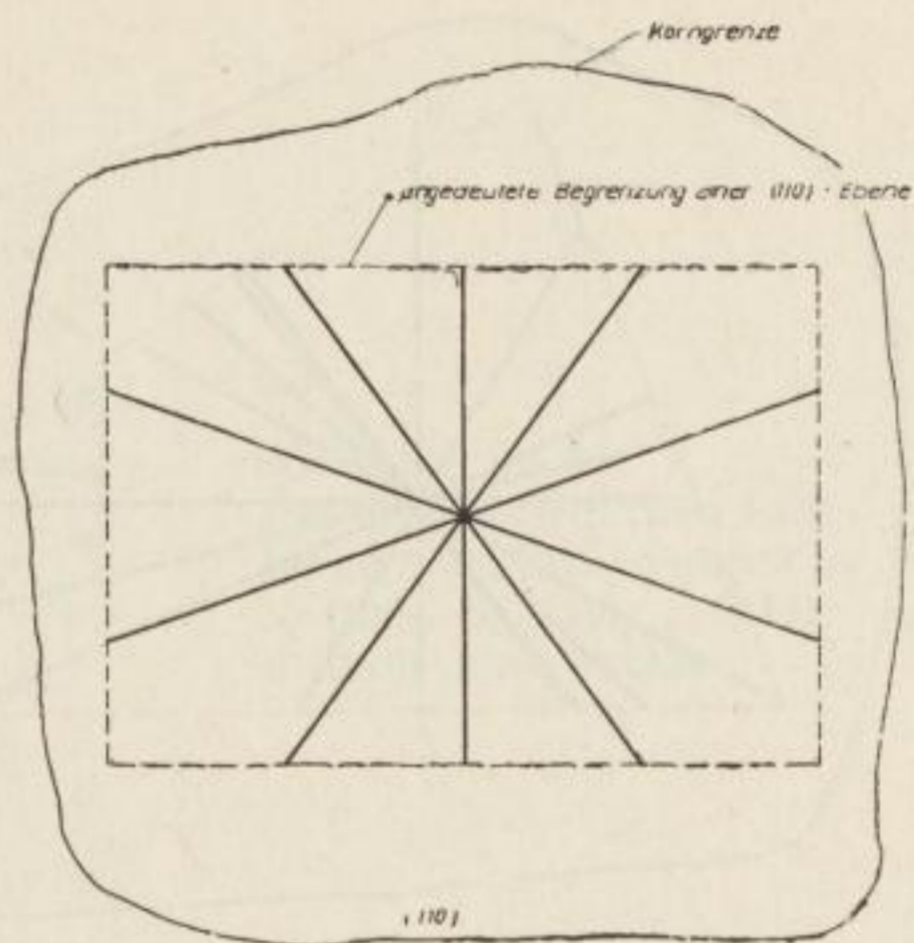
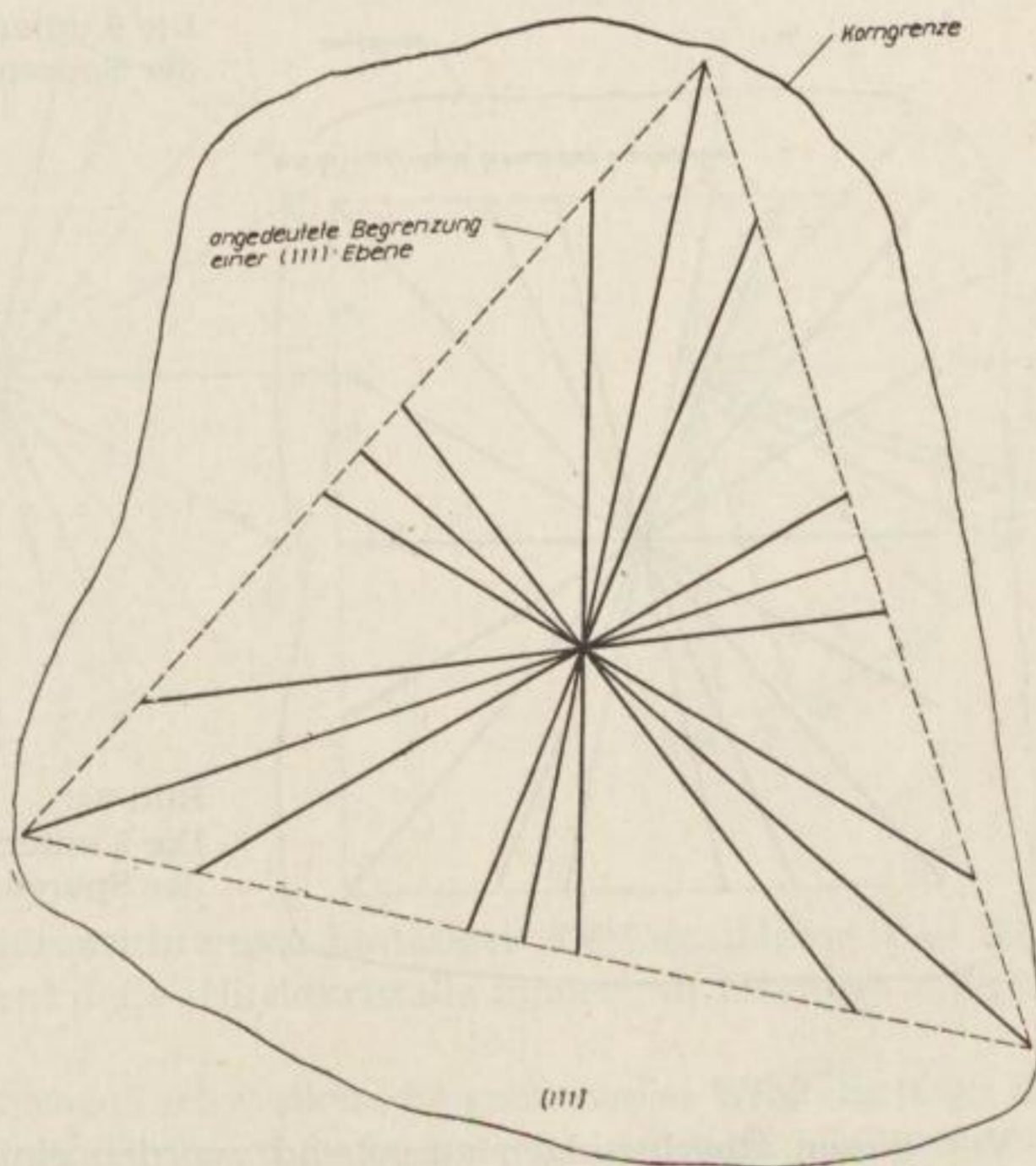


Bild 34d
Die 9 unterschiedlichen
Richtungen der Spuren
der {210}-Ebenen in (111)



Unter Zugrundelegung der bekannten Verwachsungsgesetzmäßigkeit ergeben sich in (100), (110), (111), (321) und (210) des α -Eisens die in Bild 34a bis 34f und 35a bis 35e aufgezeichneten unterschiedlichen Richtungen der Spuren der diese Ebenen durchdringenden γ' -Nitridkristalle.

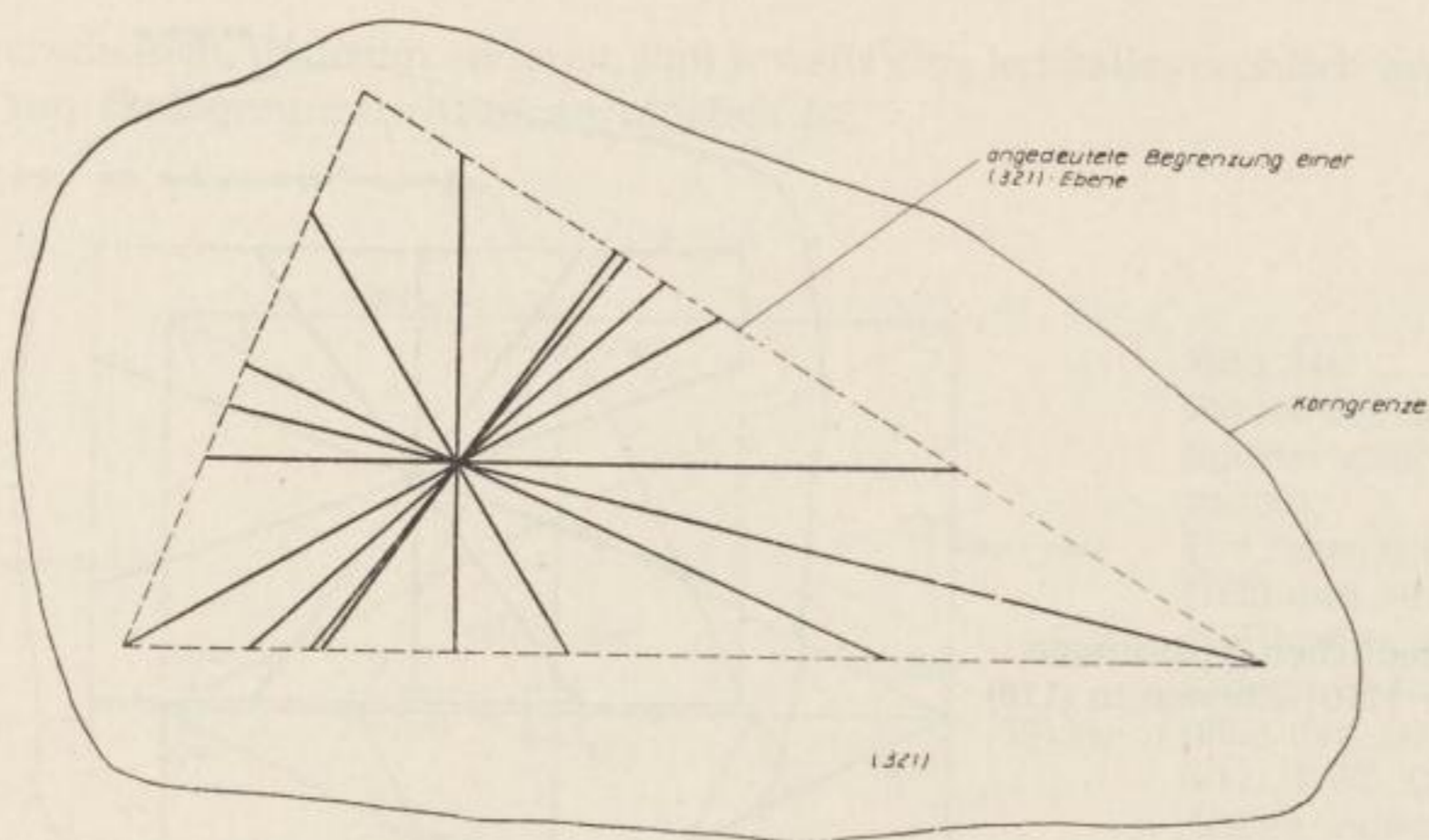


Bild 34e
Die 9 unterschiedlichen Richtungen
der Spuren der $\{210\}$ -Ebenen in (321)

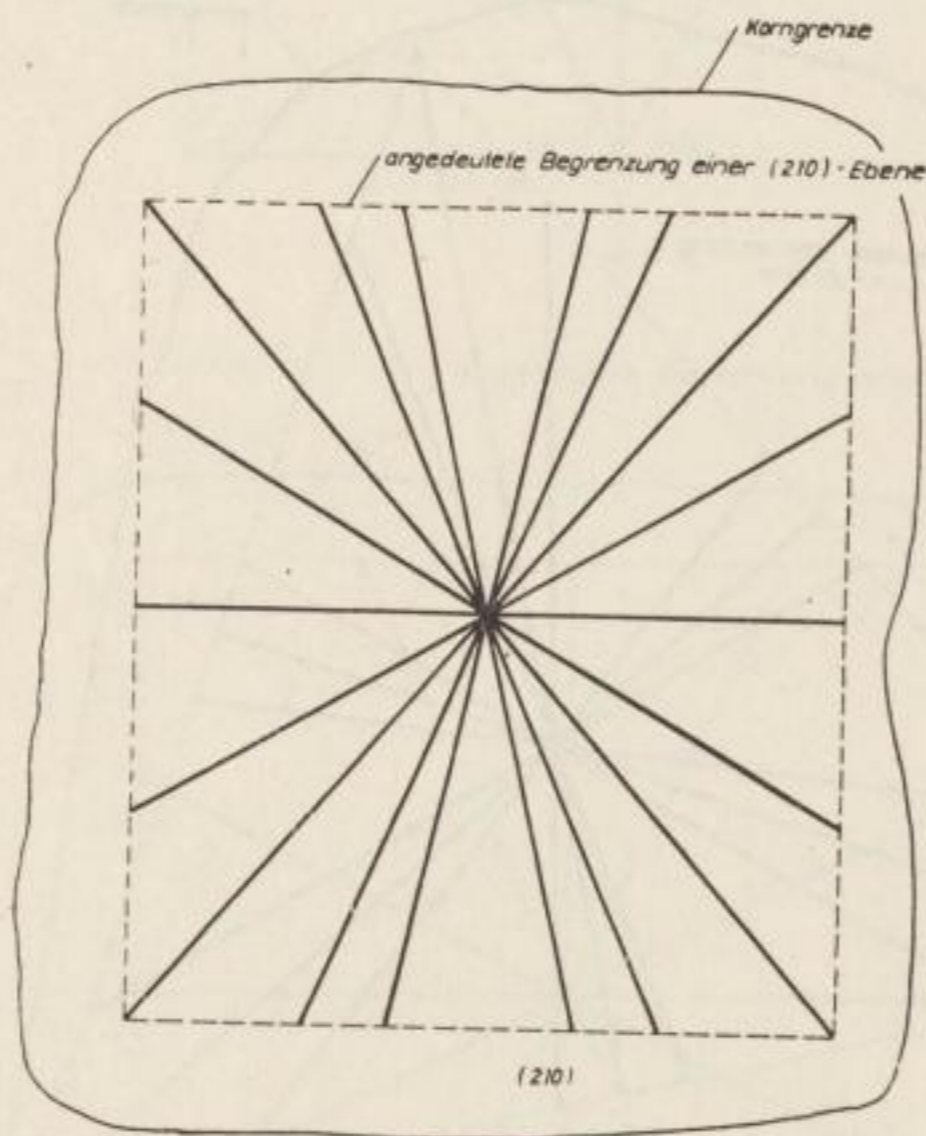
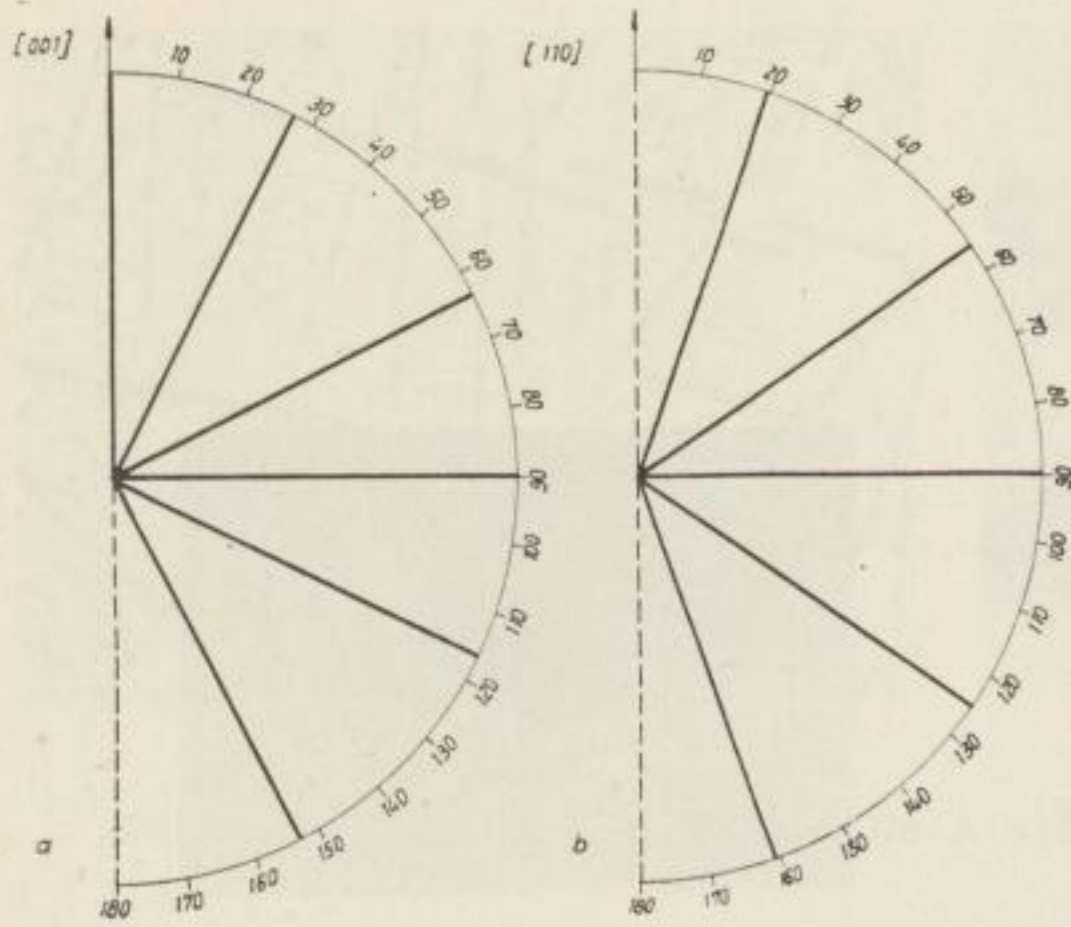


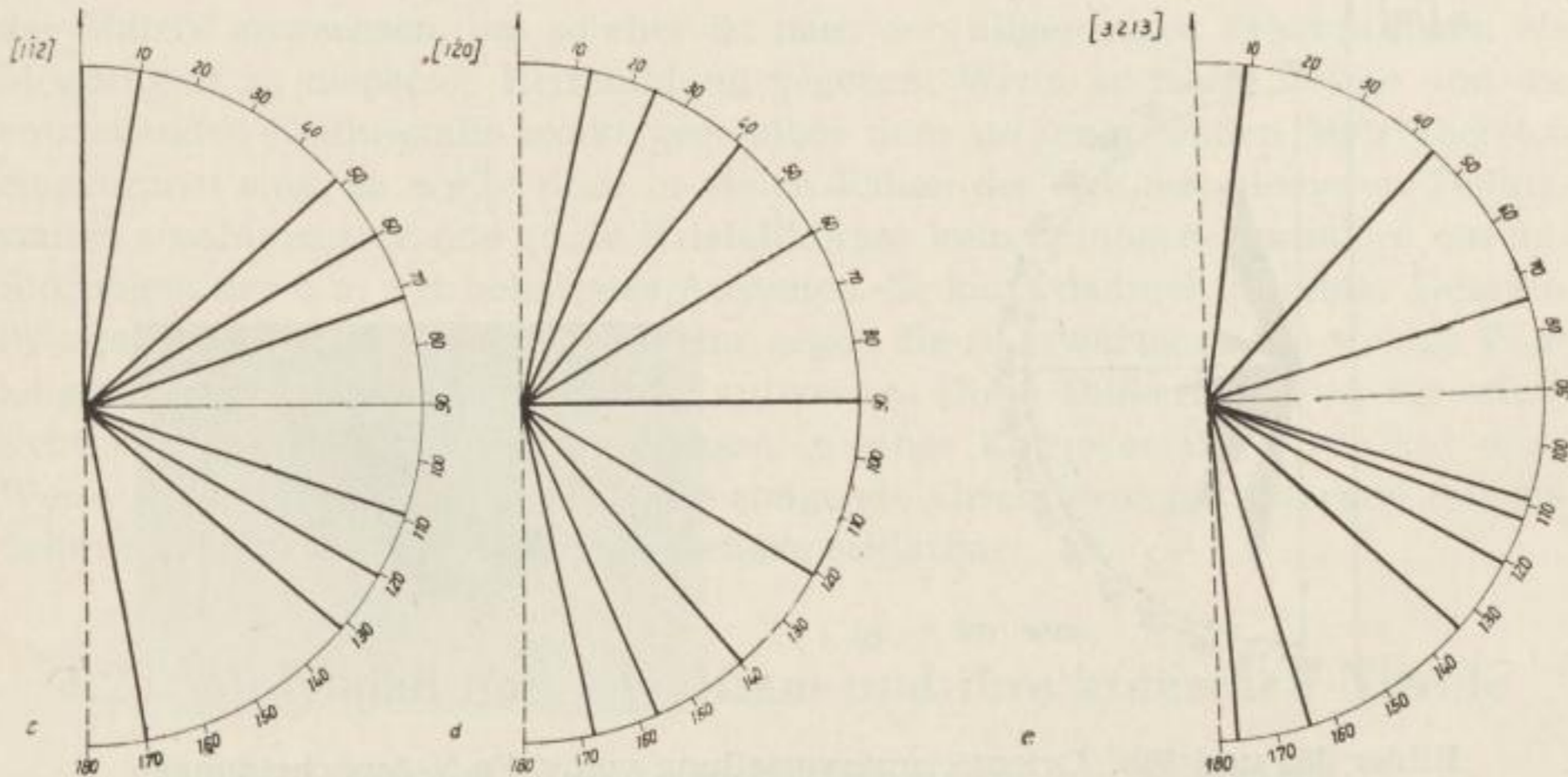
Bild 34f
Die 9 unterschiedlichen Richtungen
der Spuren der $\{210\}$ -Ebenen in (210)

Von diesen Überlegungen ausgehend, wurden einige Proben hinsichtlich der Orientierungsstatistik der γ' -Ausscheidungen mikroskopisch durchgemessen.

