

Dissertation

Ausscheidungshärtbarer Schneidwerkstoff mit Hartphasen



Dipl.-Ing. Christoph Turk

Department Metallkunde und Werkstoffprüfung

Montanuniversität Leoben

Leoben, Oktober 2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Leoben, Oktober 2016

Danksagung

Die folgenden Zeilen sind jenen Personen gewidmet, welche mich bei der Aufarbeitung, Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit wesentlich unterstützt haben.

Zu allererst möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit im Rahmen meiner Tätigkeit als Universitätsassistent zu verfassen. Auch möchte ich Ihm für die hervorragende Betreuung und die unzähligen konstruktiven Diskussionen danken.

Zusätzlich möchte ich mich bei meinen Betreuern Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Harald Leitner und Frau Dipl.-Ing. Dr. mont. Sophie Primig, welche mir bei dieser Arbeit äußerst hilfreich zur Seite gestanden sind, herzlichst bedanken. Wenn ich vor unlösbaren Fragestellungen stand nahmen Sie sich für meine Anliegen immer Zeit.

Des Weiteren möchte ich bei meinem Zweitbetreuer Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Christian Bernhard bedanken, er ermöglichte mir einen ersten grundlegenden Einblick in die wunderbare Welt der Stahlmetallurgie.

Besonders möchte ich meinen Dank gegenüber der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG und insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Gert Kellezi und Frau Dipl.-Ing. Ingrid Schemmel ausdrücken. Die Zusammenarbeit und die gemeinsamen Diskussionen bedeuteten mir sehr viel und festigten auch die Entscheidung, meine zukünftige Forschungstätigkeit in diesem Unternehmen in Angriff zu nehmen.

Ich danke meinen Arbeitskollegen Herrn Gerhard Hawranek, Herrn Dipl. Ing. Phillip Haslberger, Herrn Dipl.-Ing. David Lang, Frau Hilde Stopar, Frau Dr. mont. Dipl.-Ing. Christina Hofer, Frau Dr. mont. Dipl.-Ing. Stephanie Sackl, Frau Dipl.-Ing. Katharina Leitner, Frau Dipl.-Ing. Christin Aumayr und Frau Dipl.-Ing. Irmgard Weißensteiner für die wunderbare Zeit, die ich mit ihnen in den letzten Jahren gemeinsam verbringen durfte. Euch als Kollegen und Freunde an meiner Seite zu wissen, war und ist eine enorme Bereicherung für mich.

Auch möchte ich meinen Eltern Gertrude und Günther Turk meinen Dank ausdrücken. Sie ermöglichten mir die universitäre Ausbildung und standen mir immer mit Rat und Tat zur Seite.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei Birgit bedanken. Sie ist mir in dieser Zeit immer als Kollegin, Freundin und Partnerin zur Seite gestanden. All dies hat meine Entscheidung, dass sie die Eine ist, zusätzlich gefestigt.

Kurzfassung

Für die pulvermetallurgisch hergestellte Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung ist eine hohe Härte sowie Anlassbeständigkeit kennzeichnend. Die Aushärtung wird durch die Bildung von nm-großen intermetallischen $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -Phasenausscheidungen bewerkstelligt.

Auf Grund der Legierungszusammensetzung ist eine zusätzliche Einbringung von festigkeitssteigernden Phasen, wie Karbide und Boride, nicht möglich, da diese das μ -Phasenausscheidungsverhalten wesentlich verändern. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit die Herstellung von Metallmatrixverbundwerkstoffen auf Basis der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung auf die Durchführung und Anwendbarkeit untersucht. Durch unterschiedliche Legierungstechniken konnten Titanitride in der Metallmatrix homogen verteilt werden. Die hergestellten Metallmatrixverbundwerkstoffe wurden auf die mikrostrukturellen sowie mechanischen Eigenschaften mittels Härte-, Bruchzähigkeits- und Ball-on-Disc Tribologiemessungen charakterisiert.

Außerdem kann die Mikrostruktur der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung durch eine spezielle Wärmebehandlung so verändert werden, dass die Matrix eine Fe – 29 at% Co Zusammensetzung ausbildet. Dadurch kommt es zur Bildung von nm-großen B2-geordneten FeCo-Domänen. Durch die Anwendung von hochauflösenden Charakterisierungsmethoden, wie Atomsondentomographie und Transmissions-elektronenmikroskopie wurde nachgewiesen, dass diese geordneten Strukturen die Verformungsfähigkeit des Werkstoffs verringern. Aus diesem Grund wurden gezielte Wärmebehandlungen entwickelt, um die Ordnungsbildung zu verhindern und somit die Duktilität des Werkstoffs zu erhöhen.

Abstract

The powder metallurgically produced Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo alloy exhibits high hardness and tempering resistance due to precipitation hardening by nm-sized $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -phase particles.

The dispersion hardening of this alloy is limited, because of the fact that carbides and borides interact with the base alloy, thus changing the precipitation behavior of the μ -phase. Hence, in this thesis the processing of a metal matrix composite based on the Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo alloy has been evaluated in terms of feasibility and producibility. The application of different alloying techniques has led to a homogenous distribution of titanium nitrides. The microstructure and the mechanical properties of the metal matrix composites have been characterized. Thereby, high resolution technique as well as hardness, fracture toughness and ball-on-disc tribology testing have been used to evaluate the properties of the metal matrix composites.

In addition to this, a special heat treatment of the Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo alloy has led to a unique microstructure of the Fe – 29 at% Co matrix. Here, nm-sized B2-ordered FeCo domains are formed within the matrix. With high resolution techniques such as atom probe tomography and transmission electron microscopy it could be proved that these microstructural attributes cause an embrittlement of the alloy. To overcome this problem, well defined heat treatments have been developed to prevent B2-ordering and to improve the ductility of this alloy.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	III
Kurzfassung	IV
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Die Legierung Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo – „ <i>State of the Art</i> “	3
2.2 B2-Ordnungsphase im System Fe-Co	7
2.3 Hartphasenverstärkung durch mechanische Legierungsprozesse	12
2.4 Hartstoffe und Hartstoffverbundwerkstoffe	18
2.5 Hartstoffverstärkung im System Fe – 25 % Co – 15 m% Mo	22
3 Experimentelle Methodik	24
3.1 Wärmebehandlung der Duktilitätsverbesserung	24
3.2 Herstellung und Wärmebehandlung der hartphasenverstärkten Legierungssysteme	26
3.3 Mikrostrukturcharakterisierung	33
3.4 Mechanische und technologische Werkstoffprüfung	38
4 Ergebnisse und Diskussion - Hartphasenverstärkung	41
4.1 Thermocalc-Berechnungen	41
4.2 Mahlparameterstudie und Herstellung der hartphasenverstärkten Legierungssysteme	44
4.3 Mechanische und technologische Eigenschaften	65
5 Zusammenfassung der Hartphasenverstärkung	93
6 Zusammenfassung der Duktilitätsverbesserung	96
7 Veröffentlichungen	104
7.1 Liste der Publikationen	104
7.2 Im Rahmen dieser Arbeit betreute Diplomarbeiten	104

Abkürzungsverzeichnis

3DAP	3-Dimensional Atom Probe	3-Dimensionale Atomsonde
AISI	American Iron and Steel Institute	Amerikanischer Fachverband der Stahlindustrie
APT	Atom Probe Tomography	Atomsondentomographie
AQ	Air Cooling	Luftabkühlung
BEG		Böhler Edelstahl GmbH & Co KG
BOD	Ball-on-Disc	Kugel auf Scheibe
BSE	Back Scattered Electrons	Rückgestreute Elektronen
DIL	Dilatometer	Dilatometer
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Dynamische-Differenzkalorimetrie
EBSD	Electron Backscatter Diffraction	Rückstreuelektronenbeugung
EDX	Energy Dispersive X-Ray-Spectroscopy	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FC	Furnace Cooling	Ofenabkühlung
FIB	Focused Ion Beam	Fokussierter Ionenstrahl
FIM	Field Ion Microscope	Feldionenmikroskop
FWHM	Full Width Half Maximum	Halbwertsbreite
HIP	Hot Isostatic Pressing	Heiß-Isostatisches Pressen
HP		Hartphase
HSS	High Speed Steels	Schnellarbeitsstähle
K_{IC}	Fracture Toughness	Bruchzähigkeit (Mode I)
K_{ICR}	Crack Indentation Resistance	Eindringrisswiderstand
kfz		kubisch flächenzentriert
krz		kubisch raumzentriert
KZP		Kugel-zu-Pulver (Verhältnis)
LCF	Low Cycle Fatigue	Kurzzeitermüdung
LEAP	Local Electrode Atom Probe	Atomsonde mit Lokalelektrode

LG		Lösungsglühen, lösungsgeglüht
λ		Abschreckparameter $\lambda = t_{8-5}/100$
λ_N		Neutronenwellenlänge
M_xB_y		Metallborid, z.B.: TiB_2
M_xC_y		Metallkarbid, z.B.: Cr_7C_3
$M_xC_yN_z$		Metallkarbonitrid, z.B.: TiCN
MMC	Metal Matrix Composite	Metallmatrixkompositwerkstoff
M_xN_y		Metallnitrid, z.B.: TiN
ODS	Oxide Dispersion Strengthened	Oxiddispersionsverstärkt
OPS		Oxidpolier-Suspension
OQ	Oil quenched	Öl abgeschreckt
PM	Powder Metallurgy	Pulvermetallurgie, pulvermetallurgisch
REM		Rasterelektronenmikroskop
ROI	Region of Interest	Analysebereich oder Analysevolumen
SE	Secondary Electrons	Sekundärelektronen
SDM	Spatial Distribution Mapping	Räumliches Umgebungsmapping
SLPS	Solidus-Liquid-Phase-Sintering	Fest-Flüssigphasensintern
t_{8-5}		Newton'sche Abkühlzeit von 800°C auf 500°C
TCP	Topologically Closed Packed	Topologisch dichtest gepackt
TEM	Transmission electron microscopy	Transmissionselektronenmikroskop
TKD	Transmission Kikuchi Diffraction	Durchstrahlungs-Kikuchi Beugung
TRIP	Transformation Induced Plasticity	Umwandlungsinduzierte Plastizität
WDX	Wavelength Dispersive X-Ray-Spectroscopy	Wellendispersive Röntgenspektroskopie
WQ	Water Quenched	Wasserabgeschreckt
XRD	X-Ray Diffraction	Röntgenbeugung
YSZ	Yttrium Stabilized Zirconia	Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Fertigungsprozess Zerspanen stellt hohe Anforderungen an den Schneidwerkstoff hinsichtlich Warmhärte, Zähigkeit, thermische Leitfähigkeit und Verschleißbeständigkeit. Dieses geforderte Eigenschaftsspektrum wird unter anderem durch die Werkstoffgruppe der Schnellarbeitsstähle (HSS) abgedeckt. Jedoch ist die Anwendbarkeit der Schnellarbeitsstähle durch die maximale Einsatztemperatur von 550°C begrenzt, da hohe Schnittgeschwindigkeiten zur lokalen Erwärmung des Werkzeugs und damit zur Vergrößerung der nm-großen Karbidausscheidungen führen. Dies wiederum bewirkt einen kontinuierlichen Abfall der Warmhärte, wodurch es zu verstärktem Verschleiß und im Extremfall zum Bruch des Schneidwerkzeugs kommt. Um dennoch bei erhöhten Bearbeitungstemperaturen zu zerspanen, wird daher auf Metall-Matrix-Verbund (Metal matrix composite - MMC) Schneidstoffe, wie beispielsweise Hartmetall, zurückgegriffen. Allerdings besitzen diese Werkstoffe, verglichen mit den HSS-Werkzeugen, eine geringere Bruchzähigkeit. Um den Forderungen nach erhöhter thermischer Stabilität bei ausreichender Bruchzähigkeit nachzukommen, wurde ein neuartiger Eisenbasiswerkstoff Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo entwickelt. Diese pulvermetallurgisch hergestellte, kohlenstofffreie Legierung wird durch Lösungsglügen und einmaligem isothermen Auslagern mit nm-großen intermetallischen $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -Phasenausscheidungen ausgehärtet, wodurch ein Härtemaximum von bis zu 70 HRC bewerkstelligt werden kann. Als Einsatz dieses Werkstoffs zeigt Abbildung 1 einen Abwälzfräser zur Herstellung von Zahnrädern.



Abbildung 1: Produktfoto eines Abwälzfräsers zur Herstellung von Zahnrädern.

Das Ausscheidungsverhalten dieses Werkstoffs wurde detailliert erforscht. Jedoch wurde bei der Produktion und Verarbeitung des Werkstoffs bei der Fa. Böhler Edelstahl GmbH & Co KG (BEG) erkannt, dass der Weichglühzustand dieses Produkts eine sehr geringe Duktilität aufweist, da es beim Warmrichtprozess vermehrt zum Halbzeugbruch kommt. Aus dieser Problemstellung heraus, entwickelte sich die Forderung nach einer verbesserten Duktilität des Weichglühzustands bei gleichbleibendem Aushärtepotential. Neben der verringerten Duktilität im Weichglühzustand hat der Werkstoff im ausgehärteten Zustand eine zu geringe Beständigkeit gegenüber abrasivem Verschleiß, da, verglichen mit Schnellarbeitsstählen, in diesem Werkstoff keine μ -großen Hartphasenpartikeln, wie primäre und/oder eutektische Karbide, vorhanden sind, welche die Verschleißbeständigkeit verbessern.

Daher wurde in der vorliegenden Arbeit einerseits der weichgeglühte Werkstoffzustand und im Speziellen der Einfluss von Wärmebehandlungen sowie jener von Legierungselementen auf das Duktilitätsverhalten untersucht. Dazu fanden hochauflösenden Charakterisierungsmethoden wie Neutronendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und Atomsondentomographie Anwendung, um die Änderung der mechanischen Eigenschaften zu erklären. Andererseits wurden neuartige, hartphasenverstärkte Legierungskonzepte der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung entwickelt und charakterisiert. Dazu wurden die Hartphasen durch mechanisches Mischen und Legieren dem Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Pulver beigemischt und durch heiß-isostatisches Pressen (HIP) zu einem dichten Werkstoff kompaktiert. Neben einer grundlegenden Mahlparameterstudie zur Herstellung von homogen verteilten Hartphasen innerhalb der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Matrix, wurden die Hartstoffverbundwerkstoffe auf das Härte-Auslagerungsverhalten, die Zähigkeit sowie die Verschleißbeständigkeit im ausgehärteten Zustand analysiert.

In den nachfolgenden Kapiteln 2 und 3 werden die theoretischen Grundlagen sowie die experimentelle Methodik der Duktilitätsverbesserung und der Hartphasenverstärkung zusammengefasst. Die detaillierten Ergebnisse der Duktilitätsverbesserung können den beigefügten Publikationen sowie der Diplomarbeit von C. Aumayr "Ordnungsphasenbildung im System FeCoMo" entnommen werden. Hingegen können die Ergebnisse der Hartphasenverstärkung, als auch die Diskussion, dem Kapitel 4 entnommen werden. Separat werden die Ergebnisse der Hartphasenverstärkung in Kapitel 5 sowie die Resultate der Duktilitätsverbesserung in Kapitel 6 zusammengefasst.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sind die grundlegenden und relevanten Eigenschaften der FeCoMo Legierungen sowie die Grundlagen über intermetallische B2-Ordnungsphasen und der Hartphasenverstärkung von metallischen Werkstoffen zusammengefasst. Für detailliertere Information wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

2.1 Die Legierung Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo – „State of the Art“

Die pulvermetallurgisch (PM) hergestellte kohlenstofffreie Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung zählt zu den ausscheidungshärtbaren Eisen-Basis Legierungen, mit der Besonderheit, dass nicht Karbide für die Aushärtung verantwortlich sind, sondern die Härtesteigerung durch eine intermetallische $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -Phase bewerkstelligt wird [1]. Dabei kann durch eine zweistufige Wärmebehandlung, bestehend aus Lösungsglügen im Austenit und einmaligem Auslagern im Ferrit, eine Härtesteigerung von bis zu 70 HRC erreicht werden [2]. Zudem vergrößern die intermetallischen μ -Phasenausscheidungen unter thermischer Einwirkung geringer als Sekundärhärtekarbide in HSS, wodurch die Warmhärte und die thermische Beständigkeit verbessert sind. Unter allen FeCoMo/W-Legierungen besitzt gerade die Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus Zähigkeit und Härte, weshalb diese Legierung als potentieller Schneidwerkstoff von Brostrom und Geller detaillierter untersucht wurde [3–5]. Das Phasenanteilsdiagramm [6] in Abbildung 2 verdeutlicht das Wärmebehandlungsschema dieser Legierung.

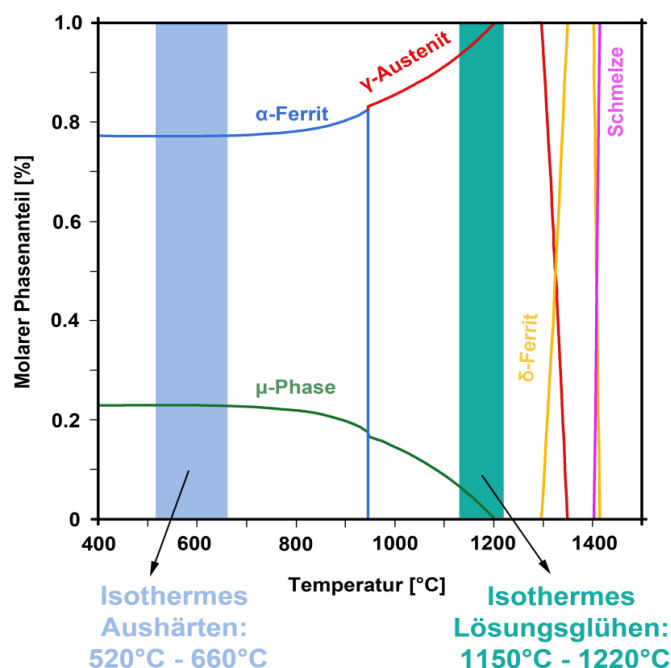


Abbildung 2: Phasenanteilsdiagramm der Legierung Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo, nach [6].

Das Lösungsglühen im Temperaturbereich von 1150 - 1220°C führt zur Auflösung der beim HIP-Prozess gebildeten „primären“ μ -Phasen Partikeln, wodurch der Austenit γ an Mo angereichert wird. Durch diesen Auflösungsprozess wird auch die Austenit-Großkornbildung begünstigt. Obwohl 2 – 4 vol% verbleibende μ -Phasen-Anteile kornwachstumshemmend wirken [7,17], wurde durch Rovere [7] nachgewiesen, dass eine höhere Lösungsglüh-temperatur zu einer Zunahme der Bruchzähigkeit im ausgehärteten Zustand führt. Die verbleibenden „primären“ μ -Phasenpartikeln liegen im Größenbereich der plastischen Risszone (1 - 2 μm) und dadurch führt das instabile Risswachstum, ausgehend von μ -Phasenpartikeln, zum spröden Versagen des Werkstoffs bzw. des Bauteils. Dementsprechend wird durch eine geringere Anzahl verbleibender μ -Phasenpartikeln die Wahrscheinlichkeit für eine Rissinitiation an einem μ -Phasenpartikel geringer. Dieser „bruchzähigkeitssteigernde“ Effekt durch höhere Lösungsglüh-temperaturen kann jedoch nicht bei beliebig hohen Temperaturen angewandt werden. Durch König [9] wurde experimentell gezeigt, dass Lösungsglühen bei 1280°C zur Bildung von δ -Ferrit führt, wodurch die mechanischen Eigenschaften hinsichtlich Duktilität, Festigkeit und Härte verschlechtert werden.

Damit nach dem Lösungsglühen ein an Mo übersättigter Fe-Co-Martensit vorliegt, muss nach erfolgter isothermer Lösungsglühzeit rasch mit $\lambda < 1$ abgekühlt werden, um das Auftreten einer unerwünschten lamellaren μ -Phasenausscheidungsreaktion an den Korngrenzen zu vermeiden [10]. Durch die rasche Abkühlung kommt es zum diffusionslosen Umklappprozess des kubisch flächenzentrierten (kfz) Austenits in einen weich-martensitischen kubisch raumzentrierten (krz) FeCo Lattenmartensit mit einer hohen Defektdichte an Leerstellen und Versetzungen [4,11,12]. Dabei beeinflusst der Co-Anteil das Legierungssystem maßgeblich. Ein erhöhter Co-Anteil führt zur Anhebung der Martensitstarttemperatur, wodurch eine vollständige Martensitumwandlung bei Abkühlung auf Raumtemperatur begünstigt wird [13]. Zusätzlich bewirkt ein erhöhter Co-Anteil die Zunahme der Defektdichte des krz FeCo-Martensits, wodurch die Anzahl an potentiellen Keimplätzen sowie Diffusionspfaden für ausscheidungs-bildende Elemente vergrößert wird [3,11,13].

Die Ausscheidungsreaktion der Fe – 25 % Co – 15 m% Mo Legierung ist sehr stark von der Auslagerungstemperatur und dem Co-Anteil abhängig [3,14]. Miyazaki [14] und Kozakai [15] konnten durch Ausscheidungssimulationen und Experimente beweisen, dass die Ausscheidungsreaktion zweistufig erfolgt. Bei niedrigen Temperaturen bzw. kurzen Glühzeiten kommt es zur spinodalen Entmischung von Mo-reichen kohärenten modulierten Strukturen entlang der $\langle 100 \rangle$ Matrix Orientierung. Diese modulierte Struktur konnte in den frühen Clusterzuständen durch komplementäre TEM- und FIM-Untersuchungen an Fe-Mo-Systemen durch Isheim et al. [16] nachgewiesen werden. Mit fortschreitender Auslagerungsdauer bzw. höherer

Auslagerungstemperatur wandelt sich diese modulierte Struktur in eine plattenförmig ausgebildete Struktur um [15,17]. Wird das binäre System Fe-Mo mit Co legiert, führt dies zu einer Erweiterung des spinodalen Bereichs in Richtung Fe-reicherer Legierungen [17]. Zusätzlich wird durch die Co-Zugabe die Löslichkeit für Mo in der Matrix herabgesetzt und dies wiederum begünstigt die Ausscheidungsbildung der μ -Phasen, wodurch die maximal erreichbare Härte gesteigert wird [3,11,13]. Die Abbildung 3a verdeutlicht die Lage der Spinode im ternären System Fe-Co-Mo in Abhängigkeit der Temperatur [18].

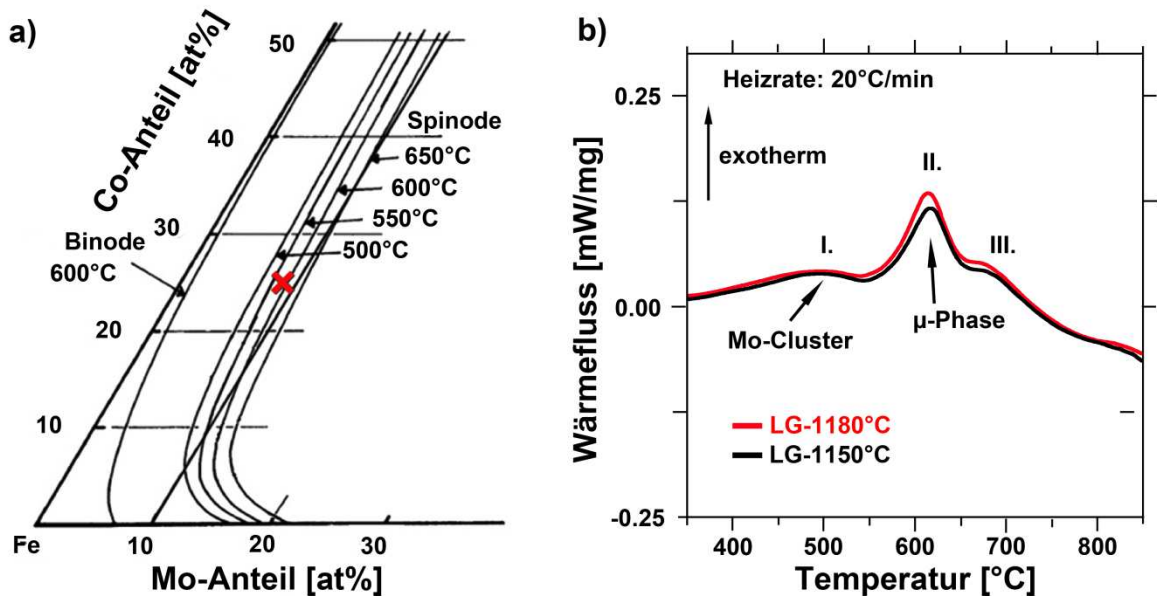


Abbildung 3: a) Lage der Spinode in Abhängigkeit der Temperatur im Fe-reichen Fe-Co-Mo-Legierungssystem [18]. Das rote Kreuz markiert die Zusammensetzung der Fe – 25 % Co – 15 m% Mo Legierung im ternären System. b) DSC-Messung beim Aufheizvorgang einer zuvor lösungsgeglühten Fe – 25 % Co – 15 m% Mo Legierung mit konstanter Heizrate von 15°C/min. Dem Wärmestromverlauf kann entnommen werden, dass drei unterschiedlich ausgeprägte Umwandlungsreaktionen (I, II & III) während des Aufheizens auftreten [19].

Der Abbildung 3a kann entnommen werden, dass die Berechnungen von Doi et al. [17] für eine Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung eine spinodale Entmischungsreaktion bis zu 600°C voraussagen. Um diese frühen Ausscheidungs Zustände zu charakterisieren, wurden von Leitner et al. [7,20,21] an lösungsgeglühten und abgeschreckten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierungen kontinuierliche DSC-Auslagerungsversuche durchgeführt und mittels APT hochauflösend charakterisiert. Das kontinuierliche Auslagerungsverhalten während eines DSC-Aufheizversuchs ist in Abbildung 3b dargestellt. Ab 400°C – 550°C findet eine exotherme Reaktion statt, welche durch die APT-Analyse sowie durch die Berechnung der Aktivierungsenergie der kubisch raumzentrierten Clusterbildung von Mo-Atomen zugeschrieben werden kann [20,22]. Noch detaillierter befasste sich Eidenberger et al. [12,18,22–26] mit den frühen Stadien der spinodalen Entmischung. Dabei konnte mit Hilfe von

hochenergetischen Streuexperimenten (SAXS und SANS) komplementär zu den APT- und TEM-Untersuchungen nachgewiesen werden, dass im Zuge der Ausscheidungsreaktion ein Übergang zwischen spinodaler Entmischung bei niedrigen Temperaturen und klassischer Keimbildung bei höheren Temperaturen kommt [18,23]. Die zweite (II) und damit auch wesentlich stärker ausgeprägte exotherme Reaktion in Abbildung 3b mit dem Maximum bei 620°C wurde der Umwandlung von Mo-Clustern zur $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -Phase zugeschrieben [7,20–23]. Nach abgeschlossener Umwandlung bildet die μ -Phase eine rhomboedrische Kristallstruktur des Typs Fe_7W_6 aus und nimmt mit der Matrix die kohärente Orientierungsbeziehung $(1\bar{1}0)_\alpha [110]_\alpha \parallel (110)_\mu [001]_\mu$ an [27]. Dadurch, dass sich die μ -Phase aus einer hohen Anzahl an Mo-Clustern entwickelt, bilden sich homogen verteilte nm-große schwammartige μ -Phasenstrukturen, welche für den enormen Härteanstieg von bis zu 70 HRC verantwortlich sind [27–29]. Neben der grundlegenden Charakterisierung der frühen Ausscheidungsstadien wurde auch der Einfluss von Legierungselementen auf die Aushärtung untersucht. Dabei konnte durch Stergar [30] bestätigt werden, dass das Legieren von jeweils 2 m% bzw. 4 m% Nb, V oder Cr zur Verringerung der maximal erreichbaren Härte führt. Das Legieren von 4 m% Nb hatte zur Folge, dass nicht mehr die μ -Phase, sondern eine $(\text{Fe,Co})_3\text{Mo}_2$ -Laves-Phase die Aushärtung bewerkstelligte.

Wird die Legierung nach abgeschlossener μ -Phasenausscheidungsreaktion weiter bei höheren Temperaturen (kontinuierlich) bzw. längeren Zeiten (isotherm) ausgelagert, beginnen die Ausscheidungen bei einer konstanten Volumenfraktion von 23 – 24 vol% [22] zu vergrößern. Ab diesem Zeitpunkt spricht man von Überalterung der Ausscheidungen [31]. Dabei konnte durch APT-Untersuchungen [20] bewiesen werden, dass der verbleibende Mo-Anteil in der Matrix gegen Null geht und folglich die Matrix im Überalterungszustand einem binären System bestehend aus ~71 at% Fe und ~29 at% Co gleicht.

2.2 B2-Ordnungsphase im System Fe-Co

Fe-Co Legierungen wurden durch die Anwendung als weichmagnetische Werkstoffe bereits in der Vergangenheit sehr systematisch und detailliert charakterisiert. Das binäre Zustandsschaubild Fe-Co [32] ist in Abbildung 4 dargestellt.

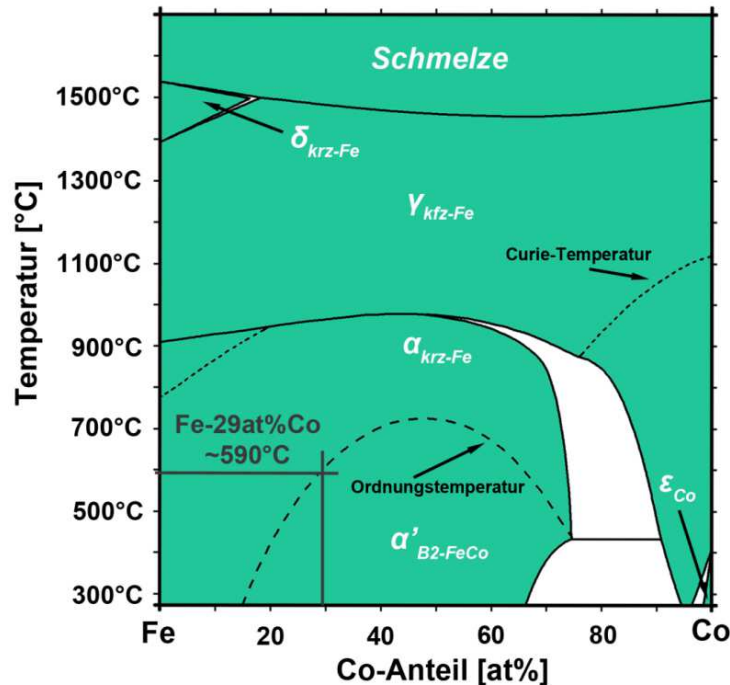


Abbildung 4: Binäres Zustandsschaubild Fe-Co. Bei einer Zusammensetzung von Fe - 29 at% Co findet bei 590°C eine Transformation der ungeordneten krz - FeCo α -Phase in eine B2-geordnete FeCo α' -Phase statt, nach [32].

Im festen Zustand kommt es mit sinkender Temperatur zur allotropen Umwandlung der kfz-Hochtemperaturphase Austenit in eine krz-Ferritphase. Wird die Temperatur weiter erniedrigt, beginnt bei einer kritische Ordnungstemperatur T_C , in Abhängigkeit des Co-Gehalts, die ungeordnete krz - FeCo - α -Phase in eine B2-geordnete FeCo α' -Phase umzuwandeln. Diese Umwandlung ist vollständig reversibel [33]. Bei einer stöchiometrischen Fe - 50 at% Co Legierung findet diese Umwandlung bei 730°C statt, hingegen liegt die Ordnungstemperatur bei einer Fe - 29 at% Co Legierung mit 590°C niedriger [32]. Wird der Werkstoff im thermo-dynamischen Gleichgewicht abgekühlt, erhält man bei Raumtemperatur eine B2-geordnete FeCo Kristallstruktur. Wird jedoch aus dem ungeordneten krz α -Gebiet rasch abgekühlt, kann die B2-Ordnungsumwandlung verzögert bzw. vollständig verhindert werden [33]. Dabei müssen Fe - 50 at% Co Legierungen mit mindestens 4000°C/s abgeschreckt werden, da die B2-Ordnungskinetik sehr rasch erfolgt [34]. Im Gegensatz dazu haben Fe - 30 at% Co Legierungen eine wesentlich langsamere Ordnungskinetik, sodass bereits bei Abkühlung durch ein Wasserbad ein völlig ungeordneter Werkstoffzustand vorliegt [35–37]. Eine B2-geordnete Kristallstruktur

besitzt eine sogenannte Überstruktur, bestehend aus einem Fe- und einem Co-Untergitter. Diese Überstruktur kann durch Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenbeugung detektiert werden. Dabei treten bei der Beugung von B2-geordneten Domänen oder Kristallen Beugungsmaxima bei den Netzebenen (100) sowie (111) auf, welche für ein ungeordnetes krz-Kristallgitter „verboten“ sind [33,38]. Mit Hilfe dieser Beugungsreflexe kann der Grad der Ordnung, definiert durch den Fernordnungsparameter S [34], berechnet werden:

$$S^2 = \frac{I_{(100)}^2}{I_{(200)}^2} \cdot R \quad \text{Gleichung 2.1, nach [34]}$$

In Gleichung 2.1 wird aus dem Verhältnis der integralen Intensität der (100)- und (200)-Peaks, unter Berücksichtigung des Lorenz- und Polarisationsfaktors R, der Fernordnungsparameter S berechnet [34]. Ein Fernordnungsparameter von S=1 beschreibt ein völlig geordnetes Kristallgitter und ein Fernordnungsparameter von S=0 völlige Unordnung. Die Nachweisbarkeit der Ordnung mittels Röntgendiffraktometrie ist auf Grund der geringen Unterschiede im Strukturfaktor von Fe und Co nur unter Verwendung von Fe- oder Co-K_α Strahlung möglich [33,38]. Jedoch weisen Fe und Co Atome sehr große Unterschiede im Streuwirkungs-querschnitt durch Neutronenbeugung auf, weshalb bei FeCo-Legierungen hauptsächlich Neutronendiffraktometrie herangezogen wird, um den Grad der Ordnung zu bestimmen [33,37–40]. Fe – 30 at% Co Legierungen besitzen zu wenig Co für eine vollständige B2-geordnete Matrix und dementsprechend kann nur ein maximaler Fernordnungsgrad von S=0,6 erreicht werden [37]. Dadurch liegt auch im thermodynamischen Gleichgewicht ein partiell geordneter Werkstoffzustand vor [34]. Zusätzlich kann mittels Neutronendiffraktometrie aus der (100)-Peakverbreiterung die Domänengröße der geordneten Strukturen durch die Scherrer Formel [41] abgeschätzt werden:

$$D = \frac{1}{4} \cdot K \cdot \frac{\lambda_N}{\gamma_{(100)} \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Gleichung 2.2, nach [41]}$$

Die Gleichung 2.2 beschreibt die Berechnung der Domänengröße D durch die (100)-Peakverbreiterung, K fungiert als Geometriefaktor, λ_N entspricht der Neutronenwellenlänge und γ₍₁₀₀₎ ist die integrale Breite des (100)-Peaks definiert durch die Gleichung 2.3:

$$\gamma_{(100)} = \frac{FWHM}{4} \cdot \sqrt{\left(\frac{\pi}{4 \cdot \ln 2}\right)} \quad \text{Gleichung 2.3, nach [41]}$$

Die Integrale Breite von γ₍₁₀₀₎ ist über die Halbwertsbreite (FWHM – Full Width Half Maximum) des (100)-Peaks unter Verwendung einer Gauss'schen Interpolation definiert.

Die Charakterisierung der B2-Ordnungsphase im System FeCo ist von zentraler Bedeutung, da durch die Ordnungsumwandlung die mechanischen Eigenschaften dieser Legierungen wesentlich beeinflusst werden. Im Allgemeinen wirkt sich die Bildung der B2-Ordnungsphase versprödend auf FeCo-Legierungen aus [33]. Stöchiometrische Fe – 50 at% Co Legierungen weisen im geordneten als auch im ungeordneten Zustand ein äußerst sprödes Werkstoffverhalten auf [33,42–44]. Hingegen konnte durch Zhao et al. [35,36] nachgewiesen werden, dass Fe-reiche Fe – 30 at% Co Legierungen zwar spröde im geordneten bzw. teilweise geordneten Werkstoffzustand sind, jedoch duktil werden, wenn diese ungeordnet bei Raumtemperatur vorliegen. Der Einfluss der Ordnung und des Co-Gehalts auf die Bruchdehnung von binären Fe-Co Legierungen ist in den Abbildungen 5a und b dargestellt.

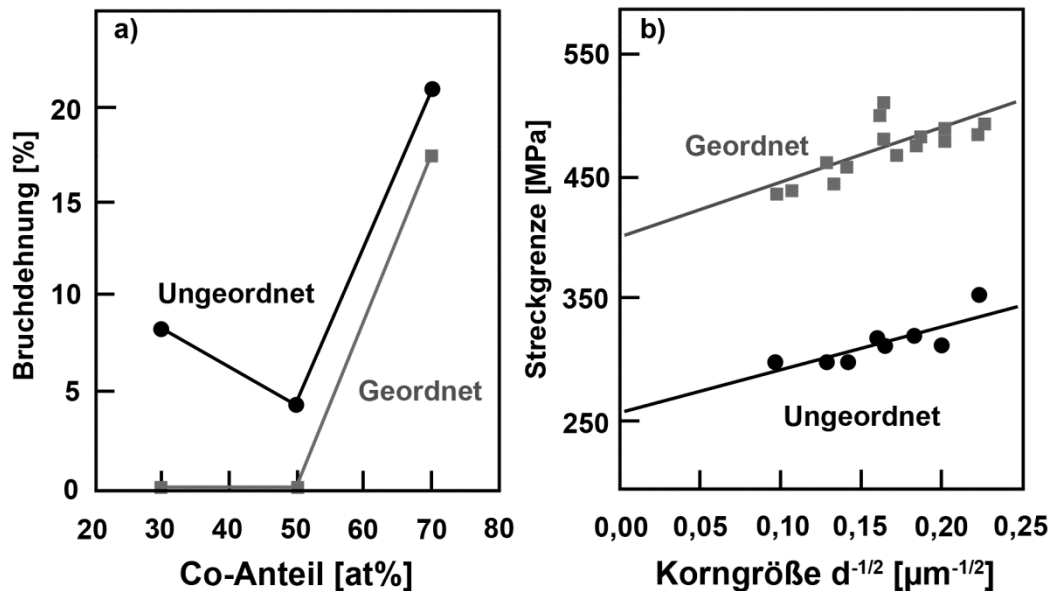


Abbildung 5: a) Einfluss des Co-Anteils und des Ordnungsgrads auf die Bruchdehnung von binären FeCo-Legierungen. Eine ungeordnete Matrix wirkt sich in allen Legierungen positiv auf die Bruchdehnung aus. b) Einfluss der Korngröße sowie des Ordnungsgrads auf die Streckgrenze von Fe – 30 at% Co Legierungen, nach [35,36].

Wie der Abbildung 5a entnommen werden kann, besitzen Fe- bzw. Co-reiche FeCo-Legierungen im ungeordneten Zustand 8 % bzw. 22 % Bruchdehnung. Die Ordnungsumwandlung verringert die Bruchdehnung in Fe – 30 at% Co und Fe – 50 at% Co auf null. Abbildung 5b zeigt, dass die Ordnungsbildung sowie die Feinkornhärtung auch die Streckgrenze einer Fe – 30 at% Co Legierung erhöhen. Die verbesserte Verformungsfähigkeit der ungeordneten FeCo-Legierungen ist auf das Gleitverhalten der Versetzungen zurückzuführen. In ungeordneten FeCo-Legierungen kommt es zu einem welligen Gleitverhalten. Dieses wird durch die unzähligen Gleitrichtungen im $\langle 111 \rangle$ $\{110\}$ Gleitsystem begünstigt. Hingegen führt die B2-geordnete Kristallstruktur zur Bildung von Versetzungspaaren, sogenannten

Superversetzungen. Auf Grund der daraus resultierenden Anti-Phasen-Grenzflächenenergie, welche von Superversetzungen überwunden werden muss, kommt es zu einer Änderung des Gleitverhaltens. Durch die geordnete Kristallstruktur steht dem Versetzungspaar nur eine geringe Anzahl an Gleitrichtungen im $\langle 001 \rangle \{110\}$ Gleitsystem zur Verfügung, weshalb planares Gleiten vorherrschend wird. Damit führt dieser Härtungsmechanismus zur Erhöhung der Fließspannung geordneter FeCo-Legierungen. Jedoch wird unter mechanischer Belastung im geordneten Zustand die Spaltbruchspannung vor der Fließspannung erreicht, weshalb es zu trans- oder interkristallinen spröden Versagen des Werkstoffs bzw. des Bauteils kommt [33]. Interkristallines Spröbruchversagen wurde häufig an Fe – 50 at% Co Legierungen beobachtet. Hingegen weisen ungeordnete Fe – 30 at% Co Legierungen ein transkristallines Bruchverhalten auf [36]. Um Fe – 50 at% Co Weichmagnetlegierungen dennoch zu duktilisieren, wurde die Ordnungsumwandlung durch die Zugabe von Legierungselementen wie V, Cr, Nb, Mn, Ni, Cu und B verzögert. Im Fall der Fe – 50 at% Co – 2 at% V Legierung wurde gezeigt [33,45], dass V, aber auch Cu, durch die atomare Anlagerung an den Korngrenzen die Bildung von versprödenden geordneten Korngrenzenfilmen verzögern und somit den Werkstoff kaltwalzbar machen. Auch das Bruchverhalten wird von interkristallin zu transkristallin spröde verändert. Die kombinierte Verwendung von 2 m% V und 0,3 m% Nb führt bei Fe – at% 50 Co Legierungen zu einer Steigerung der Bruchdehnung auf bis zu 22% [46,47]. Zusätzlich wurde durch *in-situ* Neutronen-diffraktometrie-messungen, bei kontinuierlicher Abkühlung aus dem ungeordneten Ferritgebiet, die verzögernde Wirkung von Mn, Pt und Pd auf das Ordnungsdomänenwachstum von Fe – 30 at% Co Legierungen nachgewiesen [38,39]. Die Verringerung des Fernordnungsparameters und somit die duktilisierende Wirkung von Legierungselementen ist in Abbildung 6 zusammengefasst.

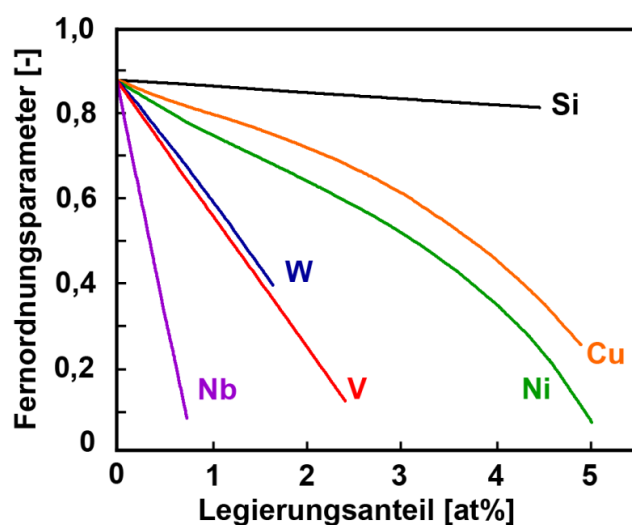


Abbildung 6: Abhängigkeit des Fernordnungsparameters vom Legierungsanteil an Nb, W, V, Ni, Cu und Si in Fe – 50 at% Co Systemen, nach [33].

Abbildung 6 zeigt, dass das Zulegieren von Nb, V, W, Ni und Cu eine starke Abnahme des Fernordnungsparameters im System Fe – 50 at% Co herbeiführt. Zusätzlich kommt es durch die Legierungselemente Ni, Cr und Mn im System Fe-Co zur Bildung von γ -Austenit Phasenanteilen in Form von inselförmigen Gefügebestandteilen, welche zusätzlich die Verformungsfähigkeit auf Grund der kfz-Gitterstruktur bzw. durch eine dehnungsinduzierte Austenit-Martensitumwandlung (Transformation Induced Plasticity - TRIP), erhöhen [33].

Neben den mechanischen Eigenschaften werden durch die Ordnungsumwandlung auch die elektrischen und physikalischen Eigenschaften von Fe-Co Legierungen beeinflusst. Die elektrische sowie auch die thermische Leitfähigkeit sind durch die geordnete Struktur der Fe und Co Atome höher. Hingegen weist ein ungeordneter Zustand einen höheren Restwiderstand auf. Dies konnte durch elektrische Restwiderstandsmessungen bei 77 K und 4 K bestätigt werden [48,49]. Da die atomare Ordnung die Leitfähigkeit wesentlich beeinflusst, führt das Legieren zur Erhöhung des Restwiderstands. Insbesondere Mo, Nb und V führen schon bei 2 m% Zugaben zur Erhöhung des Restwiderstands um eine ganze Größenordnung [33].

Die geordnete B2-Struktur beeinflusst durch die geänderten Bindungsverhältnisse auch den E-Modul der FeCo-Legierungen. Der E-Modul steigt kontinuierlich mit dem Grad der Ordnung an [50]. Dabei kann der Unterschied zwischen Unordnung und Ordnung bis zu 30 GPa betragen. Gleichartiges E-Modulverhalten wurden auch in martensitischen Fe-Ni-Co-Legierungen beobachtet, bei welchen durch die Bildung von FeCo-Ordnungsdomänen der E-Modul, die Festigkeit und die Härte erhöht werden, die Duktilität aber hingegen stark verringert wird [51].

2.3 Hartphasenverstärkung durch mechanische Legierungsprozesse

Durch die Einlagerung von Hartphasen mit keramischen Eigenschaften in eine Matrix mit metallischen Eigenschaften entstehen Werkstoffe mit einer guten Kombination aus Verschleißwiderstand und Bruchsicherheit. Damit eröffnet sich für diese Werkstoffgruppe ein breites Anwendungsfeld im Verschleißschutz. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen Hartstofflegierungen und Hartverbundwerkstoffe. Bei Hartstofflegierungen kommt es durch die Erstarrung aus der Schmelze oder durch Ausscheidungsreaktionen im festen Zustand zur Hartphasenbildung. Im Gegensatz dazu werden bei Hartverbundwerkstoffen dem Matrixmetall im festen Zustand Hartphasen beigemischt, eingemischt oder beide gemeinsam gemahlen und danach zu einem dichten Verbund über unterschiedliche PM-Kompaktierungsverfahren hergestellt [52].

Das mechanische Mischen ist ein Vorgang zur Pulvervorbereitung, ohne das ein direkter Materialaustausch stattfindet [53]. Dabei werden Pulver unterschiedlicher Größe, Form oder chemischer bzw. physikalischer Eigenschaften zu einer homogenen Pulvermischung gemischt. Wenn eines der Eingangspulver bereits Agglomerationen aufweist, sollte unter Zuhilfenahme von Flüssigkeiten nass gemischt werden [54]. Die agglomerationsfreie Herstellung von hartphasenverstärkten PM-Werkzeugstählen wird beispielweise unter Zuhilfenahme von 5 vol% Ethanol bewerkstelligt [55]. Zur Herstellung von Pulvermischungen werden Taumelmischer, Schermischer oder zylindrische Mischbehälter verwendet, welche durch ständige Rotation die Durchmischung bewerkstelligen [54,56,57]. Wie in Abbildung 7a verdeutlicht, kommt es durch die kontinuierliche Drehbewegung des Mischbehälters, je nach Bauart durch Diffusion, Konvektion oder Scherverformung der Pulverpartikel, zur Homogenisierung.

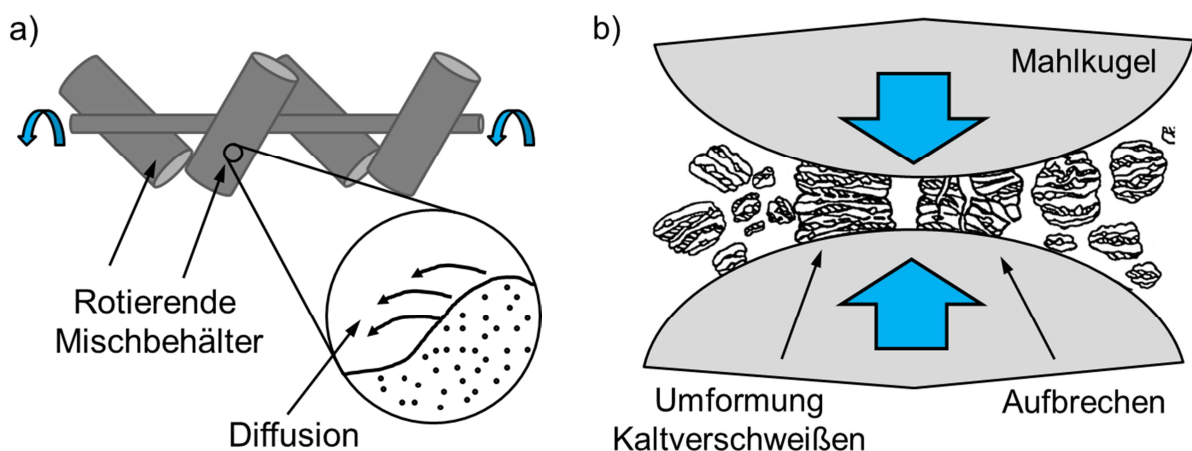


Abbildung 7: a) Schematische Skizze eines Taumelmischers. b) Schematische Darstellung der unterschiedlichen Vorgänge beim mechanischen Legieren.

Der Mischvorgang bzw. die Mischdauer kann durch die Verwendung von Ab- oder Umlenkplatten, Prallplatten, Mahlkugeln sowie durch maßgeschneiderte Mischbehälterformen für den jeweiligen Anwendungszweck verkürzt und verbessert werden [57,58]. Zusätzlich ist dabei zu beachten, dass lediglich 20% bis 40% des Mischbehälters befüllt sind, da sich ansonsten der Homogenisierungsvorgang hinauszögert oder keine homogene Pulvermischung erhalten wird. Zudem nimmt die Umdrehungsgeschwindigkeit des Mixers entscheidenden Einfluss auf den Mischvorgang. Zu schnelle Umdrehungsgeschwindigkeiten führen auf Grund der Zentrifugalkraft dazu, dass Pulverpartikel an die Behälterwand gepresst werden und nicht eingemischt werden. Hingegen führen zu niedrige Geschwindigkeiten zu Turbulenzen und verlängerten dadurch die Mischzeiten. Wird die Homogenisierung aber zu lange ausgeführt, beginnen härtere Pulverpartikel zu brechen und nehmen mit zunehmender Mischzeit eine rundlich ausgebildete Teilchenmorphologie an [54,57].

Wenn eine Dispersoidbildung erwünscht ist, sollte jedoch die Pulvervorbereitung durch mechanisches Legieren mit Hochenergiekugelmøhlen hergestellt werden, da durch diesen Prozess ein höherer Dispersionsgrad in kürzerer Zeit erreicht wird [54]. Mechanisches Legieren beschreibt den Prozess, dass verschiedene Pulvermischungen unter ein- oder gegenseitigen Materialtransfer miteinander vermischt werden [53]. Dabei werden die zerkleinerten spröden Pulverpartikel, wie in Abbildung 7b skizziert, durch weichere Pulverpartikel umschlossen und es können durch erste Aufbrech- und Kaltverschweißungsvorgänge sogenannte Dispersoide gebildet werden [56,57]. Dieses Pulveraufbereitungsverfahren wurde erstmals industriell bei der Herstellung oxiddispersionsverfestigter (ODS) Nickelbasis-Legierungen angewandt [59]. Dazu wurden Y_2O_3 -Partikel in die bereits Ni_3Al verfestigte Ni-Matrix eingebracht, um die Kriechfestigkeit durch das Pinnen der Versetzungen an den ODS-Partikeln zu erhöhen [60,61]. Dabei war es erstmals möglich durch Feststoff-materialsynthese metastabile und amorphe Phasen, aber auch Materialpaarungen zu erzeugen, welche ansonsten nicht mischbar oder herstellbar sind [53]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das mechanische Legieren, neben der Ionenbestrahlung mit 30 kJ/mol eine hohe energetische Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht darstellt [62].

Beim mechanischen Legierungsprozess, schematisch in Abbildung 8 dargestellt, wird ein Mahlbehälter mit Mahlkugeln und der vorbereiteten Pulvermischung befüllt und danach mit einem Deckel verschlossen. Der Rührer setzt die Kugeln in Bewegung und bewirkt durch die Rotation von 100 – 2000 U/min, dass die Pulverteilchen miteinander vermahlen werden. Wie in Abbildung 7b veranschaulicht, werden dabei die Pulverteilchen durch Hochverformung, Kaltverschweißung, Aufbrech- und Wiederverschweißungsvorgängen, auf Grund der Kugel-Pulver-Attritor-Kollisionen,

innerhalb der Hochenergiekugelmühle zu einer homogen Pulvermischung gemahlen [60]. Dazu erfahren die Pulverpartikeln durch die Kugel-Pulver-Wechselwirkung eine kombinierte Druck- und Scherverformung [63]. Um eine Erwärmung des Pulvers während des Mahlens zu vermeiden, muss der Mahlbehälter dementsprechend gekühlt werden [54]. Durch das mechanische Legieren ist es möglich, unterschiedliche Materialpaarungen wie duktil-duktil, duktil-spröd sowie spröd-spröd miteinander zu legieren [64]. Da die vorliegende Arbeit die Hartphasenverstärkung thematisiert, werden im Folgenden nur die Mahlvorgänge der duktil-spröd Werkstoffpaarung näher erläutert. Der Einfluss des Mahlvorgangs auf die Teilchengröße und -struktur ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

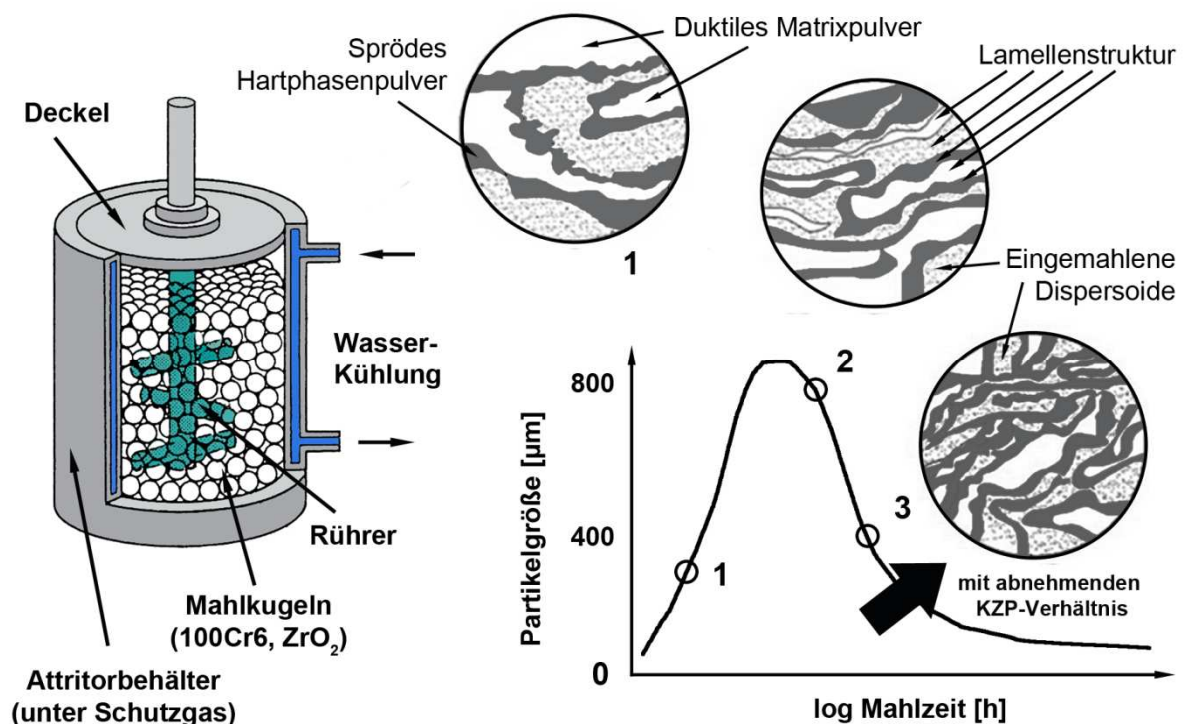


Abbildung 8: Schnittskizze eines Attritors und schematische Darstellung des Pulvermahlprozesses beim mechanischen Legieren von spröden und duktilen Pulvermischungen. Mit zunehmender Mahldauer steigt die Partikelgröße durch Kaltverschweißung zunächst an, nimmt jedoch nach Erreichen einer maximalen Partikelgröße wieder rasch, durch Aufbrechvorgänge, ab. Es stellt sich ein sogenannter Steady-State-Bereich der Partikelgröße ein, welche durch ein abnehmendes Kugel-zu-Pulver (KZP)-Verhältnis erhöht werden kann. Die Zeichnungen wurden adaptiert von [53,56,65].

Im Anfangsstadium des Prozesses werden die duktilen Pulverpartikeln stark verformt, gebrochen und durch Kaltverschweißen in eine plättchenförmige Partikelstruktur übergeführt [60]. Spröde Pulverpartikeln werden zerkleinert und von duktilen Partikeln umschlossen und eingebaut. Die spröden Phasen werden dabei unabhängig von der Ausgangsgröße sehr rasch, logarithmisch mit der Mahlzeit, auf eine Partikelgröße von 1 – 10 µm zerkleinert [54]. Da im Anfangsstadium die duktilen Pulverpartikeln noch relativ weich sind, kommt es zu einem starken Anstieg der

Partikelgröße durch Kaltverschweißungsvorgänge [60]. Daher sollte als Eingangspulvergröße lediglich ein Teilchengrößenbereich von 1 bis 200 μm gewählt werden [65]. Die gemahlene Partikel nehmen dabei eine für diesen Mahlprozess charakteristische lamellare Partikelstruktur, bestehend aus duktilen und duktil-spröden Materialbereichen, an. Durch die wiederkehrenden Aufbrech- und Wiederverschweißungsvorgänge kann die Pulverteilchengröße beim Maximum auf das dreifache der Ausgangspulverkornggröße ansteigen. Mit zunehmender Mahldauer nehmen Lamellendicke und -abstände sowie auch die Partikelgröße wieder ab. In diesem Mahlstadium dominiert der Aufbrechmechanismus gegenüber der Pulverkaltverschweißung. Erst bei Erreichen des stationären (Steady-State) Bereichs bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Verschweiß- und Aufbrechvorgängen mit einer über der restlichen Mahldauer annähernd konstanten Teilchengrößenverteilung aus [60]. Die Pulverteilchen-größenverteilung mechanisch legierter Pulvermaterialien folgt einer Gaußschen Normalverteilung [53]. Durch die enorme Deformation der Pulverpartikeln werden eine hohe Anzahl an Gitterfehlern, wie Leerstellen, Versetzungen und Grenzflächen im Pulvermaterial erzeugt. Durch diese Defekte wird die Diffusion von Legierungselementen gesteigert. Dies kann zu Auflösungseffekten von Hartphasenelementen und zur verstärkten Umverteilung der Legierungselemente führen [65]. Dabei wurde durch systematische Untersuchungen demonstriert, dass sogar Oxide, welche normalerweise keine Löslichkeit im Metallgitter aufweisen, sich aufspalten, in der Metallmatrix lösen und wieder zu nm-großen Dispersoidclustern rekombinieren [66].

Das mechanische Legieren kann je nach Pulvermengenbedarf und Mahldauer durch unterschiedliche Mahlgeräte bewerkstelligt werden [60]. Neben SPEX-Schüttelmühlen, welche für Pulvermengen von 10 – 20 g verwendet werden, können durch Planetenkugelmühlen und Attritoren größere Pulvermengen von 0,5 bis 40 kg erzeugt werden [53]. Aus diesem Grund finden diese Hochenergiemühlen industriellen Einsatz, um eine gleichmäßige Verteilung der Dispersoide in der duktilen Matrix zu gewährleisten und dementsprechend eine hohe Mischungsgüte zu erreichen [60,67]. Dabei stellt sich abhängig von Mahlaggreat, Mahlkugeln, Füllungsgrad der Mühle und Beanspruchungsart ein entsprechendes Mahlgleichgewicht ein, dessen Teilchengröße nicht weiter unterschritten wird [60]. Im Vergleich zu konventionellen Kugelmühlen wird durch den höheren Energieeintrag des Attritors die Mahlleistung um das zehnfache erhöht [54]. Dieser Umstand ist in Abbildung 9 verdeutlicht.

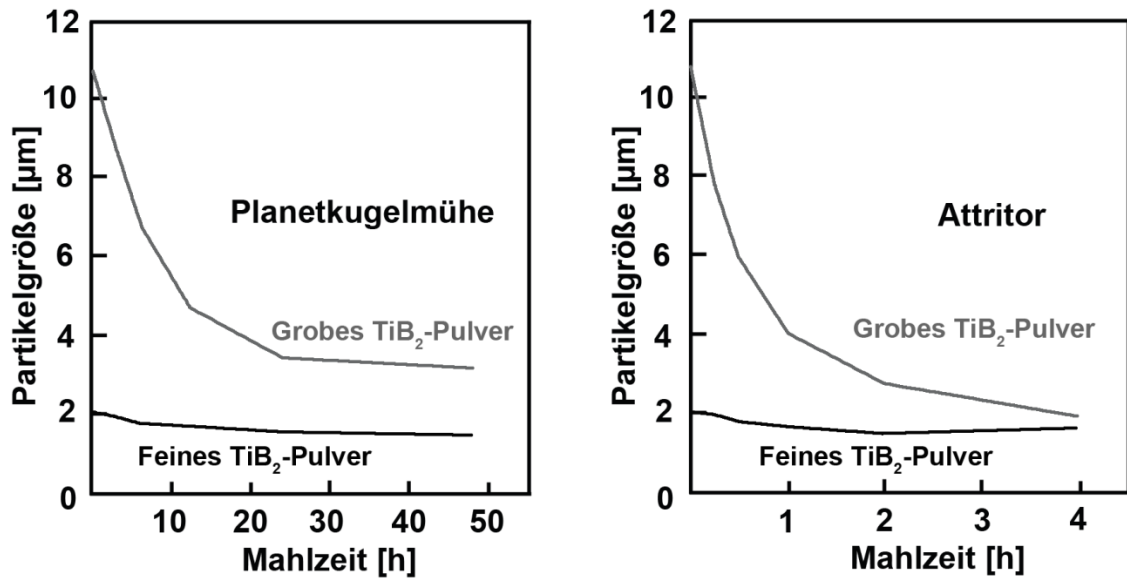


Abbildung 9: Vergleich der Mahlwirkung einer Planeten-Kugelmühle und eines Attritors, nach [54]

Der hohe Energieeintrag beim mechanischen Legieren wird durch ein hohes Mahlkugel-zu-Mahlgut Verhältnis erreicht [60]. Generell beträgt das Mahlkugel-zu-Pulver-Gewichtsverhältnis (KZP-Verhältnis) 10:1, jedoch können bei Attritoren auch höhere Verhältnisse wie 50:1 und 100:1 verwendet werden. Mahlkugeln aus „dichteren“ Materialien (z.B.: Stahl oder Hartmetall) und größere Mahlkugeldimensionen (größer \varnothing 8 mm) bewirken einen verstärkten Mahlvorgang durch den größeren Energieeintrag [53]. Hingegen konnte anhand verschiedener Legierungssysteme bestätigt werden, dass mit kleiner werdenden Mahlkugeln und dem damit verbundenen geringeren KZP-Verhältnis und geringeren Energieeintrag die Ausbildung von amorphen Strukturen [68] und metastabilen Phasen [69] begünstigt wird. Um jedoch die Homogenisierung von Hartphasen innerhalb einer duktilen Matrix zu steigern, sollten Mahlkugeln mit ungleichen Kugeldurchmessern verwendet werden. Ansonsten kann es zu einer gleichmäßigen Rollbewegung der Mahlkugeln am Attritorboden kommen, wodurch sich rillenförmige Laufspuren am Pulver ausbilden und der Mahl- bzw. Mischvorgang an Effizienz verliert [70]. Daher ist auch die Mahlgeschwindigkeit, wie obig bei den amorphen Strukturen angemerkt, ein wichtiger Parameter, um den Energieeintrag beim mechanischen Legieren zu steuern. Wesentlich komplexer gestaltet sich die Bestimmung der Mahldauer. Dieser Parameter ist vom Mahlaggregat, den Mahlkugeln, dem Energieeintrag, dem KZP-Verhältnis und der Mahltemperatur abhängig. Daher muss die passende Mahlzeit zum Erreichen einer homogenen Mischung für das jeweilige Mahlsystem durch Parameterstudien gefunden werden. Jedoch sollte diese erhaltene Mahldauer nicht unnötig weiter überschritten werden, da die Pulverteilchengröße konstant bleibt (Steady State) und lediglich die Kontamination der Pulver zunimmt [53]. Die Verunreinigung des Pulvers ist vom Pulvertransport, Lagerung und Hantierung sowie

von der Mahlatmosphäre, dem Mahlkugelmateriale und dem Attritormateriale selbst abhängig. Da die Pulverteilchen bereits vor dem Mahlen eine geringe Größe besitzen, aber im Gesamten eine große Oberfläche bilden, welche durch den Mahlvorgang noch weiter vergrößert wird, wird auch die Anlagerung von O und N begünstigt. Um während des Mahlvorgangs die Kontamination durch die Luft-Atmosphäre (O und N) zu verhindern, hat sich Ar als Schutzgas bzw. das mechanische Legieren unter Vakuum durchgesetzt. Es wurde jedoch erwiesen, dass das Spülen mit Ar-Gas vor dem mechanischen Legieren die bereits aus der Atmosphäre adsorbierten Gasmoleküle (O_2 und N_2) nicht beseitigt [53]. Die „Kontamination“ der Pulver kann während dem Mahlen so weit gehen, dass es beim mechanischen Legieren in reaktiven flüssigen, gasförmigen oder festen Medien zur Bildung von Nitriden, Oxiden und Karbiden kommt [71]. Beispielsweise bewirkt mechanisches Legieren von Titanlegierungen in N-Atmosphäre die Bildung von kubischen TiN [72]. Zusätzlich kommt es zu einer Verunreinigung der mechanisch legierten Pulver durch die Mahlkugeln sowie durch das Attritormateriale. Generell steigt die Kontamination durch das Attritor- und Kugelmateriale mit höher werdendem Energieeintrag sowie einem höheren KZP-Verhältnis an. Zudem sollten das Attritormateriale und die Mahlkugeln härter sein als die zu mahlende Pulvermischung. Beim mechanischen Legieren durch Stahlkugeln in Stahlattritoren wurde eine Kontamination von 1 – 4 m% Fe nachgewiesen [64]. Bei der Herstellung von ODS-verstärkten Fe-Basis-Legierungen wurde herausgefunden, dass durch die Verwendung von Y-stabilisierten ZrO_2 (YSZ)-Kugeln in den beim Mahl- und HIP-Vorgang gebildeten Y_2O_3 -Dispersoiden Y durch Zr substituiert wird. Dies wirkt sich positiv auf die Dispersoidgröße aus, da die Zr-Substituierung von Y „kleinere“ Dispersoide ausbildet, wodurch die Festigkeitssteigerung höher ist [73].

2.4 Hartstoffe und Hartstoffverbundwerkstoffe

Die außergewöhnliche Härte der Hartstoffe ist Ausdruck starker Bindungskräfte zwischen den Gitterbausteinen, weshalb für diese Stoffgruppe in der Regel auch hohe Schmelztemperaturen, kleine thermische Ausdehnungskoeffizienten und hohe Elastizitätsmoduln kennzeichnend sind [60]. Eine Einteilung der Hartstoffe nach ihrem unterschiedlichen Bindungscharakter ist in Abbildung 10 dargestellt [74].

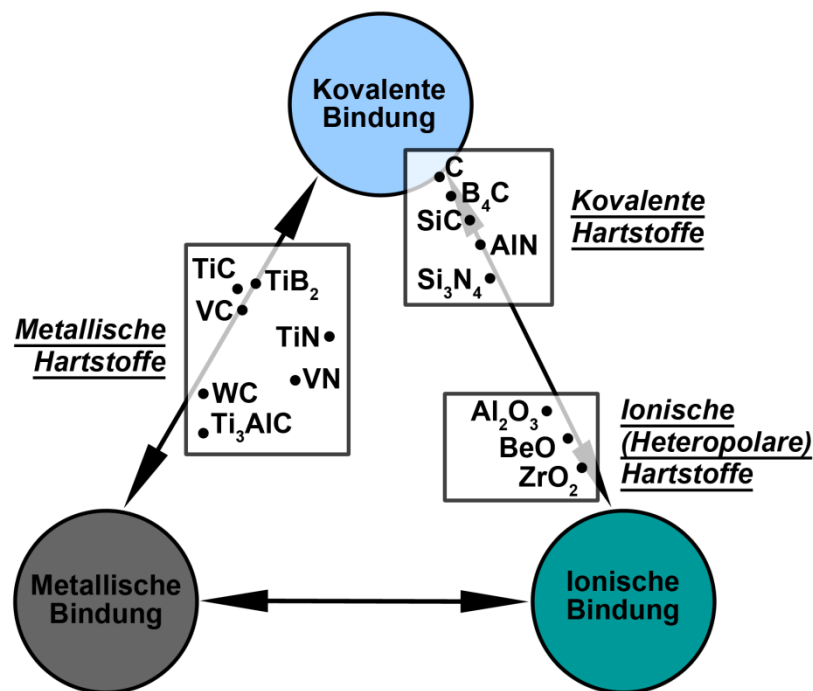


Abbildung 10: Einteilung der Hartstoffe nach dem Bindungscharakter, nach [74]

Auf Grund des Bindungscharakters lassen sich die Hartstoffe in kovalente, ionische (heteropolare) sowie metallische Hartstoffe einteilen [74]. Kovalente Verbindungen aus C, B und N, wie Diamant oder kubisches Bornitrid, finden durch die höchste Härte aller bekannten Schneidstoffe sehr häufig technische Anwendung im Verschleißschutz und als Schneidwerkstoff. Ähnlich weisen auch die ionischen Hartphasen, wie Al₂O₃ und ZrO₂, eine hohe Härte auf, sind aber aufgrund ihres keramischen Charakters kaum plastisch verformbar und bilden in einer metallischen Grundmatrix eine inkohärente Grenzfläche aus. Wegen der enorm hohen thermischen Stabilität der ionischen Hartstoffe kommt es nur begrenzt zur Ausbildung einer haftungsfördernden Diffusionsreaktion, weshalb diese Gefügebestandteile als harte und spröde Einschlüsse in der Metallmatrix fungieren [52,55].

Um eine ausgezeichnete Anbindung der Hartstoffe an die Metallmatrix zu gewährleisten, sollten metallischen Hartphasen verwendet werden. Die individuellen Eigenschaften der metallischen Hartphasen sind von den beteiligten Metall- und

Nichtmetallelementen abhängig [52]. Abbildung 11 verdeutlicht diesen Einfluss auf die Härte der jeweiligen Hartphasen.

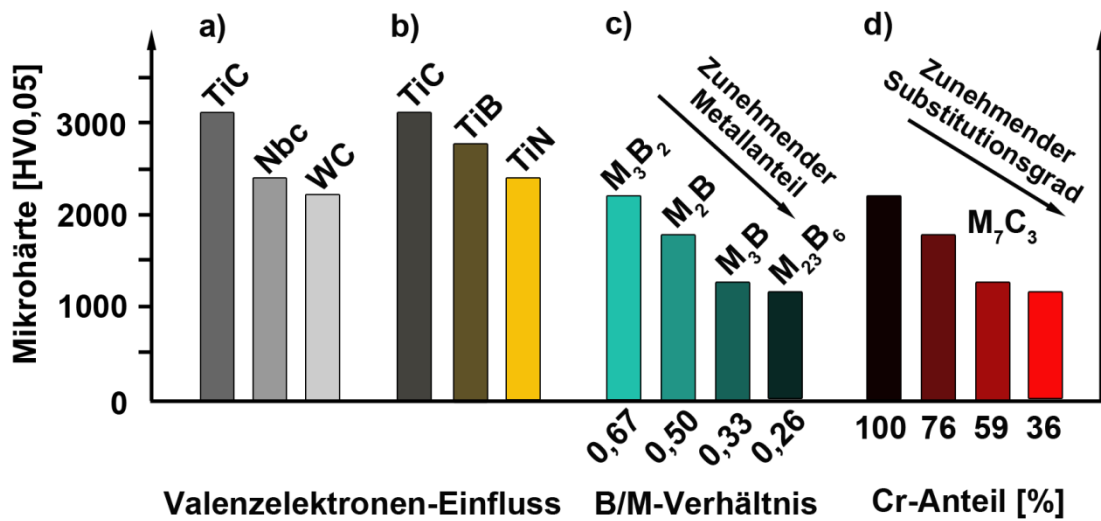


Abbildung 11: a) Einfluss des Metallatoms und b) Einfluss des Nichtmetalls sowie c) Einfluss des Bor zu Metallverhältnisses (B/M) und d) des Substitutionsgrades auf die Mikrohärtigkeit von metallischen Hartphasen, nach [52].

Anhand der Monokarbidhärte in Abbildung 11a lässt sich erkennen, dass mit steigender Valenzelektronenkonzentration die Härte abnimmt. Ähnlich wirkt sich die Art des Nichtmetalls auf die Härte aus (Abbildung 11b). In beiden Fällen bestimmt der kovalente Bindungscharakter maßgeblich die Härte. Der kovalente Bindungsanteil ist bei Ti und C durch die Erfüllung der Oktettregel am Höchsten. Wird C durch Elemente mit mehr oder weniger Valenzelektronen wie N oder B ersetzt, sinkt der kovalente Bindungsanteil, wodurch die Härte sinkt. Demensprechend werden die Karbide, Nitride und Boride auch weicher, wenn der Anteil an metallischen Elementen und dadurch auch der Anteil an metallischen Bindungscharakter stetig zunimmt (Abbildung 11c). Wenn sich Mischhartphasen (z.B.: M_7C_3 -Kamid) aus der Schmelze bilden, werden diese zunehmend weicher je höher der Substitutionsgrad von Cr durch Fe oder Ni ist [52].

Besonders die Übergangsmetallkarbide, -nitride und -carbonitride der Elemente Ti, V, Nb, Cr und W zählen zu den Hartstoffen mit einem ausgewogenen Eigenschaftsspektrum aus hoher Härte, hohem Schmelzpunkt, kombiniert mit hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit [75]. Diese sind aus Einlagerungsphasen aufgebaut, bei welchen die Metallatome das Wirtgitter bilden und die Nichtmetallatome C, N und/oder B interstitiell in den Oktaeder- oder Tetraederlücken des Wirtgitters einlagert sind. Durch den hohen metallischen Bindungsanteil, welcher mit steigender Temperatur zunimmt, bilden diese Hartphasen kohärente- oder semikohärente

Grenzflächen zur Metallmatrix aus. Zusätzlich bewirkt eine erhöhte Temperatur, dass diese Hartstoffe auch plastische Deformationen ertragen können, ohne spröde zu versagen. Aus diesem Grund finden die Karbide, Boride und Nitride Anwendung in der Hartphasenverstärkung von Eisenbasislegierungen [52].