Die für die röntgenographischen Orientierungsbestimmungen an den α -Eisen-Kristalliten angebrachten Markierungspfeile (s. Bild 20) dienten auch hierbei als Bezugslinien. Auf dieser Grundlage lassen sich die mikroskopischen Meßergebnisse mit den theoretischen Ableitungen der Bilder 34a bis 34f und 35a bis 35e vergleichen.

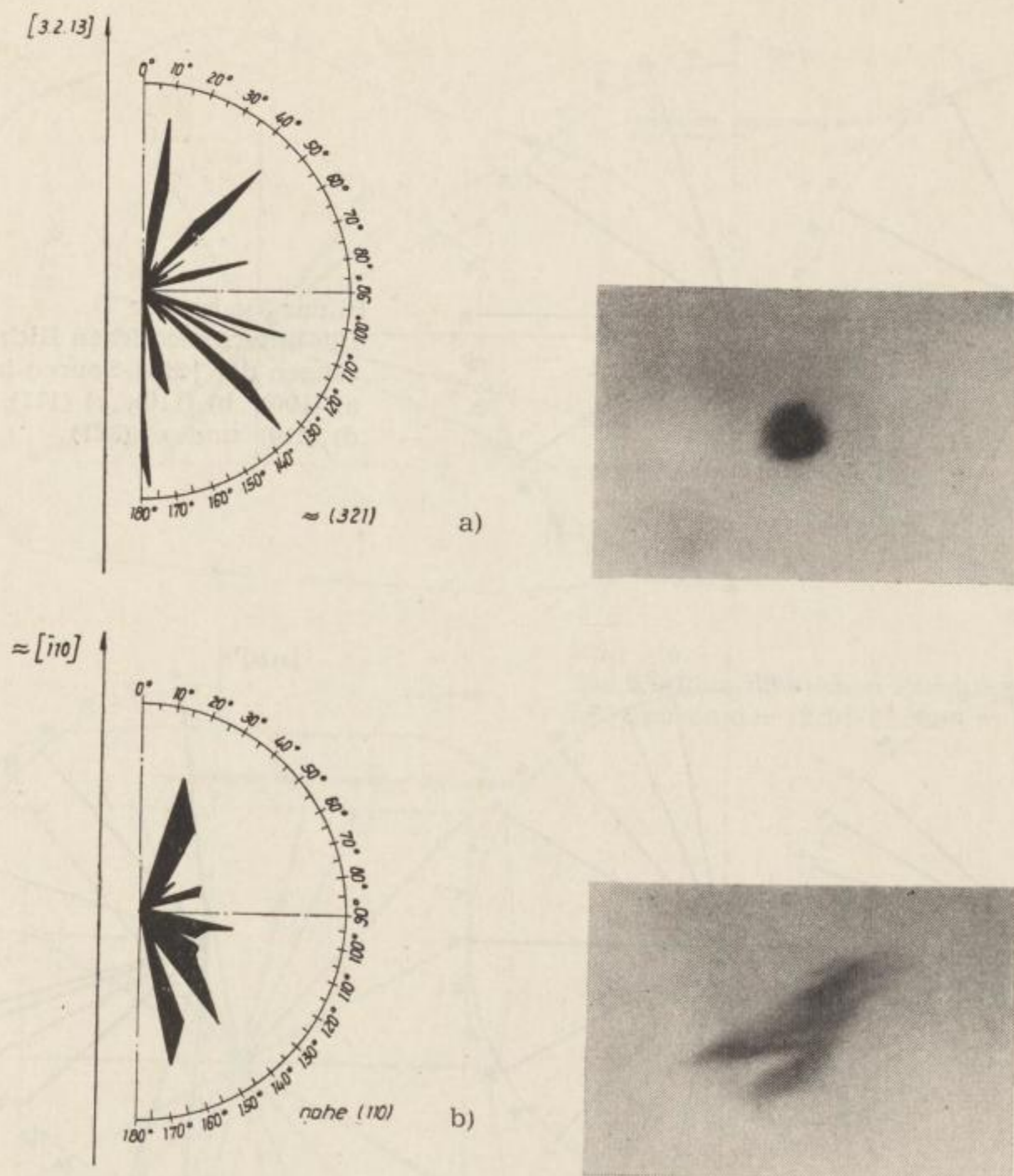


Bilder 35a bis 35e
Die unterschiedlichen Richtungen der $\{210\}$ -Spuren in
a) (100), b) (110), c) (111),
d) (210) und e) (321)



Diese Messungen der Spurenrichtungen bestätigen die Feststellung, daß (211) (d. s. die großen Tafelflächen) der γ' -Nitridkristalle immer mit (210) des α -Eisens verwachsen.

Den Erwartungen entsprechend schwanken die gemessenen Winkelbeträge der Hauptrichtungen immer in von Probe zu Probe unterschiedlichem Maß um einen häufigsten, zentralen Wert, der dem idealen nahekommt. Bei einem Vergleich der Meßergebnisse mit der Ausbildung der *Laue*-Rückstrahlreflexe der entsprechenden α -Eisen-Matrixkristalle konnte aber darüber hinaus die interessante Feststellung getroffen werden, daß mit zunehmender Aufspaltung der Reflexe in Satelliten die Breite der Streubereiche der Winkelbeträge um die Hauptrichtungen zunimmt (Bilder 36a und 36b).

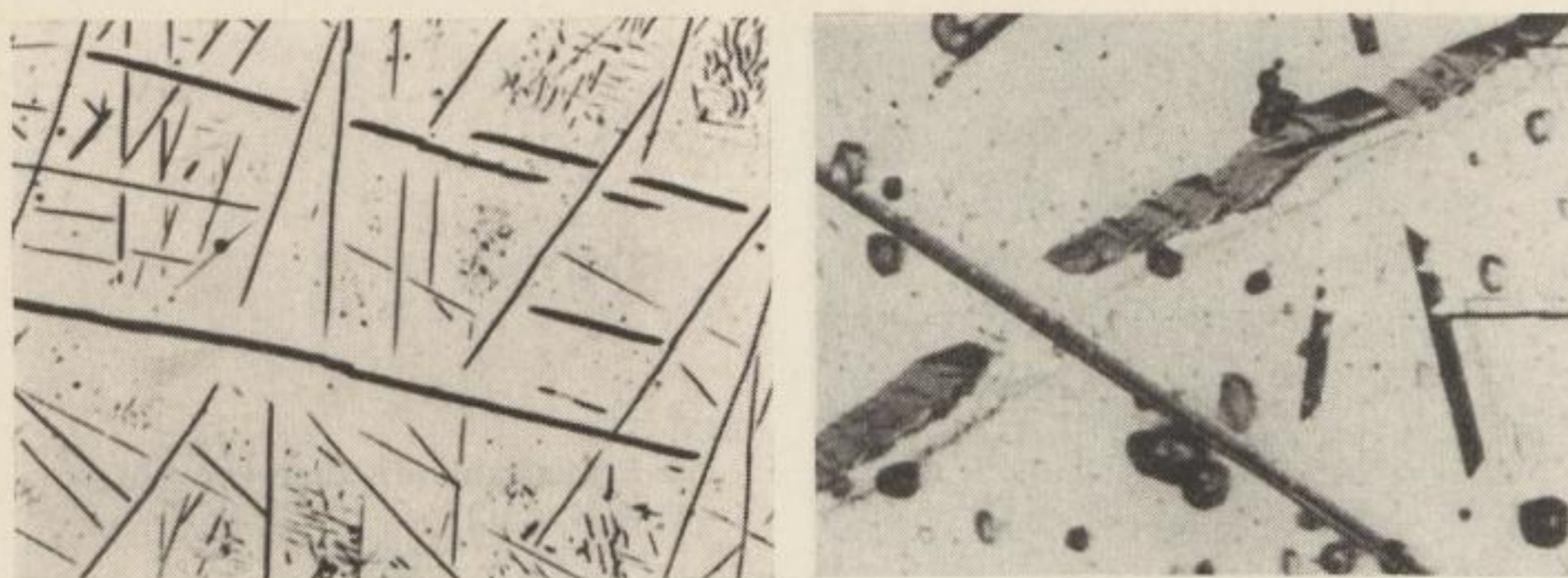


Bilder 36a und 36b. Orientierungsverteilung von γ' - Fe_4N -Ausscheidungen in α -Eisen. Vergleich mit der Ausbildung der *Laue*-Rückstrahlreflexe des entsprechenden α -Eisen-Matrixkristalles

- a) $V = 5 : 1$ (110) (vor der Nitrierung aufgenommen) Probe 19/10
 b) $V = 5 : 1$ (vor der Nitrierung aufgenommen) Probe 19/15

Das deutet darauf hin, daß die Einregelung der Ausscheidungskristalle weitgehend vom Zustand der Matrixkristalle beeinflußt wird.

Bei disperser Keimbildung und dem anschließenden, zunächst getrennt verlaufenden Weiterwachstum der Keime zu Kristallen erscheint es möglich, daß die während des Wachstums zusammentreffenden Teilkristalle sich unter Bildung von Knicken, Stufen und Sprüngen an den Übergangsstellen verbinden. Solche Sprünge u. ä. an den Übergangsstellen sind an zahlreichen Nitridkristallen zu beobachten (Bilder 37a und 37b).



a) 300 : 1

b) 300 : 1

Bilder 37a und 37b. γ' -Fe₄N-Kristalle. Ausschnitte aus den Bildern 30 und 33a

Je mehr Versetzungsdichte und Orientierungsdifferenzen der Mosaikblöcke der Matrix anwachsen, um so eher ist nach den allgemeinen Erkenntnissen die Möglichkeit zu disperser Keimbildung gegeben. Wenn auch die Keime und die entstehenden Teilkristalle exakt gegenüber dem sie umgebenden Matrixbereich eingeordnet sind, so ergibt doch in vielen Fällen der sich aus kleineren Teilkristallen zusammensetzende große Kristallkörper kein homogenes, sondern ein mit Störungen der o. a. Art behaftetes Aussehen. Er kann dadurch in seiner Gesamtheit gegenüber dem Matrixkristall eine gegen die zu erwartende um wenige Winkelgrade abweichende Orientierung aufweisen. Diese Differenz ist es, die offensichtlich beim mikroskopischen Messen in einer Ebene erfaßt wird. Auf diese Weise ist nach Meinung des Vf. die steigende Orientierungsstreuung mit zunehmender Aufspaltung der *Laue*-Reflexe erklärbar.

4.2. Molybdän und α -Wolfram und ihre kubischen Nitride

4.2.1. Die Struktur der kubischen Nitride

Für die Erörterung von Orientierungsbeziehungen im Sinne der Epitaxie ist die genaue Kenntnis der Strukturen der beiden Verwachsungspartner unumgängliche Voraussetzung.

Es war deshalb insbesondere notwendig, die Strukturen der kubischen Wolframnitride im Zusammenhang mit den Herstellungsbedingungen zu untersuchen.

Die Strukturbestimmungen erfolgten an Molybdän- und Wolframnitriden, die unter Befolgung der in Abschnitt 3 genannten Prinzipien bezüglich der Durchführung der Experimente und der Ausgangsstoffe hergestellt wurden.

Die von Hägg [49], Troitzkaja und Pinsker [55] sowie Chitrova und Pinsker [57] beschriebenen Nitride γ -Mo₂N und β -W₂N (unter 850 °C), konnten unter Einhaltung der bekannten Bildungsbedingungen hergestellt werden (Bild 38).

Röntgenographische Kontrolluntersuchungen ergaben eine Bestätigung der von den o. a. Autoren angegebenen Strukturen und Gitterkonstanten. Mit Hilfe des

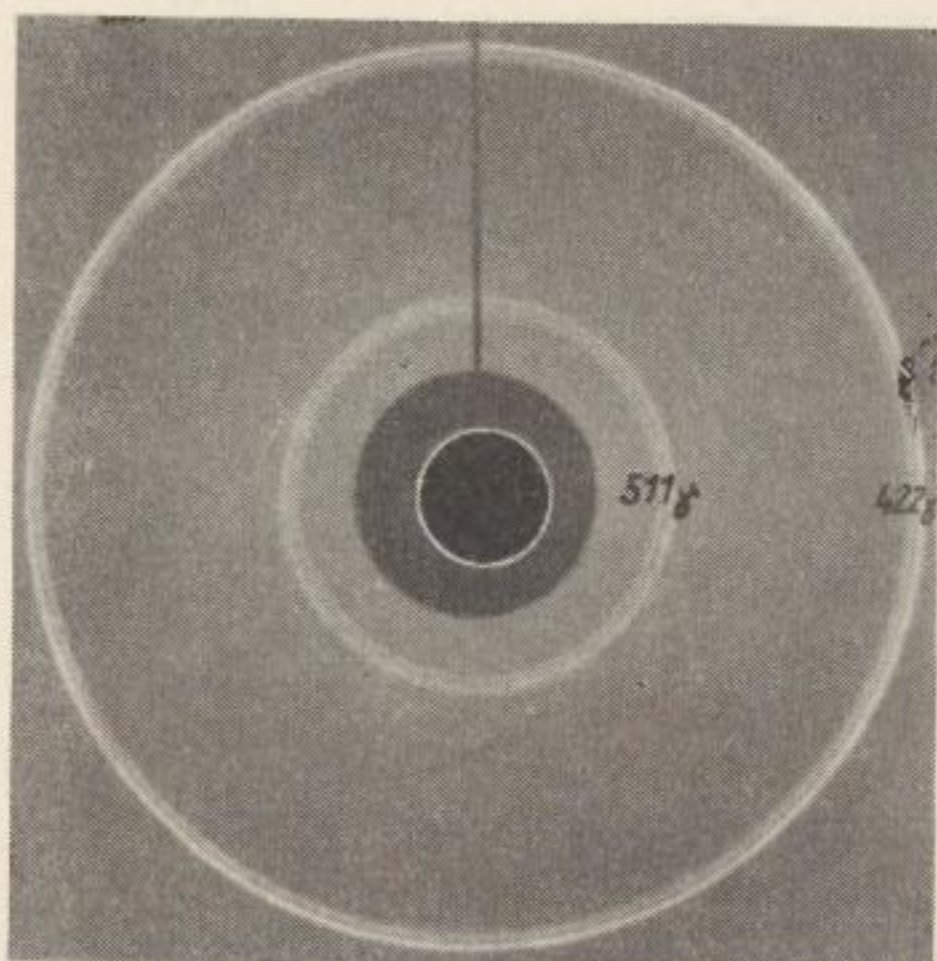


Bild 38
 Laue-Rückstrahlaufnahme von $\gamma\text{-W}_2\text{N}$
 (= $\beta\text{-W}_2\text{N}$, s. u.)
 20 h bei 800 °C nitriert
 mit H_2/NH_3 5 : 1.
 $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, 35 kV, 25 mA, 0,8 mm
 Blendenöffnung, 3 h
 (40 mm Abstand Probe-Film)

Vakuum-Heißextraktionsverfahrens wurde nachgewiesen, daß das Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnis für beide Nitride bei etwa 50 : 1 lag, wenn hochreines Molybdän und α -Wolfram mit einem getrockneten und gereinigten H_2/NH_3 -Gemisch 5 : 1 nitriert worden sind. Bei Einsatz ungereinigter Metalle und ungetrockneter sowie ungereinigter Gase stieg der Sauerstoffgehalt an.

Um die Kontinuität der Bezeichnung der einzelnen Nitride zu gewährleisten, wird auf Grund der feinbaulichen Verwandtschaft zwischen den einzelnen kubischen Nitriden des α -Eisens, Molybdäns und α -Wolframs vorgeschlagen, das angeführte $\beta\text{-W}_2\text{N}$ im Sinne Häggs analog zu den kubischen Nitridphasen des α -Eisens und Molybdäns in Zukunft als $\gamma\text{-W}_2\text{N}$ zu bezeichnen und die Formulierung $\beta\text{-W}_2\text{N}$ fallenzulassen.

Wenn hochreines α -Wolfram unter sonst gleichen Bedingungen zwischen 850 °C und 1200 °C⁷ nitriert wird, erhält man eine Verbindung, die strukturell dem in [61] beschriebenen $\text{W}_{0,75}(\text{N}, \text{O})_{1,00}$ entspricht. In Anlehnung an die in [61] für $\text{W}_{0,75}(\text{N}, \text{O})_{1,00}$ angenommene Struktur durchgeführten Berechnungen der Intensitäts- und $\sin \vartheta$ -Werte ergaben gute Übereinstimmung mit den aus *Straumanis*-Aufnahmen entnommenen Werten. Gegenüber den *Straumanis*-Aufnahmen von $\gamma\text{-W}_2\text{N}$ ($\beta\text{-W}_2\text{N}$ im Sinne von Häggs) und dem damit eng verwandten $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ sind auf solchen von $\text{W}_3(\text{N}_{0,95}\text{O}_{0,05})_4$ (s. u.) zusätzlich schwächere Linien mit gemischten Indizes vorhanden. Daraus ergibt sich analog zu [61] für diese Verbindung ein kubisch-flächenzentriertes Wolframgrundgitter mit einer Kantenlänge $a_0 = 4,122(0)$ kX, dessen 000-Positionen unbesetzt sind (Bilder 39 und 40).

Den 3 Wolframatomten stehen 4 Metalloidatome gegenüber. Das Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnis⁸ lag im Mittel bei 20 : 1. Die höhere Aktivierungstemperatur

⁷ Höhere Temperaturen wurden nicht erzeugt.

⁸ Bestimmt nach dem Vakuum-Heißextraktionsverfahren.

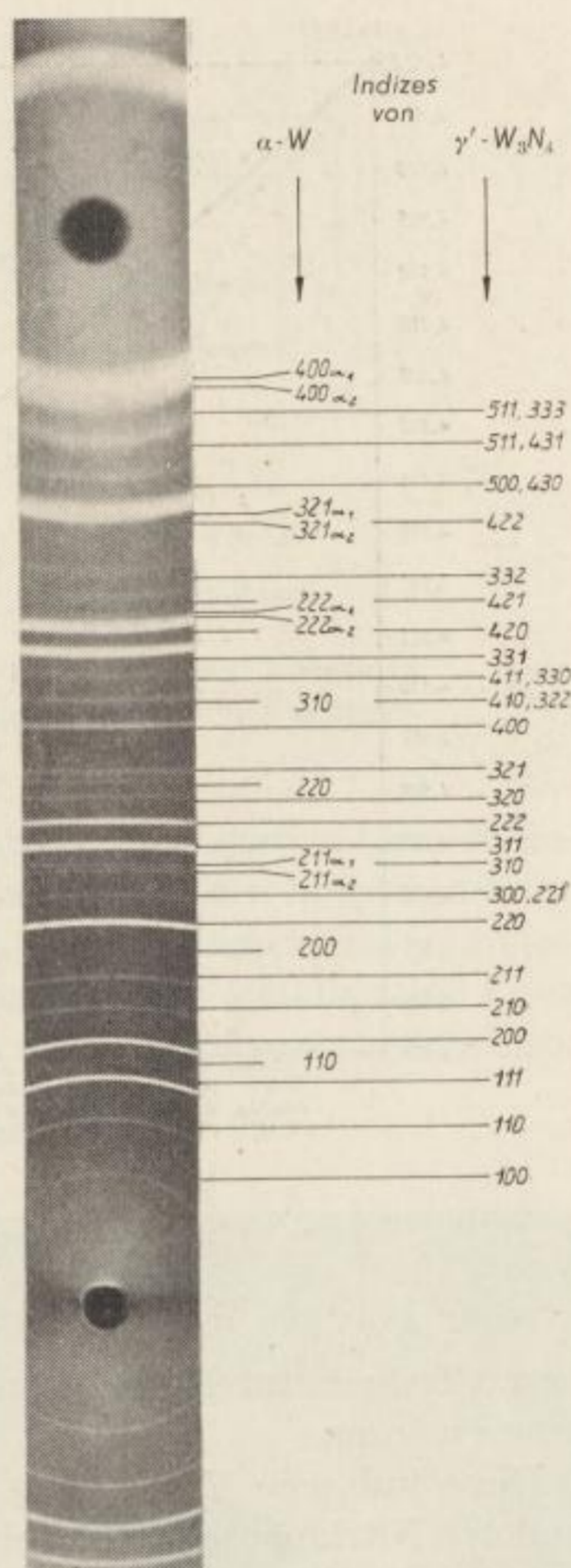


Bild 39

Straumanis-Aufnahme von γ' -W₃N₄

Aufnahmebedingungen:

Kamera: Philips-Norelco-Doppelradiuskammer

Strahlung: Cu_K α , 30 kV, 30 mA

Belichtungszeit: 100 h

Blende: 0,5 mm

schaft die Voraussetzung für eine beschleunigte Reaktion des Stickstoffes mit dem Wolfram und damit zur Bildung einer stickstoffreicheren Wolfram-Verbindung. Parallel dazu ist allerdings auch eine etwas erhöhte Sauerstoffaufnahme zu bemerken.