Da TiC eine hohe Härte sowie gute Anbindungseigenschaften an die Metallmatrix aufweist, wird es dementsprechend häufig als Hartphase in Eisenbasislegierungen verwendet, um die Verschleißbeständigkeit von Schnell- und Kaltarbeitsstählen zu verbessern [52,60]. Pulvermischungen aus 22 m% TiC und eines Metallpulvers aus einem X190CrNiMo20-4 korrosionsbeständigen Kaltarbeitsstahl konnten durch Fest-Flüssigphasensintern (Solidus-Liquid-Phase-Sintering - SLPS) zu einem kompakten Gefüge verdichtet werden. Durch den SLPS-Vorgang kommt es zur Anbindung und einer geringfügigen Auflösung der TiC-Karbide, wodurch eine rundliche Form ausgebildet wird. Vermehrt wird am Übergang zwischen Matrix und Hartphase das Ti durch Mo und V im TiC ersetzt [76]. Dies wurde durch die Isomorphie von TiC und VC begründet [77]. Der TiC-Auflösungsmechanismus beim Sintern konnte an 10 vol% TiC-legierten AISI M3/2 Schnellarbeitsstahl noch stärker beobachtet werden. Durch die TiC-Auflösung wurden im Diffusionsbereich zwischen Matrix und Hartphase VC-Karbide ausgeschieden [78]. Hingegen bleibt beim HIP-Kompaktieren die eckige Form der TiC-Karbide erhalten, weshalb der Verschleißwiderstand auch höher ist [76]. Da es bei TiC-verstärkten Stahlverbundwerkstoffen vermehrt zu Auflösungserscheinungen kommt, wird als Alternative TiCN und TiN auf Grund der höheren thermischen und chemischen Stabilität verwendet [52,78,79]. Die thermische Stabilität sowie die ausgezeichnete Benetzbarkeit von TiN beim HIP-Prozess, wurde in austenitischen sowie ferritischen TiN-verstärkten Hartstoffverbundwerkstoffen nachgewiesen [55,78,80].

Beim HIP-Prozess von heterogenen Pulvermischungen kommt es durch Oberflächendiffusionsmechanismen zur Kohäsion zwischen den Hartphasen und dem weicheren Matrixmetall [58,81]. Dabei tritt beim HIP-Prozess eine Hochtemperaturdeformation der Pulverpartikel auf Grund der erhöhten Temperatur und dem von außen aufgebrachten isostatischen Druck auf. Die Verformung wird durch Scherverformung, Herring-Nabarro-Kriechen, Coble-Kriechen und Versetzungskriechen bewerkstelligt [54]. Dabei wird das Anbindungsverhalten der heterogenen Pulverpartikeln, ähnlich dem Sinterprozess, durch die Benetzbarkeit der Metall- und Hartphasenpartikeln beschrieben [82]. Stark verformte Partikeln mit einer hohen Versetzungsdichte verbessern das Anbindungsverhalten, da mehr Gitterfehlstellen für die Diffusion vorhanden sind [58]. Mechanisch legierte Hartstoffverbundwerkstoffe aus TiCN und Reineisenpulver zeigten, dass mit zunehmendem N-Gehalt die Benetzbarkeit der Partikeln abnimmt und damit die Porosität steigt [83]. Jedoch kann durch die Elemente W, Mo, C und Cr die Benetzbarkeit von TiN, TiC

und TiCN in PM-Eisenbasisverbundwerkstoffen erhöht werden, wodurch die Kohäsion der Hartphasenpartikeln in der Metallmatrix verbessert wird [84–89]. Zusätzlich wurde an gesinterten TiN-verstärkten HS 10-3-4-10 Schnell-arbeitsstählen beobachtet, dass sich am Übergang zwischen Matrix und Hartphase W-Segregationen ausbilden [90]. Ebenfalls konnte experimentell bestätigt werden, dass auch keramische Al_2O_3 -Partikeln durch eine Fe-Basis Matrix beim HIP-Prozess benetzt werden [55]. Dies wurde den Legierungselemente Cr, Ni, Mo und Mn zugeschrieben, da beobachtet werden konnte, dass diese Elemente mit höherer Affinität zu O an die Grenzfläche diffundieren und somit die Benetzbarkeit und Adhäsionsarbeit durch Reduzierung der Grenzflächenenergie erhöhen [91,92]. In Stahlwerkstoffen werden auch häufig NbC, TiB_2 und Cr_3C_2 -Karbide verwendet. Hingegen weisen diese Hartstoffe noch geringere thermische Stabilität als TiC auf, weshalb es zu noch ausgeprägteren Hartphasenauflösungs- und Ausscheidungsprozessen kommt [52].

Das vorrangige Ziel der Hartstoffverstärkung ist die Verbesserung der Verschleißbeständigkeit und Festigkeit, jedoch weisen die Hartphasen einen größenabhängigen Einfluss auf die Bruchzähigkeit auf [52,54,60,65]. Anhand von Hartstoffverbundwerkstoffe aus 10 – 40 μm TiC und TiN Partikel in einer AISI M3/2 Schnellarbeitsstahl-Matrix wurde gezeigt, dass die Bruchzähigkeit mit kleiner werdender Partikelgröße verschlechtert wird, wobei Hartphasenverbundwerkstoffe mit größeren Hartphasen eine nahezu gleichartige Bruchzähigkeit, wie das Grundmaterial aufweisen [78]. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass gröbere Hartphasen Rissablenkungseffekte bewirken, wodurch die Bruchzähigkeit erhöht wird [52]. Zusätzlich wurde experimentell bestätigt, dass ein Anstieg des Hartphasenvolumenanteils zwar zu einer Erhöhung der Druckfestigkeit, aber drastischen Absenkung der Duktilität führt [93,94].

2.5 Hartstoffverstärkung im System Fe – 25 % Co – 15 m% Mo

Obwohl die Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung nach einer optimalen Wärmebehandlung eine Härte von 67 – 70 HRC erreicht, besitzt die ausgehärtete Legierung keinen Schutz gegenüber abrasivem oder adhäsivem Verschleiß. Daher wurde versucht, über die PM-Route der FeCoMo Legierung zusätzliche metallische und keramische Hartphasen beizumengen [95–97]. Zuber [97] stellte VN-verstärkte Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierungen durch das Nitrieren von V-vorlegierten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Pulvern in Ammoniak-Stickstoffatmosphäre her. Durch die Homogenisierungsglühung des Pulvers und nachträgliche HIP-Kompaktierung wurde eine Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Matrix mit 1 – 2 μm großen homogen verteilten VN-Partikeln erhalten, wie es in Abbildung 12a dargestellt ist.

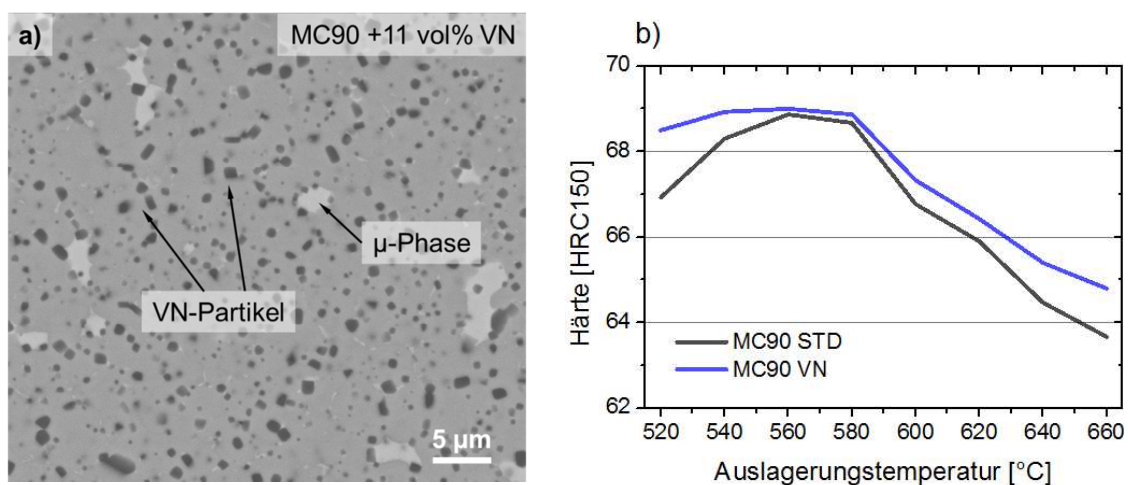


Abbildung 12: a) Exemplarische REM-Gefügeaufnahme des VN-verstärkten Aushärtegefüges mit den eingebetteten VN-Partikeln, nach [97]. b) Vergleich des Härteauslagerungsverhalten der großtechnisch hergestellten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung MC90 STD und der mit 11 vol% VN-verstärkten MC90 VN Variante, nach [97].

Das Härteauslagerungsverhalten der VN verstärkten Legierung ist der großtechnisch hergestellten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung (MC90 STD) in Abbildung 12b gegenübergestellt. Durch die VN-Nitride wird zwar das Härtemaximum nicht wesentlich beeinflusst, jedoch besitzt die VN-Variante im Unter- sowie im Überalterungsbereich, eine höhere Härte als der MC90 STD. Zusätzlich wurde die Nitrierbarkeit an V-vorlegierten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierungen beurteilt [97,98]. Dabei wurde festgestellt, dass das Legieren mit 4 m% V und 7 m% V zur Bildung eines δ -Ferrits führt, welcher die Aushärtbarkeit und damit die mechanischen sowie mikrostrukturellen Eigenschaften der Legierung negativ beeinflusst.

Danninger et al. [95,96,99–101] untersuchten ebenfalls Möglichkeiten, den Werkstoff mit μm -großen Hartphasen zu verstärken. Durch Mischen von Elementar- und Hartphasenphasenpulver mit nachträglichem Kompaktieren durch Sintern wurde ein dichtes Gefüge erhalten. Jedoch wurde gezeigt, dass es beim Sintern im

Temperaturbereich von 1300°C bis 1370°C zu Auflösungserscheinungen von NbC, VC, WC, SiC und TiC kommt. Als mögliche Abhilfemaßnahme wurde die Kompaktierung über den HIP-Prozess vorgeschlagen, da im Vergleich zum Sinterprozess mit niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden kann. Um diese Hartphasenauflösungserscheinungen zu umgehen, wurde die FeCoMo-Matrix mit keramischen Al₂O₃ Partikeln im Größenbereich von 2,4 µm bis 10 µm durch mechanisches Mischen verstärkt. Die Hartstoffverbunde wurden erfolgreich durch Sintern und anschließenden HIP-Prozess hergestellt. Dies bewirkt neben einem Härteanstieg auch eine erhöhte Verschleißbeständigkeit der FeCoMo-Legierung. Jedoch bewirkt die Al₂O₃-Hartphasenverstärkung eine eingeschränkte Umformbarkeit, bzw. wird diese so weit abgesenkt, dass es vermehrt zum Bruch der hartphasenverstärkten Legierungen kommt. Dies wurde auf Probleme wie lokale Abkühlung am Rand sowie Hartstoffcluster zurückgeführt. Abhilfe wurde durch das Walzen in der HIP-Kapsel geschaffen.

Durch Labor-Drehversuche gegen einen AISI 304L (1.4301) korrosionsbeständigen austenitischen Stahl als Gegenkörper zeigte sich, dass eine 2,5 m% Al₂O₃-verstärkte Fe – 25 m% Co – 7,5 m% Mo Legierung im ausgehärteten Zustand höhere Standzeiten als eine konventionelle Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung und noch höhere Standzeiten als ein kommerziell erhältlicher M42 HS2-9-1-8 Schnellarbeitsstahl aufweist [95,96,100–102]. Daher wurden weitere Dreh- Fräs- und Sägeuntersuchungen mit teilchenverstärkten FeCoMo-Legierungen ausgeführt [99]. Diese ergaben Aufschluss über die Verschleißmechanismen bei unterschiedlichen Werkstoffpaarungen im Zerspanungsprozess. Bei der Bearbeitung von „weichen“ Stählen (ferritisch perlitischer Vergütungsstahl und austenitischer korrosionsbeständiger Stahl) kommt es bei den Al₂O₃-hartphasenverstärkten FeCoMo-Legierungen vermehrt zum Herausbrechen der Al₂O₃-Partikel, wodurch der abrasive Verschleiß verstärkt wird. Generell konnte gezeigt werden, dass die sekundäre Härte und Anlassbeständigkeit der nm-großen µ-Phasenausscheidungen die Zerspanungsleistung erhöht. Bei der Bearbeitung des ferritisch-perlitischen Stahls kommt es vermehrt zu Abrasions- und Adhäsionsverschleiß, während das Bearbeiten des Austenits fast ausschließlich Aufbauschneiden durch Adhäsionsvorgänge hervorruft. Hingegen wurde bei der Bearbeitung von hoch-karbidhaltigen Kaltarbeitsstählen wie X155CrMoVMo12-1 eine positive Wirkung der Hartphasenverstärkung beobachtet. Bei den FeCoMo-Versuchslegierungen ohne Hartphasen wurde ein sehr ausgeprägtes abrasives Verschleißverhalten detektiert [99].

3 Experimentelle Methodik

Im Folgenden werden die untersuchten Legierungssysteme, dessen Herstellungsprozesse, Wärmebehandlungen und die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Charakterisierungsmethoden erläutert.

3.1 Wärmebehandlung der Duktilitätsverbesserung

Die kohlenstofffreie, pulvermetallurgisch hergestellte Eisenbasislegierung Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo mit dem Produktnamen *MC90 Intermet*® [1] und der chemischen Zusammensetzung aufgelistet in Tabelle 1 diene als Ausgangswerkstoff für die Wärmebehandlungen zur Duktilitätsverbesserung und wurde von der Firma Böhler Edelstahl GmbH & Co KG (BEG) zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der pulvermetallurgisch hergestellten Basislegierung Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo in Massen- (m%) und Atomprozent (at%).

	Fe	Co	Mo	Si	Mn	Cr	Ni	V
m%	59.07	24.90	15.20	0.41	0.31	0.03	0.06	0.02
at%	63.66	25.50	9.50	0.88	0.34	0.03	0.06	0.03

Das Pulvervormaterial wurde bei der Firma Böhler Uddeholm Powder Technology (BUPT) durch einen N₂-Verdüngungsprozess hergestellt, in Stahlkapseln gefüllt, evakuiert, verschweißt und unter Ar-Atmosphäre mittels heiß-isostatischen-Pressen (HIP) zu einem dichten Gefüge kompaktiert. Der Gefügebau nach dem HIP-Prozess ist in Abbildung 13a veranschaulicht. Dieser ist aus „primären“, beim HIP-Prozess gebildeten μ -Phasenpartikeln und lamellaren μ -Phasenausscheidungen, welche in die Matrix eingebettet sind, aufgebaut. Nach dem HIP-Prozess wurde der Werkstoff bei der BEG bei 1150°C gewalzt, weichgeglüht und im Temperaturbereich zwischen 700°C und 500°C warmgerichtet. Die Weichglühoperation dient der Verbesserung der mechanischen Verarbeitungseigenschaften und erfolgte nach der BEG betriebsinternen Bezeichnung „W302G-Glühung“. Die Abbildung 13b veranschaulicht das weichgeglühte Gefüge der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung. Durch das Weichglühen kommt es zur Einförmigkeit der μ -Phasenlamellen zu globularen 0,5 – 2 μ m großen μ -Phasenpartikeln, während die Matrix eine binäre Fe – 29 m% Co Zusammensetzung annimmt. Durch die Weichglühwärmbehandlung wird lediglich die μ -Phasenmorphologie verändert, der μ -Phasenanteil von ~23 vol% bleibt konstant [6,7].

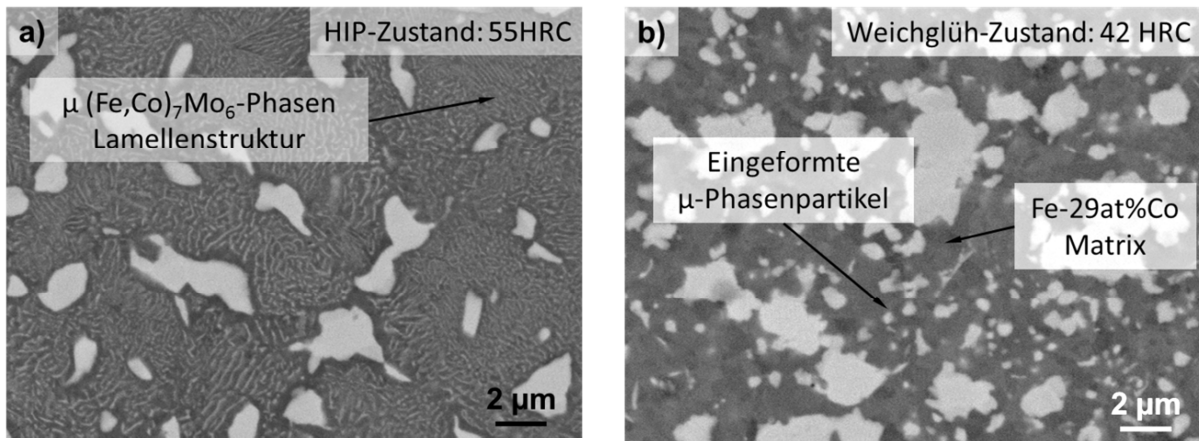


Abbildung 13: a) REM Gefügebild im BSE-Modus des HIP-Zustands sowie b) REM-Gefügebild im BSE-Modus des Weichglühzustands der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung. Die μ -Phase erscheint aufgrund des hohen Mo-Anteils hellgrau in der dunkelgrauen FeCo-Matrix.

Ausgehend vom diesem Ausgangswerkstoffzustand (AR „as-received“) wurden die Wärmebehandlungen zur Duktilitätsverbesserung, wie in Abbildung 14 schematisch dargestellt, durchgeführt.

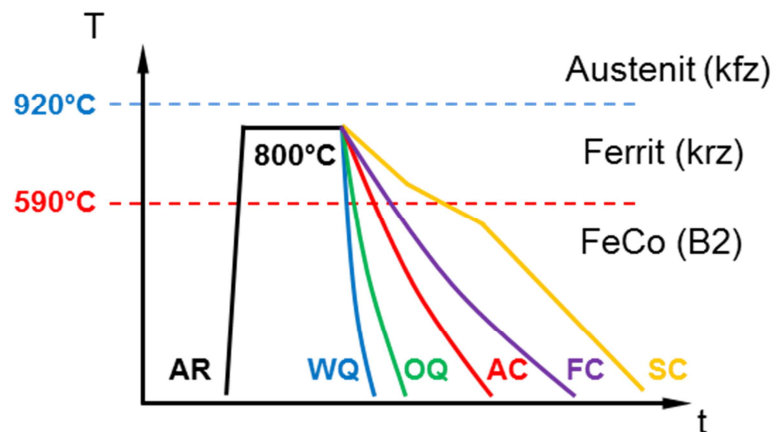


Abbildung 14: Schematischer Zeit-Temperaturverlauf der Entordnungsglühung im ungeordneten Ferrit bei 800°C für 30 min mit anschließender Variation der Abkühlgeschwindigkeit durch die unterschiedlichen Kühlmedien. Details zu den Kühloperationen können Tabelle 2 entnommen werden.

Die Entordnungsglühungen wurden in einem Nabertherm Kammerofen des Typs N11/HR unter Ar-Atmosphäre durchgeführt. Dabei wurde die Probertemperatur mit Hilfe eines K-Typ Thermoelements überwacht. Die Entordnungsglühungen im Ferritgebiet erfolgten bei 800°C für 30 min. Danach wurde die Abkühlgeschwindigkeit durch unterschiedliche Kühlmedien variiert und der Werkstoff bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kühlmedien sowie die dazugehörigen λ -Werte für die unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten der Schlagbiege- und Zugversuchsproben sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Die λ -Werte wurden aus den individuellen Abkühlbedingungen errechnet.

Tabelle 2: Kühlmedien und λ -Abkühlwerte für die Schlagbiege- und Zugversuchsproben. Zusätzlich wurde eine definierte Abkühlung zur Ausbildung einer möglichst ausgeprägt geordneten Matrix mit der Abkürzung SC (Slow Cooled) durchgeführt.

Probenbezeichnung	Kühlmedium	λ – Werte Schlagbiegeproben	λ – Werte Zugversuchsproben
WQ	Im Wasserbad abgeschreckt	0,01	0,01
OQ	Im Ölbad abgeschreckt	0,06	0,07
AC	Abgekühlt an Luft	1,73	3,00
FC	Im Ofen abgekühlt (mit offener Ofentür)	7,30	14,60
SC	Sehr langsam im Ofen abgekühlt	<ul style="list-style-type: none"> • 800°C auf 600°C mit 0.5°C/min • 600°C auf 500°C mit 0.083°C/min • 500°C auf 25°C mit 0.5°C/min 	

Ausgehend von diesen Wärmebehandlungszuständen wurden die mechanischen, physikalischen und mikro- sowie submikrostrukturellen Werkstoffeigenschaften charakterisiert. Die Einzelergebnisse sowie deren wissenschaftliche Interpretation kann den Publikationen im Anhang sowie der Diplomarbeit „Ordnungsphasenbildung im System FeCoMo“ [103] entnommen werden. Eine Zusammenfassung und Diskussion aller Ergebnisse wird in Kapitel 6 „Zusammenfassung der Duktilitätsverbesserung“ präsentiert.

3.2 Herstellung und Wärmebehandlung der hartphasenverstärkten Legierungssysteme

Um die Wirkung von Hartphasen (HP) auf die Verschleißbeständigkeit der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung zu untersuchen, wurde dem metallischen Ausgangspulver, mit derselben chemischen Zusammensetzung wie in Tabelle 1 angegeben, Hartphasen im festen und trockenen Zustand beigemischt. Um den experimentellen Aufwand einzugrenzen, wurden dazu die potentiellen Hartphasenarten durch die vorangegangene Literaturrecherche sowie durch thermodynamische Berechnungen mittels des Softwarepakets Thermocalc© vorausgewählt. Zur Beurteilung der hartphasenverstärkten Legierungssysteme wurden dem ternären System Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo jeweils ein Hartphasenvolumenanteil von

10 vol% beigemischt und das Stabilitätsverhalten durch Phasenanteilsdiagramme bewertet. Dazu wurden auf Basis der Literaturrecherche die Hartphasen TiN, TiC, TiCN, TiB₂ und NbC ausgewählt. Das Stabilitätsverhalten der vorhandenen Gefügebestandteile wurde im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C berechnet, da dieser Temperaturbereich für den HIP- Weichglüh-, und Lösungsglühprozess eine wesentliche Rolle spielt. Die erlaubten Phasen wurden aus der Stahldatenbank TCFE2© ausgewählt und sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Aus den berechneten Stabilitätsverhalten der jeweiligen Legierungsvarianten wurden die Legierungssysteme festgelegt.

Tabelle 3: Auflistung und Beschreibung der verwendeten Phasen für die Stabilitätsberechnung der hartphasenverstärkten Legierungssysteme.

Thermocalc-Phasenbezeichnung	Bemerkung
<i>FCC_A1#1</i>	kfz-Austenit
<i>FCC_A1#2, FCC_A1#3</i>	MC-Karbid bzw. M(C,N)-Karbonitrid
<i>BCC_A2</i>	krz-Ferrit
<i>HCP_A3#2</i>	M ₂ C Karbid
M ₆ C	M ₆ C Karbid
LIQUID	Schmelze
MC_SHP	MC Karbid
M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ Glühkarbid
MU_Phase	(Fe,Co) ₇ Mo ₆ μ-Phase
B2M	TiB ₂ Titandiborid

Das Metallpulver der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung mit dem Markennamen *MC90 Intermet*© und der BEG-betriebsinternen Bezeichnung S903 wurde von BEG zur Verfügung gestellt. Die Pulvergrößenverteilung wurde durch Laserbeugung mit einem HELOS H1473 Instrument gemessen und ist in Abbildung 15 dargestellt. Der Messbereich wurde auf 4,85 μm bis 875 μm festgelegt.

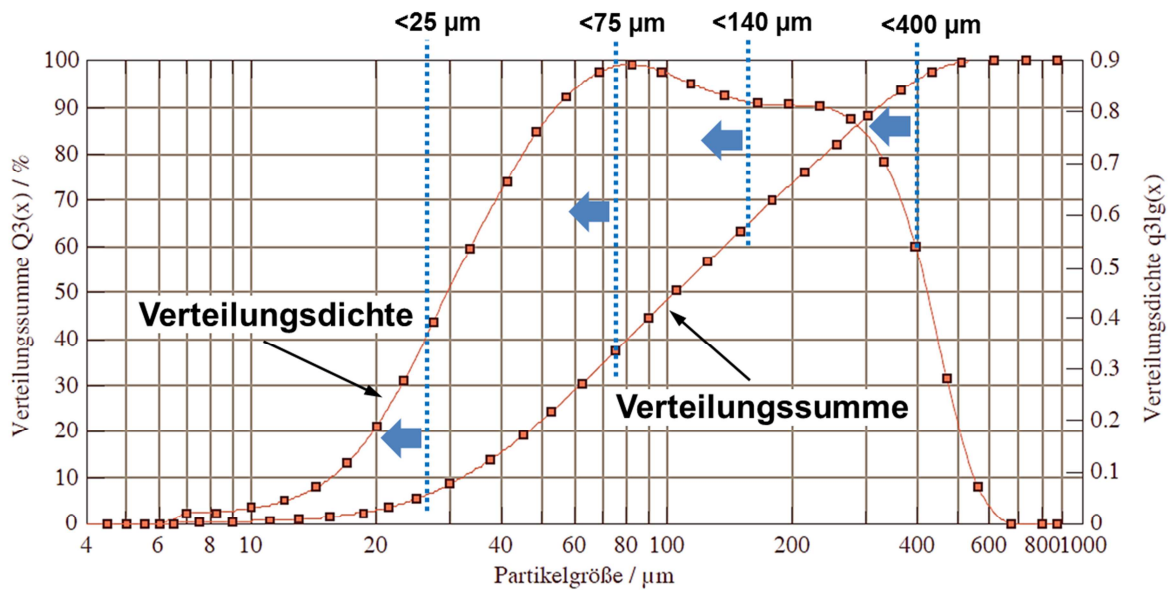


Abbildung 15: Verteilungsdichte und Verteilungssumme des Ausgangspulvers der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung. Die Pfeile markieren die jeweiligen Pulverkorngrößenbereiche, welche durch Aussieben mit einer 400 µm, 140 µm, 75 µm und 25 µm Maschenweite klassiert wurden.

Die Verteilungsdichtefunktion in Abbildung 15 weist keine Normalverteilung auf. Die Verteilungsdichte besitzt zwei Maxima, eines bei 80 µm und ein weiteres bei 250 µm. Um den Einfluss der Metallpulverausgangspartikelgröße auf das mechanische Legieren zu untersuchen, wurde dahingehend die Pulverteilchengröße im Zuge der Mahlstudie variiert. Dazu erfolgte das Klassifizieren des Pulvers mit Hilfe einer elektromagnetischen Labor-Siebmaschine des Typs FRITSCH ANALYSETTE 03.502 mit den jeweiligen Edelstahl-Siebeinsätzen mit einer Siebmaschenweite 250 µm, 140 µm, 75 µm und 25 µm. Exemplarisch sind zwei Metallpulverpartikel in den Abbildungen 16a und b dargestellt. Die Metallpulverteilchen weisen geringe chemische Inhomogenitäten auf. Größere Metallpulverpartikel besitzen eine langsamere Abkühlgeschwindigkeit nach dem Verdünnungsprozess, weshalb sich auch verstärkt Mo-reiche Seigerungsbereiche und erste µ-Phasen innerhalb des Pulverpartikels ausbilden können.

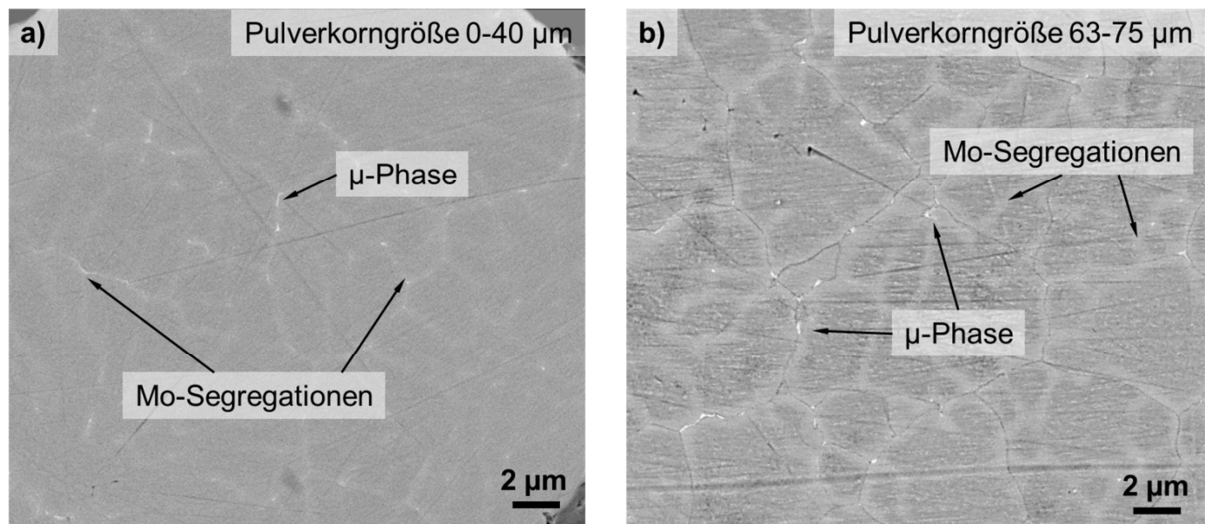


Abbildung 16: REM-Gefügeaufnahmen im BSE-Modus der Metallpulverpartikeln der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung. a) Pulverkorn der Korngrößenklasse 75 - 63 µm und b) Pulverkorn der Korngrößenklasse 0 - 43 µm. Die helleren Bereiche kennzeichnen Mo-Anreicherungen und die weißen Bereiche bereits gebildete µ-Phasen.

Die Hartphasen wurden von der Firma TREIBACHER bezogen. Die Hartphasenpulver wurden vor dem Mischen in einem EHRET TK/L 4105 Temperierofen auf 150°C für 2 h erwärmt, sodass etwaige Feuchtigkeits- oder Wasserrückstände entfernt wurden.

Tabelle 4: Hartphasenpulver der Fa. Treibacher, die mit * gekennzeichneten Pulver sind als Restposten aus der F&E-Abteilung der Fa. Treibacher erhalten worden, wodurch keine chemische Analyse seitens des Hersteller vorhanden war.

Hartphase	Partikelgröße d_{50}	C [m%]	N [m%]	O [m%]
TiN	2,95 µm	2,31	20,79	0,35
TiN	17 µm	-	-	-
TiN*	100 µm	-	-	-
TiCN	1,60 µm	10,36	10,96	0,16
TiC*	2 - 4 µm	-	-	-
TiB ₂ *	4 - 5 µm	-	-	-

Die Herstellung der mechanisch legierten Pulvermischungen erfolgte am Institut für Chemische Technologien und Analytik an der TU Wien. Dazu wurden die Hartphasenmischungen, bestehend aus dem vorgesiebten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Pulver und des Hartphasenpulvers, eingewogen, in Kunststoffbehältern gefüllt und verschlossen. Um das Agglomerieren der Hartphasenpulver in den Kunststoffbehältern zu vermeiden, wurden die Pulvermischungen vor dem mechanischen

Legieren mit einem Taumelmischer für 30 min bei einer Umdrehungszahl von 50 U/min in den Kunststoffbehältern vorgemischt. Zusätzlich wurde ein Hartverbundwerkstoff lediglich durch das „Vormischen“ im Taumelmischer hergestellt. Das mechanische Legieren wurde mit einem Laborattritor der Firma CERTONY durchgeführt. Der verwendete Attritor sowie der Rührer und das befüllte Mahlgefäß sind in den Abbildungen 17a, b und c dargestellt.



Abbildung 17: a) Laborattritor im Einsatz, b) Gefäßdeckel mit der Durchführung für den Rührer sowie der Ar-Gaszufuhr, c) Mahlgefäß mit Mahlkugeln und der Pulvermischung vor dem Mahlvorgang.

Das Mahlgefäß mit 3 dm³ Fassungsvermögen wurde mit 0,5 kg Mahlgut und 5 kg Ø 8 mm Mahlkugeln befüllt und anschließend der Deckel mit dem eingebauten Rührer auf das Mahlgefäß aufgesetzt und verschlossen. Als Mahlkugeln wurden entweder 100Cr6 – Stahlkugeln (Dichte: 7,9 kg/dm³ [104]) oder Y-stabilisierte ZrO₂-Kugeln (5 m% Y, Dichte: 6,0 kg/dm³ [75]) verwendet. Um eine unerwünschte Sauerstoffkontamination des Mahlguts zu vermeiden, wurde vor dem Mahlvorgang der Attritor für 10 min mit Ar gespült und anschließend verschlossen, sodass während des gesamten Mahlvorgangs ein ständiger Überdruck (max. 30 bar) an Ar vorherrschend war. Die Mahlgeschwindigkeit des Rührers betrug 600 U/min. Die einzelnen Parameter für das mechanische Legieren sowie die Hartstoffverbundsysteme können Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5: Hartphasenverstärkte Legierungssysteme (HP-Legierungen) hergestellt durch Taumelmischen und mechanisches Legieren.

HP-Legierung	Metallpulver	Hartphase (HP)	Hartphasengröße	Mahldauer	Mahlkugel	Bemerkung
P-5TiN	0 – 400 µm	5 vol% TiN	3 µm	12 h	100Cr6	1. Mahlstudie
P-10TiN	0 – 400 µm	10 vol% TiN	3 µm	12 h	100Cr6	1. Mahlstudie
P-10TiCN	0 – 400 µm	10 vol% TiCN	3 µm	12 h	100Cr6	1. Mahlstudie
P-10TiN-4h	0 – 140 µm	10 vol% TiN	17 µm	4 h	100Cr6	2. Mahlstudie
P-10TiN-8h	0 – 140 µm	10 vol% TiN	17 µm	8 h	100Cr6	2. Mahlstudie
P-10TiN-12h	0 – 140 µm	10 vol% TiN	17 µm	12 h	100Cr6	2. Mahlstudie
P-15TiN-4h	0 – 140 µm	15 vol% TiN	17 µm	4 h	100Cr6	2. Mahlstudie
P-15TiN-8h	0 – 140 µm	15 vol% TiN	17 µm	8 h	100Cr6	2. Mahlstudie
P-15TiN-12h	0 – 140 µm	15 vol% TiN	17 µm	12 h	100Cr6	2. Mahlstudie
10TiC	0 – 75 µm	10 vol% TiC	3 µm	12 h	100Cr6	3. Mahlstudie
10TiB ₂	0 – 75 µm	10 vol% TiB ₂	3 µm	12 h	100Cr6	3. Mahlstudie
MC90REF	0 – 75 µm	-	-	-	-	HP-Legierung
10TiN	0 – 75 µm	10 vol% TiN	100 µm	12 h	100Cr6	HP-Legierung
10TiN (Z)	0 – 75 µm	10 vol% TiN	100 µm	12 h	ZrO ₂	HP-Legierung
15TiN (Z)	0 – 75 µm	15 vol% TiN	100 µm	12 h	ZrO ₂	HP-Legierung
25TiN (Z)	0 – 75 µm	25 vol% TiN	3 µm	24 h	ZrO ₂	HP-Legierung
10TiN MIX	0 – 25 µm	10 vol% TiN	3 µm	1 h	100Cr6	Taumelmischer

Tabelle 5 verdeutlicht, dass neben der Hartphasenart auch der Volumenanteil der Hartphasen, die Dauer des Mahlvorgangs, die Art der Mahlkörper und vor allem die Metallpulverteilchengröße variiert wurde. Wie bereits oben erwähnt, wurde eine Pulvermischung im Taumelmischer für 1 h mit zusätzlichen 0,5 kg 100Cr6 Stahlkugeln im Kunststoffbehälter gemischt, um Agglomerationen zu vermeiden. Diese Versuchsmischung wurden nach dem Mischen in einen Glasbehälter gefüllt, da bekannt war [105], dass Glasbehälter die Ausbildung von Hartphasenagglomeration im Gegensatz zu Kunststoffbehälter verringern. Nach dem mechanischen Legieren bzw. Taumelmischen wurden die fertigen Pulvermischungen noch zusätzlich mit Hilfe einer handelsüblichen Kaffeemühle „zerkleinert“, um die entstandenen Pulveragglomerationen zu trennen. Die fertigen hartphasenverstärkten Legierungen wurden anschließend in „Kleinst“-Stahlkapseln gefüllt und verschweißt. Eine Evakuierung konnte auf Grund der kleinen Kapselform nicht durchgeführt werden. Der HIP-Prozess erfolgte gleichermaßen wie die Herstellung der großtechnischen Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung. Die Wärmebehandlung der hartphasenverstärkten Legierungssysteme ist in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

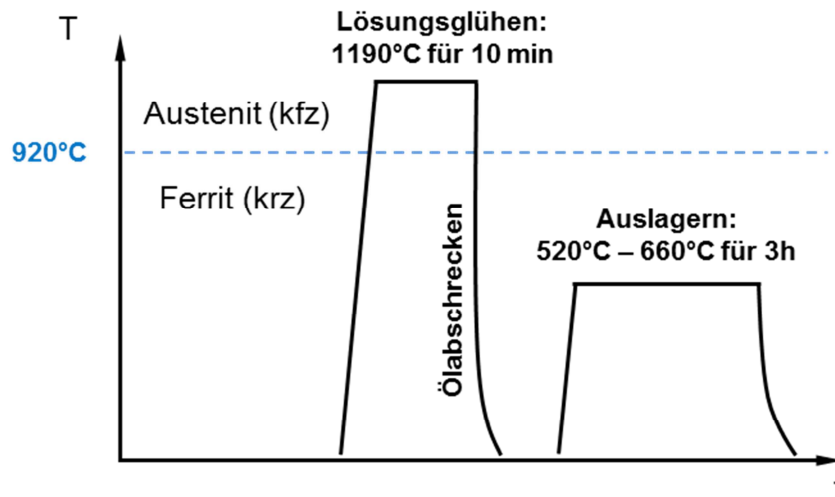


Abbildung 18: Schematischer Zeit-Temperaturverlauf zur Aushärtung der hartphasenverstärkten Legierungssysteme. Die PM-Legierungen wurden lösungsgelüht bei 1190°C für 10 min, in Öl abgeschreckt und einmal im Temperaturbereich zwischen 520°C bis 620°C jeweils für 3h ausgelagert.

Wie Abbildung 18 verdeutlicht, wurden die HP-Legierungen nach dem HIP-Prozess nicht weichgelüht. Auf Grund einer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wärmebehandlungsstudie konnte nachgewiesen werden, dass die Weichglühoperation keinen Einfluss auf das hartphasenverstärkte Aushärtegefüge hat. Das Lösungsglühen wurde bei 1190°C für 10 min mit anschließender rascher Kühlung im Ölbad (25°C) durchgeführt. Dadurch konnte eine unerwünschte eutektoid lamellare Ausscheidung der μ -Phase, beginnend an den Korngrenzen, vermieden werden [10]. Die Aushärtung der Hartstoffverbundwerkstoffe durch homogen verteilte nm-große

sekundäre μ -Phasenausscheidungen wurde mittels isothermen Auslagerungswärmebehandlungen bei einer bestimmten Aushärtetemperatur für jeweils 3 h bewerkstelligt. Um das Aushärteverhalten zu evaluieren, wurden für alle PM-Legierungen Härte-Auslagerungs-Kurven im Temperaturbereich von 520°C bis 620°C aufgenommen, wobei ein Temperaturintervall von 20°C gewählt wurde. Nach erfolgter Aushärtung wurden die Proben an Luft abgekühlt. Ergänzend muss angemerkt werden, dass bei allen Wärmebehandlungen eine Durchwärmzeit, d. h. bis zum Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur, von 1 min pro geringster Bauteilabmessung angewandt wurde. Diese „Faustregel“ [106] wurde durch die parallele Überwachung der Probertemperatur mit Typ S (Pt/Pt6Rh) sowie Typ K (Ni/NiCr) -Thermoelementen bestätigt.

3.3 Mikrostrukturcharakterisierung

Zur Herstellung der metallographischen Schlitze wurden die Proben warm in STRUERS POLYFAST eingebettet und mit 320, 500, 800, 1000 und 1200 Schleifkörnung für jeweils 2 min mit 30 N Anpresskraft mit Hilfe des Schleif- und Polierautomats STRUERS TEGRAPOL vorbereitet. Nach dem Schleifen wurden die Schlitze mit 3 μm und 1 μm Diamantsuspension für je 2 min mit 30 N poliert. Die polierten Schlitze wurden anschließend mit dem Ätzmittel W2 [107] kontrastiert. Die lichtmikroskopischen (LIMI) Aufnahmen wurden am Lichtmikroskop POLYVAR MET getätigt und die Auswertung mit der Software ANALYSIS Version 3.2 ausgeführt. Die Korngrößen wurde mittels Linienschnittmethode [108] ermittelt. Die Rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchungen erfolgten an einem ZWEISS EVO 50 im Sekundärelektronen- (SE) und Rückstreuungselektronenkontrast (BSE). Um einen verbesserten Phasenkontrast im REM zu erreichen, wurden die Proben nach dem Polieren eigens mit einer STRUERS OPS-Suspension für 1 min mit 20 N poliert, wodurch ein Oberflächenrelief ausgebildet wurde. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) erfolgte mittels OXFORD SYSTEMS INCA EDX. Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen wurden an einem FEI TECNAI F20 Gerät mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV im Hellfeld- und Dunkelfeldmodus sowie im Beugungsmodus durchgeführt. Dazu wurden vorgeschchnittene Probenplättchen mit einer Dicke von 200 μm mit einem GATAN Model 656 Dimpel-Schleifgerät und einem GATAN Model 691 Präzisions-Ionenpoliersystem (PIPS) zu durchstrahlungsfähigen TEM-Proben vorbereitet.

Atomsondentomographische (APT) Untersuchungen wurden an elektrolytisch geätzten Atomsondenspitzen durchgeführt. Im ersten Schritt wurden Stäbchen mit 0,3 x 0,3 x 10 mm³ mechanisch vorbereitet und diese nach einer Standardmethode [109] zur Herstellung von Atomsondenspitzen aus Stahlwerkstoffen elektrolytisch

gedünnt. Dazu wurde im ersten Schritt mit einer 25 % Perchlorsäure in Essigsäure eine Verjüngung in der Mitte der Stäbchen erzeugt und so lange geätzt bis eine erste Spitzenform entstanden ist. Danach wurde im zweiten Schritt mit einer 2 % Perchlorsäure in 2-Butoxyethanol die endgültige Atomsondenspitze feinpoliert. Um den Messaufwand zur Bestimmung der Ordnungsstruktur mittels APT einzugrenzen, erfolgte eine Vorauswahl der Atomsondenspitzen in einem REM der Type FEI VERSA 3D, welches mit einem EDAX HIKARI XP EBSD-System ausgerüstet ist. Die Analyse von geordneten Strukturen mittels APT erfordert, dass die geordnete B2-Struktur innerhalb der Atomsondenspitze eine [001]-Orientierung zum Detektor aufweist. Dazu wurden die Atomsondenspitzen in einem Vierfach-Probenhalter eingespannt und auf die vorhandene Matrix-Orientierung, in den ersten 50 nm der Atomsondenspitze, mit Hilfe der Transmissions-Kikuchi-Diffraktions (TKD) Methode analysiert. Die Abbildungen 19a und b zeigen den TKD-Messaufbau innerhalb der REM-Kammer und eine schematische Darstellung des TKD-Messprinzips.

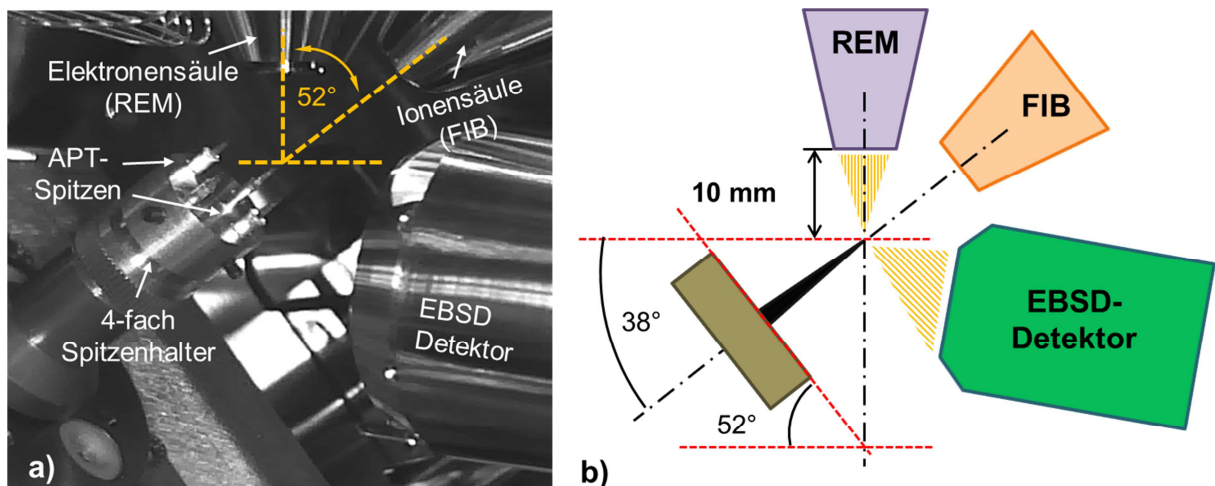


Abbildung 19: a) Messaufbau innerhalb der REM-Kammer. b) Schematische Darstellung des TKD-Messprinzips.

Die TKD-Methode beruht, ähnlich der konventionellen EBSD-Analyse, auf dem Messprinzip, dass ein einfallender Elektronenstrahl durch Wechselwirkung mit den Metallkristallebenen zu einem für die jeweilige Kornorientierung charakteristischem Kikuchi-Beugungsbild führt. Jedoch kommt es im, Unterschied zur konventionellen EBSD-Methode, bei der TKD-Methode zur Durchstrahlung der analysierten Proben. Aus diesem Grund müssen die zu analysierenden Bereiche ausreichend dünn sein (<200 nm). In weiterer Folge muss die Probe eine bestimmte Orientierung zum EBSD-Detektor aufweisen, damit die entstehende Kikuchi-Beugungsinformation auch detektiert werden kann. Durch Parameterstudien an Molybdän [110,111] konnte nachgewiesen werden, dass eine 52° Orientierung der APT-Spitzen zum einfallenden Elektronenstrahl beste Ergebnisse zeigt. Zusätzlich bietet dieser Winkel die Möglichkeit, die APT-Spitzen durch einen fokussierten Ionenstrahl (FIB)

zusätzlich zu bearbeiten. Jedoch wurde die FIB-Präparation nicht an den in dieser Arbeit untersuchten Zuständen angewandt, um eine Schädigung des Materials durch den Ga-Ionenstrahl zu vermeiden. Außerdem unterscheidet sich die TKD-Methode im Ursprung der Beugungsinformation gegenüber der EBSD-Methode. Es kommt aufgrund der Durchstrahlung zur Entstehung der Beugungsinformation an der Elektronstrahl abgewandten Seite, wie in Abbildung 19b schematisch dargestellt ist. Daher sollte für eine vollständige Charakterisierung der vorliegenden Phasen in der APT-Spitze idealerweise ein 360° Beugungs-Mapping durchgeführt werden. Da jedoch in der vorliegenden Arbeit die zu untersuchende Korngröße der Fe-Co Matrix $\sim 1 \mu\text{m}$ beträgt, konnte mit nur einem TKD-Scan die vorherrschende Matrix-Orientierung gemessen werden. Die gesammelten Beugungsinformationen wurden mit der EDAX OIM Software ausgewertet. Alle TKD-Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und bei einer Messschrittweite von 10 nm durchgeführt. Um die gemessene Orientierung zu verifizieren, wurden anschließend Feldionenmikroskop (FIM) Untersuchungen an den Atomsondenspitzen durchgeführt. Diese wurden bei 30 K mit Ne als Bildgas bei einem Unterdruck von $2,5 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt. Anschließend an die TKD- und FIM-Untersuchungen wurde die atomare Ordnungsstruktur in einer CAMECA Atomsonde LEAP 3000X-HR analysiert. Dazu wurden die Messungen im Spannungsimpuls-Modus mit einem Pulsanteil von 25% der Gleichspannung getätigt. Die gewählte Evaporationsrate von 1% und die Pulsfrequenz von 200 kHz führten zu einer konstanten Feldverdampfung von 2000 Atome/sec. Um den Einfluss der thermischen Schwingung der Metallatome so gering wie möglich zu halten, wurde eine Messtemperatur von 30 K gewählt. Zusätzlich wurden diese APT-Messparameter genutzt, um präzise chemische Analysen zu erhalten. Die Rückkonstruktion und Auswertung der Atomsondendaten erfolgte mit der CAMECA APT-Software IVAS Version 3.6.10. Dazu wurde der gemessene Spannungsverlauf über die Pulsanzahl als Basis für die Rückkonstruktion herangezogen. Der Anfangsradius der Rückkonstruktion wurde durch Annahme eines Evaporationfelds von 33 V/nm für Fe [112] als Hauptelement der Legierungen berechnet. Zur Auswertung der einzelnen Gitterebenen wurden sogenannte Spatial Distribution Mappings (SDM) verwendet. Dazu wurde die Rückkonstruktion so angepasst, dass der (200) Netzebenenabstand $d_{(002)\text{Fe}_{29}\text{Co}} = 1.43 \text{ \AA}$ entsprach.

Neben der APT-Ordnungscharakterisierung wurden zusätzliche 3-dimensionale (3D) tomographische APT-Untersuchungen an den mechanische legierten Legierungssystemen ausgeführt. Jedoch erfolgte die Feldverdampfung mittels Laserimpulsen von 0,3 nJ, da die Laser-Verdampfung wesentlich schonender wirkt als der Spannungsimpuls. Dazu wurde eine Evaporationsrate von 1% und eine Pulsfrequenz von 250 kHz gewählt, wodurch sich eine konstante Feldverdampfung von 2500 Atome/sec ergab. Jedoch wurde bei diesen Laser-APT-Analysen eine Temperatur

von 60 K gewählt, sodass die Evaporation zusätzlich sanfter erfolgte und somit ein frühzeitiges Brechen der APT-Spitzen vermieden wurde. Zur erweiternden Auswertung der APT-Daten wurden 1D-Konzentrationsprofile und chemische Analysen in sogenannten Region-Of-Interest (ROI) Bereichen und Isokonzentrationsflächen für bestimmte Elemente angewandt. Zuletzt genannte dienten der chemischen Phasenanalyse und daher wurde für die μ -Phase ein 30 at% Mo-Wert, für die Matrix ein 65 at% Fe-Wert, für die Ti-reichen Hartphasen ein 30 at% Ti-Wert, für die MoZrO-Dispersoide ein 40 at% Mo+Zr-Wert und für die MoTiNO-Phase ein MoTiZr-Wert von 60 at% gewählt.

Ergänzend zu den APT- und TEM-Untersuchungen wurde die B2-Ordnungsstruktur der Fe – 29 at% Co Matrix mit Hilfe von Neutronendiffraktometrie nachgewiesen. Der wesentliche Vorteil dieser Methode ist das größere Wechselwirkungsvolumen der untersuchten Proben, weshalb die Messung sehr verlässliche Ergebnisse liefert. Dazu wurde das STRESS-SPEC-Diffraktometer des Helmholtz Zentrum Geesthacht (HZG) verwendet, welches als Neutronenquelle den FRM II Versuchsreaktor der Universität München am Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ) nutzt. Die verwendete Neutronenwellenlänge von 1,603 Å wurde von einem Ge 311 Monochromator und einem 25" in-pile-Kollimator erzeugt [113]. Die Belichtungszeit wurde auf 10 min für die jeweilige 2 θ -Detektor Position festgelegt. Die Neutronendiffraktogramme wurden von den gemessenen 2D-Beugungsbildern mit Hilfe der Software STECA [114] berechnet. Die Software POWDERCELL v2.3 wurde zur Auswertung der Neutronendiffraktogramme herangezogen. Dazu wurde für die Auswertung der geordneten Fe – 29 at% Co Matrix eine Fe-Untergitterbesetzung von 100% Fe Atomen und für das Co-Untergitter eine Besetzung von 58% Co und 42% Fe Atomen angenommen. Für die ungeordnete Fe – 29 at% Co Matrix wurde eine homogene Verteilung der Elemente Fe und Co auf den beiden Untergittern angenommen.

Die Ordnungstemperatur des Weichglühzustandes wurde durch Dynamische-Differenzkalorimetrie (DSC) mit einem SETARAM LABOSYS EVO Instrument bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte durch Schmelzpunkte mehrerer Reinelemente [115]. Die DSC-Proben wurden aus dem wärmebehandelten Schlagbiegeproben (WQ, SC und AR) entnommen und zu Scheiben mit \varnothing 3,4 mm und einer Dicke von 0,35 mm mechanisch vorbereitet, sodass das Probengewicht 20 mg \pm 1 mg betrug. Als Tiegelmaterial wurde Al₂O₃ verwendet, wobei der Referenztiegel leer gelassen wurde. Die kontinuierlichen Aufheizexperimente wurden mit 6 K/min und 30 K/min Heizrate in einer dynamischen Ar-Atmosphäre mit einem konstanten Gasfluss von 20 ml/min durchgeführt.

Zusätzlich wurde an lösungsgeglühten Probezuständen das μ -Phasen-Auflösungsverhalten mit Röntgenbeugung (XRD) studiert. Zur verbesserten XRD-

Messung wurden die Proben nach dem Schleifen bis 1200 Körnung mit einem STRUERS LECTROPOL Gerät elektrolytisch poliert. Mit einem STRUERS A3-Elektrolyten wurde nach einer Strom-Spannungskurvenaufnahme ein idealer Polierbereich von 16 V bei 22 mA festgelegt. Die Polierzeit ergab sich mit 40 s. Unter 40 s wurden die mechanischen Spannungen nicht abgebaut und ein Polieren über 40 s führte zu einem zu starken Angriff der Fe-Co-(Mo-)Matrix. Die XRD-Untersuchungen erfolgten an einem BRUKER D8-ADVANCE mit Cu K α -Strahlung im 2 θ -Winkelbereich von 35° – 80°. Eine Schrittweite von 0,02° wurde gewählt und die Messgeschwindigkeit mit 4 sec/Schritt festgelegt. Der Phasenanteil wurde mittels der Software TOPAS Version 4.2 und einer verfeinerten Rietveld-Auswertung [116] aus dem XRD-Spektrum berechnet. Der XRD-Instrumentenabgleich wurde anhand von einem LaB $_6$ -Standard im zuvor genannten Winkelbereich durchgeführt. Die Startwerte zur Berechnung des Fit-Profiles sowie die Kristallstrukturen und die chemische Zusammensetzung der Phasen sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Eingabeparameter für die Rietveld- μ -Phasen-Anteilsberechnung

Gefügebestandteil	XRD-Phase	Kristallstruktur/ Gitterparameter	Chemische Zusammensetzung
Matrix Ausgangsgefüge	Fe-30Co	kubisch-raumzentriert a = 2,8 Å	Fe - 30 m% Co
Matrix Lösungsgeglüht	Fe-27Co- 12Mo	kubisch-raumzentriert a = 2,8 Å	Fe - 27 m% Co - 12 m% Mo
Primäre μ -Phase	(Fe,Co) $_7$ Mo $_6$	rhomboedrisch a = 4,7 Å ; c = 25,7 Å	Fe - 16 m% Co - 53 m% Mo

Die chemische Zusammensetzung der Phasen wurde durch EDX-Messungen im REM ermittelt. Die Gitterparameter der jeweiligen Phasen wurden als Fit-Parameter veränderlich angenommen, um bei der Phasenanteilsberechnung eine Rietveld-Verfeinerung durchführen zu können. Bei den durchgeführten Rietveld-Berechnungen wurden die Kristallitgrößen der betreffenden Phasen nicht in die Berechnung miteinbezogen.

3.4 Mechanische und technologische Werkstoffprüfung

Zur Bestimmung der Härte wurden Rockwellhärtemessungen (DIN 50103, Skala C) und Vickershärtemessungen (DIN 50133) angewandt. Die HRC150-Rockwellhärtemessungen wurden am Härteprüfer EMCO Test M4R-075 und die HV10-Vickershärtemessungen mit dem Härteprüfgerät EMCO Test M4C 025 G3M mit einer Belastung von 10 kg durchgeführt. Um etwaige Nachgiebigkeitseinflüsse der STRUERS POLYFAST Einbettmasse zu vermeiden, wurden die Härtemessungen an planparallel geschliffenen und anschließend feingeschliffenen (800 Körnung) sowie im Fall der Vickershärtemessungen an polierten Probenzuständen gemessen. Dazu wurde bei beiden Verfahren aus drei gültigen Härteeindrücken ein gemittelter Härtewert bestimmt.

Die Beurteilung des Bruchzähigkeitsverhalten der hartphasenverstärkten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierungen wurde durch Eindringrisswiderstandsmessungen durchgeführt. Dies ist ein spezielles Prüfverfahren der linear-elastischen Bruchmechanik, bei welcher die Radialrisse (Palmquistrisse), ausgehend von den Ecken des Vickerseindrucks, zur Berechnung des Eindringrisswiderstands herangezogen werden [117]. Zur Prüfung wurden HV50 Vickerhärteeindrücke am Härteprüfgerät EMCO Test M4R-075 in die bei 1190°C lösungsgeglühten und bei 560°C ausgelagerten Probenzuständen eingebracht und die entstandenen Palmquist-Risse mit Hilfe des Licht- und Rasterelektronenmikroskops vermessen. Der Eindringrisswiderstand (K_{ICR}) wurde mit der Gleichung 3.1 berechnet [118].

$$K_{ICR} = \delta \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad \text{Gleichung 3.1, nach [118]}$$

Der Formfaktor δ wurde durch Referenzmessungen von bekannten K_{IC} -Bruchzähigkeitswerten [7] der ausgehärteten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Basislegierung kalibriert. E beschreibt den E-Modul (223 GPa [1]), P die Belastung (490 N), c die Eindrucksdiagonale und H die Härte, welche über Gleichung 3.2 definiert ist:

$$H = \frac{P}{2a^2} \quad \text{Gleichung 3.2, nach [118]}$$

Wie der Gleichung 3.2 zu entnehmen ist, wird die „Härte“ über die Risslänge a berechnet.

Zur Beurteilung der Festigkeits- und Verformungseigenschaften wurden statische Zugversuche bei Raumtemperatur (25°C) durchgeführt. Da die Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung, unabhängig vom Wärmebehandlungszustand, generell ein sprödes Werkstoffverhalten aufweist, wurde, wie in Abbildung 20 dargestellt, eine spezielle Low-Cycle-Fatigue (LCF) -Probengeometrie verwendet. Der Prüfquerschnitt betrug 9 mm bei einer Messlänge von 12 mm. Die Zugversuchsmessung erfolgte an der Universalprüfmaschine INSTRON 8803 mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 µm/sec bis zum Bruch der Proben. Es wurden für den jeweiligen Wärmebehandlungszustand mindestens 3 Proben geprüft und die mechanischen Kennwerte als Mittelwert berechnet.



Abbildung 20: Verwendete LCF-Probengeometrie für Zugversuchsuntersuchungen.

Zusätzlich wurden die ausgehärteten Werkstoffzustände im 4-Punkt-Biegeversuch an einer Zwick Z250 Universalprüfmaschine bei Raumtemperatur (25°C) geprüft. Dazu wurden 50 Rundproben pro Wärmebehandlungszustand mit den Abmessungen $\text{Ø } 5 \times 50 \text{ mm}^3$ getestet. Der Rollendurchmesser betrug $\text{Ø } 5 \text{ mm}$, die Stützweite 30 mm und die Spannweite 7,5 mm. Der 4-Punkt-Biegeversuch wurde mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min durchgeführt. Die mechanischen Kennwerte wurden als Mittelwert aller Messungen berechnet.

Um das Werkstoffverhalten unter schlagender Beanspruchung zu charakterisieren, wurden Schlagbiegeversuche an ungekerbten Proben mit rechteckigem Querschnitt durchgeführt. Dazu wurde eine Probengeometrie von $7 \times 10 \times 55 \text{ mm}^3$ nach dem Stahl und Eisen Prüfblatt 1314 gewählt. Mit einem ZWICK RKP 300 J Schlagpendel wurden die Schlagbiegeproben entlang der 7 mm Probenlänge bei Raumtemperatur (25°C) geschlagen. Die Schlagbiegearbeit wurde als Mittelwert von 5 gültigen Schlagbiegeversuchen errechnet.

Am Basiswerkstoff und an den hartstoffverstärkten Legierungssystemen wurden Warmumformversuche zur Beurteilung der Herstellbarkeit der Legierungen durch Schmiede- und Walzprozesse ausgeführt. Dazu wurden zylindrische Proben mit $\text{Ø } 5 \times 10 \text{ mm}$ spanend gefertigt und in einem Umformdilatometer DIL805A/D der Firma TA INSTRUMENTS unter einer Vakuumatmosphäre von $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

umgeformt. Dazu wurde mit einer Aufheizrate von 115 K/min die Probe auf 1150°C erhitzt und diese Temperatur für 10 min gehalten. Danach wurde bei dieser Temperatur mit einer Umformgeschwindigkeit von $\dot{\varphi} = 1 \text{ sec}^{-1}$ bis zu einer logarithmischen Formänderung von $\varphi = 0,7$ verformt und anschließend mit $\lambda = 0,06$ bis auf Raumtemperatur mit N₂-Gas kontinuierlich abgekühlt. Die Probentemperatur wurde während des gesamten Prozess durch ein Typ S (Pt/Pt6Rh) -Thermoelement gesteuert und überwacht.

Durch Ball-on-Disc (BOD) Tribologieversuche wurde das kombinierte abrasive und adhäsive Verschleißverhalten der hartphasenverstärkten Legierungen charakterisiert. Dazu wurden planparallele, scheibenförmige, polierte Proben mit einer Dimension von Ø 40 x 5 mm verwendet, welche zuvor bei 1190°C für 10 min lösungsgeglüht und bei 600°C für 3 h ausgelagert wurden. Die Versuche wurden mit einem CSM Tribometer bei einer konstanten Last von 6 N bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 37% durchgeführt. Als Gegenkörper kamen Al₂O₃-Kugeln mit einem Durchmesser von Ø 6 mm zum Einsatz. Der Verschleißgrabenradius betrug 7 mm, der Gleitweg 300 m und die Scheibenumfangsgeschwindigkeit 0,1 m/s. Um die tribologischen Eigenschaften der Hartverbundwerkstoffe zu verifizieren, wurden die Tribometerversuche auch an ausgehärteten Zuständen der Schnellarbeitsstähle des Typs Böhler S290 und S390 durchgeführt. Dazu erfolgte das Härten bei 1185°C für 7 min mit Ölabschreckung, gefolgt von einer dreimaligen Anlasswärmebehandlung bei 560°C für jeweils 2 h mit anschließender Luftkühlung. Zusätzlich wurden das Tribologieverhalten an einer kommerziell großtechnisch hergestellten MC90 Intermet (S903) sowie an einer pulvernitrierten VN-verstärkten MC90 Intermet-Versuchslegierung (S907) beurteilt. Zuletzt genannte Legierungen wurden gleich wie die Hartphasenlegierungen lösungsgeglüht und ausgelagert.

4 Ergebnisse und Diskussion - Hartphasenverstärkung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hartphasenverstärkung präsentiert und mit den theoretischen Grundlagen verglichen und diskutiert.

4.1 Thermocalc-Berechnungen

Das Stabilitätsverhalten der Hartphasen im System Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo wurde durch THERMOCALC[®] Gleichgewichtsberechnungen bewertet. Abbildungen 21a bis f veranschaulichen die Phasenanteilsdiagramme für die jeweiligen Legierungen im Temperaturbereich zwischen 500°C und 1500°C. In allen Legierungssystemen konnten die Hauptgefügebestandteile Austenit, Ferrit, μ -Phase und die jeweilige Hartphase abgebildet werden. Hingegen konnte durch die Berechnungen keine Ordnungsphase α' und kein δ -Ferrit berechnet werden, da die thermodynamischen Daten für diese Phasen in der TCFE2-Datenbank nicht vorhanden sind. Außerdem ergeben alle Berechnungen eine μ -Phasen-Auflösungstemperatur bei ~1050°C. Jedoch wurde experimentell und durch thermodynamische Berechnungen (MCFE3-Matcalc[®]-Stahl-Datenbank, siehe Abbildung 2) die μ -Phasenauflösungstemperatur mit 1200°C bestimmt [6]. Auf Grund dieser Abweichungen vom Realverhalten wurden die unterschiedlichen Legierungssysteme nur qualitativ miteinander verglichen.

Beim Vergleich der Abbildungen 21a und b erkennt man, dass es durch die Zugabe von 10 vol% TiN zu keiner Änderung des Legierungssystems kommt, bzw. die Hartphase bis zum Auftreten einer schmelzflüssigen Phase stabil bleibt. Hingegen zeigt sich bei der Legierung mit 10 vol% TiCN in Abbildung 21c, dass TiCN nicht so stabil wie TiN ist. Es bilden sich im Ferritgebiet geringe Anteile (<1 vol%) an M_6C -Karbiden. Diese Hartphasenauflösungserscheinungen und die daraus folgende M_6C -Karbiddbildung kann in den Systemen mit 10 vol% NbC in Abbildung 21d und 10 vol% TiC in Abbildung 21e noch stärker beobachtet werden. Dabei werden in beiden Systemen bis zu 5 vol% M_6C -Karbide bei 500°C vorausgesagt. Da diese Karbide sehr Mo-reich sind, fehlt somit Mo zur Bildung der μ -Phase, weshalb auch der μ -Phasenanteil auf 15 bis 18 vol% verringert wird. Dies hätte zur Folge, dass die für den Schneidprozess notwendige Härte von über 65 HRC nicht erreicht wird und der Werkstoff somit nicht mehr zweckgemäß einsetzbar wäre. Ergänzend kann festgestellt werden, dass mit zunehmender Instabilität der Hartphasen, und der damit verbundenen Aufnahme der Nichtmetallatome ins Matrixgitter, die Schmelztemperatur stetig sinkt.

4. Ergebnisse und Diskussion - Hartphasenverstärkung

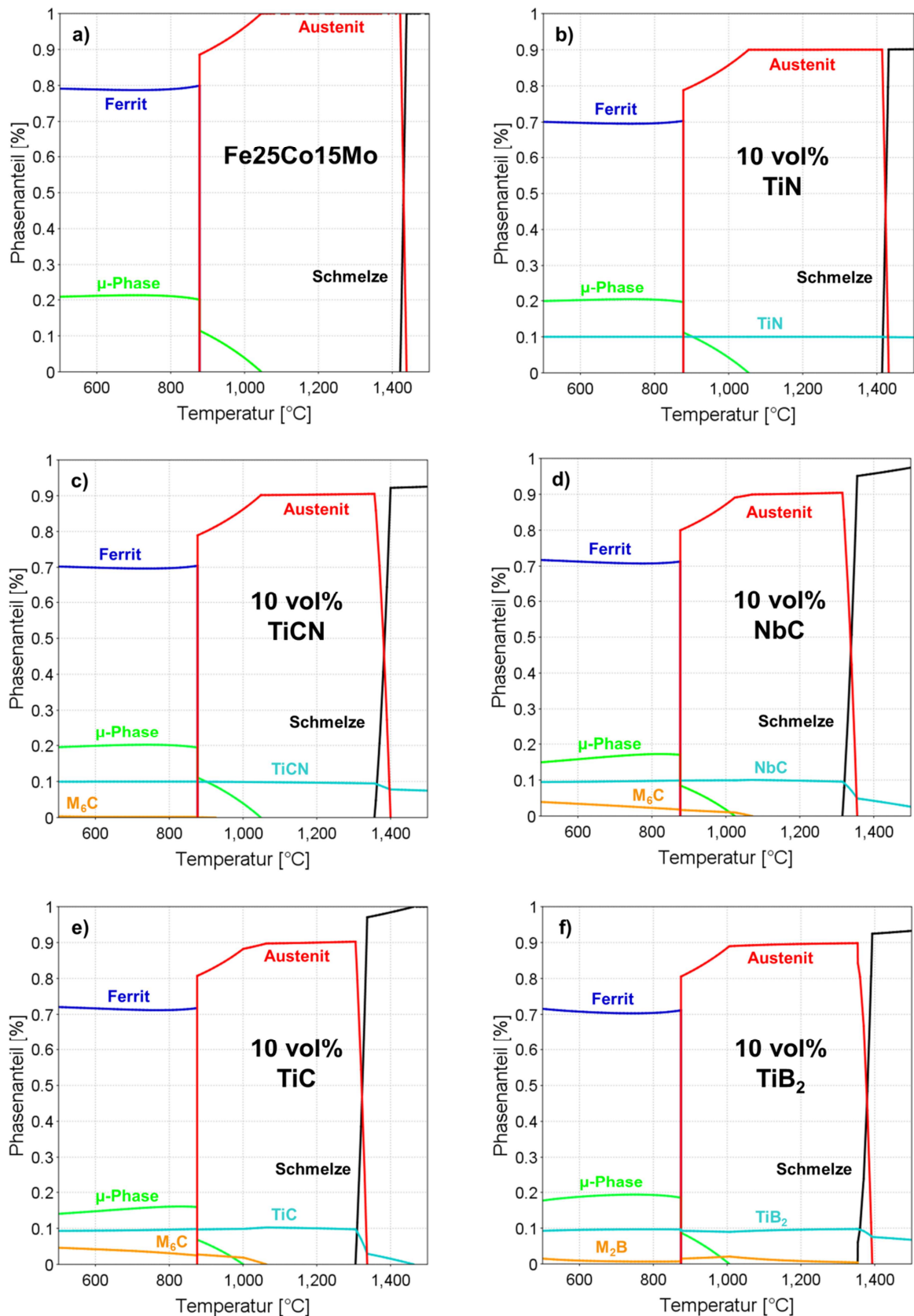


Abbildung 21: Phasenanteilsdiagramme der a) Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung, zusätzlich legiert mit 10 vol% b) TiN , c) TiCN, d) NbC, e) TiC und f) TiB₂. Die Berechnungen verdeutlichen, dass die beiden Hartphasen TiN und TiCN eine ausreichende Stabilität im System Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo besitzen.

Die berechneten Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Auflösungsverhalten von TiC und NbC Hartphasen im Legierungssystem Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo. Danninger und Rouzbahani [95,96] mischten Fe-, Co- und Mo-Elementarpulver mit den Hartphasen und sinterten die Pulvermischungen im Temperaturbereich von 1300°C bis 1360°C. Es zeigte sich, dass es beim Sintern zur NbC- und TiC-Auflösung sowie zur Ausbildung eines Karbidnetzwerks an den Korngrenzen kommt. Dieser Karbidauflösungsprozess ist auch von karbidverstärkten Schnell- und Kaltarbeitsstählen bekannt [52]. Bei diesen Werkstoffgruppen ist der Auflösungsmechanismus hingegen erwünscht. Die Auflösung der Karbidhartphasen und Wiederausscheidung von nm-großen Karbiden erhöht zusätzlich die Sekundärhärte und trägt zur Stützwirkung der Hartphasen im Diffusionsbereich zwischen der Matrix und dem Hartphasenpartikel bei [52,78,119]. Geringe Mengen C können auch in der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung die Biegefestigkeit durch die Ausscheidung nm-großer Karbide erhöhen [3]. Dieser Effekt kommt jedoch nur bei niedrigen Auslagerungstemperaturen zum Tragen, da über 600°C die μ -Phasenausscheidungen bei längerer thermischer Einwirkung ein geringeres Vergrößerungsverhalten aufweisen, wodurch auch die Warmhärte über längere Zeit erhöht bleibt [4].

Im Legierungssystem mit 10 vol% TiB₂ in Abbildung 21f kommt es zur M₂B-Boridbildung, wodurch, ähnlich den Karbid-Systemen, der verbleibende μ -Phasenanteil verringert wird. Die M₂B-Boridbildung wurde auch in TiB₂-verstärkten Werkzeugstählen beobachtet [42,52]. Die durch mechanisches Legieren eingebrachten TiB₂-Partikeln reagierten beim SLPS-Vorgang mit dem Fe-Matrixwerkstoff, sodass unerwünschte TiC- und Fe₂B-Phasen gebildet wurden.

Auf Basis dieser thermodynamischen Berechnungen wurden die ersten hartphasenverstärkten Legierungssysteme (siehe Tabelle 5) festgelegt. Da die Hartphasenauflösung zu veränderten μ -Phasenvolumenanteilen und zusätzlich zur Bildung von unerwünschten Phasen führt, wurden nur die Hartphasen TiN und TiCN für die ersten Mahlstudien ausgewählt.

4.2 Mahlparameterstudie und Herstellung der hartphasenverstärkten Legierungssysteme

Das Hartphasenpulver wurde mit dem Metallpulver im Taumelmischer vorgemischt und danach im Attritor mechanisch legiert. Um eine homogene Verteilung der Hartphasen im Gefüge zu gewährleisten, wurden Mahlstudien durchgeführt. Dazu wurde der Einfluss der Ausgangsmetallpulvergröße, des Kugelmaterials, der Mahlzeit und der Hartphasenart charakterisiert.

In der ersten Mahlstudie wurden 10 vol% und 15 vol% TiN (3 μm) sowie 10 vol% TiCN (2 μm) Hartphasenpulver mit dem Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Pulver mit 100Cr6-Stahlkugeln für 12 h mechanisch legiert. Als Ausgangsmetallpulvergröße wurde ein Korngrößenbereich von 0 – 400 μm gewählt (siehe Abbildung 15).

Die REM-Bilder in Abbildung 22 veranschaulichen das Gefüge der mechanisch legierten Pulverpartikeln. Die Übersichtsaufnahmen in den Abbildungen 22a, c, und e verdeutlichen, dass das mechanische Legieren zu einer inhomogenen Verteilung der Hartphasen innerhalb der Pulverteilchen geführt hat. In allen Pulvervarianten weisen die Pulverpartikeln hartphasenfreie Bereiche auf. Jedoch besitzt die Legierung mit 5 vol% TiN geringere Anteile an Gefügebereichen ohne Hartphasen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine zunehmende Hartphasenfraktion die Mahlzeit zur vollständigen Homogenisierung erhöht. Zudem zeigt sich, dass es innerhalb der Pulverpartikeln zu einem lamellaren Aufbau, bestehend aus Metallmatrix mit und ohne Hartphasen, kommt. Diese lamellenartige Struktur ist für den mechanischen Legierungsprozess charakteristisch [53,54,56,60]. Da jedoch die Lamellenabstände sowie die Lamellendicken zwischen 30 bis 50 μm breit sind, kann darauf geschlossen werden, dass eine längere Mahlzeit nötig wäre, um diese Pulvermischungen zu homogenisieren. In weiterer Folge kann den Übersichtsaufnahmen sowie den zugehörigen Detailaufnahmen in den Abbildungen 22b, d und f entnommen werden, dass die TiN und TiCN Hartphasenteilchen auf eine Größe von 50 – 500 nm zerkleinert wurden. Dieser Umstand ist auf den hohen Energieeintrag des Kugelmahlens zurückzuführen. Durch unzählige Schlag- und Scherverformungen brechen die spröden Hartphasenpulverteilchen, sodass innerhalb der ersten Mahlstunde die Hartphasen, logarithmisch mit der Mahldauer, sehr rasch zerkleinert werden [54,64]. In Anwesenheit des duktilen Metallpulvers werden die zerkleinerten Hartphasen in die duktilere Metallmatrix eingebaut und bei nachfolgenden Stoßprozessen nur mehr geringfügig weiter zerkleinert, bis ein Steady-State Bereich des Mahlvorgangs erreicht wird [53,54,60].