In Anlehnung an [61] kann für diese Verbindung entsprechend dem ermittelten Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnis entweder die Formel W_{0,75}N_{0,95}O_{0,05} oder W₃(N_{0,95}O_{0,05})₄ angegeben werden. Der geringe Sauerstoffanteil kann sich weder wahrnehmbar auf das Röntgenbild noch auf das chemische Verhalten der Verbindung auswirken. Er kann deshalb für weitere Erörterungen unbeachtet bleiben.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse sagen aus, daß die Struktur des in [61] angegebenen Oxidnitrids W_{0,75}(N, O)_{1,00} auch bei stark abfallendem Sauerstoffgehalt erhalten bleibt. Sie kann in diesem Falle offensichtlich als eine bei hö-

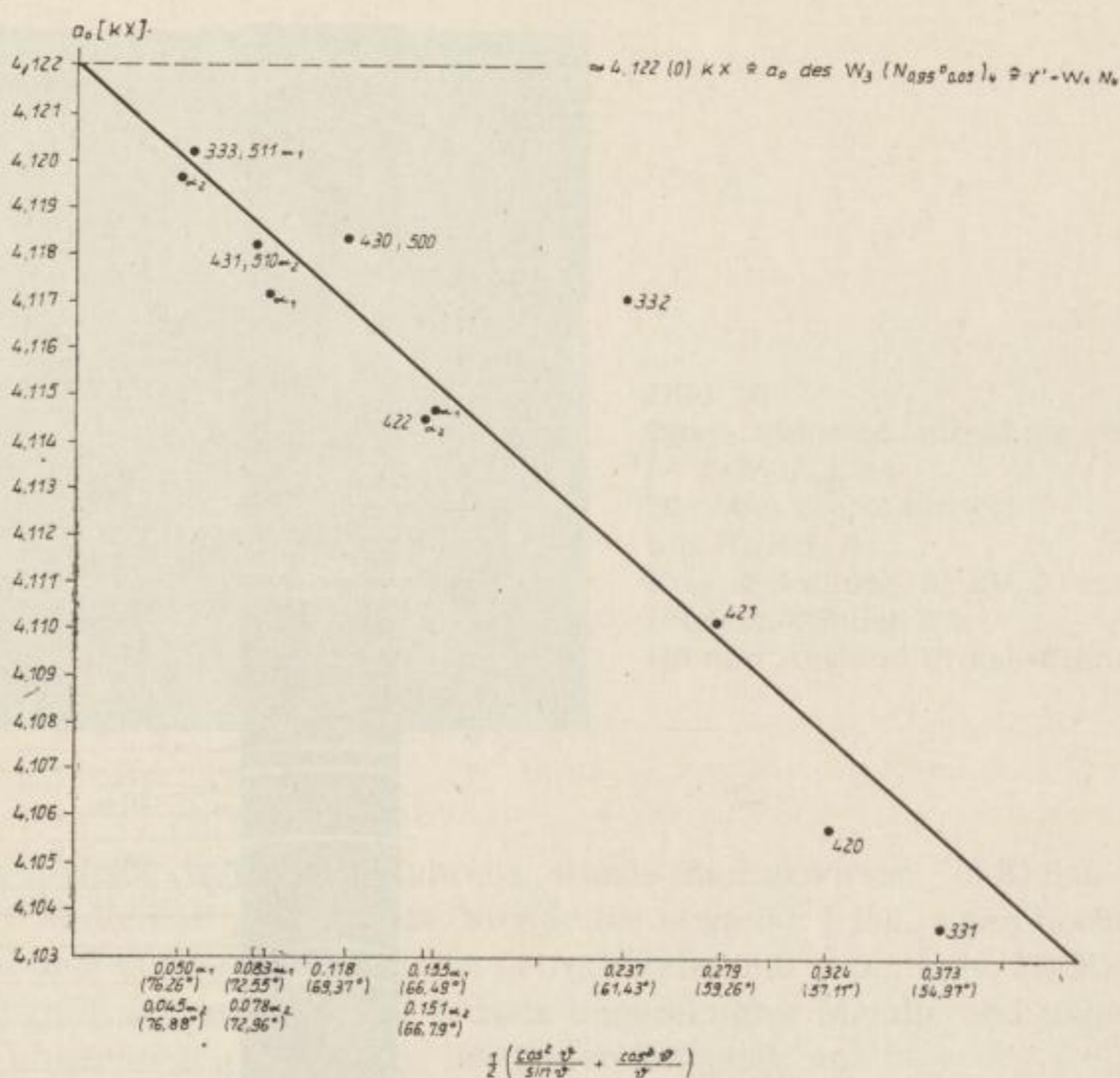


Bild 40. Extrapolationskurve zur Ermittlung von a_0 des $W_3(N_{0,95}O_{0,05})_4 = \gamma'-W_3N_4$

heren Temperaturen entstehende Nitridphase der Zusammensetzung W_3N_4 angesehen werden.

Diese kubische Verbindung könnte $\gamma'-W_3N_4$ genannt werden, da sie ein den anderen Nitridphasen mit kubisch-flächenzentriertem Metallgrundgitter nahe verwandtes Wolframgrundgitter besitzt. Für die Untersuchung von Verwachsungsbeziehungen zwischen solchen Einlagerungsverbindungen und einer metallischen Matrix ist nur die Anordnung der Metallatome in beiden Gittern von tragender Bedeutung. Deshalb soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine ausführlichere Strukturdiskussion bezüglich der angeführten Verbindung verzichtet werden. Sie erfolgt in [73].

4.2.2. Die Orientierungsbeziehungen zwischen den beiden Metallen und deren kubischen Nitriden

Bei der Aufstickung von α -Wolfram und Molybdän ergeben sich keine diskreten, intrakristallinen, mikroskopisch sichtbaren Nitridausscheidungen, wie sie beim α -Eisen in Form der γ' - Fe_4N -Kristalle zu beobachten sind.

Die Ursache dafür ist in der gegenüber α -Eisen geringen Beweglichkeit der Stickstoffatome im Molybdän- und α -Wolframgitter sowie in dem trägen Reak-

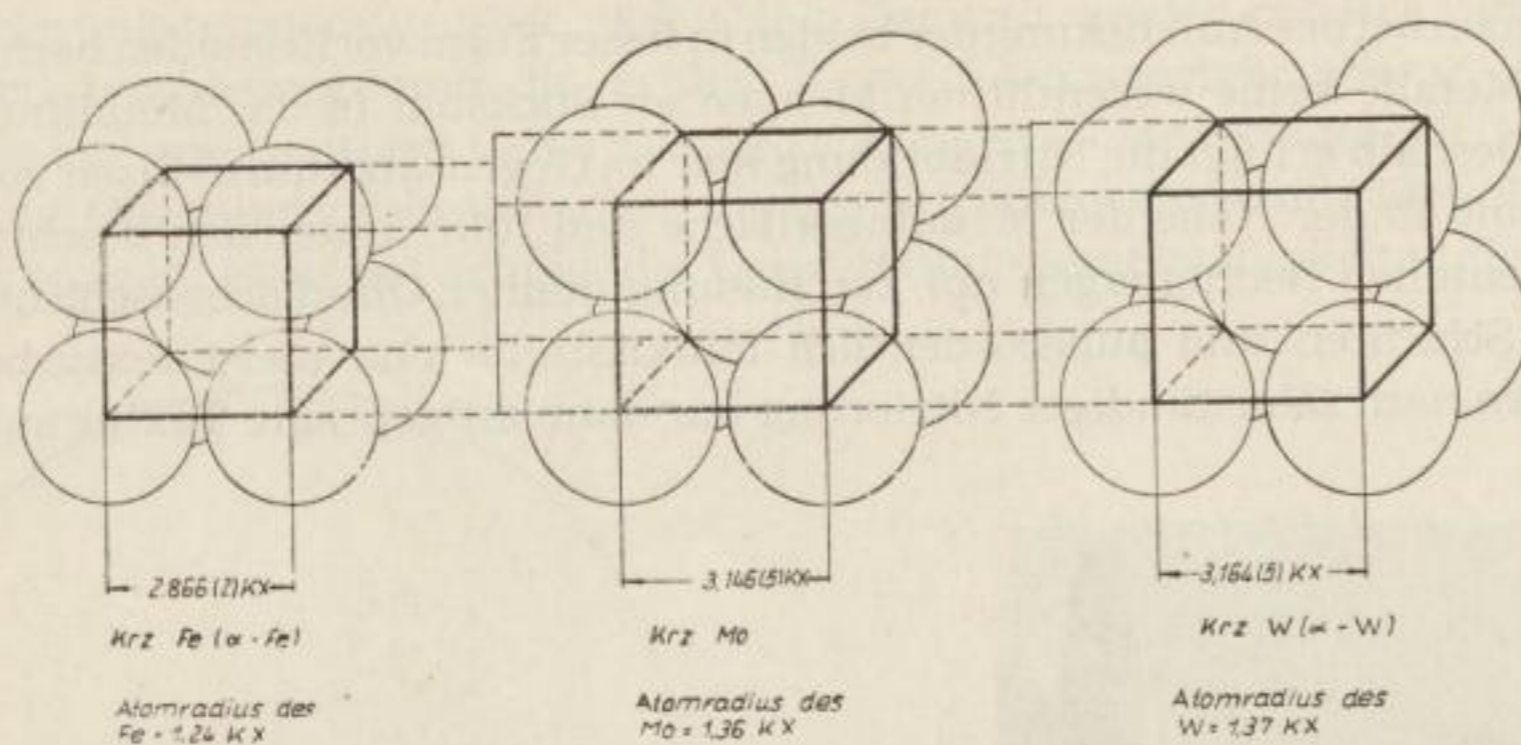


Bild 41. Größenvergleich zwischen den Elementarzellen der 3 Metalle α -Fe, Mo und α -W. Darstellung der Raumauffüllung in den 3 Gittern

tionsablauf zu sehen. Diese Tatsache kann keine gittergeometrischen Gründe haben; denn die interatomaren Zwischenräume sind bei den beiden hochschmelzenden Metallen geringfügig größer als bei α -Eisen (Bild 41). Entscheidend sind vielmehr die Unterschiede zwischen den beiden hochschmelzenden Metallen und Eisen hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens und hier insbesondere bezüglich ihrer Affinität zum Stickstoff.

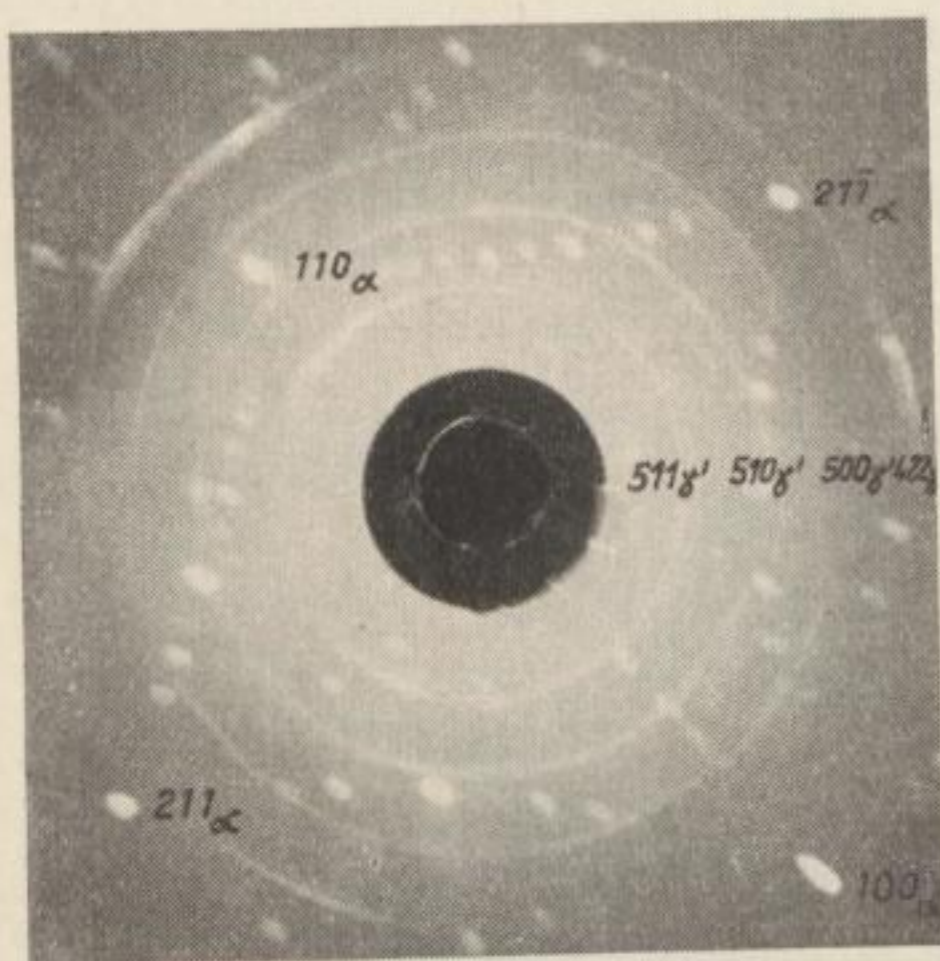


Bild 42

Laue-Rückstrahlungsdiagramm von α -Wolfram mit texturbehafteter γ' - W_3N_4 -Schicht. 10 h bei 1100 °C nitriert mit H_2/NH_3 5 : 1. Kupfer-Strahlung, 35 kV, 15 mA, 0,8 mm Blendenöffnung, 8 h, 40 mm Abstand Probe-Film



Bild 43

Laue-Rückstrahlungsdiagramm von α -Wolfram mit γ' - W_3N_4 -Schicht. 10 h bei 900 °C nitriert mit H_2/NH_3 5 : 1. Kupfer-Strahlung, 35 kV, 15 mA, 0,8 mm Blendenöffnung, 8 h, 40 mm Abstand Probe-Film

Es können bei der Aufstickung der beiden in fester Form vorliegenden hochschmelzenden Metalle keine wesentlichen Mengen an Stickstoff in das Metallinnere gelangen. Deshalb erfolgt die Nitridbildung hier im Gegensatz zum α -Eisen vornehmlich an und in der Nähe der Metalloberfläche und führt unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen nur zur Bildung dünner Oberflächenschichten.

Diese Schichten sind außerordentlich feinkristallin und meist texturbehaftet. Sie weisen nach zehnstündiger Nitrierung nur dann ausgeprägte Textur auf, wenn

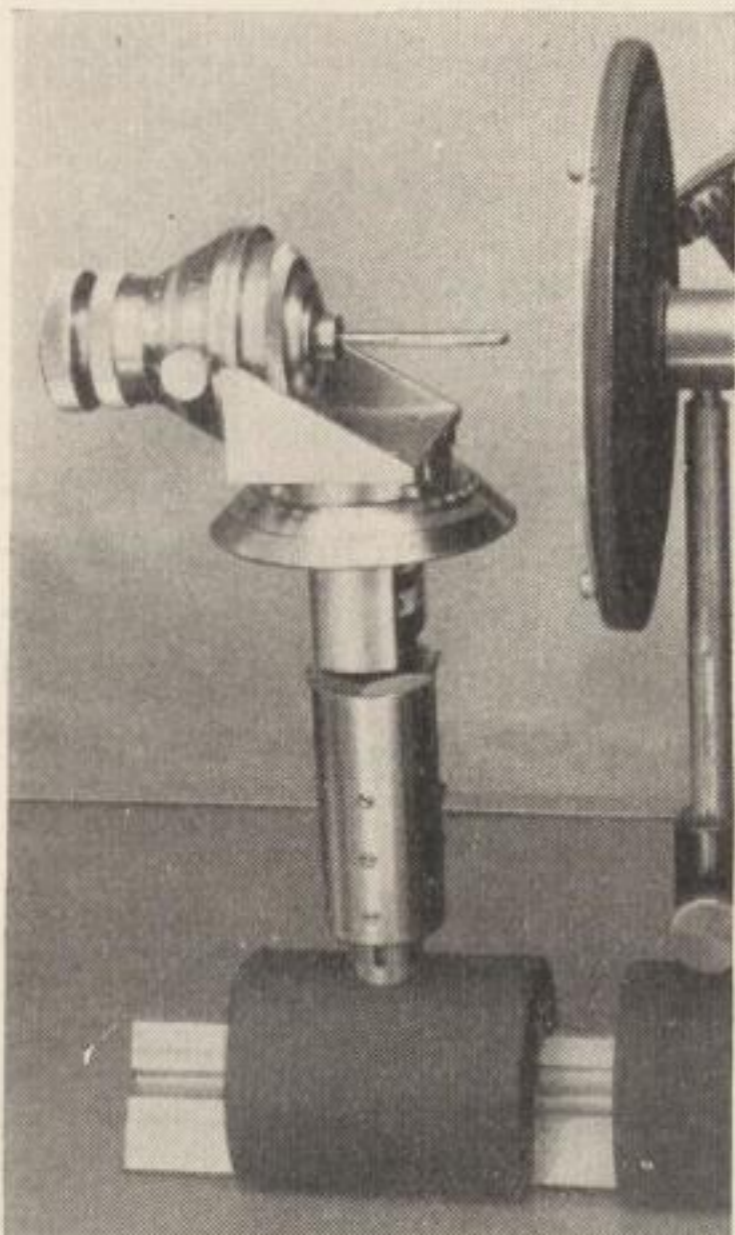


Bild 44a
Der Goniometerkopf mit einem eingespannten Einkristallstab an der Röntgenanlage vor einer Universal-Flachkammer für *Laue*-Aufnahmen

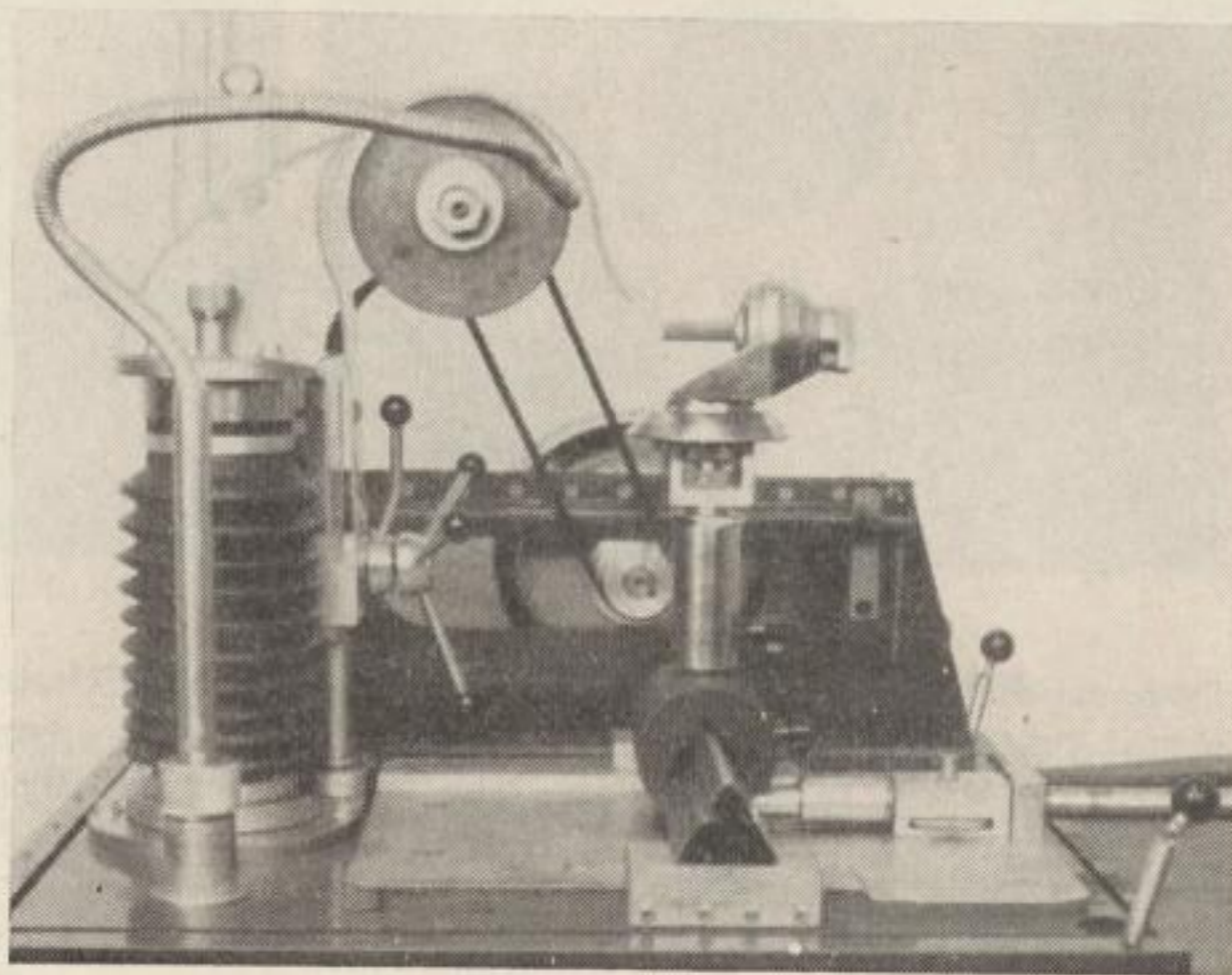


Bild 44b
Der Goniometerkopf mit einem Einkristallstab in der Schneidapparatur (der besseren Sicht wegen ist hier der Kopf um 90° horizontal gedreht worden)

die Nitrierungstemperatur über 1000°C lag. Dadurch werden der Reaktionsablauf genügend beschleunigt und die beiden Verwachsungspartner ebenso aktiviert, um diese zur gegenseitigen Orientierung zu bringen (Bilder 42 und 43).

Um die Orientierungsbeziehungen dieser Nitridschichten zum Metall bestimmen zu können, ist es notwendig, die Orientierungsgesetzmäßigkeiten der Textur

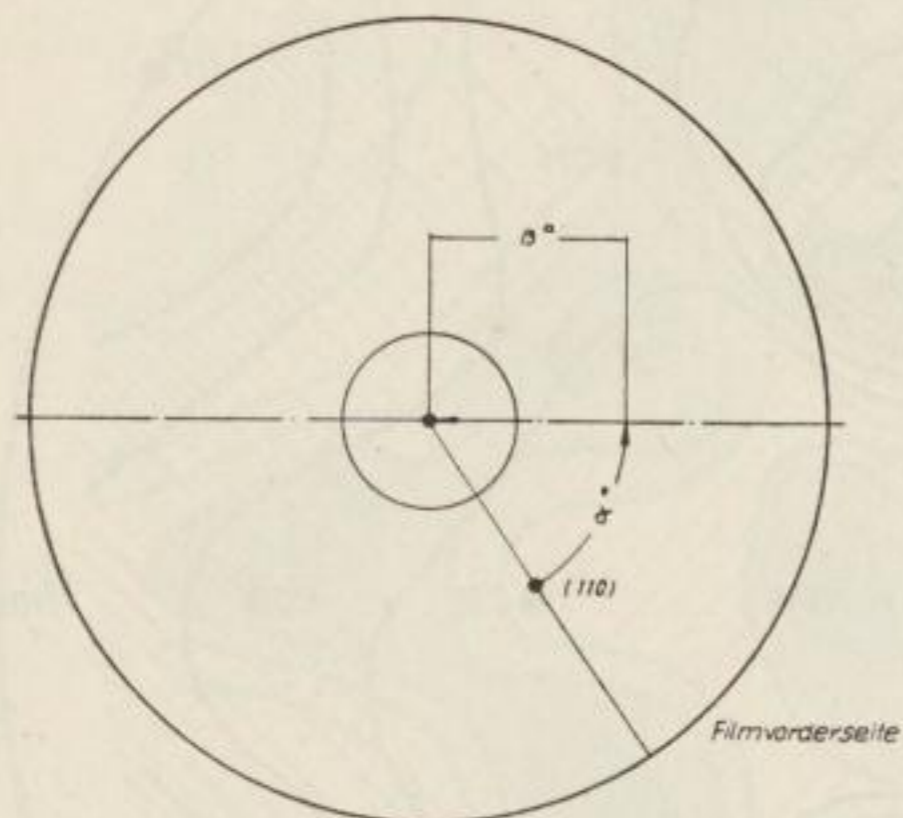


Bild 45a. Laue-Rückstrahlaufnahme mit (110)-Reflex

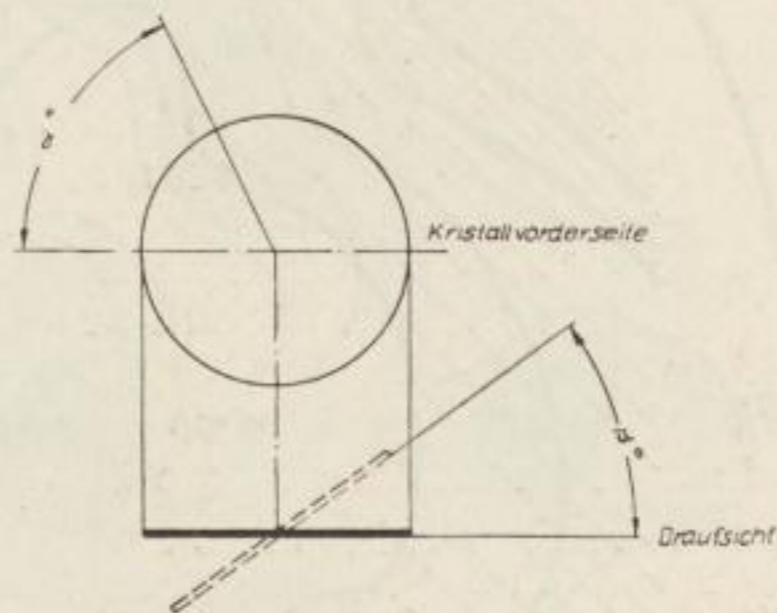
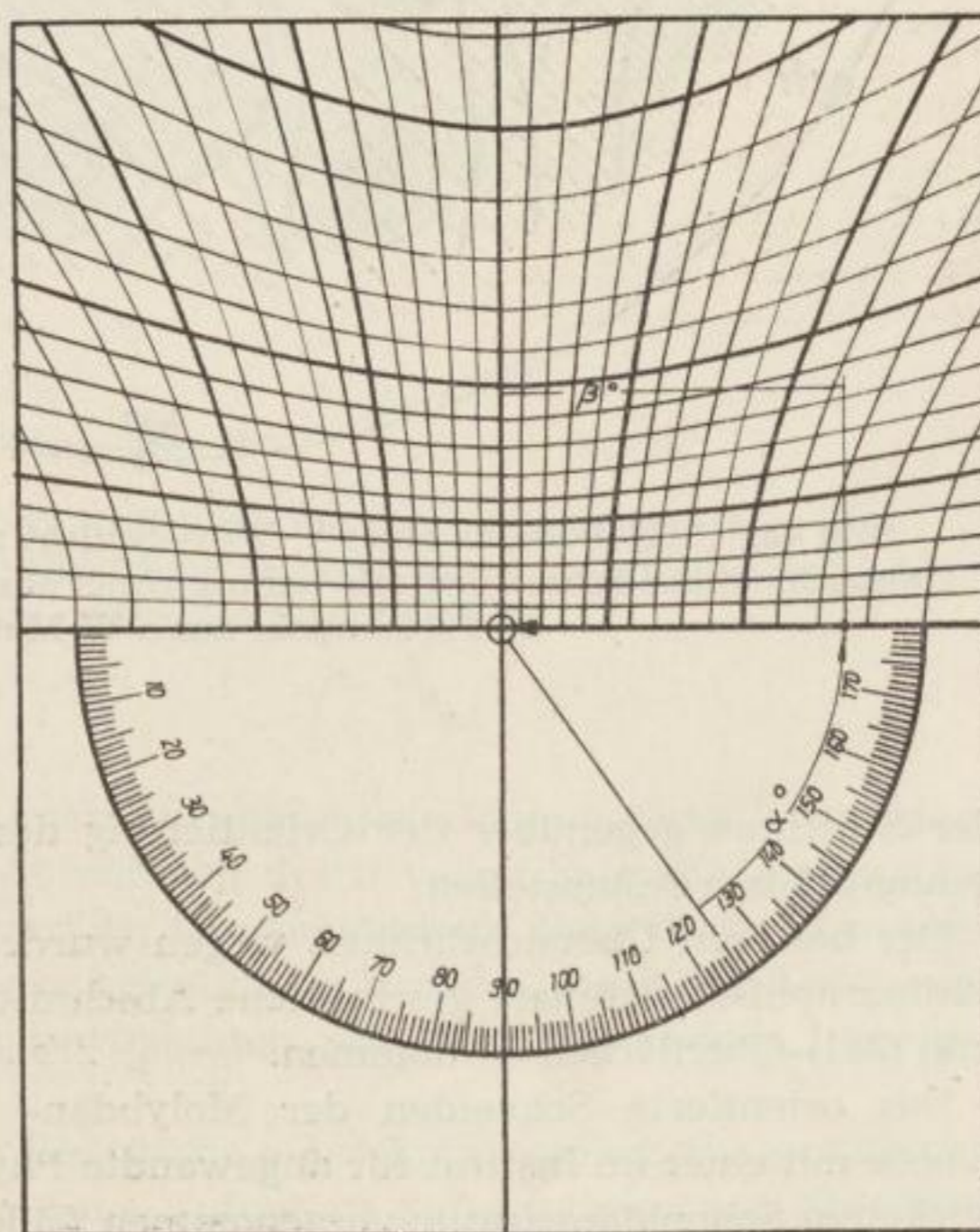


Bild 45b. Einkristallscheibe

Bild 45c. Greninger Netz
 α = vertikaler Drehwinkel
 β = horizontaler Drehwinkel



Bilder 45a bis 45c
 Röntgenographische Ermittlung
 der Drehwinkel für das
 orientierte Schneiden von
 Einkristallscheiben

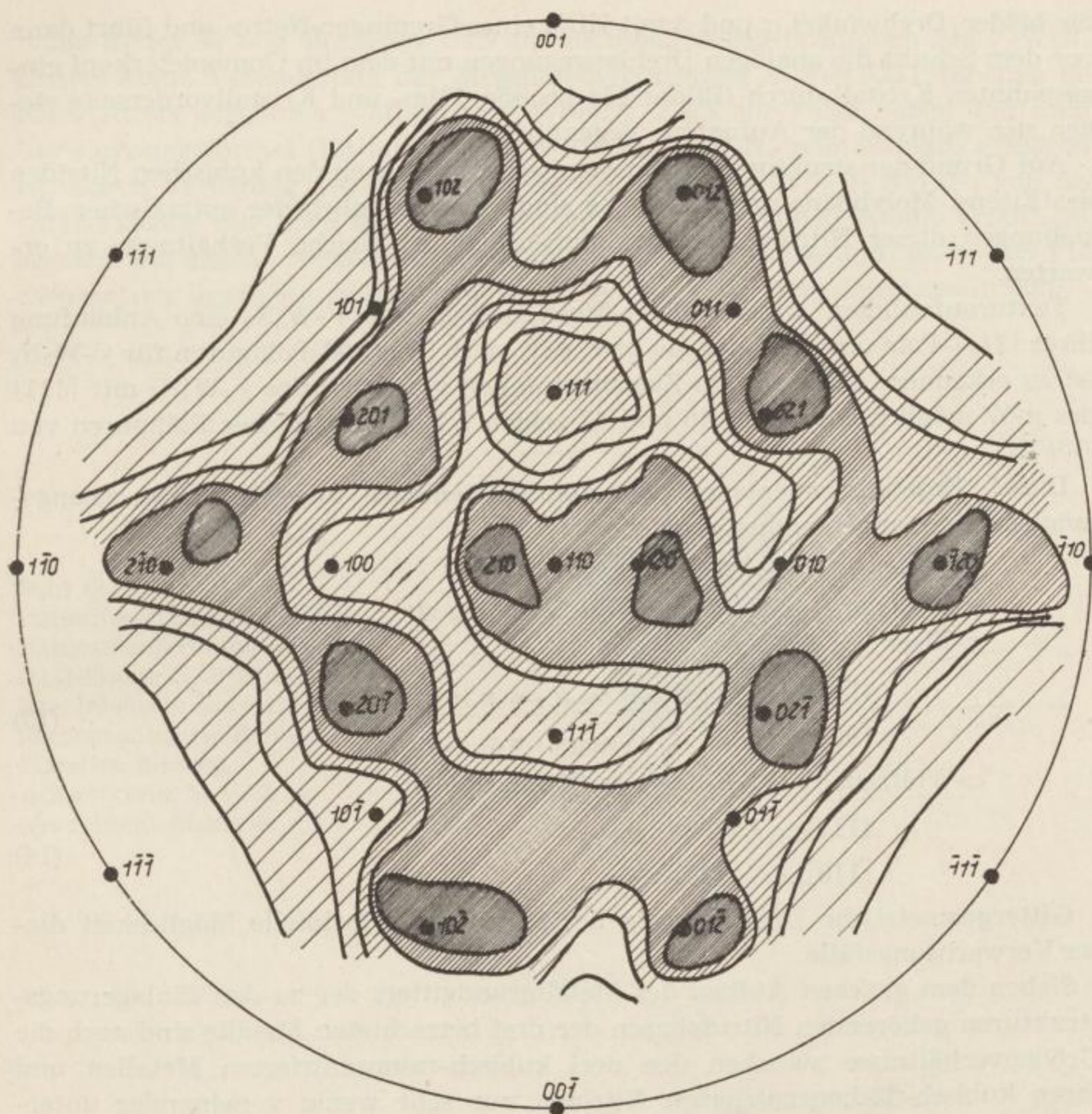


Bild 47. $\{100\}$ -Polfigur einer γ' - W_3N_4 -Schicht auf einer (110) -Fläche von α -W
 Unterschiedliche Schraffurdichte kennzeichnet analog unterschiedliche 100-Poldichte
 ● Flächenpole des α -W-Matrixkristalles

Bild 44a zeigt den zu dieser Apparatur gehörigen Goniometerkopf vor einer Universalflachkammer für *Laue*-Aufnahmen. Nach vollzogener röntgenographischer Orientierungsbestimmung wird der Goniometerkopf ohne Veränderung der Einstellung in der Schneidapparatur befestigt, in der nun der Kristall mit zwei Drehbewegungen in die für den gewünschten Schnitt entsprechende Lage gebracht wird.

Wird z. B. eine (110) -Fläche als Oberfläche einer Einkristallscheibe gewünscht, so sucht man diesen Reflex in der *Laue*-Aufnahme auf, bestimmt auf dem Film

die beiden Drehwinkel α und β mit Hilfe eines Geringer-Netzes und führt dann vor dem Schnitt die analogen Drehbewegungen mit dem im Goniometerkopf eingespannten Kristall durch (Bilder 45a bis 45c, Film- und Kristallvorderseite stehen sich während der Aufnahme gegenüber).

Auf Grund der strukturellen Verwandtschaft zwischen den kubischen Nitriden des Eisens, Molybdäns und Wolframs sind auch bezüglich der epitaxialen Beziehungen dieser Nitride zu ihren Muttermetallen gleiche Verhältnisse zu erwarten.

Texturaufnahmen⁹ weisen für γ -Mo₂N, γ -W₂N und γ' -W₃N₄ eine Anhäufung ihrer {211}-Pole um {210} des Mo bzw. α -W nach. Aus 100-Polfiguren für γ' -W₃N₄ ist zu erkennen, daß auch ein Zusammenfallen von {100} des γ' -W₃N₄ mit {111} des α -W möglich ist. Bilder 46 und 47 zeigen 2 Beispiele solcher Polfiguren von γ' -W₃N₄.

Diesen Ergebnissen entsprechend können demnach folgende Verwachsungsmöglichkeiten angenommen werden:

Molybdän \parallel γ -Mo₂N bzw.

α -Wolfram \parallel γ -W₂N und γ' -W₃N₄ analog zu

α -Eisen \parallel γ' -Fe₄N:

$$(210)_{\text{Mo}, \alpha\text{-W}} \parallel (112)_{\gamma\text{-Mo}_2\text{N}, \gamma\text{-W}_2\text{N}, \gamma'\text{-W}_3\text{N}_4}; \quad (13)$$

$$[001]_{\text{Mo}, \alpha\text{-W}} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma\text{-Mo}_2\text{N}, \gamma\text{-W}_2\text{N}, \gamma'\text{-W}_3\text{N}_4}.$$

α -Wolfram \parallel γ' -W₃N₄ (zweite (Möglichkeit):

$$(111)_{\alpha\text{-W}} \parallel (100)_{\gamma'\text{-W}_3\text{N}_4}; \quad (14)$$

$$[110]_{\alpha\text{-W}} \parallel [100]_{\gamma'\text{-W}_3\text{N}_4}.$$

Gittergeometrische Überlegungen bestätigen die prinzipielle Möglichkeit dieser Verwachsungsfälle.

Neben dem gleichen Aufbau des Metallgrundgitters der zu den Einlagerungsstrukturen gehörenden Nitridphasen der drei betrachteten Metalle sind auch die Größenverhältnisse zwischen den drei kubisch-raumzentrierten Metallen und ihren kubisch-flächenzentrierten Nitriden nur sehr wenig voneinander unterschieden:

$$a_0 \alpha\text{-Fe} : a_0 \gamma'\text{-Fe}_4\text{N} = 1 : 1,325$$

$$a_0 \text{Mo} : a_0 \gamma\text{-Mo}_2\text{N} = 1 : 1,320$$

$$a_0 \alpha\text{-W} : a_0 \gamma'\text{-W}_3\text{N}_4 = 1 : 1,303$$

⁹ Frau *Zachlod* und Herrn Dr. *Hentsch* vom Institut für metallische Spezialwerkstoffe Dresden sowie Fräulein Dipl.-Met. *Langner* und Herrn Dr. *May* vom Forschungsinstitut für Nichteisenmetalle Freiberg/Sa. sei für die Unterstützung bei der Durchführung einiger Texturaufnahmen mit den dort vorhandenen Siemens-Texturgoniometern herzlichst gedankt.

Diese Aufnahmen wurden unter Verwendung der jeweils geeigneten Strahlung ($\text{Cu}_{K\alpha}$ bzw. $\text{Ag}_{K\alpha}$) und Reflexe (422, 211 und 200) hergestellt (15°-Spirale, je 4 Aufnahmen mit unterschiedlicher Azimutwinkelstellung zu Beginn der Aufnahme: 0°, 90°, 180°, 270° für 1 Polfigur).

Die Bilder 48 und 49 zeigen, daß die unbesetzten 000-Positionen des γ' - W_3N_4 -Gitters keine Veränderung der Metallatomordnung in den {211}-Ebenen des Nitridgitters gegenüber γ - Mo_2N , γ - W_2N und γ' - Fe_4N zur Folge haben und somit Verwachsungsformel (13) auch für α -Wolfram \parallel γ' - W_3N_4 grundsätzlich erklärbar ist. Durch Verlegung des Achsenkreuzes von 000 nach $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ werden von den {211}-Flächen nur noch die in den Flächenmitten liegenden Atome erfaßt. Sie ergeben die gleiche Netzebenenbesetzung wie die Eckatome und die in den Flächenzentren liegenden Atome gemeinsam bei Lage des Achsenkreuzes in 000.