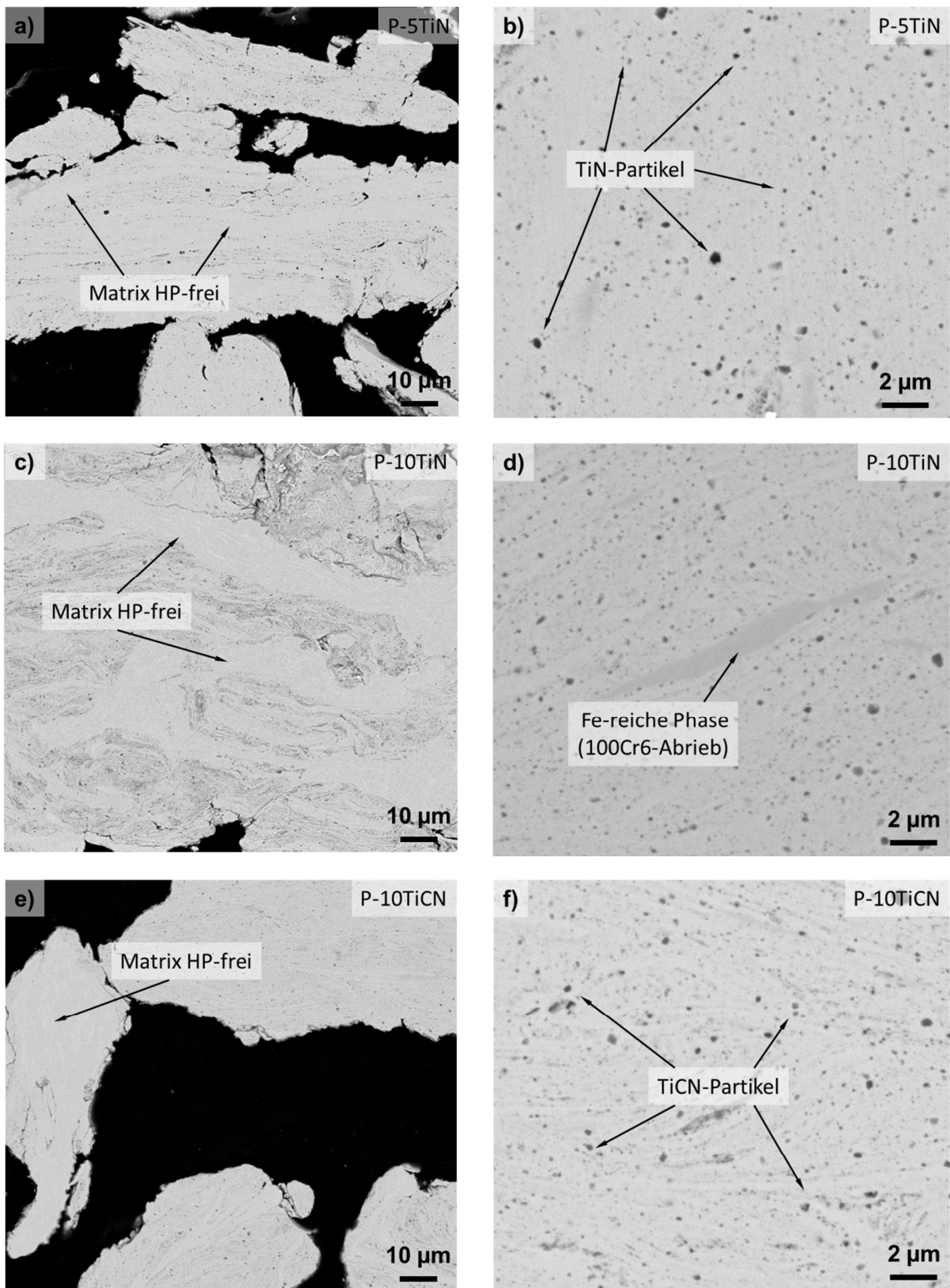


Abbildung 22: REM-Gefügebildungen im BSE-Modus der mechanisch legierten Pulverteilchen der hartphasenverstärkten Legierungssysteme a) P-5TiN mit b) dazugehöriger Detailaufnahme sowie c) P-10TiN mit d) dazugehöriger Detailaufnahme und e) P-10TiCN mit f) dazugehöriger Detailaufnahme. Die Mahlparameter der ersten Mahlstudie führten zu einer inhomogenen Hartphasenverteilung.

Ergänzend zeigt die Abbildung 22d einen längsgestreckten Gefügebereich, welcher im BSE-Modus dunkler erscheint. Da es sich dabei um eine Kontraständerung auf Grund veränderter chemischer Zusammensetzungen handelt, wurden an dieser Stelle EDX-Analysen, dargestellt in Abbildung 23, durchgeführt.

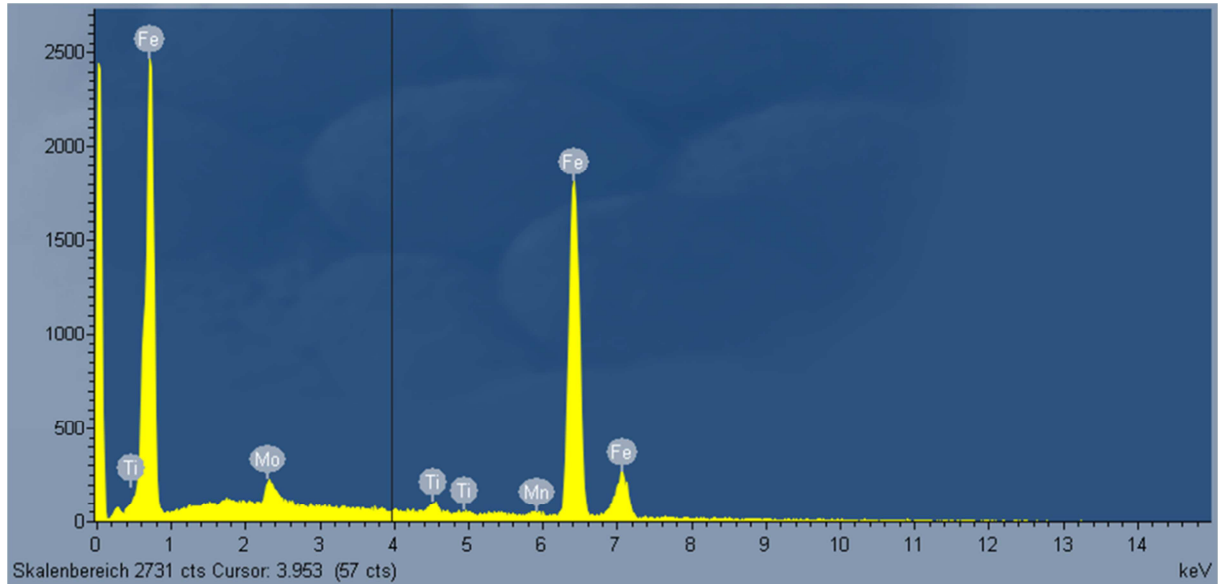


Abbildung 23: EDX-Spektrum der Fe-reiche Phase des mechanisch legierten Pulverpartikels der P10-TiCN Legierung. Der hohe Anteil an Fe und die geringen Anteile an Mn lassen auf einen 100Cr6-Kugelabrieb auf Grund des mechanischen Legierens schließen.

In der EDX-Analyse konnten hohe Anteile an Fe sowie geringe Mengen an Mn nachgewiesen werden. Dadurch, dass dieser Bereich dunkler als die Matrix erscheint und dementsprechend geringer mit schweren Elementen, wie Co und Mo legiert ist, wird daher vermutet, dass dieser „Fremdkörper“ ein Abrieb des Mahlkugelmaterials (100Cr6) ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Mahlvorgang nicht nur zwischen den Pulverteilchen zu Kaltverschweißungs- und Aufbrechvorgängen führt, sondern auch das Mahlwerkzeug (Rührer und Mahlkugeln) durch diese mechanischen Prozesse verschleißt. Suryanarayana [64] berichtete, dass durch mechanisches Legieren mit Stahlkugeln das fertige Mahlgut mit ~4 m% Fe kontaminiert wird. Da aber bereits geringe Mengen an Mn und Cr im Ausgangsmetallpulver vorhanden sind (Tabelle 1), kann davon ausgegangen werden, dass die Stahlkugel-Verunreinigungen die Eigenschaften der hartphasenverstärkten Legierungen nicht wesentlich beeinflussen.

Obwohl die Hartphasen inhomogen in den Pulverteilchen verteilt sind, wurden die mechanisch legierten Pulver in Kapseln gefüllt und durch HIP kompaktiert. Dies diente dazu, um das vorausgesagte Stabilitätsverhalten der thermodynamischen Berechnungen (Abbildung 21) am HIP-Gefügestand mikrostrukturell im LIM1 und im REM zu bewerten. Abbildung 24 zeigt exemplarisch einen polierten Querschliff der geHIPten P-10TiN Legierung.



Abbildung 24: Makroskopische Aufnahme der geschliffenen und polierten Scheibe eines HIP-Materials. Durch den HIP-Prozess wurde ein makroskopisch porenfreies und rissfreies Gefüge hergestellt.

Abbildung 24 stellt exemplarisch, für alle in dieser Arbeit hergestellten Hartphasenverbundwerkstoffe, dar, dass es durch den HIP-Prozess zu einer makroskopisch dichten und rissfreien Gefügeausbildung über den gesamten Kapselquerschnitt kommt. Die LIM-Übersichtsaufnahmen der HIP-Mikrostruktur der hartphasenverstärkten Legierungen der 1. Mahlstudie sind in Abbildung 25 dargestellt.

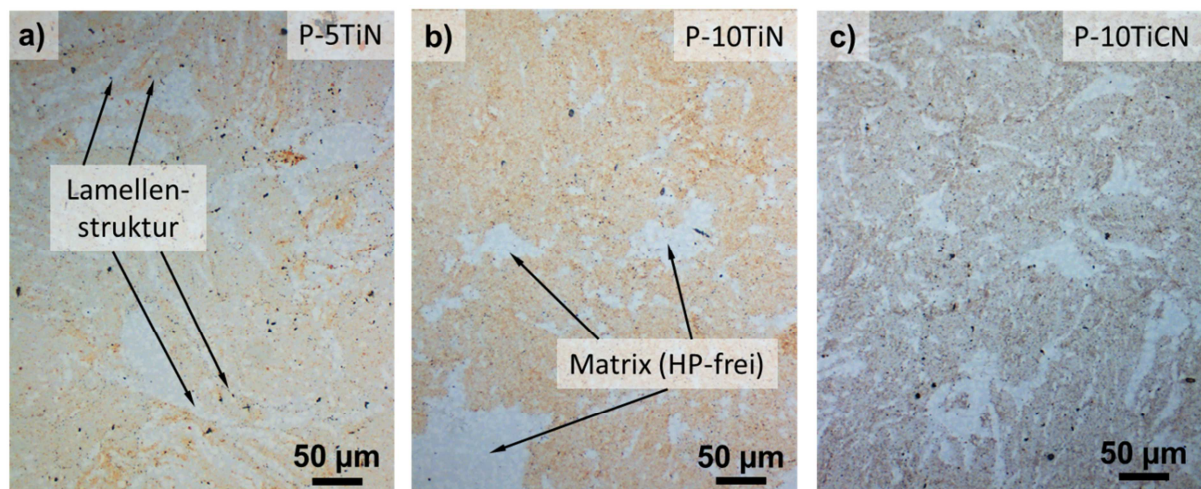


Abbildung 25: LIM-Aufnahmen der ungeätzten HIP-Gefügestruktur der Hartphasenverbundwerkstoffe a) P-5TiN b) P-10TiN und c) P-10TiCN. Einheitlich weisen alle HIP-Zustände HP-freie Gefügebereiche auf. Der lamellenartige Gefügebau ist auch nach dem HIPen existent.

Vergleichend weisen alle drei LIM-Aufnahmen der Abbildungen 25a, b und c hartphasenfreie Gefügebereiche auf. Die hellen Bereiche kennzeichnen die hartphasenfreien Matrixbereiche und die dunklen Bereiche sind hartphasenlegiert. Legierung P-5TiN in Abbildung 25a besitzt tendenziell einen geringeren Anteil an hartphasenfreien Bereichen. Dies konnte auch bei den mechanisch legierten Pulverpartikeln beobachtet werden (Abbildung 22a). Die durch den Mahlprozess eingebrachte Lamellenstruktur ist auch nach dem HIP-Prozess vorhanden. Um das

Gefüge detaillierter zu charakterisieren, wurden die HIP-Proben zusätzlich im REM analysiert.

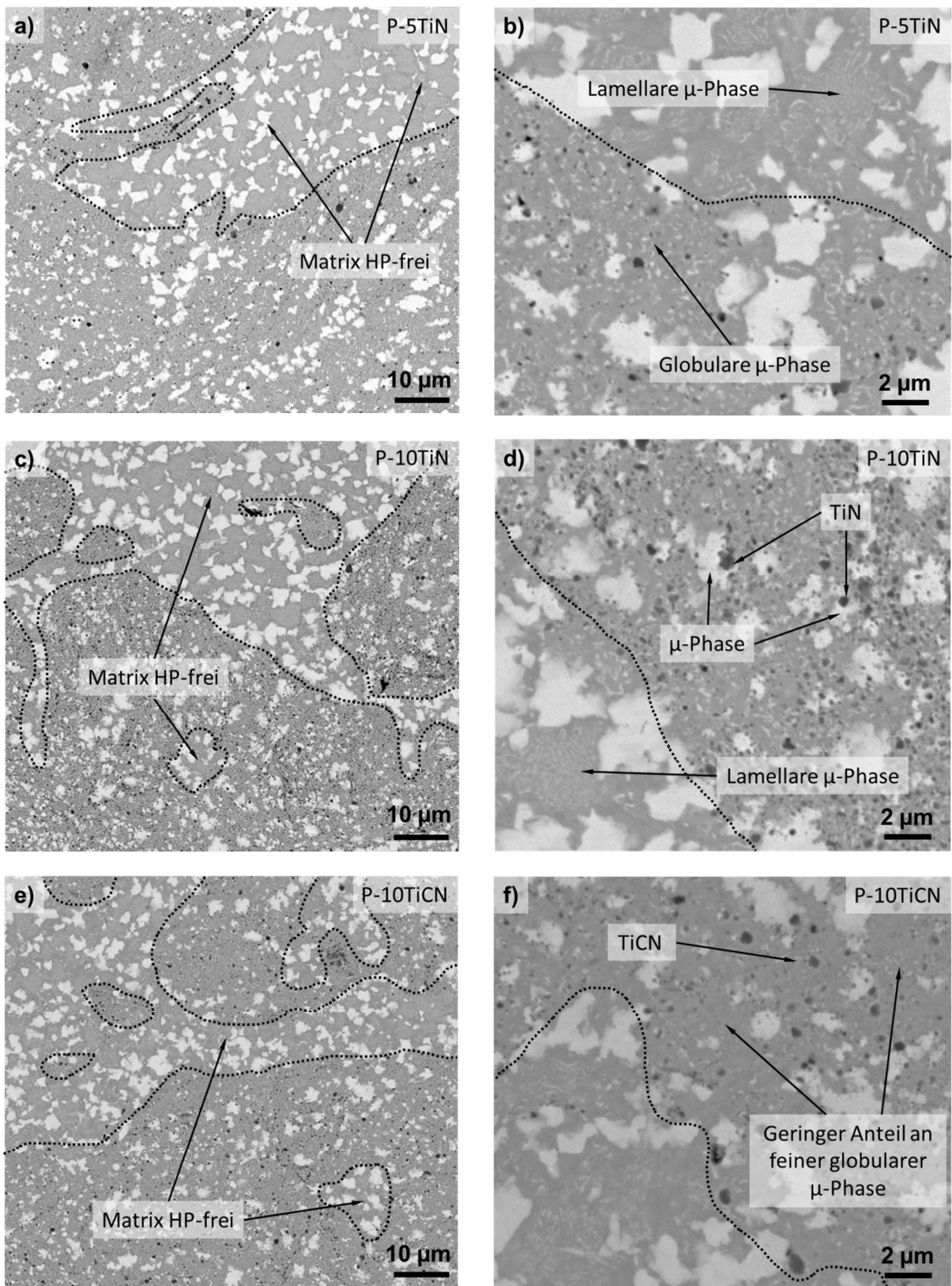


Abbildung 26: REM-Gefügebildungen im BSE-Modus der HIP-Zustände der hartphasenverstärkten Legierungssysteme a) P-5TiN mit b) dazugehöriger Detailaufnahme sowie c) P-10TiN mit d) dazugehöriger Detailaufnahme und e) P-10TiCN mit f) dazugehöriger Detailaufnahme.

Die REM Übersichtsaufnahmen in den Abbildungen 26a, c und e der geHIPten Zustände lassen ein dichtes Gefüge, bestehend aus Matrix, TiN und TiCN-Hartphasenpartikeln sowie beim HIP-Prozess gebildeten primären μ -Phasenpartikeln, erkennen. Die Dichte des Gefüges wird durch die nm-Größe der Hartphasen begünstigt. Grobe μm -große Hartphasen können aufgrund der Inkompressibilität der Hartphasen (z.B.: TiC) zu einer erhöhten Porosität nach dem HIP-Prozess führen [120]. Im Vergleich mit den REM Gefügaufnahmen der mechanisch legierten Pulverteilchen in Abbildung 22 lässt sich erkennen, dass sich TiN als auch TiCN als stabil erweisen, wie es durch die Thermocalc Berechnungen vorausgesagt wurde (Abbildung 21). Die thermische Stabilität sowie eine ausgezeichnete Benetzbarkeit von TiN beim HIP-Prozess wurde auch in austenitischen sowie ferritischen TiN-verstärkten Hartstoffverbundwerkstoffen nachgewiesen [55,78,80].

Die hartphasenfreien Matrixbereiche sind mit der punktierten Linie hervorgehoben. Die REM-Aufnahmen verdeutlichen, dass Matrixbereiche ohne Hartphasen einen höheren Anteil an 1 – 5 μm großen μ -Phasenausscheidungen aufweisen. Die Detailaufnahme des Hartstoffverbundes mit 5 vol% TiN in Abbildung 26b zeigt die Unterschiede im μ -Phasenausscheidungsverhalten zwischen hartphasenfreien und mechanisch legierten Matrixbereiche auf. Während sich in den Matrixbereichen eine für den HIP-Zustand kennzeichnende lamellare Ausscheidung der μ -Phase bildet (Abbildung 13a), kann diese μ -Phasenmorphologie in den mechanisch legierten Bereichen nicht gefunden werden. Stattdessen scheiden sich nm-große globulare μ -Phasenausscheidungen aus. Der Detailaufnahme der Hartstofflegierung mit 10 vol% TiN in Abbildung 26d kann entnommen werden, dass die primären μ -Phasenausscheidungen meistens in Verbindung mit TiN-Partikeln auftreten. Daraus wird geschlossen, dass es an den zuvor eingebrachten TiN-Hartphasen beim HIP-Prozess zur heterogenen Keimbildung der μ -Phase kommt. Dies kann durch die Untersuchungen von Pagounis et al. [55] erklärt werden. Es wurde beobachtet, dass es am Interface zwischen TiC-Hartphasen und der Fe-Matrix zur Ausbildung eines Versetzungsnetzwerks auf Grund der Kristallgitterunterschiede sowie auf Grund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, welche beim Abkühlen zu zusätzlichen Eigenspannungen führen, kommt. Dementsprechend ist in diesen Gefügebereichen eine hohe Gitterfehlstellenkonzentration vorhanden, welche die Keimbildung von μ -Phasen wesentlich unterstützt. Dies erklärt, warum TiN-Partikel im Inneren von μ -Phasen auftreten. Ähnliche Mechanismen können auch im 10 vol% TiCN-legierten Hartstoffverbundsystem P10-TiCN beobachtet werden. Hingegen zeigt die Abbildung 26f, dass der Anteil an globularer μ -Phase in den mechanisch legierten Bereichen, gegenüber dem 10 vol% TiN System (Abbildung 26d), geringer ist. Zudem sind die verbleibenden TiCN-Partikeln tendenziell größer, da weniger nm-

große TiCN Hartphasenpartikeln als bei der 10 vol% TiN Hartstofflegierung vorhanden sind. Dies könnte auf die höhere Härte der TiCN-Hartphasen zurückzuführen sein, wodurch der Zerkleinerungsprozess beim mechanischen Legieren verlangsamt bzw. verzögert wird [52].

Auf Basis dieser ersten Mahlstudie konnte festgestellt werden, dass die verwendeten Mahlparameter zu keiner Homogenisierung der Hartphasen führten. Um die Homogenisierung zu verbessern, wurde für die zweite Mahlparameterstudie ein Metallpulvergrößenbereich von 0 – 140 μm verwendet. Zur Charakterisierung des Mahldauereinflusses auf die Homogenisierung wurden der TiN-Hartphasenvolumenanteil mit 10 vol% und 15 vol% sowie die Mahldauer mit 4 h, 8 h und 12 h variiert. Zusätzlich wurde die TiN Hartphasenpulvergröße auf 17 μm erhöht. Die Ergebnisse dieser Mahlstudie sind in Abbildung 27 durch die REM-Gefügebildungen der mechanisch legierten Pulverteilchen gegenübergestellt.

Der Einfluss der Mahldauer ist bei beiden Hartphasenfraktionen ersichtlich. Mit zunehmender Mahlzeit nimmt der Homogenisierungsgrad zu. Abbildung 27a des Systems mit 10 vol% TiN verdeutlicht, dass es nach 4 h mechanischen Legieren zu einer grob lamellaren Pulverpartikelstruktur kommt. Diese Inhomogenität kann durch 12 h Mahlen (Abbildung 27d) fast vollständig beseitigt werden. Jedoch zeigt Abbildung 27f, dass trotz 12 h Mahlzeit, die Homogenisierung bei 15 vol% TiN nicht vollständig erreicht wird. Es lässt sich aber deutlich aus Abbildungen 27e und f schließen, dass die Verwendung eines Metallpulvers mit geringerer Ausgangspulverkorngroße die Hartphasenhomogenisierungsdauer zu niedrigeren Mahlzeiten verkürzt. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass mit größer werdenden Metallpulverpartikeln der nötige Energieeintrag zur Homogenisierung stetig zunimmt [53,54]. Zusätzlich wurde durch die Verwendung eines 17 μm TiN-Pulvers bewiesen, dass die Ausgangspulvergröße der TiN Hartphasen keinen Einfluss auf die Hartphasenendgröße ausübt, da, ähnlich den Mahlversuchen mit 3 μm TiN Partikelgröße (Abbildungen 22 und 26), die TiN-Hartphasen wiederum auf 50 – 500 nm zerkleinert wurden. Obwohl Abbildung 27a erkennen lässt, dass nach 4 h mechanisch Legieren noch nicht vollständig zertrümmerte TiN-Hartphasen vorhanden sind, wodurch die Größe der TiN-Partikel teilweise 1 bis 2 μm beträgt. Außerdem verdeutlicht Abbildung 27b, dass es innerhalb des hartphasenfreien Metallpulverpartikels zu längsgestreckten lamellaren μ -Phasenbereichen kommt. Die μ -Phasen- bzw. Mo-Seigerungen sind schon im Ausgangspulvergefüge existent (Abbildung 16). Durch den Mahlprozess kommt es dementsprechend zur Längsstreckung dieser Gefügebestandteile.

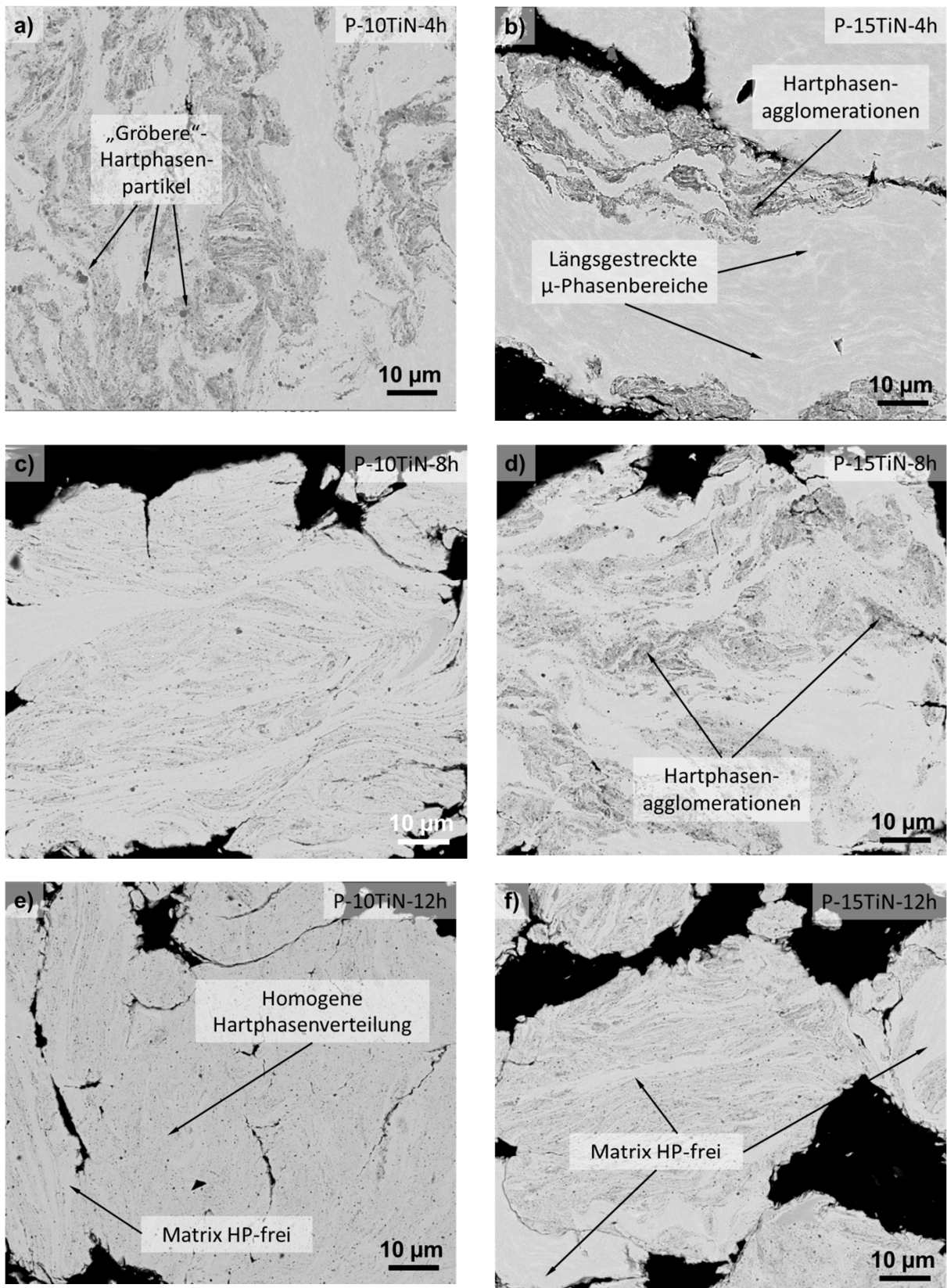


Abbildung 27: REM-Gefügeaufnahmen im BSE-Modus der mechanisch legierten Pulverteilchen der a) P-10TiN-4h b) P-10TiN-8h c) P-10TiN-12h, d) P-15TiN-4h e) P-15TiN-8h und f) P-15TiN-12h hartphasenverstärkten Legierungsvarianten. Die Einflüsse von Mahlzeit und Hartphasenanteil auf die Homogenität sind beim Vergleich der REM-Aufnahmen klar ersichtlich.

Anschließend an diese zweite Mahlstudie wurde das Stabilitätsverhalten der Hartphasen genauer charakterisiert. Dies wurde an den mechanisch legierten Varianten mit 15 vol% TiN sowie mit jeweils 10 vol% TiCN, TiB₂ und TiC verstärkten Pulverlegierungen durchgeführt. Wie zuvor bei der ersten Mahlstudie angeführt, konnte durch die REM-Charakterisierung der TiN und TiCN verstärkten Legierungssysteme nach dem HIP-Zustand keine Auflösung der Hartphasen beobachtet werden (Abbildungen 22 und 26). Daher wurden zur Bestätigung der Phasenanteilsberechnungen (Abbildung 21) TiB₂ und TiC Hartstoffverbundwerkstoffe durch eine dritte Mahlstudie hergestellt (Herstellparameter können Tabelle 5 entnommen werden). Abbildung 28 zeigt eine Gegenüberstellung der REM-Gefügebildungen der mechanisch legierten Pulverteilchen und der geHIPten Proben der 10 vol% TiB₂ und 10 vol% TiC Hartstoffverbundwerkstoffe.

Durch den HIP-Prozess ist es in beiden Legierungssystemen zur Auflösung der Hartphasen gekommen, wobei im System mit TiC, dargestellt in den Abbildungen 28a und c, die Auflösung wesentlich stärker ausgeprägt ist. Dieses Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen, veranschaulicht in den Abbildungen 21e und f. Bei beiden Systemen wurde eine Hartphasenauflösung und eine zusätzliche Karbid- bzw. Boridbildung vorausgesagt. Außerdem wurde durch die Phasenanteilsberechnungen auch das Hartphasenauflösungsverhalten qualitativ korrekt berechnet. Beim Vergleich der Gefügebildungen des TiC legierten Systems (Abbildungen 28a und c) kann dieser verstärkte Auflösungsmechanismus bestätigt werden. Da eine Karbid- oder Boridbildung im System Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo gänzlich unerwünscht ist, wurden diese mechanisch legierten Varianten nicht weiter charakterisiert bzw. verwendet.

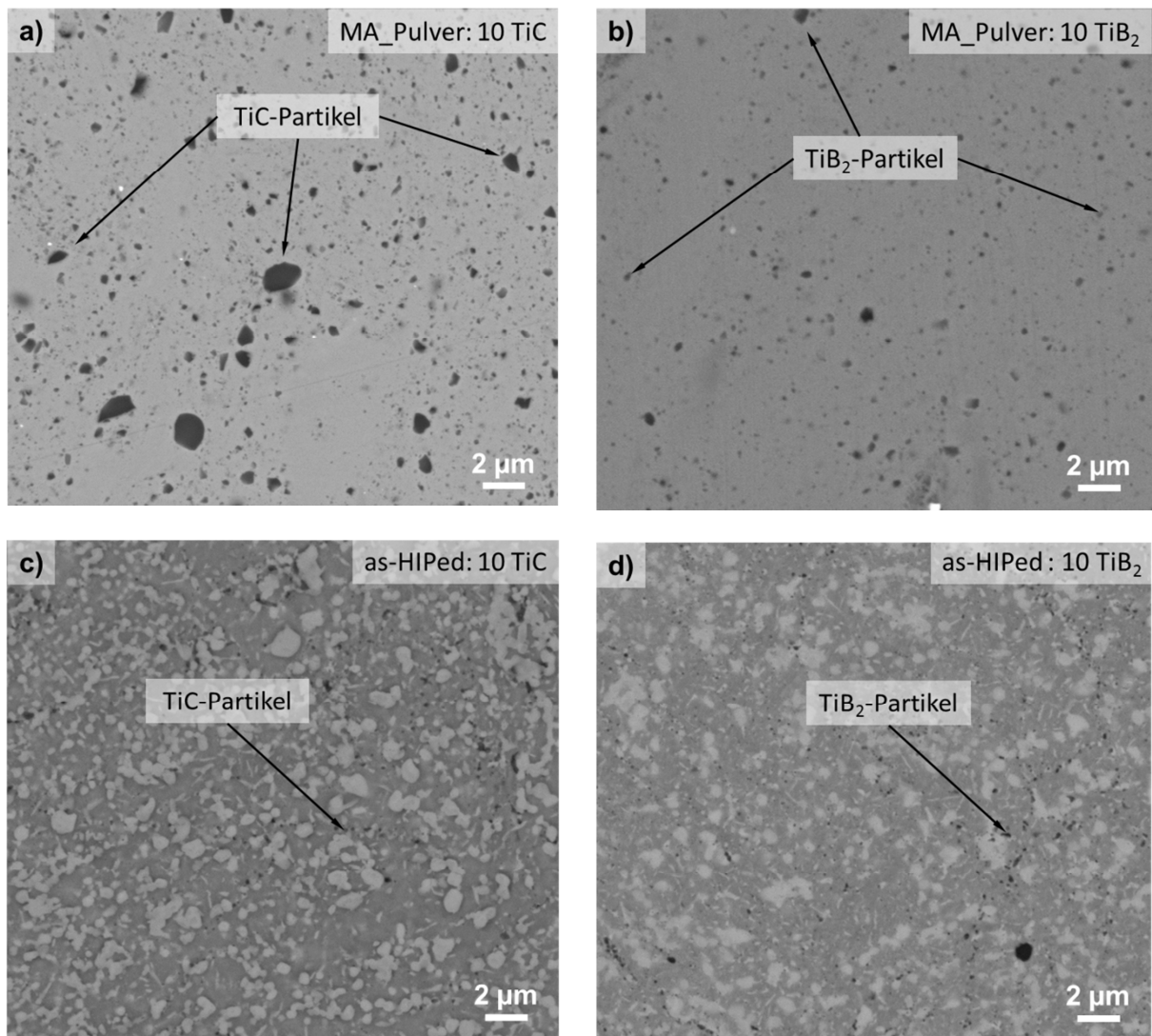


Abbildung 28: REM-Gefügeaufnahmen im BSE-Modus der mechanisch legierten Pulverteilchen a) der 10 vol% TiC und b) der 10 vol%TiB₂ Legierungen sowie der geHIPten Hartstoffverbundwerkstoffe mit c) 10 vol% TiC und d) 10 vol%TiB₂. Bei beiden Hartverbundwerkstoffen kommt es durch den HIP-Prozess zur Auflösung der Hartphasenteilchen.

Hingegen wurde das Auflösungsverhalten der TiCN und TiN-Verbunde genauer untersucht. EDX oder WDX-Untersuchungen im REM konnten auf Grund des µm-großen Anregungsvolumens der Matrix und den darin feinverteilten Hartphasenteilchen nicht durchgeführt werden. Die nm-großen Hartphasen „verfälschten“ die chemische Analyse hinsichtlich des C- und N-Matrixgehalts. Daher wurden zur Studie des TiCN- und TiN- Auflösungsverhaltens Atomsondenuntersuchungen an den lösungsgeglühten und ausgelagerten Zuständen ausgeführt. Das Lösungsglühen erfolgte dazu bei 1190°C für 10 min und das einmalige Auslagern bei 560°C für 3 h.

Die Einzelelementdarstellung der ausgehärteten hartphasenverstärkten P-10TiCN ist in Abbildung 29 illustriert. Die Hartphasenelemente Ti, N und C sind an gleichen Positionen innerhalb des APT-Volumens stark konzentriert vorhanden. Daher kann daraus geschlossen werden, dass diese Bereiche die mechanisch legierten TiCN-Partikeln darstellen. In der 2D-Elementdarstellung können aber auch geringe Anteile von Ti, C und N im umliegenden Matrixvolumen erkannt werden. Die Elemente Mo und Si liegen zwar auch in den TiCN-Bereichen vor, weisen aber ähnlich zu Fe und Co innerhalb der Matrix ein Segregationsverhalten auf. Auf Grund dieses Segregationsverhaltens werden μ -Phasenausscheidungen vermutet. Außerdem lässt sich erkennen, dass Fe, Co und Mo in den TiCN-Bereichen eine geringere Elementdichte aufweisen. Um daher das Gefüge besser zu visualisieren, wurde die Ausscheidungsmorphologie, dargestellt in Abbildung 30, durch Mo- und Ti- Iso-konzentrationsflächen dargestellt. In der 3D-Darstellung sind die μ -Phasenausscheidungen in rot sowie die mechanisch legierten TiCN-Teilchen in blau abgebildet. Die TiCN-Partikeln haben zum Teil eine kugelförmige Morphologie, sind aber auch als Teilchenagglomerate vorhanden. Beide Teilchenmorphologien konnten bereits in den REM-Gefügebildern in Abbildung 26f ausfindig gemacht werden. Die μ -Phasenausscheidungen sind zwar homogen in der Matrix verteilt, jedoch kann erkannt werden, dass in unmittelbarer Nähe des großen TiCN-Partikels die Dichte sowie die Größe der μ -Phasenausscheidungen geringer ist. Die μ -Phasenausscheidungen weisen generell eine schwammartige Struktur aus miteinander verbundenen plättchenähnlichen Strukturen auf. Diese Morphologie konnte durch mehrere unabhängige Untersuchungen bestätigt werden und ist für die ausgehärtete Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung charakteristisch [12,20,22,30].