Bild 48
Räumliche Darstellung der Bausteinanordnung in einer (112)-Ebene (s. Bild 11) über mehrere kubisch-flächenzentrierte Elementarzellen hinweg. Achsenkreuz in $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ einer Elementarzelle

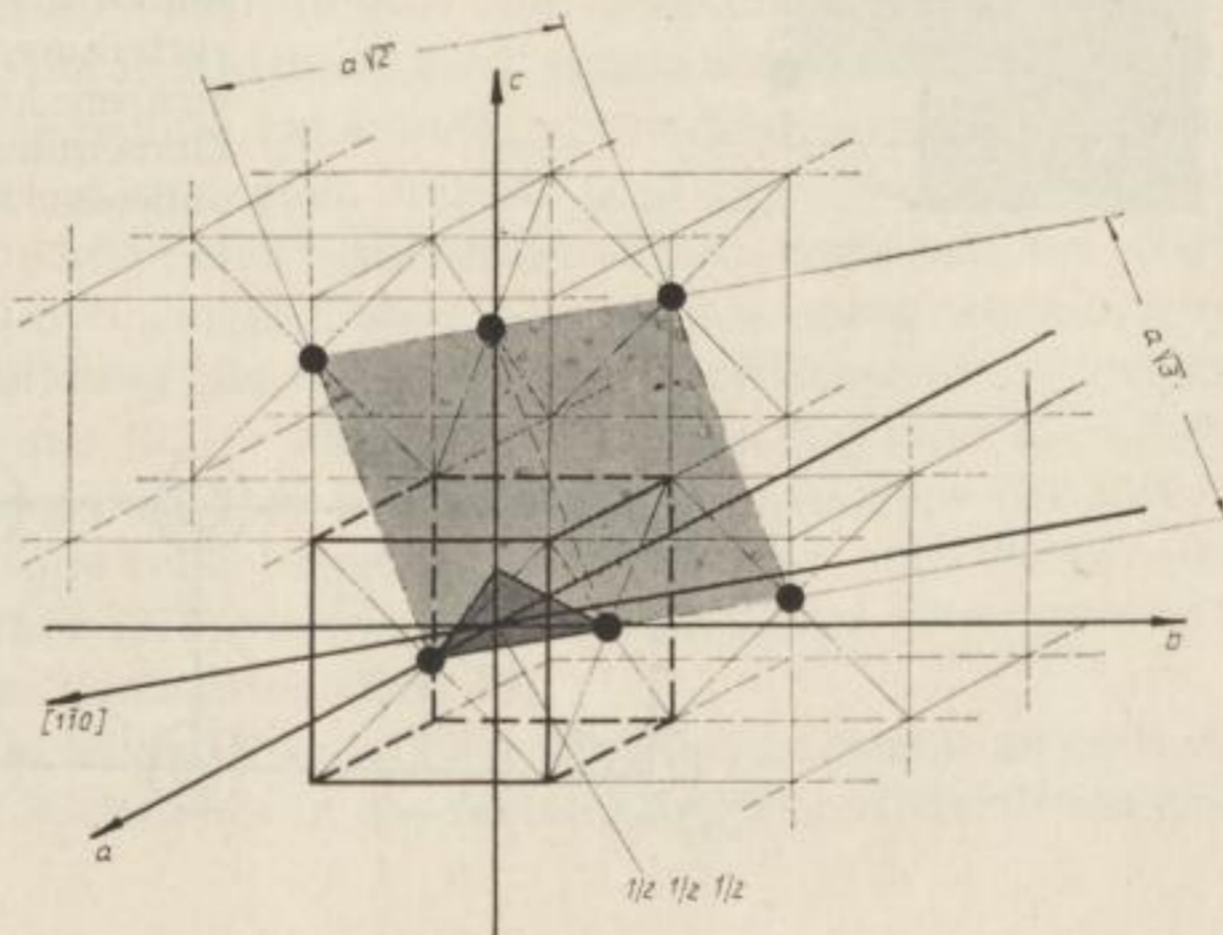
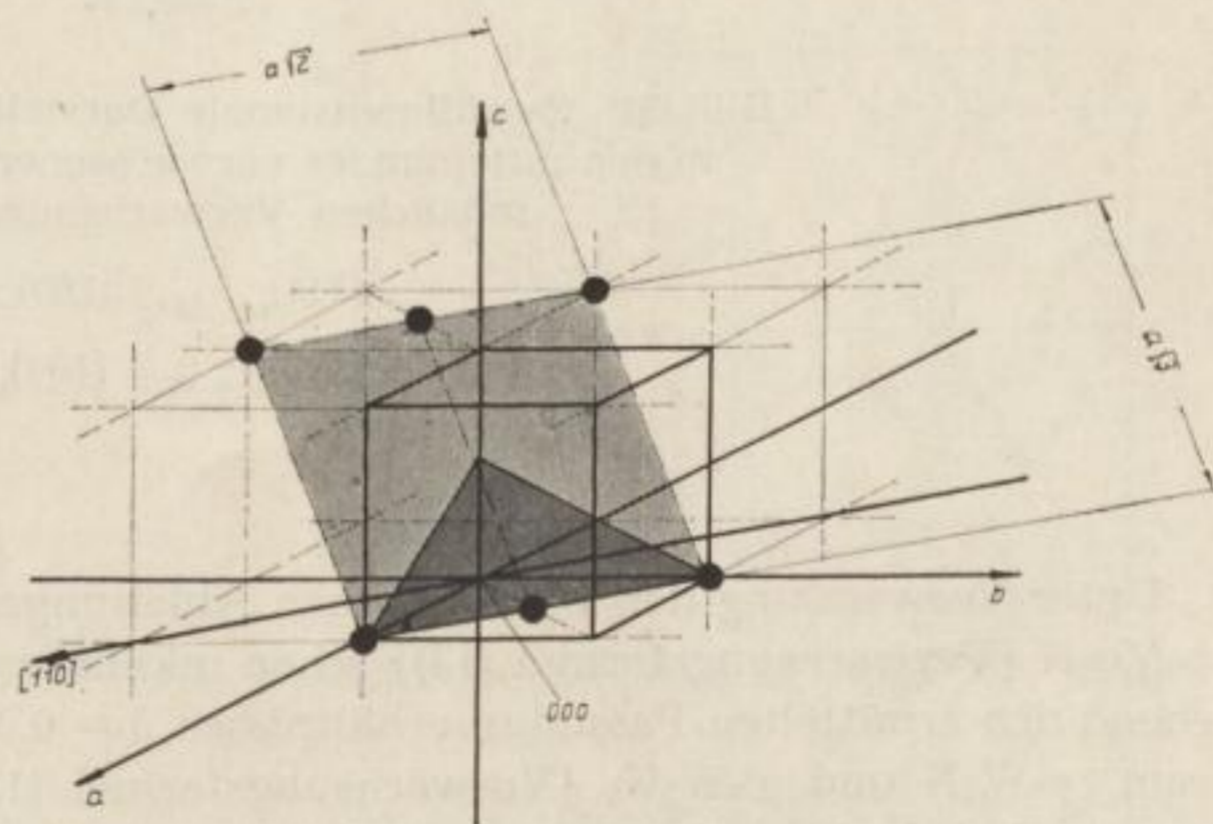


Bild 49
Wie Bild 48. Achsenkreuz in 000 einer Elementarzelle



Die Bilder 50 und 51 umreißen die Verhältnisse für Verwachsungsformel (14). Ist Verwachsungsformel (13) erfüllt, betragen die Abweichungen bezüglich der Atomabstände in den Verwachsungsebenen der beiden Partnergitter etwas weniger als 5⁰/₀, bei Verwachsungsformel (14) 6 bis 8⁰/₀.

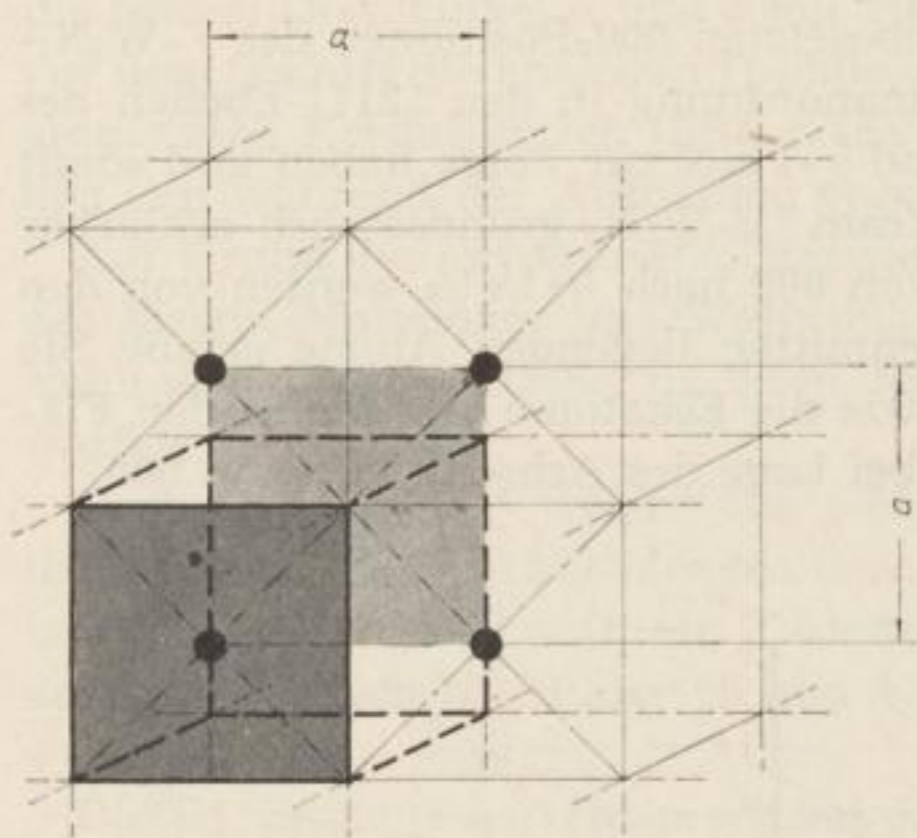


Bild 50
Räumliche Darstellung der Bausteinverteilung in einer (100)-Ebene über mehrere kubisch-flächenzentrierte Elementarzellen hinweg, wenn 000 unbesetzt ist.

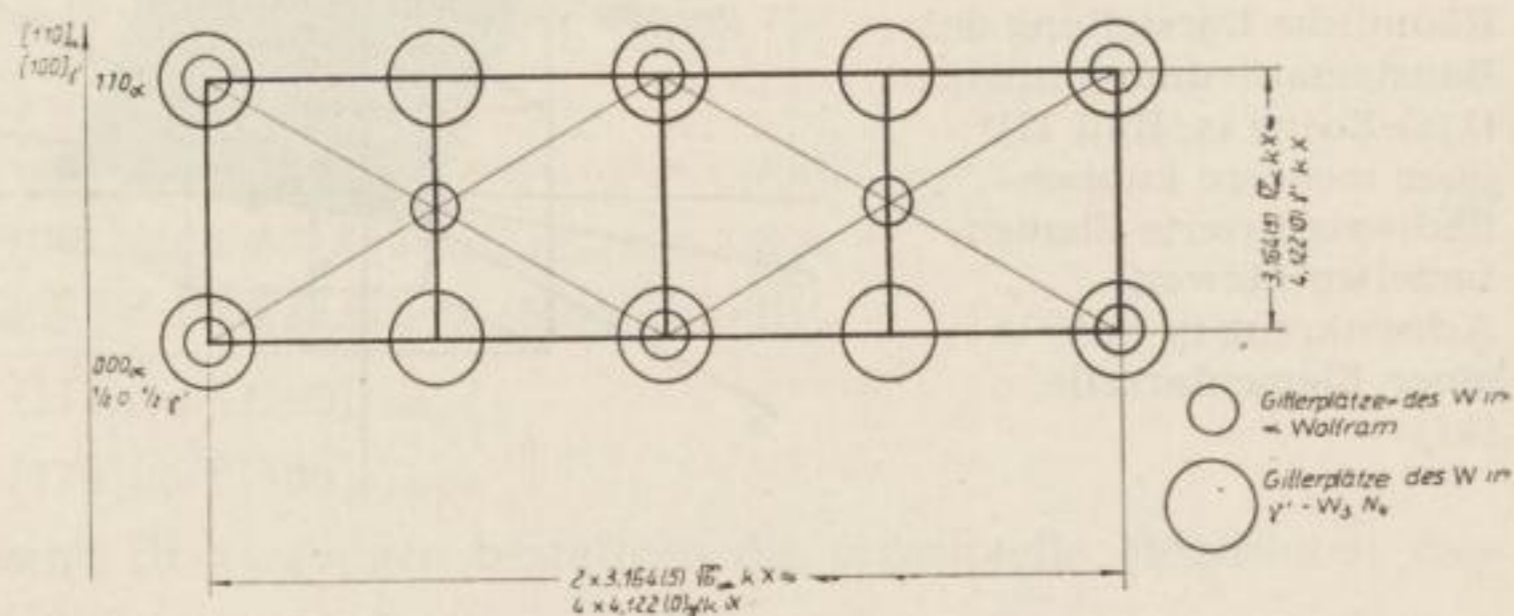
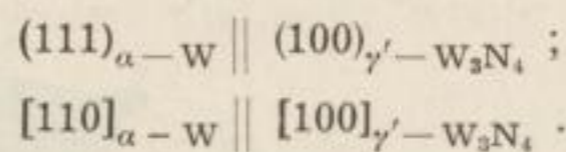


Bild 51. Zweidimensionale Darstellung der Bausteinanordnung in den miteinander verwachsenen Netzebenen im Falle der möglichen Verwachsungsgesetzmäßigkeit:



Unter Verwendung der *Turnbulls*chen Ableitungen ergibt sich für Molybdän $\parallel \gamma$ -Mo₂N (Verwachsungsformel (13)) schon inkohärente Keimbildung, da entsprechend den ermittelten Passungsverhältnissen $\delta = 0,04$ bis $0,05$ wird. Für α -Wolfram $\parallel \gamma$ -W₂N und γ' -W₃N₄ (Verwachsungsformel (13)) ist mit $\delta = 0,02$ bis $0,06$ gerade noch bedingt kohärente Keimbildung anzunehmen, während für α -Wolfram $\parallel \gamma'$ -W₃N₄ (Verwachsungsformel (14)) $\delta = 0,07$ bis $0,08$ beträgt und damit kohärente Keimbildung ausgeschlossen ist.

Die Linearabmessungen der Teilbereiche guter Passung können bei $\delta = 0,02$ mit $n \approx 50$ Atomabständen angenommen werden und für $\delta = 0,08$ auf $n \approx 10$ absinken.

4.2.3. Die Abhängigkeit der Wolfram- und Molybdän-nitridbildung von der Orientierung der metallischen Matrix

Obwohl Versetzungslinien und andere ähnliche Gitterstörungen als Diffusionskanäle größere Bedeutung haben als rein gittergeometrisch bedingte Wege, zeigte sich bei den vorliegenden Untersuchungen, daß für den Fall der Bildung von Nitridschichten auf hochreinen α -Wolfram-Einkristallen die kristallographische Orientierung der metallischen Matrix eine wesentliche Rolle spielt. Das äußerte sich in unterschiedlicher Schichtdicke und -ausbildung bei gleichen Nitrierbedingungen innerhalb der in Abschnitt 3.3.2. angegebenen Arbeitsbedingungen. Es wurde eine Reihe Kristalle bekannter, unterschiedlicher Orientierung (siehe Abschnitt 4.2.2.) nitriert und dann mittels *Laue*-Rückstrahl-Aufnahmen analysiert. Kristalle mit Oberflächenorientierungen exakt nach und um (100), (110) und (111) bedurften im Normalfall stets höherer Anregungstemperaturen zur Auslösung der Nitridbildung als Kristalle mit Oberflächenorientierungen exakt nach oder um (210) und (321). Während α -Wolfram-Kristalle mit (100)-, (110)- und (111)-Orientierung erst nach zehnstündiger Nitrierdauer bei 1000 °C bis 1200 °C durchgehende, gut reflektierende Nitridschichten ausbildeten, sind solche an Mutterkristallen mit (210)- bzw. (321)- und ähnlichen Orientierungen schon ab 850 °C bis 900 °C zu beobachten (Bild 43).

Der reinen Adsorption des Stickstoffes auf der Metalloberfläche muß eine geringfügige Eindiffusion des Stickstoffes in das Metallgitter folgen, damit eine zur

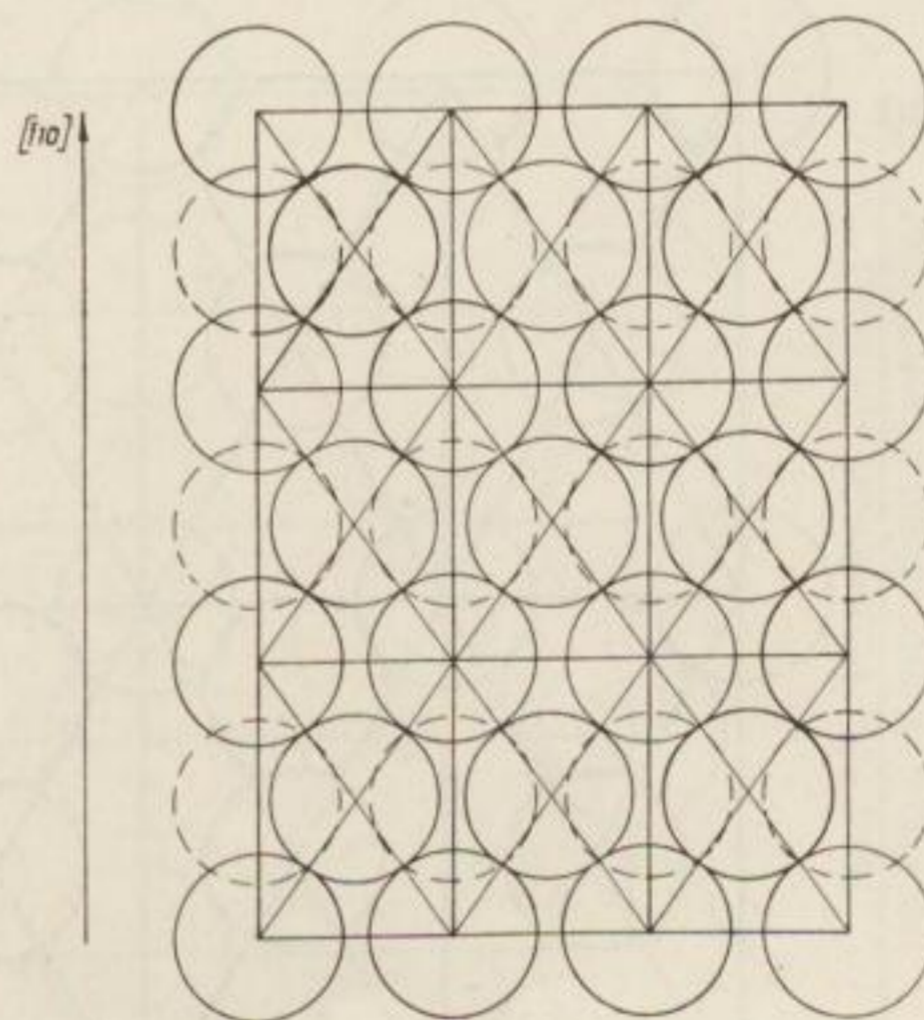


Bild 52a
Projektion auf (110)
im kubisch raumzentrierten Gitter

Bilder 52a bis 52e. Die Anordnung der Bausteine in verschiedenen Netzebenen kubisch-raumzentrierter Kristalle. Die nicht ausgezogenen Kreise stellen die unter der dargestellten Netzebene zunächst liegenden Bausteine dar

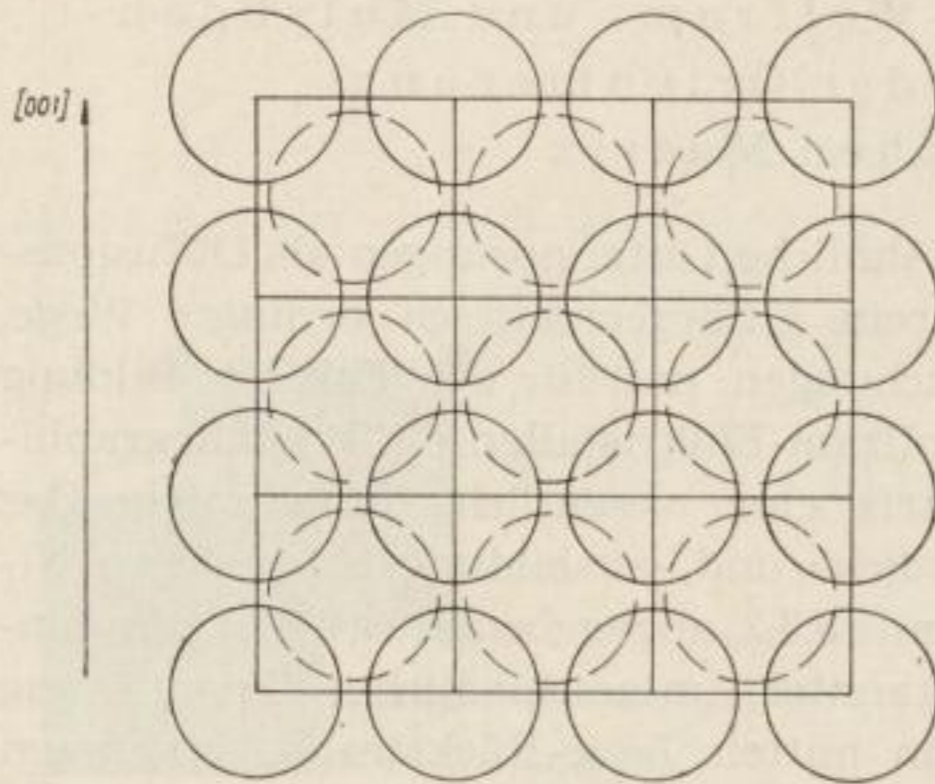


Bild 52b
 Projektion auf (100)
 im kubisch raumzentrierten Gitter

Nitridbildung, d. h. Umbildung des Metallgitters und Einbau des Stickstoffes in das neue Metallgerüst, führende Wechselwirkung zwischen Metall und Stickstoff zustande kommt. Die gittergeometrischen Bedingungen für ein solches Einwandern des Stickstoffes sind natürlich an den weniger dicht belegten Netzebenen günstiger als an den am dichtesten belegten (Bilder 52a bis 52e).

Kisliuk [75] wies nach, daß auch die Adsorption von Stickstoff auf Wolframoberflächen von deren kristallographischer Orientierung abhängig ist. Etwas verallgemeinert kann man sagen, daß höhere Belegungsdichte der einzelnen Netz-

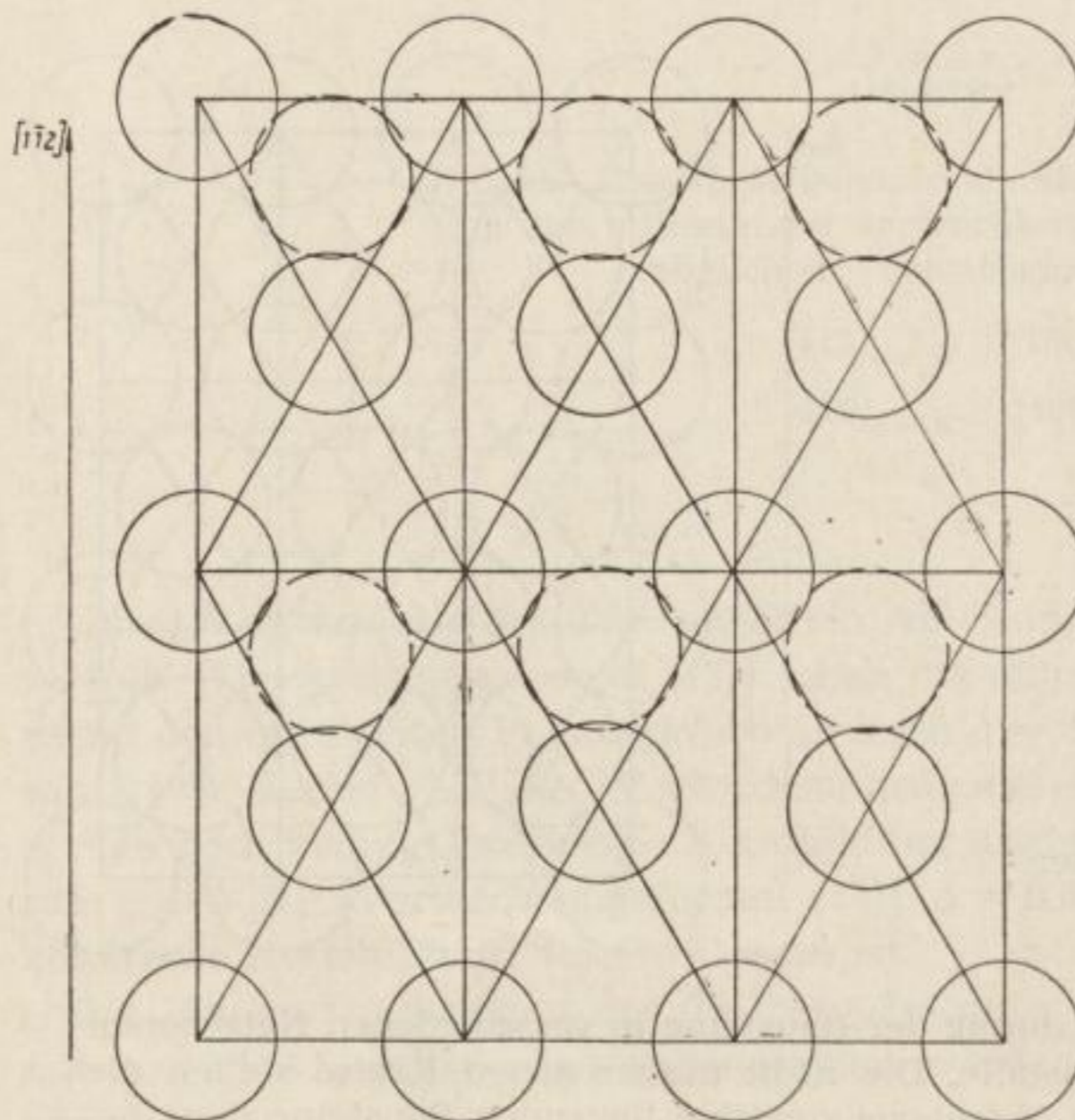


Bild 52c
 Projektion auf (111)
 im kubisch raumzentrierten
 Gitter

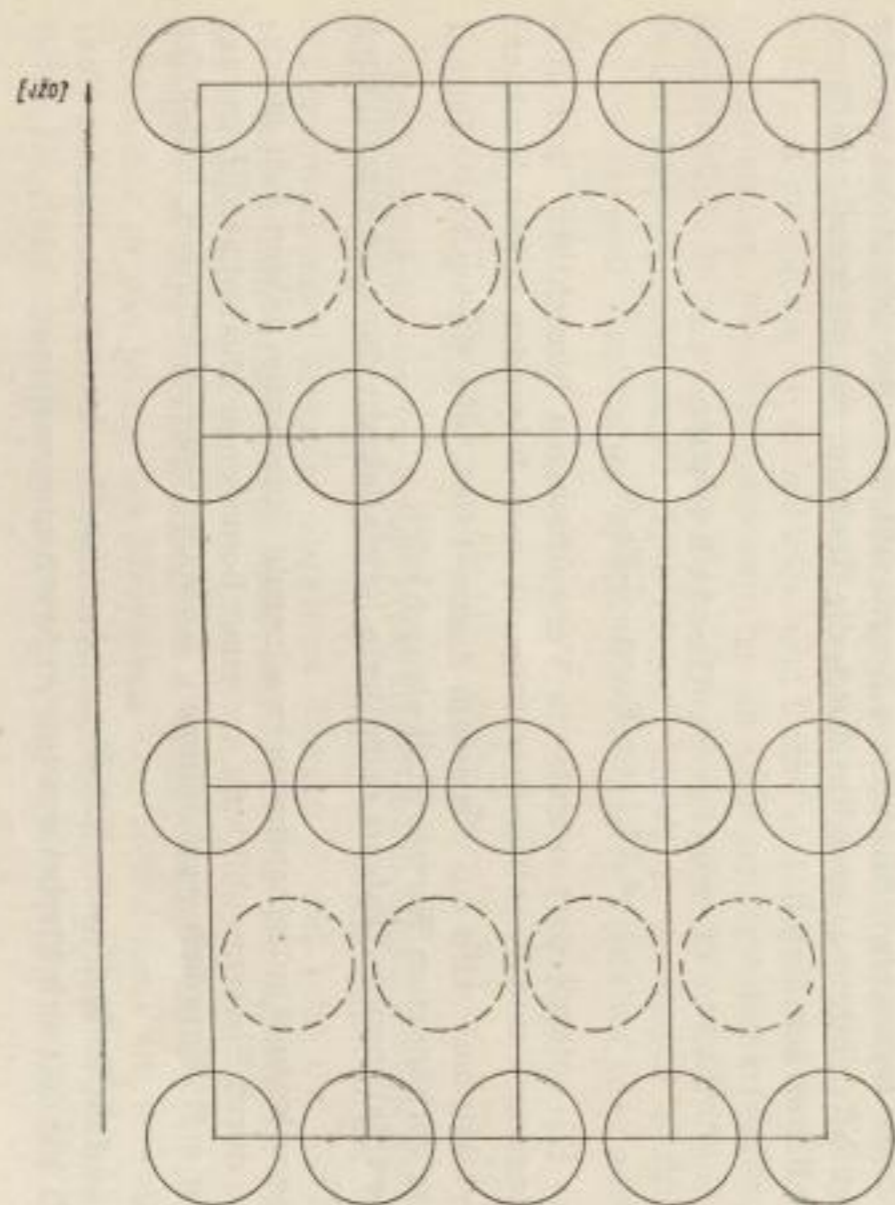


Bild 52e. Projektion auf (321)
im kubisch-raumzentrierten Gitter

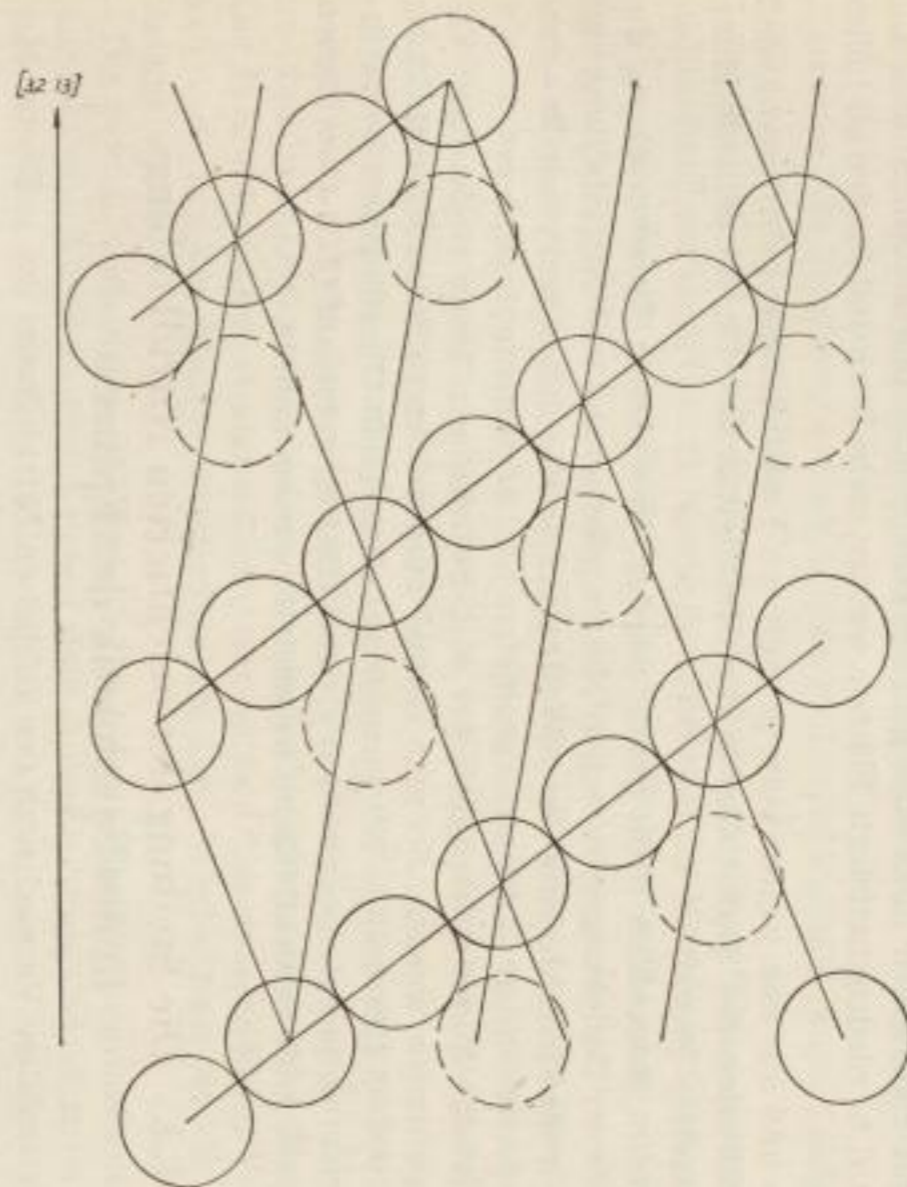


Bild 52d. Projektion auf (210)
im kubisch-raumzentrierten Gitter

ebenen mit Bausteinen auch eine größere Menge adsorbierten Stickstoffes zur Folge hat, d. h., niedrig indizierte Flächen werden mehr Stickstoff binden als höher indizierte.

Daraus und aus den weiter vorn getroffenen Feststellungen geht hervor, daß eine Eindiffusion des Stickstoffes in das Metallgitter der für die Nitridbildung entscheidendere Prozeß ist.

Es kann im Augenblick nicht gesagt werden, in welchem Zusammenhang die aufgefundenen Beziehungen zwischen Matrixorientierung und Nitridbildung mit der Versetzungscharakteristik der α -Wolfram-Kristalle stehen und weshalb – tatsächlich oder scheinbar – die gittergeometrischen Argumente dominieren.

An Molybdän konnten bezüglich der o. a. Beziehungen keine eindeutigen Ergebnisse gefunden werden. So war einmal ausgezeichnete Nitridschichtbildung schon bei 600 °C (10stündige Nitrierung) auf einer (100)-Oberfläche zu verzeichnen, während andererseits unter den gleichen Bedingungen auf (321)-Oberflächen keine ausreichende Schichtbildung festgestellt werden konnte.

4.3. Die Stellung der orientierten Nitridbildung in der Systematik der Epitaxie

Die gesetzmäßige Verwachsung der kubischen Nitridphasen des α -Eisens, Molybdäns und α -Wolframs mit ihren Ausgangsmetallen sind echte azimutale Orientierungen zwischen zwei Kristallen verschiedener Art im Sinne der Epitaxie.

Der Verlauf der reinen orientierten Aufwachsungen und gesetzmäßigen Verwachsungen zweier verschiedener Substanzen durch gleichzeitige Phasenneubildung aus einer homogenen Mischphase heraus unterscheidet sich etwas von der orientierten Nitridbildung, ausgelöst durch die Reaktion von Stickstoff mit einem als Matrix dienenden Metall.

4.3.1. Genetische Gesichtspunkte

4.3.1.1. α -Eisen– γ' -Fe₄N

Neuhaus [2] untergliedert orientierte Verwachsungen hinsichtlich ihrer Bildungsbedingungen und Reaktionscharakteristik nach folgenden beiden Punkten:

- a) Eine Gastphase wird aus dispersem Zustand fest- oder flüssig-kristallin auf einem vorhandenen Wirtskristall abgeschieden.
Diesen Fall nennt *Neuhaus* orientierte Kristallabscheidung im eigentlichen Sinne.
- b) Beide orientiert miteinander verwachsene Substanzen bilden sich gleichzeitig durch Phasenneubildung aus einer homogenen Mischphase. Hierunter fallen z. B. Entmischungsbildungen, Aushärtungserscheinungen, Eutektika usw.

Fall a) umfaßt Diffusions- und Reaktionsprozesse rein zweidimensionalen Charakters. Es handelt sich hierbei nur um Aufwachsungsvorgänge.

Im Fall b) finden Diffusions- und Reaktionsprozesse im dreidimensionalen Bereich statt.

Guinier [76] bezeichnete diese beiden Fälle treffend mit „superficial epitaxy“ (a) und „internal epitaxy“ (b).

Die Bildung von γ' -Fe₄N läuft über die Vorstufe der α -Einlagerungsmischkristallbildung, der nach Übersättigung mit Stickstoff die Nitridausscheidung folgt.

Man kann die zur Nitridbildung führende Reaktion nicht ohne weiteres dem Fall b) der genetischen Gliederung der Epitaxie zuordnen. In der o. a. Ausdrucksweise umfaßt er nach Meinung des Vf. nur die Diffusions- und Reaktionsprozesse, wie sie bei Ausscheidungs- und Entmischungsvorgängen an Substitutionsmischkristallen auftreten. Im vorliegenden Fall handelt es sich aber um Ausscheidungsvorgänge an Einlagerungsmischkristallen.

Im Gegensatz zu Ausscheidungsprozessen an Substitutionsmischkristallen beruhen diese auf der guten Beweglichkeit von Metalloidatomen im Metallgitter und bedürfen keiner wesentlichen Platzwechselfvorgänge seitens der Metallatome. Die Produkte solcher Ausscheidungsprozesse sind fast ausschließlich Verbindungen vom Typ der Einlagerungsstrukturen. Die γ' -Fe₄N-Phase ist ein typisches Beispiel dafür.

Die primär vorhandene Mischphase, hier der α -Einlagerungsmischkristall mit eingebautem Stickstoff, bleibt neben dem Ausscheidungsprodukt strukturell erhalten.

Diese Besonderheiten müssen in der Formulierung der Definition des Falles b) der genetischen Gliederung der Epitaxie berücksichtigt sein, um die γ' -Eisen-nitridbildung dort eingliedern zu können.

Es sollte deshalb wie folgt heißen: „Beide orientiert miteinander verwachsene Substanzen oder einer der beiden Partner bilden sich als Folge von Diffusions- und Reaktionsprozessen im dreidimensionalen Bereich (internal epitaxy).“ Das trifft z. B. zu für die Ausscheidungs- und Entmischungsprozesse an Substitutionsmischkristallen, Ausscheidungsvorgänge an Einlagerungsmischkristallen, eutektische Kristallisation und direkte heterogene Reaktionen höherer Ordnung zwischen festen, flüssigen oder gasförmigen Phasen, soweit sie im Raume stattfinden und das entstehende Reaktionsprodukt und die Matrix kristallin oder subkristallin geordnet sind.

4.3.1.2. Molybdän- γ -Mo₂N; α -Wolfram- γ -W₂N bzw. γ' -W₃N₄

Das Eindiffundieren der Atome eines Gases in ein Metall geht in verschiedenen Stadien vor sich. Zunächst werden die Atome in jedem Fall auf der Oberfläche des entsprechenden Metalles adsorbiert. Diesem Prozeß folgt der Übergang des adsorbierten zum absorbierten Atom und schließlich die eigentliche Diffusion in das Metallgitter.

Gegenüber dem Reaktionsablauf bei α -Eisen-Stickstoff ist das Eindringen des Stickstoffes in das Gitter des Molybdäns und α -Wolframs ein sehr langsamer Prozeß. Dadurch rückt das Problem der Stickstoffadsorption auf den beiden Metallen als einleitender Vorgang etwas mehr in den Vordergrund. Die Stickstoff-

atome werden längere Zeit auf der Metalloberfläche verweilen müssen, ehe sie der Diffusionsprozeß erfaßt hat. Infolge der geringen Löslichkeit des Stickstoffes in Molybdän und α -Wolfram erfolgt dann unmittelbar die Nitridbildung selbst. Vermutlich wird, wie auch beim γ' - Fe_4N , das kubisch-flächenzentrierte Metallgitter des Nitrids schon vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes Metall-Stickstoff errichtet und nachträglich mit Stickstoff bis zum Gleichgewicht aufgefüllt.

Es handelt sich also nicht eigentlich um einen Ausscheidungsprozeß an Einlagerungsmischkristallen, sondern um eine direkte Reaktion des eingedrungenen Stickstoffes mit den beiden Metallen unter Bildung von Einlagerungsverbindungen.

Auch dieser zur orientierten Verwachsung der beiden hochschmelzenden Metalle mit ihren kubischen Nitriden führende Prozeß kann in der genetischen Gliederung der Epitaxie dem Fall b) in der in Abschnitt 4.3.1.1. vorgeschlagenen Fassung zugeordnet werden.

4.3.2. Die übrigen Gliederungsmöglichkeiten

Zieht man die zwischen den verwachsenden Partnern wirksamen Bindungskräfte heran, gelangt man zu einer Systematik der bei der Epitaxie möglichen Verknüpfungsarten. Diese Systematik baut auf den Prinzipien des *Grimmschen* oder *Roozeboomschen Bindungstetraeders* auf [2] [5] [10] [78].