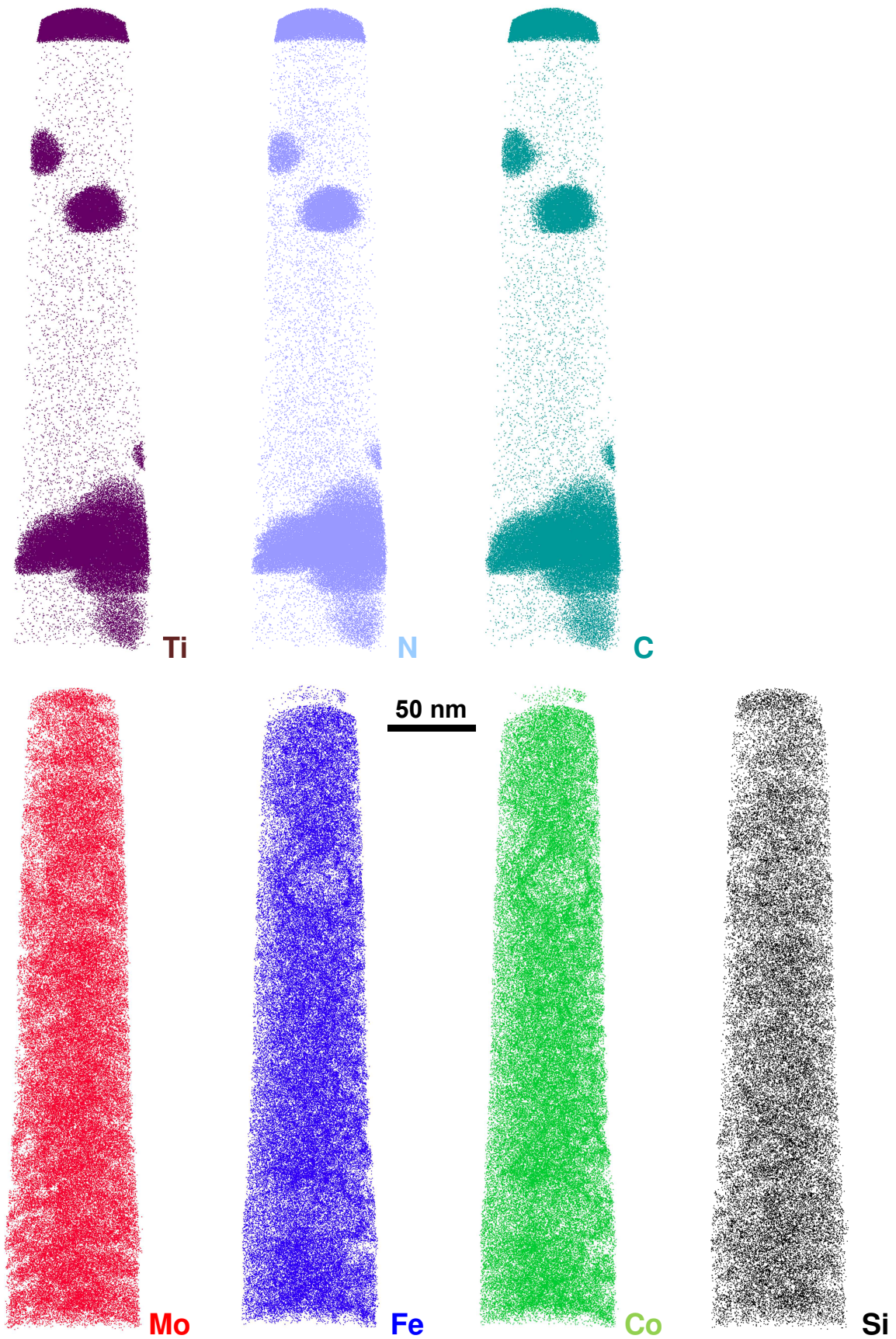


Abbildung 29: Einzelergebnisse der Atomsonde innerhalb des gemessenen Atomsondenvolumens des ausgehärteten Gefüges der 10 vol% TiCN Variante. Auf Grund der Elementverteilung können die TiCN-Hartphasen klar von der Metallmatrix unterschieden werden.

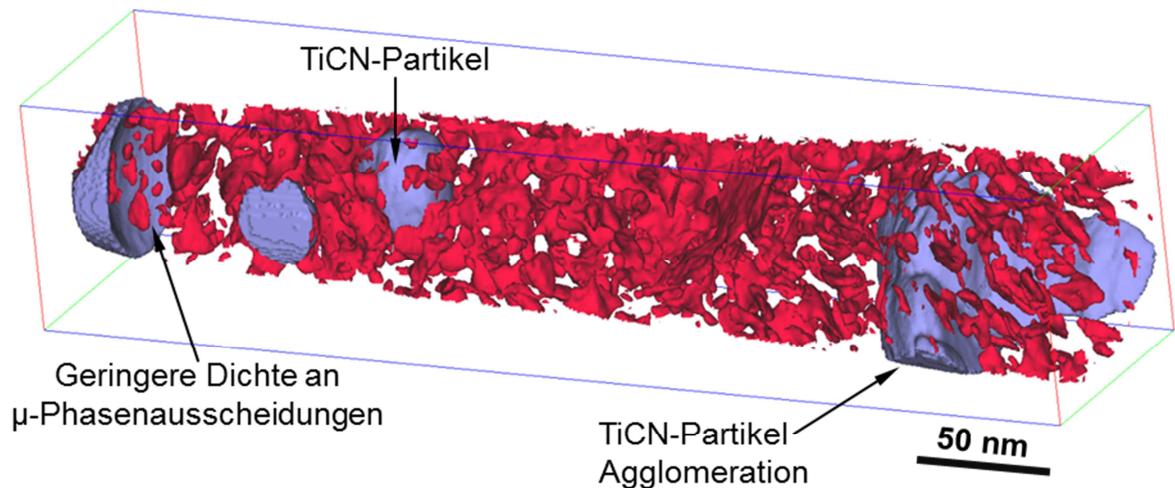


Abbildung 30: 3D-Darstellung der APT-Rückkonstruktion des ausgehärteten Gefüges der 10 vol% TiCN Variante. Die μ -Phase ist in rot und der TiN-Partikel in blau eingefärbt.

Das Stabilitätsverhalten der TiCN-Hartphasen wurde durch die chemische Einzelphasenanalyse bewertet. Dazu wurde zum Vergleich an einem großtechnisch hergestellten ausgehärteten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Zustand als Referenz, ebenfalls mittels APT, die chemische Zusammensetzung der Matrix sowie der μ -Phasenausscheidungen bestimmt. Die Referenzmessung ist als 3D-Darstellung in Abbildung 31 abgebildet und besitzt auch eine für die μ -Phase typische schwammartige Ausscheidungsstruktur. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Gefügebestandteile wurde über die jeweiligen Isokonzentrationsvolumina ermittelt und ist in Tabelle 7 angegeben.

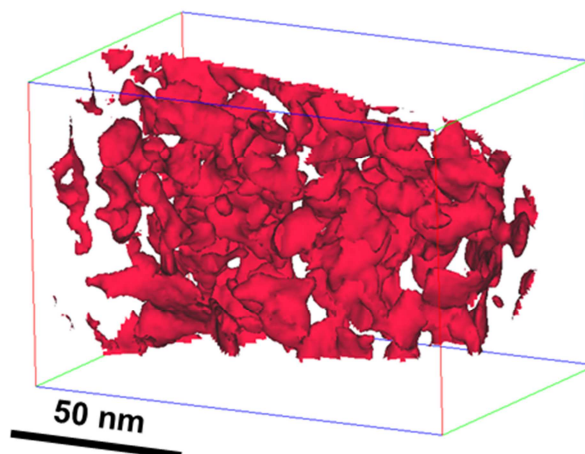


Abbildung 31: 3D-Darstellung der μ -Phasenausscheidungsstruktur der Referenzmessung. Die ausgehärtete Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung besitzt eine schwammartige μ -Phasenausscheidungsstruktur.

Abbildung 29 sowie Tabelle 7 verdeutlichen, dass es durch den HIP- und Wärmebehandlungsprozess zu einer sehr geringen C- bzw. N-Aufnahme der Matrix gekommen ist. Es konnte durch die APT-Analysen lediglich ein C- und N-Gehalt von

0,03 at% in der Matrix nachgewiesen werden. Im Vergleich zur Referenzmessung sind diese Anteile für C um 0,01 at% bzw. für N um 0,02 at% erhöht. Ähnlich zu den Ausscheidungsuntersuchungen von Rovere [7] und den chemischen Zusammensetzungen der Phasen in der Referenzmessung zeigt sich, dass C und N hauptsächlich in den μ -Phasenausscheidungen interstitiell abgebunden sind. Jedoch sind die C- und N-Anteile innerhalb der μ -Phasen in der hartphasenverstärkten P-10TiCN Variante geringer als in der Referenzlegierung. Zudem kann durch die APT-Analyse ein geringer Anteil an Ti in der Matrix und in der μ -Phase nachgewiesen werden. Diesen Ergebnissen zu Folge kann auf ein sehr stabiles thermodynamisches Verhalten der TiCN Partikeln geschlossen werden, wie es bereits durch die thermodynamischen Berechnungen (Abbildung 21) vorausgesagt und bei den REM-Untersuchungen des HIP-Zustands (Abbildung 26) vermutet wurde. Dieser Sachverhalt wird zusätzlich durch die chemische Analyse der TiCN-Partikeln bestätigt, da innerhalb der Phase lediglich Mo mit 0,13 at% vorhanden ist. Dieser geringe Anteil könnte einerseits auf Peak-Überlappungen im Massenspektrum der APT-Analyse und andererseits auf Verunreinigungen des TiCN-Partikels bei der TiCN-Herstellung zurückzuführen sein.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen in der 10 vol% TiCN Variante sowie in einer großtechnisch hergestellten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung (Referenz).

at%	10 vol% TiCN			Referenz	
Element	Matrix	μ -Phase	TiCN	Matrix	μ -Phase
Fe	70,52%	37,35%	0,01%	70,79%	37,83%
Co	24,94%	13,90%	-	26,70%	14,95%
Mo	3,30%	39,86%	0,13%	1,85%	37,83%
Si	0,27%	4,29%	-	0,12%	4,10%
Mn	0,26%	0,97%	-	0,17%	0,79%
Cr	0,04%	0,22%	0,03%	0,01%	0,15%
C	0,03%	0,59%	22,69%	0,02%	0,62%
N	0,03%	0,23%	22,77%	0,01%	0,40%
Ti	0,04%	0,09%	52,40%	-	-
Cu	0,09%	-	-	0,11%	-
O	-	-	1,94%	0,07%	-

Jedoch kann den chemischen Detailanalysen in Tabelle 7 entnommen werden, dass die μ -Phase und die Matrix der P-10TiCN Legierung chemische Unterschiede im Mo-Gehalt aufweisen. Die Matrix der P-10TiCN Legierung besitzt nach der isothermen Auslagerung noch immer 3,3 at% Mo. Hingegen sinkt der Mo-Anteil in der Referenzlegierung auf 1,85 at%. Ein gegensätzliches Verhalten zeichnet sich in den chemischen Zusammensetzungen der μ -Phasenausscheidungen ab. Die μ -Phasenausscheidungen der Referenzlegierung weisen einen um 2 at% niedrigeren Mo-Gehalt auf. Diese Unterschiede könnten dadurch erklärt werden, dass die TiN-Partikelverstärkung zu einer Abnahme des freien Matrixvolumens zur μ -Phasenausscheidungsbildung führt. Dadurch verbleibt auch ein höherer Anteil an Mo in der Matrix, welches nicht zur Ausscheidungsbildung genutzt werden kann. Außerdem wurde von Eidenberger et al. [18,23] bewiesen, dass μ -Phasenausscheidungsbildung über die spinodale Entmischung von Mo-reichen Clustern beginnt. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Gleichgewichtszusammensetzung der μ -Phasen in der hartphasenverstärkten P-10TiCN Legierung noch nicht erreicht ist. Diese Annahme wird durch die Unterschiede im Co-Anteil der Matrix und der μ -Phasen zusätzlich unterstützt. Der Co-Matrixanteil in der P-10TiCN-Legierung ist um $\sim 1,7$ at% niedriger als jener der Referenzlegierung. Rovere [7] und Leitner et al. [20] konnten durch APT-Messungen bestätigen, dass der Co-Anteil innerhalb der Matrix mit fortschreitender Ausscheidungsbildung höher wird, bis im Gleichgewicht ~ 29 at% erreicht werden. Dies bestätigt die oben getroffene Annahme, dass im hartphasenverstärkten System die Ausscheidungskinetik langsamer abläuft.

Ergänzend zu den chemischen Phasenanalysen wurde der Übergang zwischen Metallmatrix und TiCN-Partikel mit Hilfe eine 1D-Konzentrationsprofils, unter Verwendung eines ROI-Zylinder mit einem Durchmesser von $\varnothing 8$ nm, detaillierter untersucht und ist in Abbildung 32 dargestellt. Beginnend auf der linken Seite des 1D-Profils kann durch die hohen Anteile an Fe und Co bzw. durch den niedrigen Mo-Gehalt ein Matrixbereich detektiert werden. Allerdings kommt es an der Grenzfläche zum TiCN-Partikel zu einem lokalen Mo-Maximum von 42 at%. Auch das Si ist an dieser Stelle mit ~ 3 at% erhöht und Fe sowie Co fallen zwar stetig ab, weisen jedoch leichte Unstetigkeiten auf, weshalb auf eine μ -Phasenfilmbildung durch Mo-Segregation geschlossen wird. Danach sinken die Mo- und Si-Anteile wieder ab und die chemische Zusammensetzung wird im TiCN-Partikel durch Ti, C und N dominiert. Zudem scheint es, dass Mo innerhalb des TiCN's vorhanden ist. Jedoch sind diese Mo-Anteile auf Peak-Überlappungen im APT-Massenspektrum zurückzuführen, da die Einzelphasenanalyse in Tabelle 7 einen Mo-Anteil von nur 0,13 at% ergibt. Selbiger Effekt erklärt auch warum in der 2D-Elementdarstellung in Abbildung 29 die Elemente Mo und Si innerhalb der Hartphasenbereiche „fälschlicherweise“ dargestellt sind.

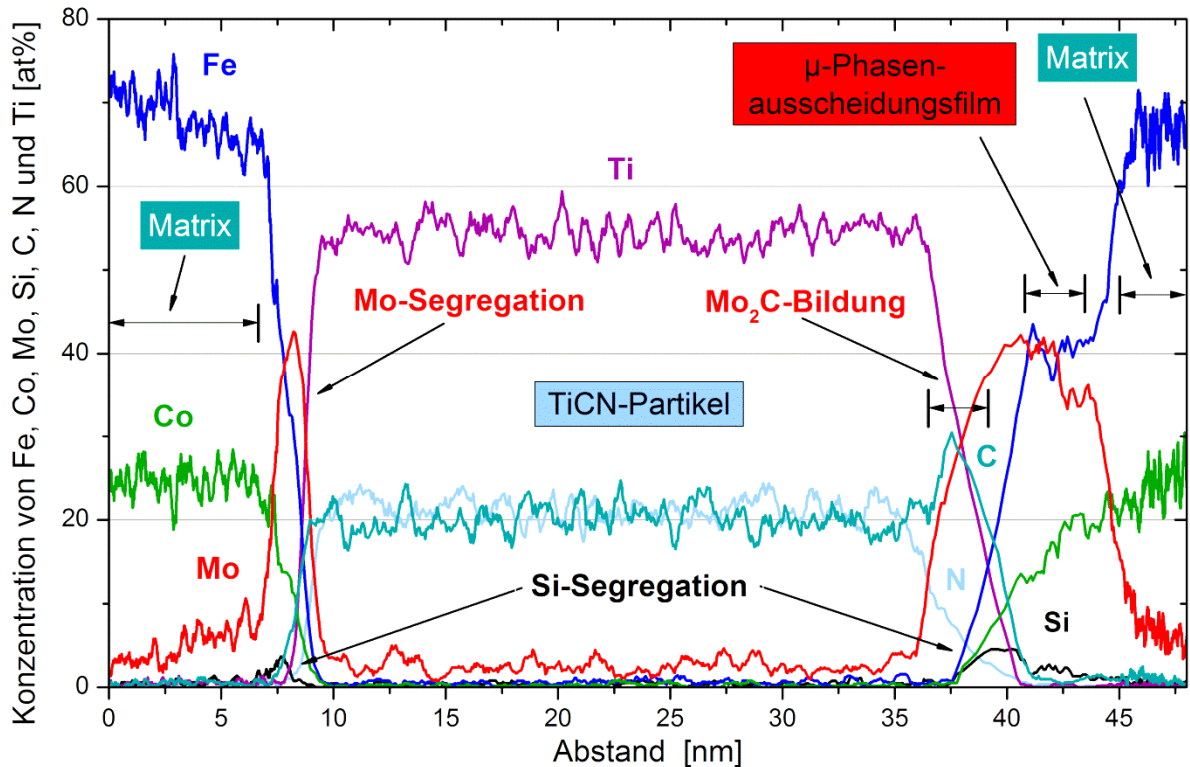


Abbildung 32: 1D-Konzentrationsprofil am Übergang zwischen Matrix und TiCN-Partikel. An der Grenzfläche zum TiCN-Partikel bilden sich durch C- und Mo-Segregationen Mo_2C - und μ -Phasen aus.

Die zuvor genannten lokalen Maxima von Mo und Si können in ähnlicher Weise auch an der anderen Grenzfläche zwischen Metallmatrix und Hartphase auffindig gemacht werden, obwohl sich dort eine zusätzliche Besonderheit zeigt. An der Grenzfläche kommt es zum lokalen Anstieg des Mo- und C- Gehalts auf jeweils ~ 30 at%, obwohl Ti und N abfallen. Auf Grund dieser lokalen chemischen Zusammensetzung liegt die Vermutung nahe, dass sich an der Grenzfläche ein Mo_2C -Karbid gebildet hat. Danach sinkt der C-Anteil wieder ab, jedoch steigt Mo kontinuierlich auf 40 at% an. In diesem Bereich ist auch Fe über eine Länge von 5 nm konstant mit ~ 40 at% und Si mit 5 at% erhöht. Durch Vergleich dieser chemischen Zusammensetzung mit denen der Phasen in Tabelle 7 wird daher auf die Existenz eines μ -Phasen-ausscheidungsfilms geschlossen. Danach fällt der Mo-Anteil wieder ab und die Matrixzusammensetzung wird wieder erreicht. Auf Basis der Ergebnisse dieses 1D-Konzentrationsprofil wird an dieser Stelle die Annahme getätigt, dass es beim HIP-Prozess zur Mo-Segregation an der Grenzfläche zwischen Metallmatrix und Hartphase kommt und sich dadurch Mo_2C - und μ -Phasen an der Grenzfläche ausbilden. Diese Hypothese lässt sich durch das Anbindungsverhalten von TiCN in PM-Eisenbasislegierungen zusätzlich bestätigen. Ähnlich zum Sinterprozess wird beim HIPen von heterogenen Pulvermaterialien die Kohäsion der Pulverteilchen durch die Benetzbarkeit beschrieben [82,91]. Das Zulegieren von Mo, C sowie Mo_2C zu Eisenbasismetallmatrizen führt zur Abnahme des Benetzungswinkels und

dementsprechend zu einer verbesserten Kohäsion der TiCN Hartphasen [84,85,121]. Da die Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung bereits mit Mo legiert ist, erklärt dies das ausgezeichnete Anbindungsverhalten der TiCN Hartphasen in der Metallmatrix. Folglich kann aus den vorliegenden Ergebnissen geschlossen werden, dass eine Mo₂C-Karbidbildung zur weiteren Verbesserung der Kohäsion führt. All diese beobachteten Effekte entsprechen somit dem idealen Kompaktierungsverhalten von hartphasenverstärkten Metallmatrixverbundwerkstoffen, bei welchen die Forderungen erfüllt sind, dass sich die Hartphasen nicht auflösen aber genügend Diffusion stattfindet, damit die Hartphasen in der Metallmatrix eingebaut werden [52,82]. Daher wurde versucht, diese Ergebnisse und Erkenntnisse durch weitere APT-Messungen am P-15TiN System zu bestätigen.

Die Rückkonstruktion des Atomsondenvolumens der 15 vol% TiN Variante im ausgehärteten Zustand ist in Abbildung 33 als Einzelelementdarstellung veranschaulicht. Die Einzelelementdarstellung verdeutlicht, dass ein Phasenübergangsbereich von einem TiN-Partikel auf die ausgehärtete Matrix mittels APT gemessen wurde. Jedoch ist es an der Grenzfläche zu einem sogenannten „Fracture-Event“ gekommen und daher darf die Hartphase-Matrix-Grenzfläche nicht zur Interpretation bzw. Auswertung etwaiger chemischer Analysen herangezogen werden. Zusätzlich kann bei den Elementen Ti, C und N erkannt werden, dass auch ein TiN-Partikel durch die APT-Messung „angeschnitten“ wurde. Der große Hartphasenpartikel weist hohe Anteile an Ti, N und C auf. In weiterer Folge ist ersichtlich, dass, gleichartig zu Abbildung 29, wieder vermehrt Mo und Si im Bereich der TiN-Hartphase auftreten. Dieser Umstand wird auf die Peak-Überlagerungen im Massenspektrum zurückgeführt. Hingegen sind nur wenige Ti-, C- und N-Atome innerhalb des ausgehärteten Matrixvolumens existent. Analog zur Einzelelementdarstellung der ausgehärteten P-10TiCN Legierung (Abbildung 29) kann bei den Matrixelementen Fe, Co, Mo und Si auch ein homogenes Clusterverhalten festgestellt werden. Dies wird den gebildeten μ -Phasenausscheidungen zugeschrieben.

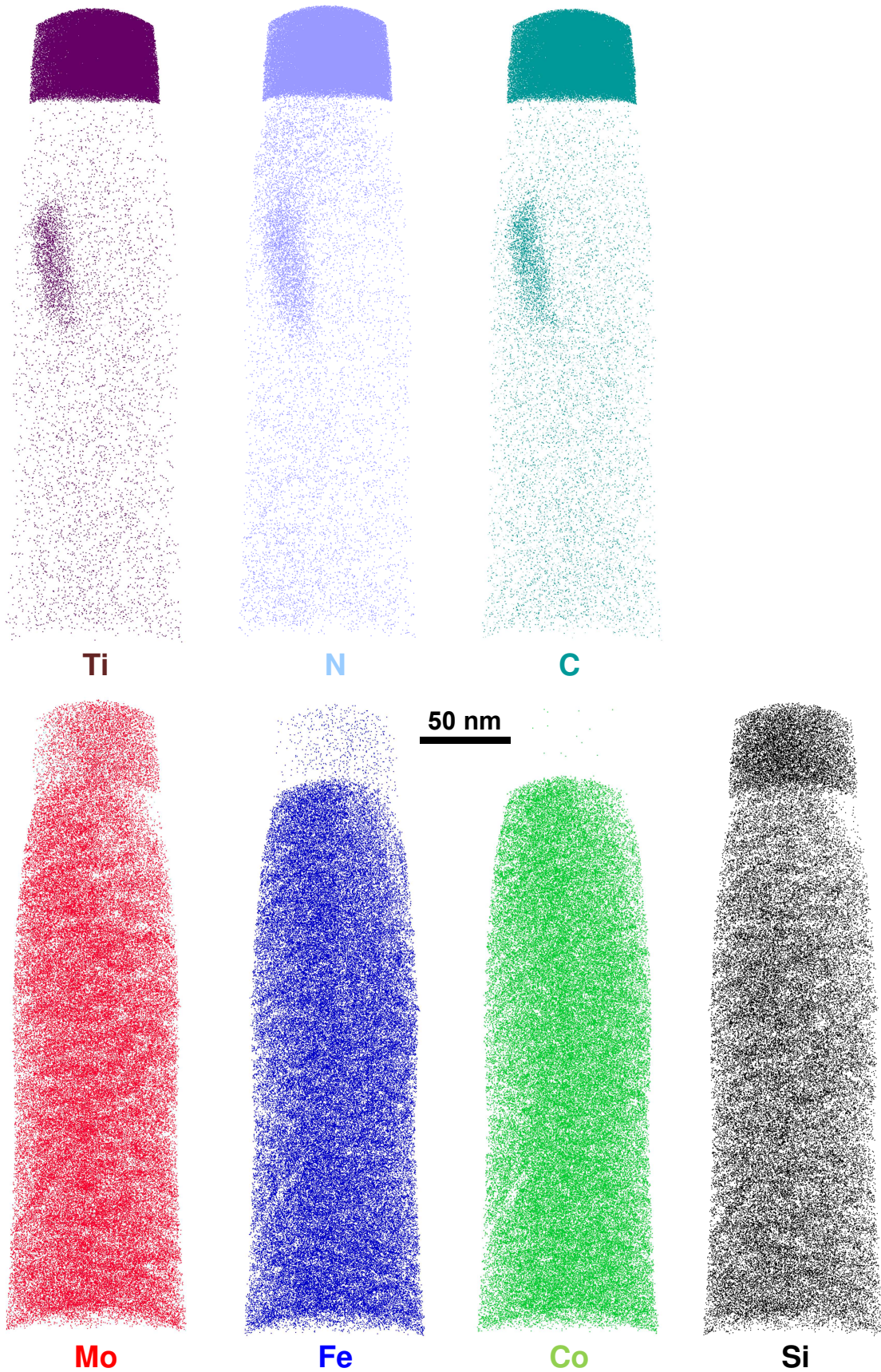


Abbildung 33: Einzelementverteilung innerhalb des gemessenen Atomsondenvolumens des ausgehärteten Gefüges der 15 vol% TiN Variante. Im oberen Teil der Spitze ist ein „angeschnittener“ TiN-Partikel sichtbar. Darunter ist die ausgehärtete Matrix erkennbar.

Um wiederum die Ausscheidungsstruktur besser darzustellen, wurden mit Hilfe von Isokonzentrationsflächen die μ -Phase sowie die TiN-Hartphasenpartikeln hervorgehoben. Die 3D-Gefügedarstellung ist in Abbildung 34 dargestellt.

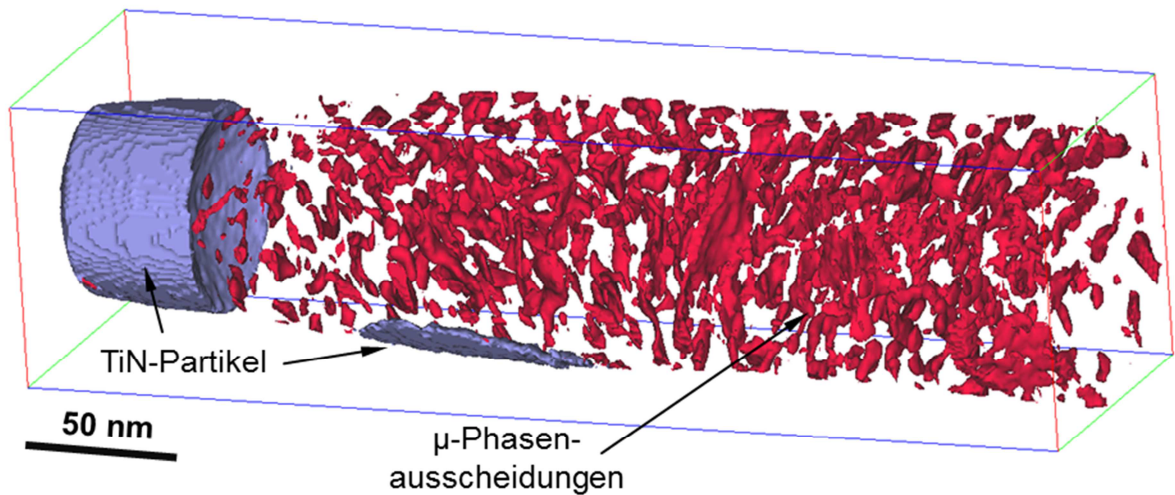


Abbildung 34: 3D-Darstellung der APT-Rückkonstruktion des ausgehärteten Gefüges der 15 vol% TiN Variante. Die μ -Phase ist in rot und der TiN-Partikel in blau eingefärbt.

Der TiN-Partikel ist in blau und die μ -Phasenausscheidungen sind in rot dargestellt. Analog zur Abbildung 30 und 31 kann auch in diesem Aushärtezustand eine schwammartige Ausscheidungsstruktur detektiert werden. Zusätzlich kann auch hier erkannt werden, dass die Dichte und Größe der μ -Phasenausscheidungen bei Annäherung an den TiN-Partikel konstant abnimmt. Dies könnte ebenfalls auf die zuvor diskutierten Mo-Segregationseffekte zurückzuführen sein (Abbildung 32). Durch die lokale Mo-Anreicherung an der Grenzfläche zur Hartphase ist dementsprechend nicht genügend Mo vorhanden, um μ -Phasen in der Nähe der TiN-Phase zu bilden. Wiederum wurden auch an diesem Aushärtezustand die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Phasen über die Isokonzentrationsvolumina bestimmt und mit jenen des Referenzzustands und der ausgehärteten P-10TiCN Legierung verglichen. Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Phasen sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Abbildung 33 sowie Tabelle 8 verdeutlichen, dass es durch den HIP- und Wärmehandlungsprozess zu einer sehr geringen C- bzw. N-Aufnahme der Matrix gekommen ist. Es konnte durch die APT-Analysen lediglich ein C-Gehalt von 0,02 at% und ein N-Gehalt von 0,04 at% in der Matrix nachgewiesen werden. Im Vergleich zur Referenzmessung zeigt sich einzig, dass der N-Gehalt um 0,03 at% angestiegen ist. Wiederum können C und N hauptsächlich in den μ -Phasenausscheidungen gefunden werden. Im Vergleich zur P-10TiCN Legierung (Tabelle 7) und der Referenzmessung (Tabelle 8) ist der N-Anteil in den μ -Phasen mit 0,5 at% höher, jedoch der C-Gehalt mit 0,15 at% relativ niedrig.

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen in der 15 vol% TiN Variante sowie in einer großtechnisch-hergestellten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung (Referenz).

at%	P-15TiN			Referenz	
Element	Matrix	μ -Phase	TiN	Matrix	μ -Phase
Fe	71,47%	37,98%	0,07%	70,79%	37,83%
Co	25,07%	14,36%	-	26,70%	14,95%
Mo	2,81%	41,39%	0,19%	1,85%	40,26%
Si	0,24%	4,10%	-	0,12%	4,10%
Mn	0,23%	0,94%	0,15%	0,17%	0,79%
Cr	0,06%	0,43%	1,75%	0,01%	0,15%
C	0,02%	0,15%	2,22%	0,02%	0,62%
N	0,04%	0,50%	41,72%	0,01%	0,40%
Ti	-	-	53,71%	-	-
O	-	-	0,13%	0,11%	0,36%
Cu	0,08	0,01%	-	0,07%	-

Diese veränderten C- und N-Anteile werden auf die TiN-Hartphasen zurückgeführt. Wie die chemische Zusammensetzung in Tabelle 8 verdeutlicht, ist der TiN-Partikel nur mit 2,2 at% C „verunreinigt“ und dementsprechend kann die leicht erhöhte N-Aufnahme begründet werden. Diesen Ergebnissen zu Folge kann daher auf ein sehr stabiles thermodynamisches Verhalten der TiN Partikel geschlossen werden, wie es bereits bei den REM-Untersuchungen des HIP-Zustands (Abbildung 26) beobachtet wurde. Gleichartig zu den chemischen Analysen der P-10TiCN Legierung, können qualitativ die gleichen Abweichungen des Mo- und Co-Gehalts der Matrix und der μ -Phasen in der P-15TiN Legierung gefunden werden. Daher bestätigt dies abermals die Vermutung, dass in den ausgehärteten Hartphasenlegierungen die μ -Phasen-ausscheidungskinetik langsamer ist.

Wie bereits bei der Einzelelementdarstellung (Abbildung 33) beobachtet werden konnte, wurde tatsächlich, wie in Abbildung 34 abgebildet, ein zweites TiN-Partikel in der APT-Messung detektiert. Da dieses durch die gleiche Isokonzentrationsfläche von 30 at% Ti abgebildet werden konnte, können bei dieser Grenzfläche chemische Analysen hinsichtlich des Hartphasenanbindungsverhaltens durchgeführt werden. Dazu wurde die Grenzfläche mit Hilfe eines 1D-Konzentrationsprofils, dargestellt in Abbildung 35, analysiert.

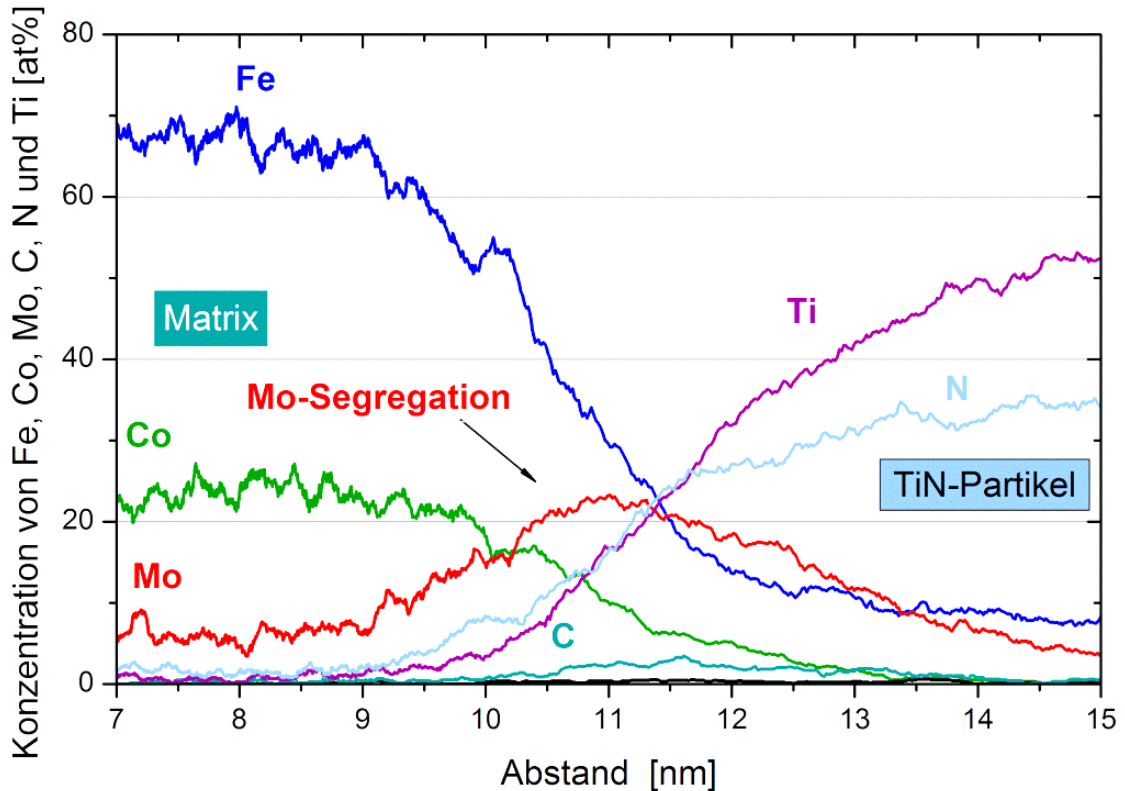


Abbildung 35: 1D-Konzentrationsprofil am Übergang zwischen Matrix und TiN-Partikel.
Es kommt an der Grenzfläche zur Ausbildung einer Mo- und C-Segregation.

Die Analyse verdeutlicht, dass es am Übergang von Matrix zum TiN-Partikel zu einer Segregation von Mo und C kommt. Es wird daher vermutet, dass der C aus dem TiN-Partikel sowie Mo aus der Matrix an die Grenzfläche diffundieren und somit die Kohäsion der TiN-Partikel innerhalb der Matrix bewerkstelligen. Diese Annahme wird zusätzlich durch die abnehmenden Mo- und Fe-Anteile beim Übergang in die TiN-Hartphase unterstützt. Die Fe- und Mo-Anteile sind zwar im TiN-Partikel erhöht und der N-Anteil zu niedrig, jedoch sollte berücksichtigt werden, dass diese Analyse am Rand des APT-Volumens durchgeführt wurde und der TiN-Partikel nicht vollständig gemessen werden konnte. Jedoch sind diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit TiN-verstärkten HS 10-3-4-10 Schnellarbeitsstählen, welche durch HIPen hergestellt wurden. Dabei wurde nachgewiesen, dass es am Übergang zwischen Matrix und dem TiN zur Segregation von W kommt [90]. Da im TiN-Partikel nur 2,2 at% C vorhanden sind, wird zusätzlich vermutet, dass die vorliegenden Mo/C-Seigerungen eine „Vorstufe“ der Karbidbildung darstellen. Folglich kann die Anbindung der TiN-Hartphasen an die Matrix, ähnlich zum P-10TiCN-System (Abbildung 32), wieder über Diffusionsprozesse beim HIPen erklärt werden, wie es bereits mehrfach an Hartverbundwerkstoffen durch Diffusionssäume um die Hartphasen nachgewiesen wurde [52].

Um mögliche Hartphasen-Auflösungserscheinungen sowie Karbidbildungen zu vermeiden, wurde folglich TiN als Hartphase für die weiteren Hartstoffverbund-

werkstoffe verwendet. Da festgestellt wurde (Abbildungen 22 und 27), dass mit abnehmender Metallpulvergröße die Zeit bis zur Homogenisierung stetig verringert wird, wurde ein Metallpulverteilchengrößenbereich von 0 - 75 µm ausgewählt (siehe Abbildung 15). Ergänzend wurden ZrO₂-Kugeln als Mahlkörper verwendet, um den Einfluss des Kugelabriebs auf die mechanisch-technologischen Eigenschaften zu untersuchen. Obwohl bereits durch die vorangegangenen Mahlstudien gezeigt wurde (Abbildungen 26 und 27), dass die Hartphasenausgangsgröße einen geringen Einfluss auf die Endhartphasengröße hat, wurden 3 Legierungen mit einem 100 µm TiN Hartphasenpulver mechanisch legiert, um möglicherweise größere Hartphasen nach dem Mahlvorgang zu erhalten. Zudem haben ZrO₂-Kugeln eine um ~2 kg/dm³ geringere Dichte, wodurch auch ein geringerer Zerkleinerungseffekt der Hartphasen erwartet wurde.

4.3 Mechanische und technologische Eigenschaften

Neben den mechanisch legierten Hartstoffverbundwerkstoffen wurde auch eine Referenzlegierung, bestehend aus Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Pulver, sowie ein Hartphasenverbundwerkstoff mit 10 vol% TiN durch Mischen im Taumelmischer hergestellt. Aus Übersichtsgründen sind die Mahlparameter der hartphasenverstärkten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierungen, an welchen die mechanisch-technologischen Werkstoffprüfungen durchgeführt wurden, nochmals in Tabelle 9 angegeben und farblich hervorgehoben.