Die von *Neuhaus* [2] aufgestellte Systematik untergliedert sich wie folgt:

A. Hauptvalenz-Hauptvalenz-Verknüpfung

- Aa. P-P-Verknüpfung (Verwachsung zweier heteropolarer oder Ionen-gitter)
- Ab. U-U-Verknüpfung (Verwachsung zweier homöopolarer oder Atom-gitter)
- Ac. M-M-Verknüpfung (Verwachsung zweier Metallgitter)
- Ad. P-U-Verknüpfung (Verwachsung heteropolarer und homöopolarer Gitter miteinander)
- Ae. P-M-Verknüpfung (Verwachsung heteropolarer und metallischer Gitter miteinander)
- Af. U-M-Verknüpfung (Verwachsung homöopolarer und metallischer Gitter miteinander)

B. Nebenvalenz-Nebenvalenz-Verknüpfung

- Ba. p-p-Verknüpfung (Verwachsung zweier Gitter über Richtkräfte)
- Ba α . Anorganische Dipolgitter unter sich
- Ba β . Organische Dipolgitter unter sich
- Bay. Anorganische und organische Dipolgitter miteinander

- Bb. u-u-Verknüpfung (Verwachsung zweier Gitter über unpolare Nebenvalenzkräfte)
 - Bc. i_p -Verknüpfung (Verwachsung durch Dipol-Induktions-Verknüpfung)
- C. Hauptvalenz-Nebenvalenz-Verknüpfung
- Ca. P-p- und p-p-Verknüpfung (Ion-Dipol-Verknüpfung)
 - Cb. i_p -Verknüpfung (Ion-Induktionsverknüpfung)
 - Cc. U-p-Verknüpfung (Verwachsung homöopolarer und Dipolgitter miteinander)
 - Cd. U-u-Verknüpfung (Verwachsung homöopolarer und unpolarer Nebenvalenzgitter miteinander)
 - Ce. i_M -Verknüpfung (Verwachsung von Dipol- und Metallgittern miteinander)
 - Cf. M-u-Verknüpfung (Verwachsung metallischer Gitter und unpolarer Nebenvalenzgitter miteinander).

Im Sinne dieser Systematik sind die orientierten Verwachsungen der drei Metalle α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram mit ihren kubischen Nitriden in die Rubrik „M-M-Verknüpfung (Verwachsung zweier Metallgitter miteinander)“ einzureihen, weil, wie schon erwähnt, nur die Metallatome beider Gitter geometrisch und energetisch korrespondieren.

Zur Kennzeichnung des Ausmaßes von Strukturanalogien isomorpher Erscheinungen trennt *Neuhaus* [2] isomorphe und partiell-isomorphe Systeme. Die isomorphen Systeme sind echt dreidimensional-affine Systeme. Isomorphiebeziehungen bedürfen weitestgehender metrischer und energetischer Strukturanalogien. Von Isomorphie spricht man, wenn sich die Bausteine isotyper Kristallarten in ein und demselben Gitter wechselseitig ersetzen.

Dagegen werden partiell-isomorphe Beziehungen durch metrische und energetische Analogien nach nur einzelnen Netzebenen oder Gitterrichtungen charakterisiert.

Neuhaus [2] gibt den partiell-isomorphen Systemen diese Untergliederung:

- a) Pseudo-dreidimensional-affine Systeme.
Bestimmte affine Netzebenen sind abwechselnd mit Bausteinen der einen oder anderen Substanzart besetzt. Diese Simultanebenen haben in beiden Gittern zusätzlich fast gleiche Abstände, oder die Netzebenenabstände entsprechen kleinen, annähernd ganzzahligen Vielfachen dieser Längen [77]. Damit ist auch die Korrespondenz der Volumina gewährleistet. Der Gast bildet also submikroskopisch kleine, zusammenhängende Strukturbereiche im Wirtsgitter.
- b) Zwei- bis eindimensional-affine Systeme (orientierte Kristallverwachsungen im engeren Sinne: Epitaxie).

Es existieren vier Fälle:

Zweidimensionale Strukturanalogien mit nach $b\gamma$ abnehmender Vollkommenheit	}	b α) Die affinen Netzebenen sind geometrisch kongruent. Die korrespondierenden Gitterpunkte sind mit gleichen oder diadochen Bausteinen besetzt (Fall der Simultanebene).
		b β) Die affinen Netzebenen sind ähnlich. Die korrespondierenden Gitterpunkte sind mit nichtdiadochen Bausteinen besetzt.
		b γ) Die affinen Netzebenen sind ähnlich. Es können aber korrespondierende Bausteine fehlen oder nicht am Verwachsungsgeschehen energetisch beteiligt sein (Fall der vakanten Gitterpunkte).
Eindimensionale Strukturanalogien	}	b δ) Einfache oder polymere Gitterausschnitte korrespondieren miteinander.

Die Metall-Nitrid-Verwachsungen ordnen sich in der Untergliederung der partiell-isomorphen Systeme in Fall b) ein. Es liegen zweidimensionale Strukturanalogien vor:

- b α) Simultanebenen sind bei Erfüllung des Gesetzes (6) vorhanden.
- b γ) Der Fall der vakanten Gitterpunkte ist bezüglich Verwachsungsgesetz (7), α -Eisen- γ' - Fe_4N , zweites Gesetz, und Verwachsungsformel (14), α -Wolfram- γ' - W_3N_4 gültig.

5. Hinweise zur praktischen Nutzung der Untersuchungsergebnisse

Abschließend sollen noch einige Hinweise zur praktischen Nutzung der an α -Wolfram und Molybdän erzielten Untersuchungsergebnisse gegeben werden.

- a) Die praktisch wasserunlöslichen, dunkel- bis hellgrauen, metallisch glänzenden Nitridschichten verleihen den beiden hochreinen Metallen eine größere Oberflächenhärte. Die nachstehend angeführten Werte wurden durch Mikrohärtmessungen ermittelt. Bei Makrohärtmessungen besteht die Gefahr des Durchdringens der dünnen Nitridschichten und dadurch der Verfälschung der Meßergebnisse.

Die Mikrohärtewerte betragen:

für α -Wolfram mit γ - W_2N -Schicht

$$H_{5 \mu m} = 620 \text{ kp/mm}^2$$

$$H_{10 \mu m} = 510 \text{ kp/mm}^2$$

$$H_{20 \mu m} = 425 \text{ kp/mm}^2$$

für α -Wolfram mit γ' - W_3N_4 -Schicht

$$H_{5 \mu m} = 600 \text{ kp/mm}^2$$

$$H_{10 \mu m} = 520 \text{ kp/mm}^2$$

$$H_{20 \mu m} = 440 \text{ kp/mm}^2$$

für Molybdän mit γ - Mo_2N -Schicht

$$H_{5 \mu m} = 400 \text{ kp/mm}^2$$

$$H_{10 \mu m} = 340 \text{ kp/mm}^2$$

$$H_{20 \mu m} = 290 \text{ kp/mm}^2$$

Gegenüber unbehandeltem α -Wolfram wird durch das Aufbringen der Nitridschichten die Mikrohärt der Oberfläche um fast 100 kp/mm^2 ($H_{20 \mu m}$), gegenüber unbehandeltem Molybdän um fast 50 kp/mm^2 ($H_{20 \mu m}$) erhöht. Die Mikrohärtewerte der beiden Wolfram-Nitridschichten unterscheiden sich nicht wahrnehmbar.

- b) Ein sehr aggressives Lösungsmittel für Wolfram und Molybdän ist ein Gemisch von konzentrierter HNO_3 und HF 1:1.

Beide Metalle wurden in unbehandeltem und nitriertem Zustand der Einwirkung dieses Säuregemisches für jeweils gleiche Zeiten bei $20^\circ C$ ausgesetzt.

Es zeigt sich, daß unbehandeltes, hochreines, monokristallines α -Wolfram schneller angegriffen wird als solches mit einer orientierten Oberflächenschicht von γ' - W_3N_4 (Bild 53). Die Kurve der Massenabnahme je Zeitein-

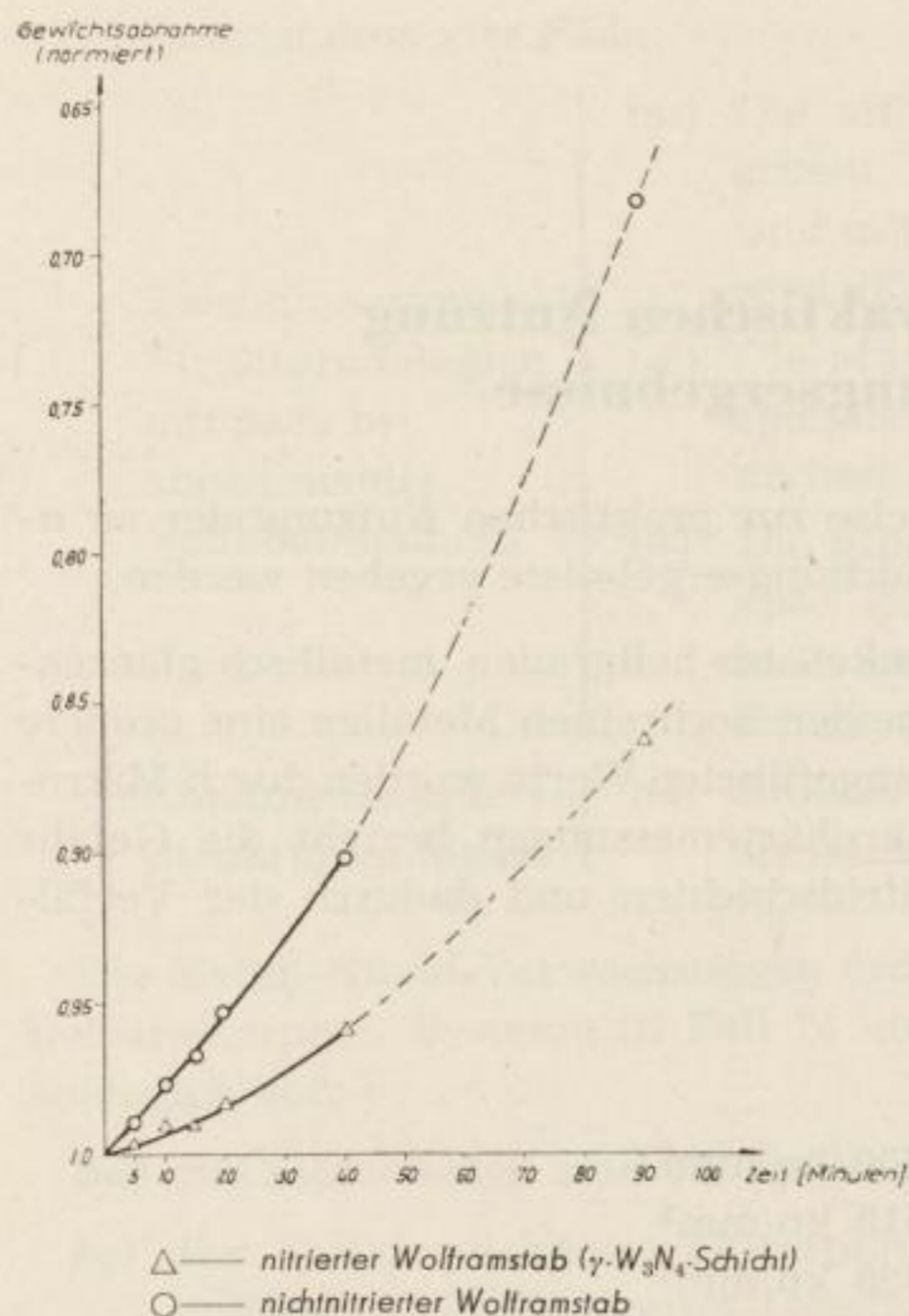


Bild 53

Massenabnahme eines nitrierten und eines nicht nitrierten Wolframstabes unter Einwirkung eines HNO_3/HF -Gemisches konz. 1 : 1

heit steigt für das unbehandelte Wolfram steiler an als für das nitrierte Metall (γ' - W_3N_4). Die Aufstellung der Kurve für das nitrierte Material erfolgte unter Berücksichtigung der sich aus den röntgenographisch ermittelten Daten ergebenden Dichte des γ' -Nitrides. Eine röntgenographische Überprüfung der dem Lösungsmittel ausgesetzten Proben ergab, daß nach 40 min Behandlungsdauer immer noch Reflexe des γ' - W_3N_4 von der Oberfläche abgegeben werden, die Schicht also noch vorhanden ist.

Aus dem weiteren, flacheren Verlauf der Kurve für das nitrierte Metall kann geschlossen werden, daß trotz teilweiser Auflösung der dünnen Nitridschicht von dieser eine den Lösungsprozeß behindernde Wirkung ausgeht.

Da die entsprechenden γ - W_2N -Schichten an den meisten Proben zu dünn waren, konnte deren spezifisches Verhalten gegenüber dem HNO_3/HF -Gemisch nicht ermittelt werden. Die Proben verhielten sich fast wie nichtbehandeltes Wolfram. Röntgenaufnahmen von solchen mit dünnen γ - W_2N -Schichten versehenen Proben wiesen nach, daß schon nach 10 Minuten Behandlungsdauer keine Nitridreflexe mehr wahrzunehmen waren.

Die diesbezüglich mit Molybdän erzielten Ergebnisse sind nicht reproduzierbar, da bereits nach $1/4$ Minute Einwirkung des Säuregemisches sowohl bei nitrierten wie nicht nitrierten Proben ein sehr heftiger Lösungsprozeß einsetzte. Nach einer Minute war die Masse aller Proben jeweils auf 45 bis 60% der Ausgangsmenge zurückgegangen.

Gegenüber konzentrierter sowie verdünnter HNO_3 (50% Wasser) verhielten sich nitriertes und unbehandeltes Molybdän gleich. Ebenfalls zeigten Versuche mit 10- und 50%iger NaOH , zumindest in ein bis zwei Stunden, keine wahrnehmbaren Unterschiede zwischen den beiden Probenarten.

Es müßte Aufgabe einer gesonderten Arbeit sein, sich mit dem Problem der Herstellung dickerer Nitridschichten und deren Resistenz gegen oxydierende Säuren näher zu befassen. Hier sollte nur an Hand einiger Versuche geprüft werden, inwieweit von den Nitridschichten auf den beiden hochschmelzenden Metallen α -Wolfram und Molybdän überhaupt eine schützende Wirkung ausgehen kann.

6. Zusammenfassung

Die gesetzmäßige Verwachsung von α -Eisen, Molybdän und α -Wolfram mit ihren kubischen Nitriden sind echte azimutale Orientierungen im Sinne der Epitaxie mit zweidimensionalen Strukturanalogien. Es handelt sich in jedem Falle um M-M-Verknüpfungen, d. h. Verwachsungen zweier Metallgitter miteinander. Die Verwachsungsflächen sind mit einer Ausnahme stets Simultanebenen. Vom genetischen Standpunkt aus gesehen sind orientierte Verwachsungen die Folge von Diffusions- und Reaktionsvorgängen im dreidimensionalen Bereich (internal epitaxy).

α -Eisen verwächst mit seinen beiden Nitridausscheidungen α'' -Fe₁₆N₂ (metastabile, tetragonale Übergangsphase) und γ' -Fe₄N (kubisch-flächenzentriertes Eisengitter mit in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ eingelagertem Stickstoff) nach folgenden Verwachsungsgesetzen:

α -Eisen- α'' -Fe₁₆N₂

$$\{100\}_\alpha \parallel (001)_{\alpha''}$$

α -Eisen- γ' -Fe₄N

$$(210)_\alpha \parallel (112)_{\gamma'}; [001]_\alpha \parallel [1\bar{1}0]_{\gamma'}$$

$$(201)_\alpha \parallel (\bar{1}11)_{\gamma'}; [0\bar{1}0]_\alpha \parallel [110]_{\gamma'}$$

Infolge der geringen Abweichungen zwischen den Atomabständen in den Verwachsungsebenen der beiden Partnergitter ist für α'' -Fe₁₆N₂ kohärente Keimbildung, für γ' -Fe₄N diese aber nur bedingt zu erwarten.

Die Bildung des γ' -Fe₄N läuft über die Vorstufe der α -Einlagerungsmischkristallbildung. Aus energetischen Gründen entsteht γ' -Fe₄N nicht sofort. α'' -Fe₁₆N₂ ist die metastabile Übergangsphase.

Die epitaxialen Beziehungen zwischen α -Eisen und dem γ' -Nitrid haben entscheidenden Einfluß auf die Wahl der habitusbestimmenden Flächen der Nitridkristalle: (211) und (111).

Mikroskopische Untersuchungen zur Einregelung der γ' -Fe₄N-Kristalle in bestimmten Kristallflächen haben gezeigt, daß die o. a. Verwachsungsgesetze auch mikroskopisch erkennbar und nachweisbar sind. Die Streuung der Einregelung der Nitridkristalle um die einzelnen Spurenrichtungen ist abhängig von der Ausbildung der Substruktur der α -Eisen-Matrixkristalle. Je größer die Orientierungsdifferenzen zwischen den Mosaikblöcken der Matrix werden, um so breiter sind auch die Streubereiche.

Für die Verwachsung von Molybdän und α -Wolfram mit ihren kubischen Nitriden sind folgende Fälle möglich:

Molybdän- γ - Mo_2N und α -Wolfram- γ - W_2N bzw. γ' - W_3N_4

$$(210)_{\alpha\text{-W, Mo}} \parallel (112)_{\gamma, \gamma'} ;$$

$$[001]_{\alpha\text{-W, Mo}} \parallel [\bar{1}10]_{\gamma, \gamma'} .$$

Das ist das auch für α -Eisen $\parallel \gamma'$ - Fe_4N geltende Gesetz.

Der Grund für die mögliche Übereinstimmung sind die gleiche Struktur der drei Metalle (krz) einerseits und der drei Nitride (kfz mit eingelagertem Stickstoff) andererseits sowie die fast gleichen Größenverhältnisse zwischen den Gitterkonstanten der drei Metalle und den entsprechenden Nitriden.

Für γ - W_2N und γ' - W_3N_4 , nach Verwachsungsformel (13), ist gerade noch bedingt kohärente Keimbildung zu erwarten. Bei γ - Mo_2N sprechen die Zahlen schon für inkohärente Keimbildung.

Verbunden mit inkohärenter Keimbildung kann die Verwachsung α -Wolfram $\parallel \gamma'$ - W_3N_4 auch noch nach

$$(111)_\alpha \parallel (100)_{\gamma'} ; \quad [110]_\alpha \parallel [100]_{\gamma'}$$

erfolgen.

Im System Wolfram-Stickstoff existieren zwei kubische Nitridphasen. γ - W_2N (β - W_2N im Sinne Häggs [49]) bildete sich bis etwa 850 °C. Bei höheren Temperaturen entstand unter sonst gleichen Bedingungen das sog. γ' - W_3N_4 . Diese Verbindung entspricht strukturell dem $\text{W}_{0,75}(\text{N}, \text{O})_{1,00}$ nach Kiessling und Peterson [61]. Der Sauerstoffgehalt der vorliegenden Verbindung ist aber so gering, daß sie schon als Nitrid bezeichnet werden kann. γ' - W_3N_4 wurde an hochreinen α -Wolfram-Einkristallen durch Reaktion mit einem getrockneten und gereinigten H_2/NH_3 -Gemisch (5 : 1) hergestellt.

Da Stickstoff in Molybdän und α -Wolfram nur sehr geringfügig löslich ist, erfolgt die Nitridbildung als direkte Reaktion zwischen dem eindiffundierten Stickstoff und dem Metall. Das Ausmaß der Nitridbildung ist bei α -Wolfram von der kristallographischen Orientierung der Metalloberfläche abhängig. Je geringer die Belegungsdichte einer Netzebene ist, um so bessere Möglichkeiten findet offensichtlich der Stickstoff, in das Metallgitter zu gelangen. Es ist noch nicht bekannt, in welchem Zusammenhang die aufgefundenen Beziehungen zwischen Matrixorientierung und Nitridbildung mit der Versetzungscharakteristik der α -Wolframkristalle stehen und weshalb, tatsächlich oder scheinbar, die gittergeometrischen Argumente dominieren.

Die auf hochreines monokristallines Molybdän und α -Wolfram aufgetragenen Nitridschichten erhöhen die Oberflächenhärte dieser beiden hochschmelzenden Metalle (Mikrohärte):

bei Molybdän um etwa 50 kp/mm² ($\text{H}_{20\mu\text{m}}$),

bei α -Wolfram um etwa 100 kp/mm² ($\text{H}_{20\mu\text{m}}$).

Die Mikrohärtewerte des γ - W_2N und des γ' - W_3N_4 unterscheiden sich nur unbedeutend.

γ' - W_3N_4 -Schichten erweisen sich gegenüber einem Gemisch konzentrierter HNO_3 und HF 1 : 1 als widerstandsfähiger als unbehandeltes α -Wolfram.

Die Anregung zu diesen Untersuchungen am α -Eisen und zur Erörterung der generellen Thematik ging von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. *F. Günther*, Direktor des Institutes für Werkstoffkunde und mechanische Technologie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg, aus. Herr Prof. Dr. phil. habil. *E. Rexer*, Direktor des Instituts für angewandte Physik der Reinststoffe Dresden, empfahl die Einbeziehung hochreinen Molybdäns und α -Wolframs in die Arbeit.

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, beiden Herren für die wohlwollende und fördernde Unterstützung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Darüber hinaus sei ebenfalls allen Mitarbeitern des Instituts für angewandte Physik der Reinststoffe Dresden, die durch gute Zusammenarbeit zum Gelingen der Untersuchungen beitrugen, an dieser Stelle gedankt. Das betrifft insbesondere die Herren Dr. *D. Schulze*, Obering. *H. M. Paufler*, Dipl.-Phys. *H. Wadewitz* und Dipl.-Ing. *P. Finke* sowie meine beiden ehemaligen Mitarbeiterinnen, Frau *I. Lohmann* und Fräulein *I. Hallbauer*.

LITERATUR

- [1] *M. L. Royer*: Bull. Soc. fr. Min. Bd. 51 (1928) S. 7–154.
- [2] *A. Neuhaus*: Orientierte Substanzabscheidung (Epitaxie). (Partiell-isomorphe Systeme XII.) Fortschritte der Mineralogie Bd. 29/30, Nr. 2 (1950/51) S. 136–296. Enthält mehr als 350 Literaturangaben.
- [3] *H. Seifert*: Epitaxy. S. 218–272 in *R. Gomer* und *C. R. Smith* (Herausgeber), Structure and properties of solid surfaces. The University of Chicago Press (1953). Enthält mehr als 250 Literaturangaben.
- [4] *D. W. Pashley*: The study of epitaxy in thin surface films. Advances in Physics (a quarterly supplement of the Philosophical Magazine) Bd. 5, Nr. 18 (April 1956) S. 174–240. Enthält mehr als 200 Literaturangaben.
- [5] (*H.*) *G. Schneider*: Die Epitaxie – ein mineralogisches Problem, mit Hinweisen auf ihre Anwendung zur Erörterung metallkundlicher Fragen. Bergakademie **10** (1958) S. 527–533.
- [6] *J. v. Vultée*: Die orientierten Verwachsungen der Mineralien. Fortschritte der Mineralogie Bd. 29/30, Nr. 3 (1950/51) S. 297–378. Enthält mehr als 450 Literaturangaben. Mineralienregister.
- [7] *W. Kossel*: Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum. Leipziger Vorträge: Quantentheorie und Physik 1928, S. 1–46.
- [8] *I. N. Stranski*: Jahrbuch der Universität Sofia 24., Phys.-math. Abt. 2 (1927/28) S. 297.
- [9] *I. N. Stranski*: Zur Theorie des Kristallwachstums. Z. phys. Chemie **136** (1928) S. 259 bis 278.
- [10] *F. Halla*: Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe (III. Auflage). Johann Ambrosius Barth Verlag Leipzig (1957).
- [11] *W. Kleber*: Einführung in die Kristallographie (IV. Auflage). VEB Verlag Technik Berlin (1961).

- [12] *U. Dehlinger*: Theoretische Metallkunde. Bd. 13 der Reihe „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen“. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg (1955).
- [13] *W. Kleber*: Fortschr. Min. **36** (1958) S. 38–51.
- [14] *D. Turnbull*: S. 378–381 in [3]. Diskussionsbemerkung.
- [15] *D. Turnbull* und *B. Vonnegut*: Ind. and Eng. Chem. **44** (1952) S. 1292.
- [16] *J. H. van der Merwe*: Proc. Phys. Soc., A **63** (1950) S. 616.
- [17] *H. Brooks*: Metals Interfaces (Cleveland: American Society for Metals) (1952).
- [18] *F. C. Frank* und *J. H. van der Merwe*: Proc. Roy. Soc. (London) (A) (1949) S. 198–216. S. 216.
- [19] *A. Neuhaus*: Angew. Chemie **64** (1952) S. 158–162.
- [20] *J. Willems*: Naturwiss. **41** (1954) S. 302.
- [21] *C. A. Sloat* und *W. C. Menzies*: Journ. of phys. Chem. **35** (2) (1931) S. 2005.
- [22] *C. W. Bunn*: Proc. Roy. Soc. (London) (A) **141** (1933) S. 567–593.
- [23] *C. W. Bunn*: Crystal Growth – Discussions, Faraday Society 1949, S. 175.
- [24] *W. Seith*: Diffusion in Metallen (Platzwechselreaktionen). Bd. 3 der Reihe „Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen“. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg (1955).
- [25] *E. Brandenberger*: Grundriß der allgemeinen Metallkunde. Ernst Reinhardt Verlag München/Basel (1952).
- [26] *W. Seith* und *O. Kubaschewski*: Z. Elektrochemie **43** (1937) S. 743.
- [27] *W. Seith* und *O. Kubaschewski*: Z. Metallkunde **30** (1938) S. 7.
- [28] *M. Hansen*: Constitution of binary alloys (II. Auflage). McGraw Hill Book Co., Inc. New York–Toronto–London (1958).
- [29] *E. Houdremont*: Handbuch der Sonderstahlkunde. Bd. II (III. Auflage). Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg und Verlag Stahleisen Düsseldorf (1956).
- [30] *G. R. Booker*, *J. Norbury* und *A. L. Sutton*: J. Iron Steel Inst. **187** (1957) S. 205–215.
- [31] *W. B. Pearson*: A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. Pergamon Press London–New York–Paris–Los Angeles (1958).
- [32] *K. H. Jack*: Acta Crystallogr. **3** (1950) S. 392–393.
- [33] *A. Burdese*: La metallurgia italiana **47** (1955) S. 357–366.
- [34] *M. May*: Freib. Forsch.-H. B 55 (1960) S. 1–73.
- [35] *G. de Vries*: Physica **25** (1959) S. 1211–1221.
- [36] *G. G. Dvoryankina* und *S. G. Pinsker*: Kristallografija **3** (1958) S. 438–443.
- [37] *W. Pitsch*: in: Verhandlungen der Europäischen Tagung für Elektronenmikroskopie in Delft 28. 8. bis 3. 9. 1960, Bd. I, S. 498–502 (Den Haag 1960).
- [38] *R. F. Mehl*, *C. S. Barrett* und *H. S. Jerabek*: Trans. AIME **113** (1934) S. 211–229.
- [39] *W. Kleber*: Angewandte Gitterphysik (III. Auflage). Walter de Gruyter Verlag Berlin (1961).
- [40] *L. J. Dijkstra*: Metals Transactions **185** (1949) S. 252–260.
- [41] *K. H. Jack*: Proc. Roy. Soc. **195** A (1948) S. 41–55.
- [42] *W. Pitsch*: Arch. Eisenhüttenw. **32** (1961) S. 573–579.
- [43] *Th. Kootz*: Stahl und Eisen **79** (1959) S. 135–137.
- [44] *E. Lehrer*: Z. Elektrochemie **36** (1930) S. 383–392.
- [45] *H. U. Åström*: Arkiv für Fysik **14** (1959) S. 383–386.
- [46] *R. F. Mehl*: AIME techn. Publ. **726** (1936) S. 23.
- [47] *R. F. Mehl*: Trans. AIME **122** (1936) S. 11.
- [48] *K. H. Jack*: Proc. Roy. Soc. **208** A (1951) S. 216–224.
- [49] *G. Hägg*: J. Phys. Chem. B **7** (1930) S. 339–356.

- [50] N. Schönberg: Acta Chem. Scand. 8 (1954) S. 204–207.
- [51] A. Sieverts und G. Zapf: Z. anorg. Chemie 229 (1936) S. 161–174.
- [52] M. Mathis: Bull. soc. chim. France 18 (1951) S. 443–451.
- [53] S. P. Ghosh: J. Ind. Chem. Soc. 29 (1952) S. 484–488.
- [54] S. G. Pinsker, S. W. Kawerin und N. W. Troitzkaja: Kristallografija 2 (1957) S. 179 bis 181.
- [55] N. W. Troitzkaja und S. G. Pinsker: Kristallografija 4 (1959) S. 38–41.
- [56] R. Kiessling und Y. H. Liu: J. Metals Trans. AIME 3 (1951) S. 539–542.
- [57] V. I. Chitrova und S. G. Pinsker: Kristallografija 4 (1959) S. 545–553.
- [58] C. J. Smithells und H. P. Rooksby: J. Chem. Soc. 1927, S. 1882–1888.
- [59] J. Neugebauer, A. J. Hegedüs und T. Millner: Z. anorg. allgem. Chemie 302 (1959) S. 50–59.
- [60] G. Hägg: Z. Phys. Chem. B 12 (1931) S. 33–56.
- [61] R. Kiessling und L. Peterson: Acta Metallurg. 2 (1954) S. 675–679.
- [62] R. Kiessling: Acta Chem. Scand. 4 (1950) S. 209.
- [63] G. Ehrlich und K. Friedrich: Neue Hütte 8 (1963) S. 27–31.
- [64] (H.) G. Schneider und W. Laux: Freib. Forsch.-H. B 39 (1959) S. 1–52.
- [65] (H.) G. Schneider: Bergakademie 11 (1959) S. 488–492.
- [66] (H.) G. Schneider: Z. Metallkunde 51 (1960) S. 414–420.
- [67] A. Kochendörfer und H. Ewertz: Archiv Eisenhüttenw. 30 (1959) S. 441–445.
- [68] F. Günther und H. G. Schneider: Zur Bestimmung des Richtungsunterschiedes miteinander verwachsener Kristalle. (Veröffentl. demnächst.)
- [69] K. Lücke: Z. Metallkunde 52 (1961) S. 1–12.
- [70] C. Agte und J. Vacek: Wolfram und Molybdän. Akademie-Verlag Berlin (1959).
- [71] E. Rexer: Neue Hütte 5 (1960) S. 105–112.
- [72] K. Sagel: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg (1958).
- [73] F. Günther und H. G. Schneider: Die Struktur des γ' -W₃N₄. Veröffentlichung demnächst.
- [74] D. Schulze und H. Wadewitz: Geräte zum orientierten Schneiden und Schleifen metallischer Einkristalle. Instituts-Report Nr. 4 des Instituts für angewandte Physik der Reinstoffe Dresden, Oktober 1961, bzw. Experim. Tech. Physik 10 (1962) S. 270–277.
- [75] P. Kisliuk: J. Chem. Phys. 30 (1959) S. 174–181.
- [76] A. Guinier: S. 381–382 in [3]. Diskussionsbemerkung.
- [77] F. Leutwein und Ch. Sommer-Kulaszewski: Allgemeine Mineralogie, Abschnitt 201, Bergakademie Freiberg, Fernstudium (1960).
- [78] J. Eggert: Lehrbuch der physikalischen Chemie. S. Hirzel-Verlag Leipzig (1948).

Im gleichen Verlag erschien:

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

B 55 Metallkunde

MARTIN MAY

**Einfluß elastischer und plastischer Deformation auf die Diffusion von
Einlagerungselementen, untersucht am Beispiel Eisen-Kohlenstoff
und Eisen-Stickstoff**

73 Seiten mit 43 Bildern · Format 16,7×24 cm

Kartoniert 7,- DM

Bei technischen Aufkohl- und Nitrierbehandlungen von Stahl werden Abweichungen von den normalen Ergebnissen beobachtet, wenn der Werkstoff während des Diffusionsvorganges unter zusätzlicher Spannung steht. Die durchgeführten Untersuchungen lassen erkennen, daß sowohl im elastischen als auch im plastischen Bereich eine starke Veränderung der Diffusionsergebnisse vorliegt. Diese Abweichungen vom normalen Diffusionsverhalten werden diskutiert und innerhalb des elastischen Bereiches auf die Veränderung in der Gittergeometrie als Haupteinflußfaktor zurückgeführt. Dagegen treten im plastischen Bereich die Wechselwirkungen zwischen den Elementarvorgängen der plastischen Deformation und der Diffusion in den Vordergrund. An Hand von Literaturangaben sowie eigenen Untersuchungen zum plastischen Verhalten von Eisen-Einkristallen kann der Einfluß der plastischen Deformation auf das Diffusionsverhalten von Einlagerungsatomen befriedigend beschrieben werden. Die Arbeit schließt mit einigen Untersuchungsergebnissen zum Einfluß der Korngröße, der Probendicke und der Gefügeausbildung bei technischen Nitrierbehandlungen.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

B 76 Metallkunde

**Vorträge des XIII. Berg- und Hüttenmännischen Tages
vom 24. bis 27. Mai 1961 in Freiberg**

197 Seiten mit 140 Bildern und 31 Tabellen · Format 16,7×24 cm
Kartonierte 40,40 DM

Aus dem Inhalt: GILLEMOT: Die Beurteilung der Werkstoffe auf Grund der Brucharbeit – TRUSZKOWSKI: Beziehung zwischen Spannung und Verformung im Zugversuch bei heterogenen Metallen – SCHUMANN: Wärmebehandlung und Kaltzähigkeit martensitischer Nickelstähle – WELFLE/KREYSSING/KRONMARCK: Ergebnisse von Temperaturmessungen bei der Wärmebehandlung großer Schmiedestücke – DRAPAL/JENICEK/MAHMOUD: Der Restaustenit in wärmebehandelten Stählen – FUCHS: Bestimmung des Restaustenitgehaltes gehärteter Stähle mittels Röntgen-Feinstrukturanalyse – LANGE: Einige Bemerkungen zum Stand und zur Bedeutung der Selbstdiffusionsmessung u. a.

B 80 Metallkunde

TERMINASOV/KUZNECOV:

**Die Berechnung der sekundären Extinktion bei Untersuchungen von
Röntgeninterferenzen zum Studium der Kristallstruktur plastisch
verformter Metalle**

TOMAN:

**Primäre Extinktion und Mosaikstrukturänderungen beim Zerfall
übersättigter Mischkristalle**

40 Seiten mit 18 Bildern · Format 16,7×24 cm
Kartonierte 8,60 DM

Die Arbeit von Terminasov/Kuznecov berichtet über ein sehr aktuelles Gebiet der röntgenographischen Arbeitsmethodik zur Untersuchung der Realstruktur von Kristallen. – Der zweite Beitrag beschreibt die Änderung der primären Extinktion beim Zerfall übersättigter Mischkristalle, eine neuartige Untersuchungsmethode zum Studium der Kalt- und Warm-aushärtung. Die mit dieser Methode erhaltenen und in der vorliegenden Arbeit niedergelegten Ergebnisse sind geeignet, dieses wichtige Problem unter neuen Gesichtspunkten zu sehen. Darüber hinaus werden wichtige neue experimentelle Tatsachen mitgeteilt.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

B 81 Metallhüttenkunde

2. Absolvententreffen und metallhüttenmännisches Kolloquium vom 22. bis 24. Februar 1962 in Freiberg

182 Seiten mit 110 Bildern und 27 Tabellen · Format 16,7×24 cm
Kartonierte 36,90 DM

LIEBIG: Fragen der Meß- und Regelungsstechnik in der NE-Metallindustrie, insbesondere der Temperaturmessung und -regelung in Leichtmetallschmelzen – RAMPKE: Schmelzen von Magnesium in einem rinnenlosen NF-Induktionstiegelofen – REISNER/SELIGER: Untersuchungen zur Veredlung untereutektischer Aluminium-Silizium-Legierungen – SCHREITER: Halbkontinuierliches Vergießen von Sonderlegierungen und deren Weiterverarbeitung im VEB Walzwerk Hettstedt – REGENER: Betriebserfahrungen beim Stranggießen von Nickel – MATTHES/MÖBIUS: Über einige Untersuchungen an schmelzflüssigen Elektrolyten – MATTHES/FLAD: Zur Abscheidung von Metallen der Seltenen Erden aus nichtwäßrigen Lösungen an Quecksilberkathoden – LANGE/FISCHER-BARTELK/TRINKS: Untersuchungen zur elektrolytischen Kadmiumgewinnung unter Einsatz radioaktiver Isotope – MÜLLER/RICHTER: Die Gewinnung von Reinwismut für Halbleiterzwecke – EISENÄCHER: Untersuchungen über metallurgische Verarbeitungsmöglichkeiten einiger Rücklaufmaterialien auf Cu-Zn-Basis – GÜNSBERG: Über Stichflammenbildung beim Räumen von Destillationsmuffeln – SCHIEFELBEIN: Probleme bei der naßmetallurgischen Aufbereitung edelmetallhaltiger Rückstände und der Raffination der Edelmetalle.

Werkstoffprüfung von Metallen

Von einem Autorenkollektiv, Federführung Dr. Karl Nitzsche

Band I Mechanische Prüfverfahren

448 Seiten mit 454 Bildern · Format 16,5×23 cm · Leinen 45,— DM

Band II Metallographische Prüfverfahren — Chemische Prüfverfahren — Physikalische Prüfverfahren — Statistische Auswertungen und Prüfungen

620 Seiten mit 401 Bildern · Format 16,5×23 cm · Leinen 56,— DM

Die Werkstoffprüfung ist heute eine in ihrer Vielfalt vom einzelnen kaum noch übersehbare Spezialwissenschaft. Selbst die Beschränkung auf die metallischen Werkstoffe stellt den Fachmann vor eine Fülle von Problemen, die er ohne sachkundige Beratung und umfassenden Erfahrungsaustausch nicht lösen kann. Es war daher dringend notwendig, die neuesten und heute gebräuchlichen Untersuchungsverfahren nach Ausführungsart und Anwendungsmöglichkeiten zusammenzustellen und ihre Vor- und Nachteile kritisch zu beleuchten. Die Erarbeitung des umfangreichen Manuskriptes übernahm ein Kollektiv von 14 Spezialisten. Infolge des großen Stoffumfanges machte sich eine Aufgliederung in zwei Bände notwendig. In dem vorliegenden ersten Band werden die mechanischen Prüfverfahren behandelt.

Die metallographischen, chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden sowie ein Abschnitt über statistische Auswertungen sind im zweiten Band, der das Gesamtwerk abschließt, enthalten. Der methodische Aufbau und die Darstellung des Stoffes waren von der Zielsetzung diktiert, ein Lehrbuch für technische Hochschulen und Ingenieurschulen zu schaffen.

Dr.-Ing. W. SCHREITER

Seltene Metalle

Band I: Beryllium, Bor, Cäsium, Gallium, Germanium, Hafnium

2., verbesserte und erweiterte Auflage

343 Seiten mit 71 Tabellen, 28 Stammbäumen und 14 Bildern

Format 16,5×23 cm · Kunstleder 28,— DM

**Band II: Indium, Lithium, Molybdän, Niob, Platinmetalle, Radium,
Rhenium, Rubidium, Selen, Seltene Erden, Silizium, Skandium**

435 Seiten mit 86 Tabellen, 39 Stammbäumen und 7 Bildern

Format 16,5×23 cm · Kunstleder 35,— DM

**Band III: Tantal, Tellur, Thallium, Thorium, Titan, Uran, Vanadium,
Wolfram, Yttrium, Zirkonium**

426 Seiten mit 58 Tabellen, 37 Stammbäumen und 12 Bildern

Format 16,5×23 cm · Kunstleder 33,— DM

Das drei Bände umfassende Werk gibt einen Gesamtüberblick über die Seltenen Metalle, ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und ihre technische Bedeutung. Die Verfahren zur Gewinnung Seltener Metalle sind sehr kompliziert und mit denen der Gebrauchsmetalle nicht vergleichbar. Sie werden daher ausführlich beschrieben, ebenso die vielfältigen Anwendungsgebiete. Jede Metallbeschreibung enthält auch eine Übersicht über die diesbezügliche in- und ausländische Literatur, so daß Möglichkeiten zum Quellenstudium gegeben sind.

Der Fachwelt steht mit diesem Werk eine umfassende, wissenschaftlich fundierte Gesamtdarstellung über die Seltenen Metalle zur Verfügung, die sowohl für die Forschung als auch als Hilfsmittel im Unterricht gute Dienste leistet.

HEINZ KLEMM

Die Gefüge des Eisen-Kohlenstoff-Systems

2., verbesserte Auflage · 40 Seiten mit 63 Bildern

Format 14,7×21,5 cm · Kartoniert 3,80 DM

Die Untersuchung von Eisenmetallen und Stählen beruht bekanntlich im wesentlichen darauf, die Zusammenhänge zwischen Metallgefüge, Temperatur und Kohlenstoffgehalt zu erfassen. Ein wichtiges Hilfsmittel in dieser Hinsicht ist das in jahrzehntelanger mühevoller Forschungsarbeit entwickelte Eisen-Kohlenstoff-Diagramm.

Das Eisen-Kohlenstoff-System wurde zwar bisher in den meisten Büchern über Metallkunde mehr oder weniger ausführlich beschrieben. Für Unterrichtszwecke fehlte jedoch eine kurzgefaßte, ausreichend mit Vergleichsbildern versehene Schrift, die das Eisen-Kohlenstoff-System in der stabilen und metastabilen Form ausschließlich behandelt. Dieser Forderung kommt das vorliegende Buch nach.

Unsere Fachbücher und Forschungshefte erhalten Sie durch jede Buchhandlung.

Auch der Verlag nimmt Ihr Bestellung gern entgegen.

VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE · LEIPZIG