Tabelle 9: Mahlparameter der hartphasenverstärkten Legierungen für die mechanisch-technologische Werkstoffprüfung.

Name	Metallpulver	Hartphase (HP)	Hartphasengröße	Mahldauer	Mahlkugel	Pulvervorbereitung
MC90REF	0 – 75 µm	-	-	-	-	-
10 TiN	0 – 75 µm	10 vol% TiN	100 µm	12 h	100Cr6	Mech. Legieren
10 TiN (Z)	0 – 75 µm	10 vol% TiN	100 µm	12 h	ZrO ₂	Mech. Legieren
15 TiN (Z)	0 – 75 µm	15 vol% TiN	100 µm	12 h	ZrO ₂	Mech. Legieren
25 TiN (Z)	0 – 75 µm	25 vol% TiN	3 µm	24 h	ZrO ₂	Mech. Legieren
10 TiN MIX	0 – 25 µm	10 vol% TiN	3 µm	1 h	100Cr6	Taumelmischen

Die REM-Gefügeaufnahmen der mechanisch legierten Pulverpartikeln der 10 TiN, 10 TiN (Z), 15 TiN (Z) und 25 TiN (Z) Varianten sind in den Abbildungen 36a bis d veranschaulicht. Die REM-Aufnahmen verdeutlichen, dass durch die Verwendung von 0 – 75 μm Metallpulver die TiN Partikel relativ homogen dispergiert in der Matrix vorliegen. Die Hartphasen wurden wiederum auf eine Größe $<1\ \mu\text{m}$ zerkleinert. Jedoch zeichnen sich gewisse Unterschiede in den Legierungen ab. Das Mahlen mit 100Cr6-Kugeln (10 TiN in Abbildung 36a) führt zu einer Pulverteilchenmorphologie mit einem geringeren „Mahllamellen-Abstand“ im Vergleich zu den 10 vol% TiN und 15 vol% TiN Systemen, gemahlen mit ZrO_2 -Kugeln. Generell ist bei der Legierung 15 TiN (Z) die Mahldauer noch nicht ausreichend lang genug, um einen akzeptablen Homogenisierungsgrad zu erreichen. Hingegen führte das 24-stündige Mahlen bei der Legierung 25 TiN (Z) in Abbildung 36d zu einer homogenen Verteilung der Hartphasen. Anschließend wurde das HIP-Gefüge aller Varianten charakterisiert.

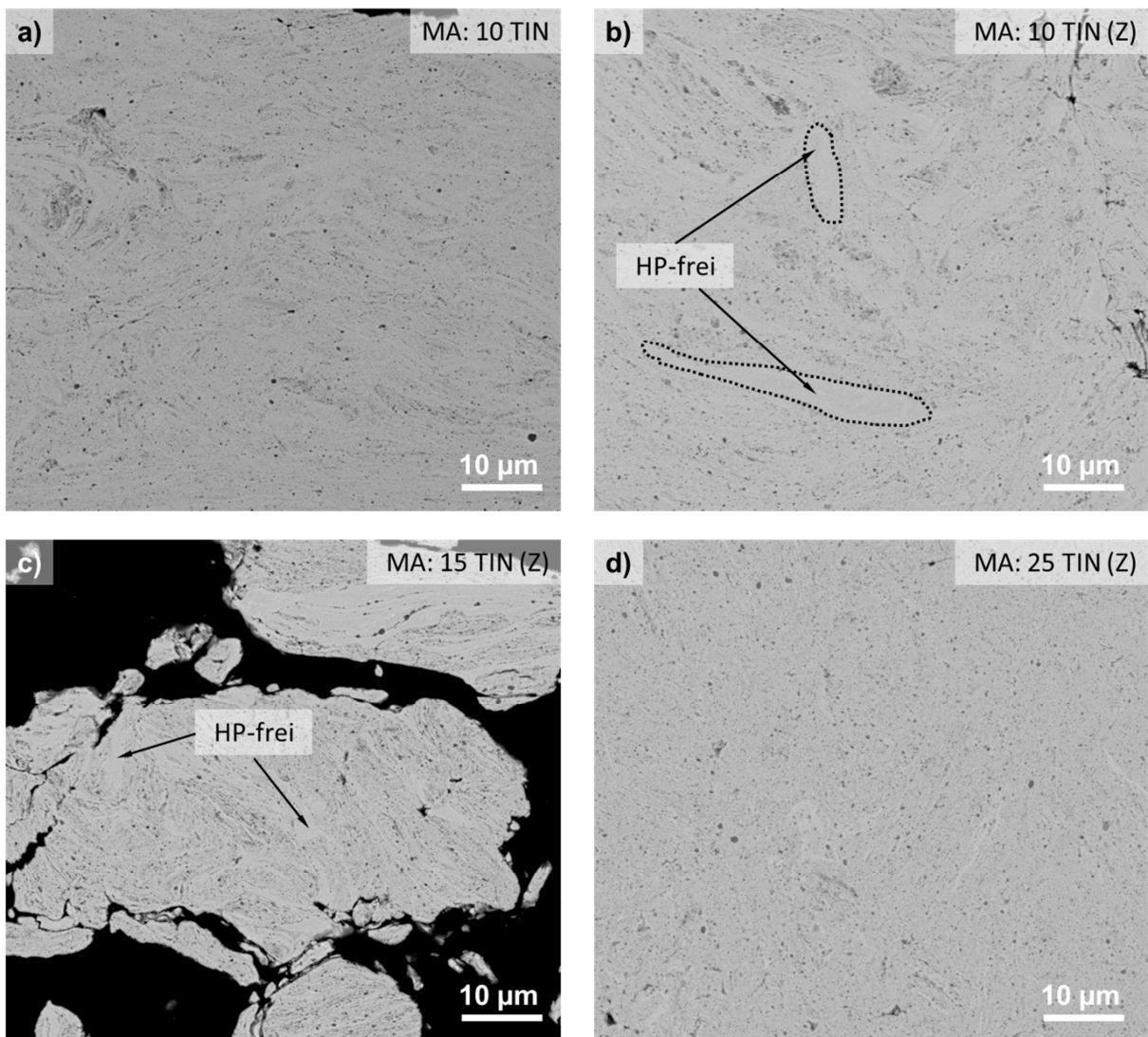


Abbildung 36: REM-Gefügeaufnahmen im BSE-Modus der mechanisch legierten Pulverteilchen der hartphasenverstärkten Legierungen a) 10 TiN und b) 10 TiN (Z), c) 15 TiN (Z) und d) 25 TiN (Z).

Die REM-Gefügebilder der Hartphasenlegierungen im geHIPten Zustand sind in Abbildung 37 gegenübergestellt.

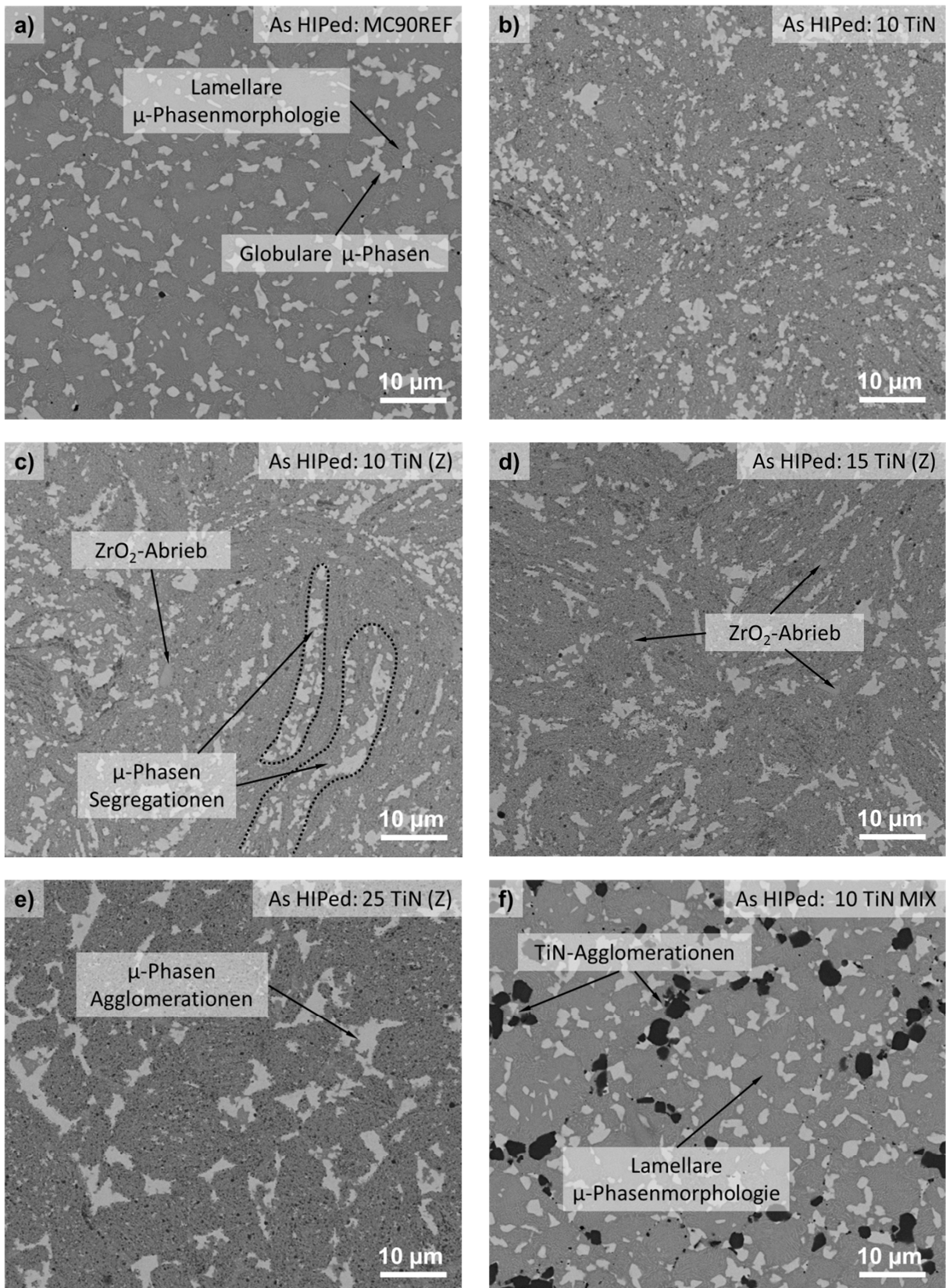


Abbildung 37: REM-Gefügebildungen im BSE-Modus der HIP-Zustände im BSE-Modus der Legierungen a) MC90REF, b) 10 TiN, c) 10 TiN (Z), d) 15 TiN (Z), e) 25 TiN (Z) und f) 10 TiN MIX.

Alle Hartphasenverbundwerkstoffe konnten zu einem dichten und rissfreien Gefüge durch den HIP-Prozess hergestellt werden. Die Basislegierung MC90REF (Abbildung 37a) weist ein für den Werkstoff Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo typisches HIP-Gefüge auf. Dieses ist aus globularen 1 – 2 μm großen μ -Phasenpartikeln sowie einer lamellaren μ -Phase, eingebettet in einer FeCo-Matrix, aufgebaut (Abbildung 13). Im Gefüge des HIP-Zustands der mechanisch legierten Hartstoffverbundwerkstoffe findet man diesen lamellaren μ -Phasen/FeCoMatrix Gefügebau nicht (Abbildungen 37b, c, d und e). Wie bereits oben bei der Parameterstudie zu den Hartphasenlegierungen gezeigt (Abbildung 26), ändert die Anwesenheit der TiN-Partikel die μ -Phasenausscheidungsreaktion. Es werden nur mehr globulare μ -Phasen ausgebildet, wobei diese in zwei Größenbereichen von 0,1 – 1 μm bzw. 1 – 10 μm eingeteilt werden können. Zusätzlich bestätigen die Gefügebildungen in Abbildung 37c die Annahme von zuvor (Abbildung 36), dass es durch die Verwendung von ZrO_2 -Kugeln bei gleicher Mahldauer zu einer geringeren Homogenität kommt. Dieser Umstand ist, trotz gleichbleibenden KZP-Verhältnisses (10:1), auf die geringere Dichte der ZrO_2 -Kugeln zurückzuführen. Durch die geringere Dichte der Kugeln wird der Energieeintrag beim mechanischen Legieren verringert, wodurch die Mahlleistung und der damit verbundene Homogenisierungsgrad abnimmt [53,54]. Ergänzend kann Abbildungen 37c und d entnommen werden, dass durch die geringere Mahlwirkung der ZrO_2 -Kugeln die Ausbildung von längsgestreckten Gefügebereichen mit hohem μ -Phasenanteil begünstigt. Dieser scheinbare μ -Phasensegregationseffekt wird auf das Metallausgangspulvergefüge zurückgeführt. Die REM-Gefügeanalysen der Metallpulverpartikeln zeigen (Abbildung 16), dass bereits nach dem Verdüsen Mo-Segregationen bzw. erste μ -Phasenbereiche vorhanden sind. Zusätzlich konnte durch die Mahlstudie gezeigt werden, dass diese Bereiche beim mechanischen Legieren durch die Hochverformung längsgestreckt werden (Abbildung 27b). In diesen Mo-angereicherten Gebieten findet beim HIP-Prozess bevorzugt die μ -Phasenbildung statt. Werden diese Bereiche durch den Mahlvorgang nicht zerkleinert bzw. verteilt, kommt es daher zur inhomogenen Verteilung der primären μ -Phasenpartikeln entlang der Mo-Segregationen. Dieser Effekt nimmt mit steigendem Hartphasenanteil ab, da die Hartphasen einerseits beim Mahlen zur zusätzlichen Homogenisierung dieser μ -Phasenbereiche führen und andererseits eine heterogene Keimbildung der μ -Phase an den TiN Partikeln herbeigeführt wird (Abbildung 26). Es zeigt sich jedoch in Abbildung 37e, dass durch den hohen Hartphasenanteil von 25 vol% TiN „freie“ Gefügebereiche zur μ -Phasenbildung beschränkt sind und sich deshalb 5 - 15 μm große μ -Phasenpartikelanhäufungen bzw. Agglomerationen bilden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass eine höhere Hartphasenfraktion beim mechanischen Legieren folglich zu einer Vergrößerung der primären μ -Phasenpartikeln beim nachfolgenden

HIP-Prozess führt. Zudem konnte im HIP-Gefüge der 10 TiN (Z), 15 TiN (Z) und 25 TiN (Z) HIP-Gefüge mechanischer Abrieb der ZrO_2 -Kugeln mittels EDX nachgewiesen werden. Das EDX-Spektrum ist in Abbildung 38 dargestellt.

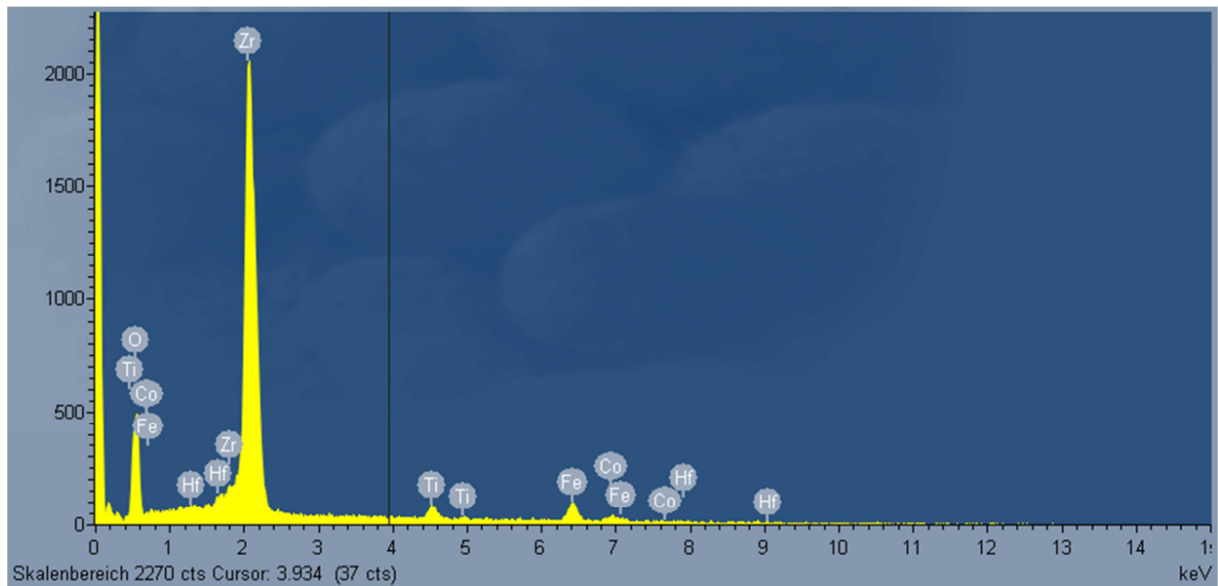


Abbildung 38: Exemplarisches EDX-Spektrum des ZrO_2 -Abriebs durch die Verwendung von ZrO_2 -Kugeln bei der Herstellung der mechanisch legierten 10 TiN(Z), 15 TiN(Z) und 25 TiN (Z) Varianten.

Auf Grund der ausgeprägten O-K α - und Zr-L α_1 -Intensitäten wird auf einen mechanischen Abrieb der ZrO_2 -Kugeln geschlossen. Dieser Umstand ist in Analogie mit den bereits gezeigten Ergebnissen des 100Cr6-Abriebs der mechanisch legierten Pulverlegierungen der 1. Mahlstudie (siehe Abbildungen 22 und 23).

Der HIP-Zustand der Pulvermischung 10 TiN MIX weist im Gegensatz zu den mechanisch legierten Systemen ein Netzgefüge aus TiN-Hartphasen auf. Außerdem zeigt Abbildung 37f, dass die TiN-Partikeln an den ehemaligen Metallpulverteilchenoberflächen agglomeriert sind. Diese Netzmorphologie ist auf die Ausgangspulvergrößen zurückzuführen [52]. Da das Matrixpulver einen Korngrößenbereich von 0 – 25 μm besitzt und die Hartphasen 2 – 3 μm groß sind, werden die Metallpulverpartikeln beim Mischen mit den TiN-Hartphasen „dekoriert“. Zusätzlich hat dieses Netzgefüge einen negativen Einfluss auf das Kompaktierungsverhalten. Da die TiN-Partikel die „inaktive“ Spezies beim HIPen darstellen, wird durch die TiN-Agglomerationen an den Metallpulveroberflächen die Anzahl an Metall-Metall-Kontakten verringert, weshalb die Anbindung der Pulverpartikel automatisch verzögert wird [54]. Zur Vermeidung des Netzgefüges sollte für zukünftige Untersuchungen das Metallpulver eine noch geringere Teilchengröße besitzen. Als Abhilfe wurde von Berns [52] vorgeschlagen, dass das Metall- sowie das Hartphasenpulver die gleich Pulverkorngröße aufweisen sollen, um ein „optimiertes“ Dispersionsgefüge zu erhalten. Im unbeeinflussten Grundgefüge der 10 TiN MIX bildet sich gleichartig zur Referenzlegierung MC90REF eine charakteristische

lamellare μ -Phasen HIP-Gefügestruktur der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung aus.

Um die pulvermetallurgisch hergestellten Legierungssysteme hinsichtlich der industriellen Herstellbarkeit zu verifizieren, wurden an diesen HIP-Probenzuständen Warmumformversuche durchgeführt. Dazu wurden zylindrischen Stauchproben mit den Dimensionen $\varnothing 5 \times 10$ mm bei einer Umformtemperatur von 1150°C mit einer Umformgeschwindigkeit von $\dot{\varphi} = 1 \text{ sec}^{-1}$ bis zu einer logarithmischen Formänderung von $\varphi = 0,7$ verformt. Die erhaltenen Fließkurven sind in Abbildung 39a gegenübergestellt.

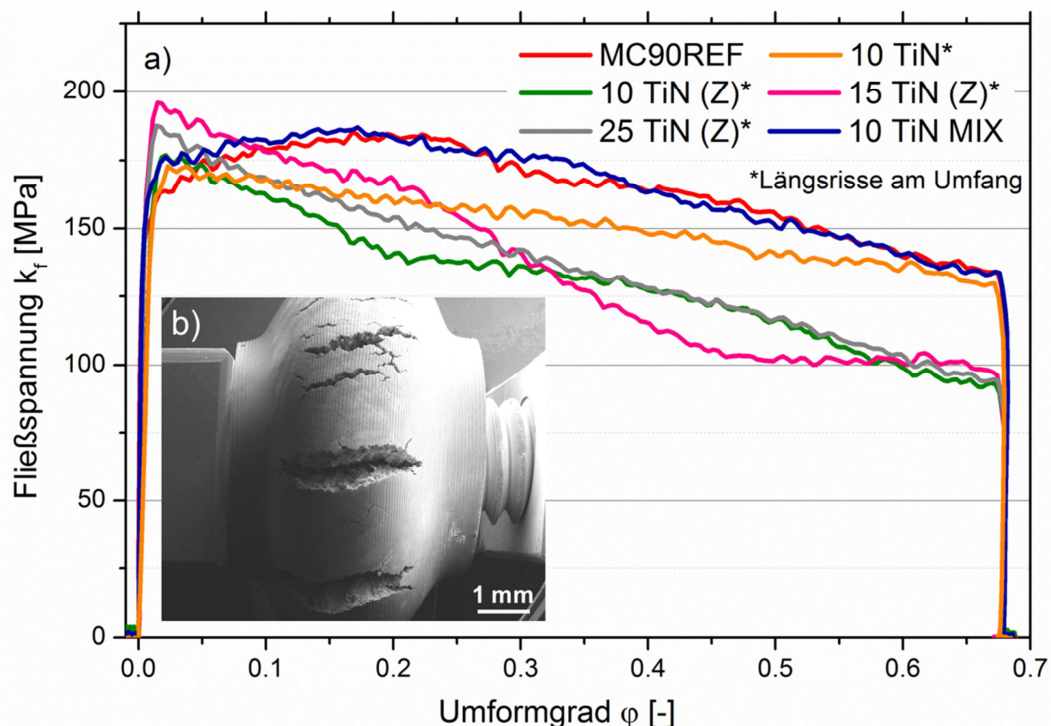


Abbildung 39: a) Gegenüberstellung der Warmumformbarkeit über die Fließspannung. Die Referenzlegierung MC90REF sowie die gemischte 10 TiN MIX Legierung sind im HIP Zustand rissfrei umformbar. b) Exemplarische REM-Aufnahme im SE-Modus der 15 TiN (Z) Probe. Bei den mechanisch legierten Systemen bilden sich Längsrisse am Zylinderumfang.

Die Fließkurven der beiden Legierungen MC90REF und 10 TiN MIX weisen ein typisches Fließkurvenverhalten bei der Warmumformung von Metallen auf. Bei beiden Legierungen steigt nach dem elastischen Bereich die Fließspannung auf 180 – 185 MPa an und fällt danach stetig ab. Dieser stetige Abfall ist kennzeichnend für dynamische Rekristallisationsprozesse während der Umformung [122]. Hingegen weisen die mechanisch legierten Systeme ein unterschiedliches Verhalten auf. Neben einer höheren Fließspannung, die mit zunehmender Hartphasenfraktion ansteigt, kommt es nach dem elastischen Bereich zu einem linearen raschen Abfall der Fließspannung. Dies lässt sich auf die Bildung von Längsrissen bei der Umformung zurückführen. Exemplarisch ist in Abbildung 39b die REM-Aufnahme im

SE-Modus der umgeformten 15 TiN (Z) Probe dargestellt. Da die mechanisch legierten nm-großen Partikeln homogen ins Gefüge eingebracht werden, verfestigen diese die Matrix zusätzlich und führen damit, trotz thermischer Aktivierung der Fließspannung, zum „Aufreißen“ der Hartphasenlegierungen beim Warmumformen. Zusätzlich ist es bekannt, dass nm-große Partikel das Kornwachstum bzgl. der Korngrenzenbeweglichkeit auf Grund des sogenannten Zener-Drage-Mechanismus verringern, wodurch dynamische Rekristallisationsprozesse zusätzlich erschwert werden [31]. Die Rissbildung bei der Warmumformung von Hartverbundwerkstoffen konnte auch an Al_2O_3 -verstärkten Fe – 25 m% Co – 15 m% Legierungen nachgewiesen werden. Hingegen waren in diesen gesinterten Pulvermischungen die μm -großen Al_2O_3 -Hartphasenagglomerationen für die Rissbildung bei der Warmumformung verantwortlich [95,96]. Als Abhilfe wurde das Schmieden bzw. Walzen in der HIP-Kapsel angewandt. Da die Umformversuche dieser Arbeit aber nur bei einer Temperatur und bei einer Umformgeschwindigkeit durchgeführt wurden, kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass die Wahl einer geeigneten Umformtemperatur sowie -geschwindigkeit ein rissfreies Umformen der mechanisch legierten Varianten ermöglicht.

In weiterer Folge wurden die hartphasenverstärkten Legierungen auf das Härte-Auslagerungsverhalten charakterisiert. Dazu wurden die HIP-Zustände bei 1190°C für 10 min lösungsgeglüht. Die REM-Gefügeaufnahmen der lösungsgeglühten Hartphasenverbundwerkstoffe sind in Abbildung 40 abgebildet.

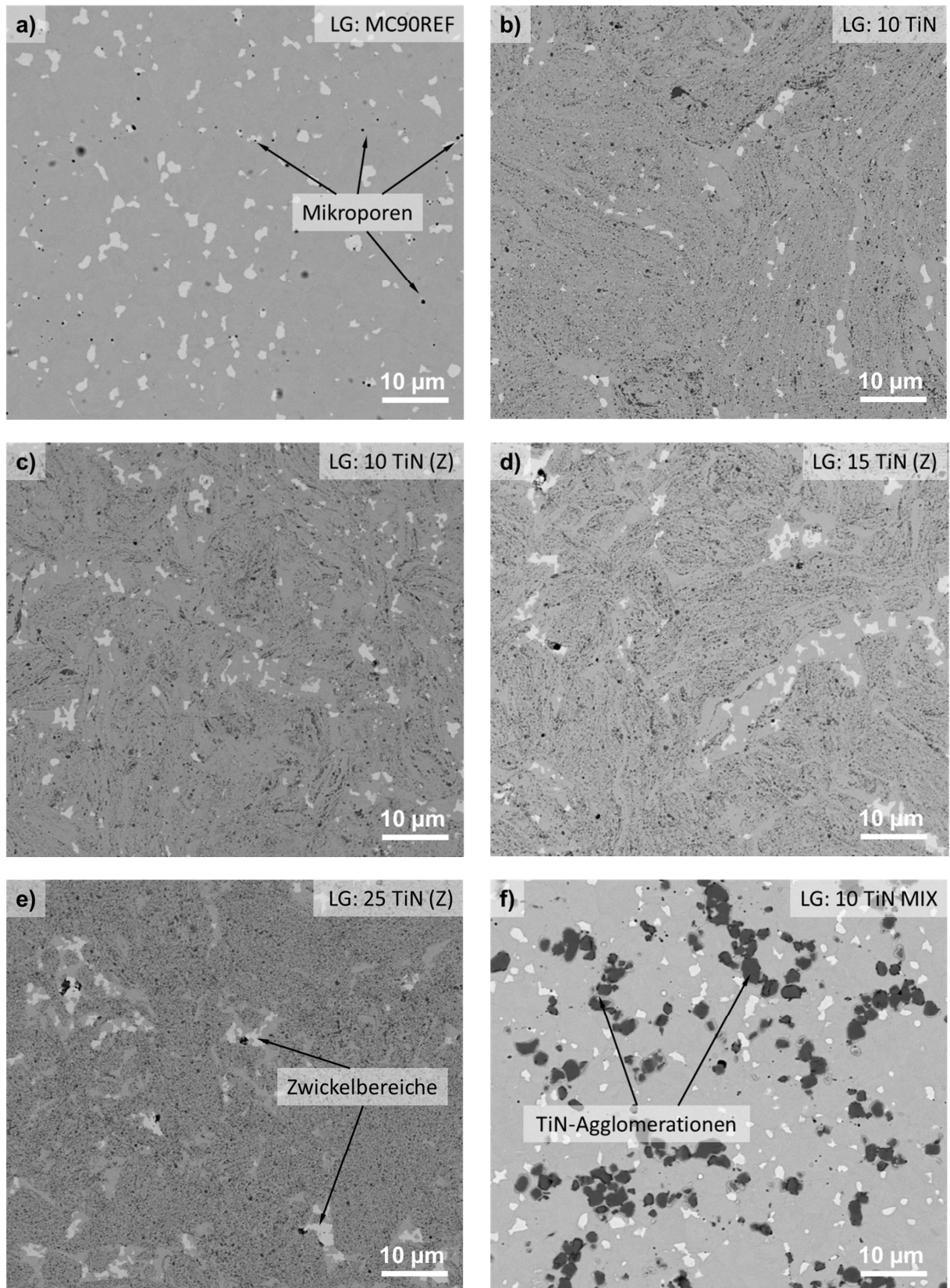


Abbildung 40: REM-Gefügeaufnahmen im BSE-Modus der ausgehärteten Zustände der Legierungen a) MC90REF, b) 10 TiN, c) 10 TiN (Z), d) 15 TiN(Z), e) 25 TiN (Z) und f) 10 TiN MIX.

Generell ist es bei allen Legierungen durch das Lösungsglühen zu einem ähnlich ausgeprägten μ -Phasenauflösungsverhalten gekommen. Dazu sind vergleichend in Abbildung 41 die μ -Phasenanteile der HIP- und Lösungsglühzustände dargestellt.

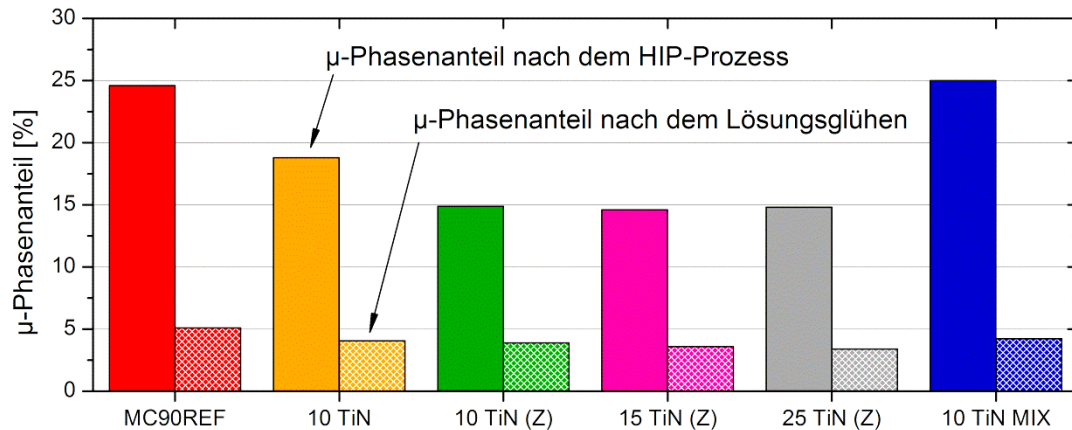


Abbildung 41: Vergleich der μ -Phasenanteile nach dem HIP-Prozess und nach dem Lösungsglühen. Der mittlere Messfehler bei der Phasenanteilsbestimmung beträgt $\pm 0,5$ vol%.

Das Balkendiagramm in Abbildung 41 verdeutlicht, dass der μ -Phasenanteil im HIP-Zustand starke Abweichungen aufweist. Lediglich die MC90REF und die 10 TiN MIX Legierungen weisen einen μ -Phasenanteil von ~ 25 vol%, ähnlich der großtechnisch hergestellten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung, auf (Abbildung 13). Jedoch ist auch dieser Phasenanteil um 2 vol% zu hoch (Abbildung 2). Die μ -Phasenanteilsabweichungen sind auf die μ -Phasenanteilsbestimmung zurückzuführen. Aus den 2D-REM-Gefügebildern sind die 50 – 500 nm großen globularen μ -Phasenpartikeln, welche am TiN-Partikel ankeimen, nicht mehr sinnvoll auflösbar, da diese unter der Auflösungsgrenze des REMs liegen. Daher zeigt sich durchgehend ein geringerer Anteil an μ -Phase im HIP-Zustand der mechanisch legierten Hartstoffverbundwerkstoffe. Daher sollten zukünftig die Phasenanteile nicht über 2D-Gefügebildauswertung, sondern über XRD- oder TEM-Untersuchungen durchgeführt werden.

Jedoch kann eindeutig festgestellt werden, dass in allen Hartverbundwerkstoffen sowie in der Referenzlegierung nach dem Lösungsglühen 4 - 5 vol% verbleibende μ -Phase im Gefüge vorhanden ist. Daher kann von einem gleichartigen Lösungsglühverhalten der Hartverbundwerkstoffe ausgegangen werden. Zusätzlich kann daraus geschlossen werden, dass in allen Lösungsglühzuständen dasselbe Ausscheidungspotential für die nachfolgende Aushärtung vorhanden ist. Der verbleibende μ -Phasenanteil von 4 - 5 vol% ist in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von Rovere [7] und Zuber [97], bei welchen das Lösungsglühen bei 1180°C für 10 min zu einem verbleibenden μ -Phasenanteil von 5 vol% geführt hat.

Durch die Auflösung der μ -Phasen sind die hartphasenfreien Gefügebereiche der mechanisch legierten Proben (Abbildungen 40b, c, d und e) nun wesentlich sichtbarer als im Vergleich zu den HIP-Gefügebildungen (Abbildung 37). Diese „Matrix“-Bereiche sind bei den mechanisch legierten Proben mit 10 und 15 vol% TiN gleichermaßen ausgebildet. Hingegen kommt es im System 25 TiN (Z) zu einer „Zwickelbildung“ der hartphasenfreien Matrixbereiche. In der 10 TiN MIX Legierung (Abbildung 40f) kann lediglich das μ -Phasenauflösungsverhalten beobachtet werden, da das netzartige Gefüge der TiN-Partikel durch die Lösungsglühwärmebehandlung nicht verändert wird. Auch können im Lösungsglühzustand der MC90REF-Legierung Mikroporen entdeckt werden. Diese Restporosität entstammt dem HIP-Prozess, jedoch können erst im Lösungsglühzustand diese Inhomogenitäten, auf Grund der beim Lösungsglühprozess aufgelösten μ -Phasenpartikeln, erkannt werden. Die Ursache dieser Mikroporosität wird auf das Kapseln der Pulver zurückgeführt. Da die verwendete Kapseldimension nicht evakuiert werden konnte, wäre dies eine mögliche Erklärung für die Mikroporen. Zusätzlich wird zur Vermeidung der Mikroporosität für zukünftige Versuche ein längerer HIP-Prozess empfohlen, da von Atkinson und Davies [123] berichtet wurde, dass die Mikroporosität erst in den letzten Stadien des HIP-Prozesses geschlossen wird.

Ergänzend wurde an den Lösungsglühzuständen die Härte gemessen und mit der Härte im HIP-Zustand verglichen. Abbildung 42 stellt den Vergleich dar.

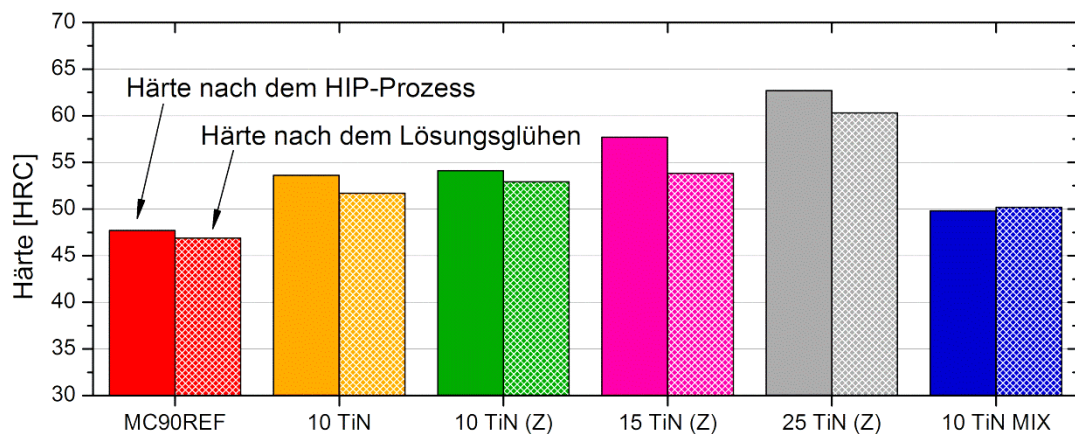


Abbildung 42: Härtevergleich nach dem HIP-Prozess und nach dem Lösungsglühen. Mit steigendem Hartphasenanteil nimmt die Härte, unabhängig vom Wärmebehandlungszustand, stetig zu.

Bei der Referenzlegierung und bei der gemischten 10 TiN MIX Legierung hat die Lösungsglühwärmebehandlung nur einen geringen Einfluss auf die Härte. Allgemein zeigt sich, dass ein zunehmender Hartphasenanteil einen stetigen Anstieg der Härte, unabhängig vom Wärmebehandlungszustand, zur Folge hat. Die Härtesteigerung lässt sich auf die eingemahlene nm-großen TiN-Partikeln zurückzuführen. Dabei können diese Partikeln in mehrfacher Art und Weise zur Verfestigung der Matrix

beitragen [55]. Allgemein führt der Dispersionseffekt, auf Grund der Teilchenverfestigung durch die Hartphasen, zur Festigkeitssteigerung [124]. Zudem bewirken die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und Hartphasenpartikeln beim Abkühlen nach dem HIP-Prozess die Bildung von Versetzungen an der Grenzfläche zwischen beiden Phasen [125]. Durch die Bildung von Orowan-Schleifen kommt es zu einer weiteren Verringerung des mittleren Partikelabstandes, wodurch die Festigkeitssteigerung zusätzlich erhöht wird [126]. Außerdem kommt es durch die Kraftübertragung durch Scherspannungen am Übergang zwischen Matrix und den Hartphasen ergänzend zur Verfestigung des Materials [127].

Jedoch wird durch das Lösungsglühen die Härte bei allen mechanisch legierten Systemen um 2 bis 5 HRC verringert. Dieser Härteabfall dürfte auf die Auflösung der globularen μ -Phasenpartikeln zurückzuführen sein.

Nach dem Lösungsglühprozess wurden die Legierungen durch einmaliges Auslagern im Temperaturbereich zwischen 520 und 660°C für jeweils 3 h pro Auslagerungstemperatur ausscheidungsgehärtet. Durch die Aushärtung kommt es zu keiner Änderung der μm -großen Gefügebestandteile, weshalb der ausgehärtete Zustand im LIMI sowie im REM der Mikrostruktur der lösungsgeglühten Zustände gleicht. Das Härteauslagerungsverhalten der Hartstoffverbundwerkstoffe ist in Abbildung 43 gegenübergestellt und mit jenem der großtechnisch hergestellten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo-Legierung verglichen.

Das Härte-Auslagerungsverhalten aller Legierungen zeigt grundsätzlich einen für ausscheidungshärtbare Legierungen typischen Verlauf. Bis zum Härtemaximum dominiert der Schneidmechanismus (Kelly-Fine-Mechanismus) und ab dem Härtemaximum dominiert der Orowanmechanismus die Teilchen- und Versetzungswechselwirkung [31]. Durch die Hartphasenverstärkung konnte eine 0,5 – 2 HRC Härtesteigerung der ausgehärteten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Hartstoffverbundwerkstoffe erreicht werden. Dabei nimmt mit zunehmendem Hartphasenanteil die Härte konstant über alle Auslagerungszustände gleichartig zu. Dieses Verhalten wurde bereits bei den HIP- und Lösungsglühzuständen beobachtet und diskutiert (Abbildung 42).

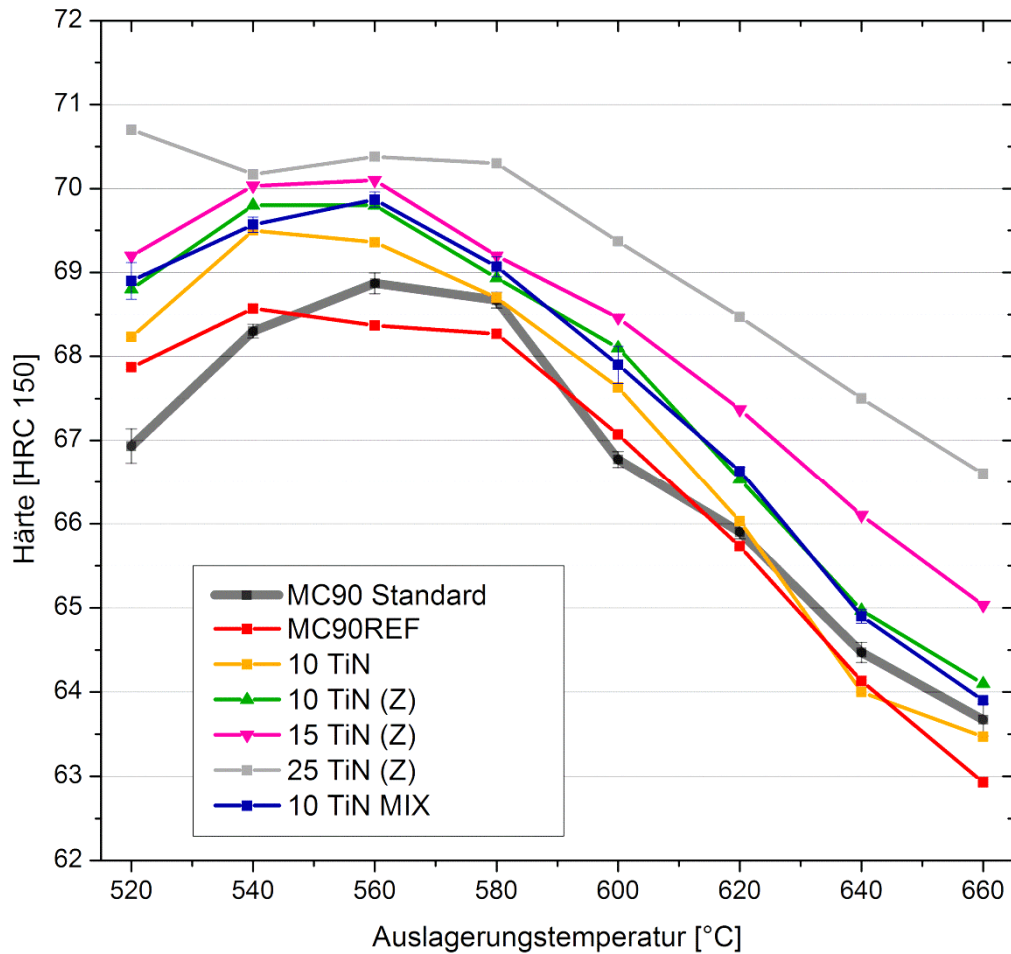


Abbildung 43: Härteauslagerungsverhalten der hartphasenverstärkten Legierungen sowie der Referenzlegierung und der großtechnisch hergestellten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo-Legierung.

Die ausgelagerten Zustände der Referenzlegierung MC90REF und der mechanisch legierten 10 TiN Proben besitzen ein Härtemaximum bei 540°C Auslagerungstemperatur. Bei der großtechnisch hergestellten Legierung MC90 Standard, der gemischten 10 TiN MIX und den mit ZrO₂-Kugeln gemahlene Proben mit 10 vol% und 15 vol% TiN tritt das Härtemaximum bei 560°C Auslagerungstemperatur auf. Die Verschiebung des Härtemaximums wird wiederum auf die verzögerte μ -Phasenausscheidungsbildung zurückgeführt. Die Härtewerte liegen beim Maximum zwischen 68,5 und 70,2 HRC. Lediglich der 520°C-Auslagerungszustand der 25 TiN (Z) Variante zeigt bereits bei 520°C eine Härte von 70,7 HRC. Es wird angenommen, dass dieser festigkeitssteigernde Mechanismus auf den gebildeten μ -Phasenausscheidungen und feingemahlene nm-großen TiN-Partikeln basiert, welche, wie zuvor bei Abbildung 42 beschrieben, die Versetzungsbewegungen behindern. Außerdem weist dieser Hartphasenverbundwerkstoff bereits im lösungsgeglühten Zustand eine Härte von 60 HRC auf, wodurch es schon bei Auslagerungstemperaturen unter 520°C durch geringe Volumenanteile an μ -Phasenausscheidungen bzw. ersten Mo-Clustern zu einer Härtesteigerung kommt.

Daher sollte in zukünftigen Untersuchungen das Härte-Auslagerungsverhalten dieser hartphasenreichen Varianten auch bei niedrigeren Auslagerungstemperaturen detaillierter charakterisiert werden.

In weiterer Folge kann festgestellt werden, dass auch bei der gemischten 10 TiN MIX Legierung die Härte konstant über alle Auslagerungszustände um 1,5 HRC gegenüber den MC90REF Proben erhöht ist. Diese Härtesteigerung durch μm -große Partikeln ist in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Danninger et al. [95,96] und Zuber [97]. Durch die 1 – 5 μm großen Al_2O_3 - bzw. VN-Hartphasen kam es zur Härtesteigerung gegenüber der Basislegierung (siehe z.B. Abbildung 12).

Als weitere Besonderheit zeigt sich, dass das Mahlen mit ZrO_2 -Kugeln die Härte zusätzlich erhöht. Beim Vergleich des Härteauslagerungsverhaltens der 10 vol% TiN Probenzuständen lässt sich erkennen, dass die 10 TiN (Z) Proben (ZrO_2 -Mahlkugeln) gegenüber den 10 TiN Proben (100Cr6-Mahlkugeln) konstant um 0,5 HRC höhere Härtewerte besitzen. Da eine Erklärung für diese Härtesteigerung, bei gleichem TiN-Hartphasenanteil, auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht getroffen werden kann, wurde die Ausscheidungsstruktur der 15 TiN (Z) Legierung mittels 3D-APT genauer untersucht, damit eine Vergleichbarkeit zur bereits diskutierten P-15TiN Variante (Abbildung 33, 34 und 35) möglich ist. Dazu wurde der 560°C-Auslagerungszustand der 15 TiN (Z) Legierung verwendet.

Abbildung 44 veranschaulicht die Elemente und Ionisationsmoleküle der gemessenen Atomsondenspitze. Die Elemente Fe, Co Mo und Si zeigen ein gleichartiges Verhalten wie bei den zuvor gezeigten Atomsondenmessungen der Mahlstudie (Abbildung 29 und 33). Ebenfalls weisen die Elemente Ti und N auf einen TiN-Partikel hin. Außerdem kann auf Grund der ZrO_2 -Ionisationsmoleküle eine weitere Phase vermutet werden, welche sich am TiN-Partikel angelagert hat und zusätzlich 5 - 10 nm große Clusterbereiche bildet. In diesen Clusterbereichen sind auch Ti-Atome anzufinden. Um diese komplexe Ausscheidungsstruktur zu visualisieren, wurden die Phasen durch Isokonzentrationsflächen der jeweiligen Ausscheidungselemente umhüllt. Abbildung 45 veranschaulicht die 3D-Darstellung des ausgehärteten Gefüges der 15 TiN (Z) Variante.

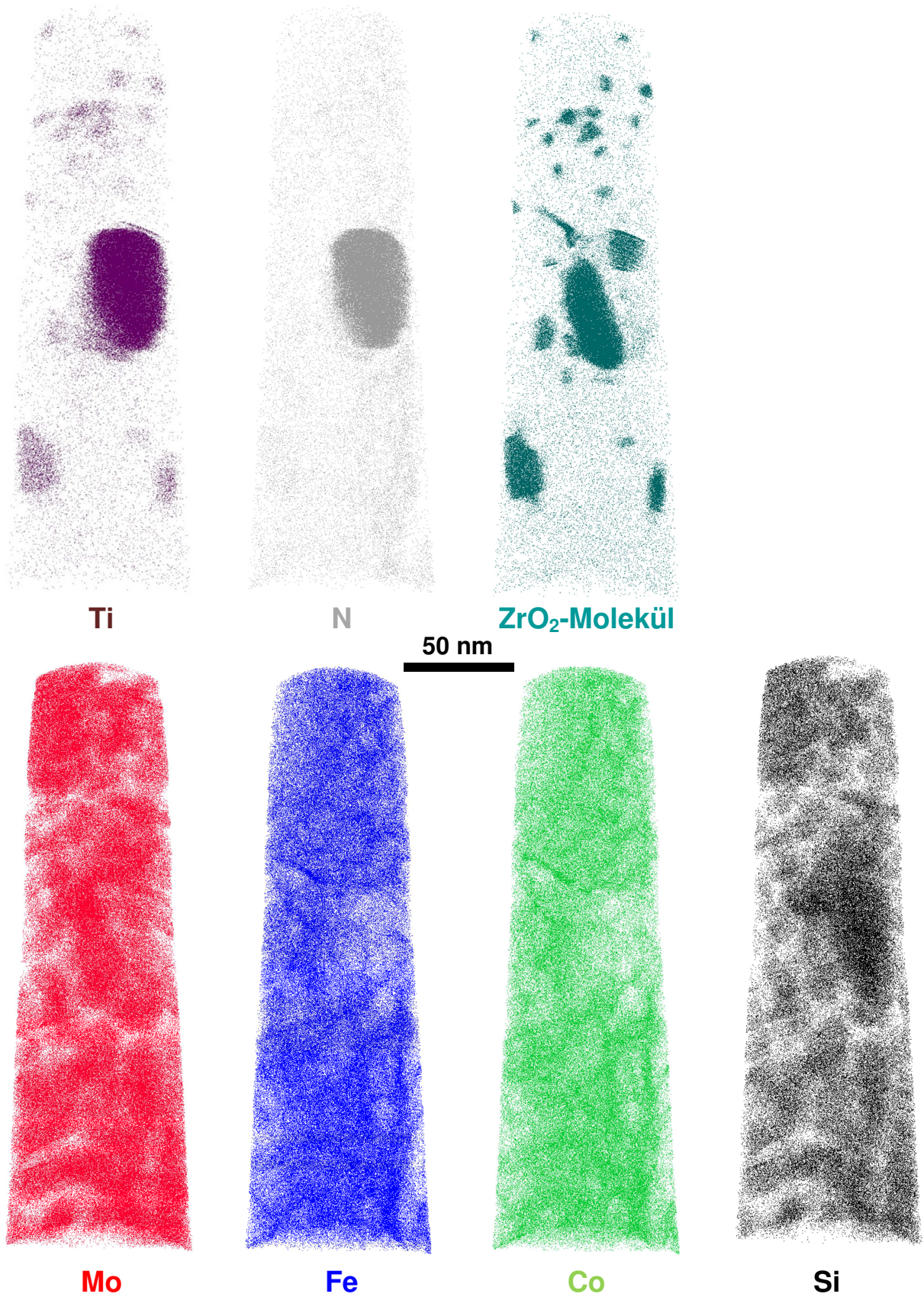


Abbildung 44: Einzuelelement- und Molekülverteilung innerhalb des gemessenen Atomsondenvolumens des ausgehärteten Gefüges der 15 TiN (Z) Variante.

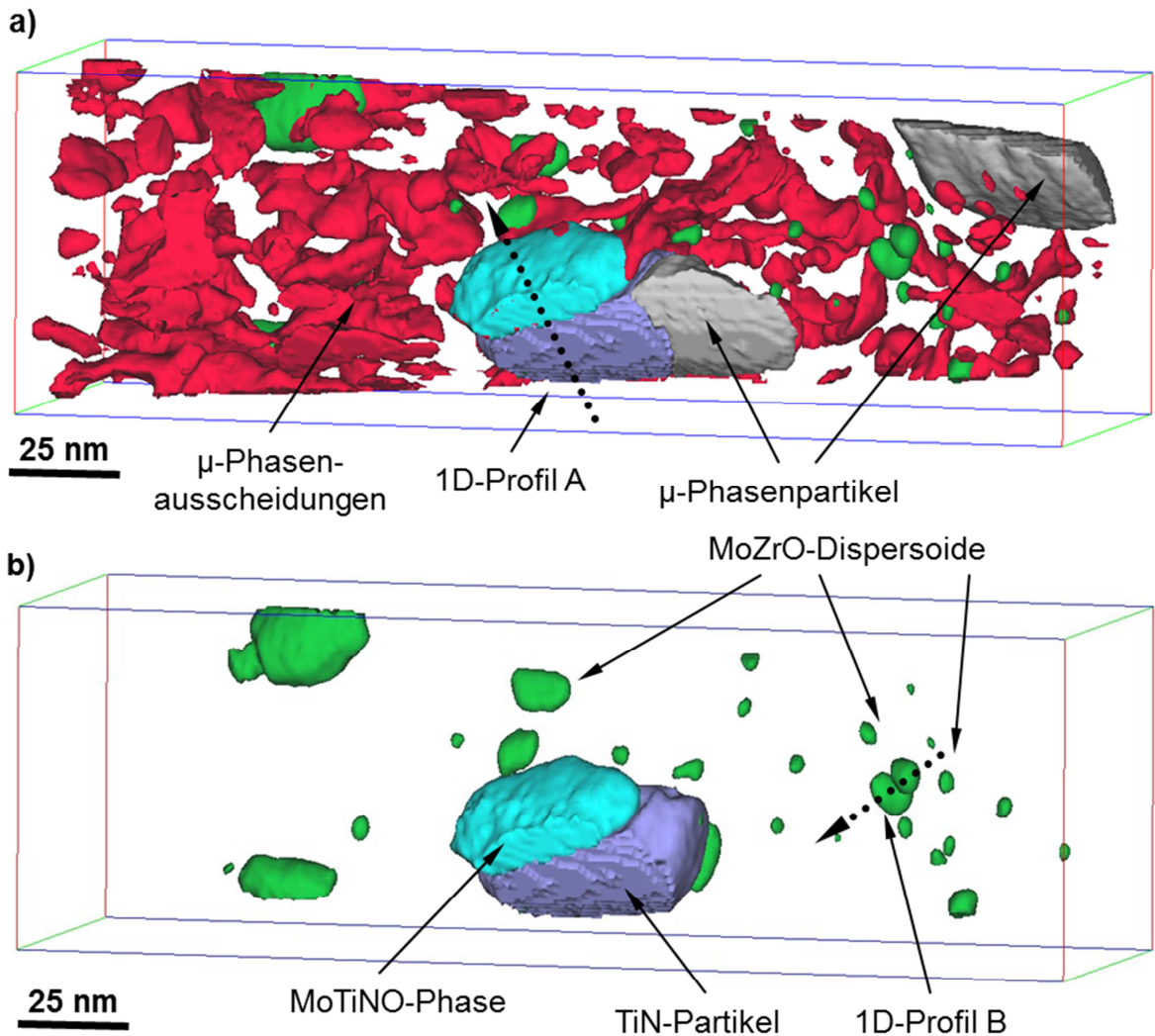


Abbildung 45: 3D-Darstellung der APT-Rückkonstruktion des ausgehärteten Gefüges der 15 TiN (Z) Variante. Die μ -Phasenausscheidungen sind in rot, der TiN-Partikel in blau, die μ -Phasenpartikeln in grau, die MoTiNO-Phase in cyan und die MoZrO-Dispersoide in grün eingefärbt. a) Gesamtdarstellung aller auftretenden Phasen. b) Reduzierte Darstellung des TiN Partikels, der MoTiNO-Phase und der MoZrO-Dispersoide.

Durch die Aushärtung wurden μ -Phasenausscheidungen mit schwammartiger Morphologie ausgebildet. Diese Ausscheidungsstruktur ist analog zu den bereits gezeigten APT-Ergebnissen der ausgehärteten P-15TiN (Abbildung 34) und P-10TiCN (Abbildung 30) Zustände. Zusätzlich können im Atomsondenvolumen eine TiN-Phase, primäre μ -Phasenpartikeln sowie eine MoTiNO-Phase und mehrere 5 – 10 nm große MoZrO-Dispersoide detektiert werden. Die MoTiNO-Phase tritt dabei an einem TiN-Partikel und die MoZrO-Dispersoide in der Nähe von μ -Phasenausscheidungen auf. Die chemischen Einzelanalysen der unterschiedlichen Phasen innerhalb der umhüllenden Isokonzentrationsflächen ist in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzungen der einzelnen Phasen in der ausgehärteten 15 TiN (Z) Variante bestimmt durch Isokonzentrationsflächen.

	Matrix	μ -Phasen Ausscheidungen	MoZrO- Dipersoide	TiN- Partikel	μ - Phasen- Partikel	MoTiNO- Phase
Fe	70,43%	39,09%	31,10%	4,33%	42,06%	3,29%
Co	26,86%	14,71%	11,57%	0,08%	14,56%	1,13%
Mo	2,17%	40,34%	14,11%	1,30%	37,69%	18,71%
Mn	0,18%	0,78%	2,74%	0,05%	0,72%	0,18%
Si	0,12%	3,81%	0,66%	-	3,57%	-
N	0,09%	0,56%	2,94%	33,09%	0,67%	18,20%
Cr	0,05%	0,41%	0,36%	1,06%	0,30%	5,16%
C	0,04%	0,28%	0,14%	0,89%	0,07%	0,56%
Ti	0,02%	-	3,17%	53,79%	0,25%	16,52%
O	0,02%	-	19,30%	4,26%	0,04%	26,85%
Cu	0,01%	-	-	-	0,00%	-
Zr	0,003%	-	13,53%	0,99%	0,03%	2,37%
V	0,002%	0,01%	0,01%	0,05%	0,00%	0,01%
P	-	0,02%	0,01%	-	0,04%	0,05%
Al	-	-	0,01%	0,06%	-	-
Y	-	-	0,34%	0,05%	-	5,93%

Grundsätzlich weisen die Matrix und die μ -Phasenausscheidungen im ausgehärteten 15 TiN (Z) Zustand ähnliche chemische Abweichungen wie die Phasenanalyse der ausgehärteten P-10TiCN (Tabelle 7) und P-15 TiN (Tabelle 8) Zustände gegenüber der Referenzlegierung auf. Im Vergleich zur Referenzlegierung (Tabelle 8) ist der Mo-Anteil der Matrix wiederum erhöht und der Co-Anteil zu niedrig. Zusätzlich kann durch die Einzelphasenanalyse bestätigt werden, dass es sich bei den grauen Partikeln (Abbildung 45) um primäre μ -Phasen handelt. Im Vergleich zur μ -Phasenausscheidungs-zusammensetzung weisen die μ -Phasenpartikeln zwar nur geringe Unterschiede im Mo-, Co- und Fe-Anteil auf, aber die partikelförmige Geometrie und die deutlich größere räumliche Ausdehnung der μ -Phasen in Abbildung 45a lassen auf primäre μ -Phasenpartikeln schließen. Zudem wurde bereits

bei Abbildung 26 der Keimbildungsmechanismus von globularen μ -Phasenpartikeln an TiN-Hartphasen beim HIP-Prozess diskutiert, was diese Annahme der primären μ -Phasenpartikeln zusätzlich unterstützt.

Die Besonderheit der 15 TiN (Z) Ausscheidungsstruktur (Abbildung 45b) ist hingegen die Bildung der MoTiNO-Phase und der MoZrO-Dispersoide. Die chemische Zusammensetzung der Phasen ist ebenfalls in Tabelle 10 aufgelistet. Da die Isokonzentrationsflächen eine gemittelte chemische Zusammensetzung innerhalb des umhüllenden Volumens wiedergeben, wurde daher der chemische Aufbau dieser Phasen, unter Verwendung von 1D-Konzentrationsprofilen, genauer analysiert. Wie in Abbildung 45a dargestellt, diente das Profil A zur chemischen Detailanalyse des Matrix/MoTiNO-Phase/TiN-Partikel Übergangs und ist in den Abbildungen 46a und b veranschaulicht.

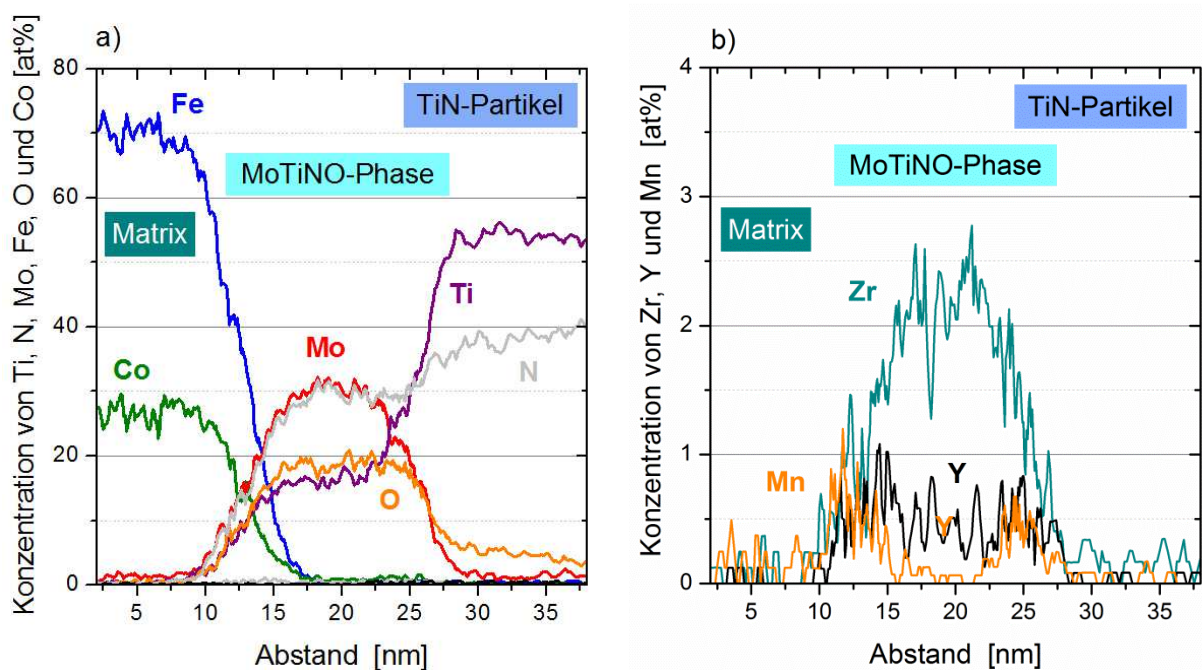


Abbildung 46: 1D-Konzentrationsprofil A am Übergang von Matrix-/MoTiNO-Phase/TiN-Partikel für die Elemente a) Fe, Co, Mo, O, N, Si, und Ti sowie für b) Zr, Mn und Y.

Wie Abbildung 46a darstellt, können drei unterschiedliche Phasenbereiche detektiert werden. Neben der Matrix und dem TiN-Partikel kann dazwischen eine MoTiNO-Phase erkannt werden. Dabei sind die Hauptelemente Mo und N mit jeweils 30 at% sowie O und Ti mit ~18 at% innerhalb der Phase angereichert. Der Abbildung 46b kann zusätzlich entnommen werden, dass auch Zr und Y innerhalb sowie Mn im Randbereich dieser Phase auftreten. Als weitere Besonderheit ist anzumerken, dass O innerhalb des TiN-Partikels auftritt. Ähnliches Verhalten wurde an Oxidationsversuchen von TiN nachgewiesen, bei welchen sich gezeigt hat, dass die Oxidation von TiN über mehrere unterschiedliche zusammengesetzte Oxidschichten abläuft [128]. Diese Versuche wurden zwar bei erhöhten Temperaturen (bis 1050°C), jedoch

dem kombinierten Prozess, bestehend aus mechanisch Legieren und HIPen, zurückzuführen. Von oxiddispersionsverstärkten Werkstoffen ist bekannt, dass durch mechanisches Legieren metastabile Phasen erzeugt und damit die Löslichkeitsgrenzen für ansonsten unmischbare Elemente erweitert werden können [53]. Durch systematische Untersuchungen an Y_2O_3 -verstärkten Reineisen [130–133] sowie an Y_2O_3 -verstärkten Kaltarbeitsstahl [66], welche durch Hochenergiemahlen der Pulver hergestellt wurden, konnte nachgewiesen werden, dass durch das mechanische Legieren eine Löslichkeit von Y und O in der Fe-Matrix erhalten wird. Die hohe Anzahl an Gitterdefekten wie Leerstellen, Versetzungen und Grenzflächen, welche beim mechanischen Legieren erzeugt werden, begünstigen diese Reaktion. In den gemahlten Pulverpartikeln konnte mittels APT nachgewiesen werden, dass Y und O bereits während dem mechanischen Legieren 1–2 nm große Clusterbereiche bilden. Die gemahlten Pulver wurden anschließend durch HIP verdichtet. Dadurch wurden in der Fe-Matrix Y_2O_3 -Dispersoide gebildet, welche sich jedoch chemisch vom Y_2O_3 -Ausgangspulver, durch zusätzliche Anteile an Mn und Al unterscheiden. Daher wurde die Annahme, dass sich Y und O lösen und wieder rekombinieren, zusätzlich gestützt [130–133]. Ergänzend konnte nachgewiesen werden, dass die Verwendung von ZrO_2 -Mahlkugeln und dessen mechanischer Abrieb dazu führt, dass vermehrt Zr in die Y_2O_3 -Dispersoide eingebaut wird, wodurch die Größe der Dispersoide verkleinert wird [73]. Durch die Bildung von Y_2O_3 -Dispersoiden konnte die Härte des Kaltarbeitsstahls im Überalterungsbereich wesentlich gesteigert werden, wobei wiederum ZrO_2 -Mahlkugeln gegenüber 100Cr6-Stahlkugel die Anlassbeständigkeit zusätzlich erhöhten [66]. Auf Basis dieser Untersuchungen liegt daher die Vermutung nahe, dass in der vorliegenden Arbeit ähnliche Mechanismen beim mechanischen Legieren aufgetreten sind. Daraus wird geschlossen, dass sich beim mechanischen Legieren, Zr und O in der Matrix lösen und erste Cluster auf Grund der hohen ZrO_2 -Standardbildungsenthalpie von -1090 kJ/mol [134] bilden. Im Vergleich dazu besitzt TiC eine Standardbildungsenthalpie von -92 kJ/mol [135]. Da diese Dispersoide immer in Kombination mit μ -Phasenausscheidungen auftreten, wird daher zusätzlich angenommen, dass durch die Dispersoidbildung der Ausscheidungsmechanismus der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierungen, welcher ansonsten über die spinodale Entmischung von Mo-reichen Clustern beginnt [18,20,23], folglich verändert wird. Sollten die Dispersoide bereits nach dem HIP-Prozess im Werkstoff existent sein, so könnten diese nach dem Lösungsglühen und beim isothermen Auslagern bereits als Cluster für die μ -Phasenausscheidungen dienen. Dies würde auch erklären, warum die Dispersoide immer in Kombination mit μ -Phasen auftreten.

Zusätzlich konnte eine MoTiNO-Phase, welche an einem TiN-Partikel angekeimt ist, detektiert werden. Da am Übergang zwischen Hartphasenpartikeln und der

metallischen Matrix vermehrt Versetzungen benötigt werden um eine Anbindung der Hartphase zu gewährleisten [55], könnte auch die Bildung der MoTiNO-Phase auf diesen Effekt zurückgeführt werden. Wie bereits oben erwähnt, begünstigen Gitterfehler die Einlagerung von „nichtlöslichen“ Elementen in der Stahlmatrix. Da am Übergang von Matrix zur Hartphase eine hohe Versetzungsdichte vorherrschend ist, würde dies auch erklären, warum die MoTiNO-Phase am TiN-Partikel keimbildet und wächst. Um all diese dargestellten und diskutierten Mechanismen zu beweisen, sollten jedoch noch weitere systematische komplementäre TEM- und APT-Untersuchungen an den mechanisch legierten Pulvern, dem HIP-Zustand sowie dem Lösungsglühzustand durchgeführt werden.

Zur Evaluierung der thermischen Stabilität der ausgehärteten Hartphasenverbundwerkstoffe wurden die Auslagerungszustände 520°C – 620°C durch Überalterungsglühungen bei 620°C für 8 h nachträglich gegläht. Der Einfluss dieser Langzeitwärmebehandlung auf die Härte der Legierungen ist in Abbildung 48 dargestellt.

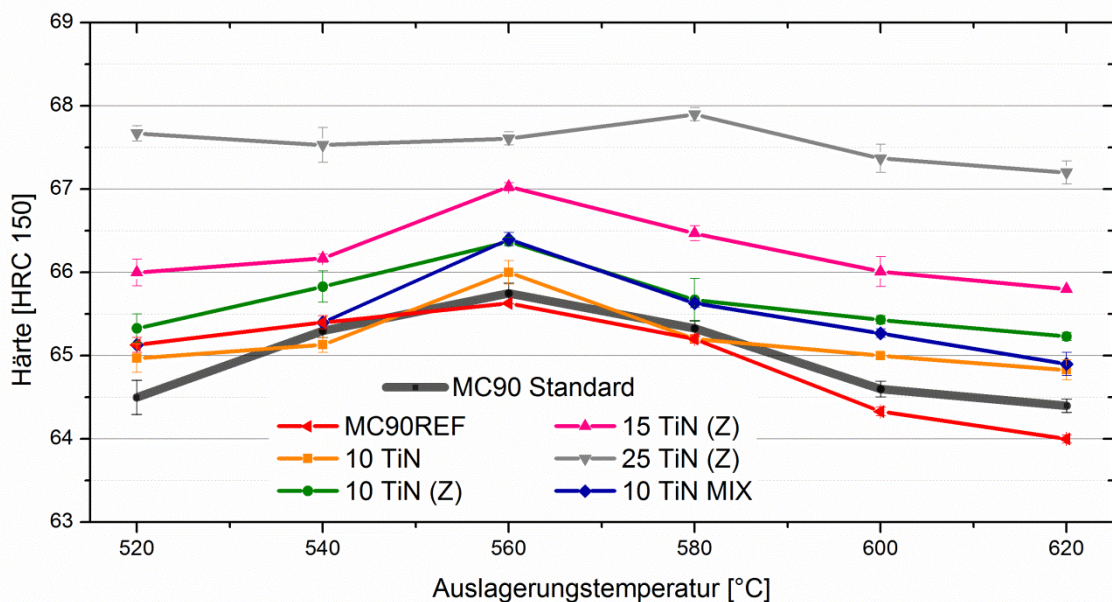


Abbildung 48: Härteabnahme nach der Überalterungsglühung bei 620°C für 8h der hartphasenverstärkten ausgehärteten Legierungen sowie der Referenzlegierung und der großtechnisch hergestellten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo-Legierung.

Die Überalterungsglühungen haben auf Grund des Wachstums bzw. der Vergrößerung der μ -Phasenausscheidungen zu einem Härteabfall aller Proben geführt. Dieser Abfall gegenüber den Härtewerten aus Abbildung 43 beträgt bei allen Proben mit maximalem TiN-Hartphasenanteil von 15 vol% konstant 3 HRC. Dementsprechend wird bei jenen Proben, welche zuvor zwischen 540 – 580°C ausgelagert wurden, ein Härtemaximum von 65 – 67 HRC erreicht. Die Proben der Legierung 25 TiN (Z) zeigen jedoch ein konträres Verhalten. Diese Legierung hat, trotz der Überalterungsglühung, noch immer ein hohes Härteniveau von 67,5 HRC,

wobei ein lokaler Anstieg bei 580°C (68 HRC) erkennbar ist. Ergänzend zeigt diese PM-Legierung, dass der 520°C-Auslagerungszustand bereits, wie in Abbildung 43 gezeigt, auch nach der Überalterungsglühung im „Unteralterungsbereich“ eine hohe Härte mit 67,5 HRC aufweist. Wie bereits zuvor bei den Auslagerungszuständen diskutiert, ist auch hier wieder der Effekt der MoZrO-Dispersoide erkennbar. Da sich diese Phasen beim HIPen bilden und durch den Lösungsglühprozess sowie durch die Auslagerungs- und Überalterungsglühungen nicht mehr weiter wachsen bzw. vergrößern, ist die erhöhte Härte dieser Legierungen auf die nm-großen MoZrO Dispersoide zurückzuführen [66]. Dies wird zusätzlich durch den Härteabfall der 10 TiN und 10 TiN MIX Legierung bestätigt, da dort hauptsächlich μ -Phasen und TiN-Partikeln zur Festigkeitssteigerung beitragen.

Die mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten PM-Legierungen wurden auch hinsichtlich des Zähigkeitsverhaltens charakterisiert. Dazu wurde der Eindringrisswiderstand mittels Palmquistrisse [117] ermittelt. Da diese Prüfmethode häufig für keramische Werkstoffe verwendet wird, mussten „spröde“ bzw. sehr harte Auslagerungszustände verwendet werden, weshalb die 560°C Auslagerungszustände herangezogen wurden (Abbildung 43). Die Eindringrisswiderstandswerte der PM-Legierungen sowie jener Wert der Kalibrierprobe MC90 STD (Großtechnisch hergestellter Werkstoff) sind in Abbildung 49 miteinander verglichen.

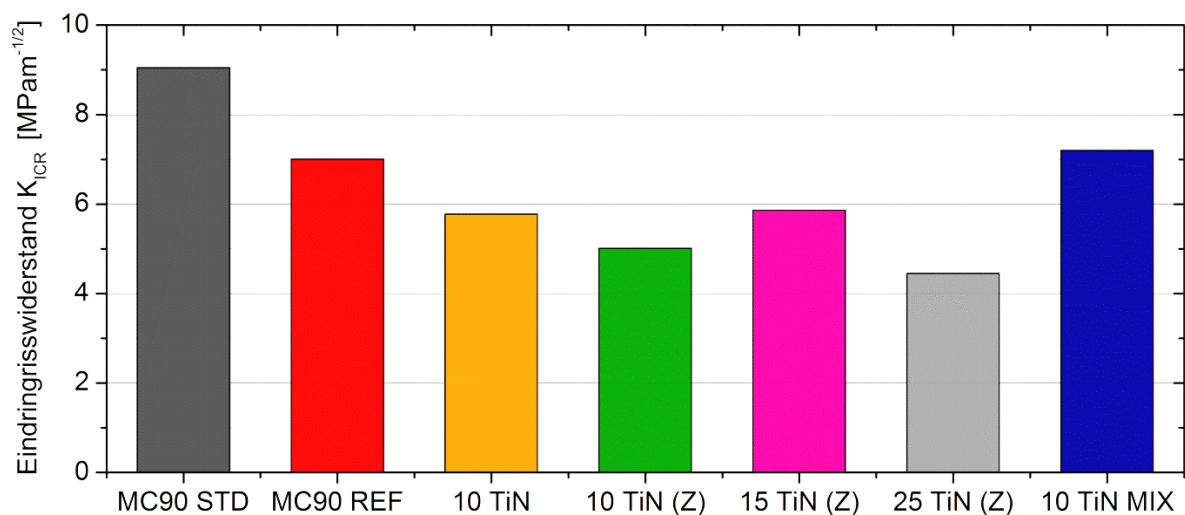


Abbildung 49: Eindringrisswiderstand K_{ICR} (Crack-Indentation-Resistance) der Kalibrierprobe MC90 STD sowie der kleintechnisch hergestellten PM-Legierungen. Alle Proben wurden bei 1190°C lösungsgelüht und bei 560°C für 3 h ausgelagert. Das mechanische Legieren führt zu einer Abnahme des Eindringrisswiderstands. Der Eindringrisswiderstand wird durch das Einmischen von TiN-Phasen (10 TiN MIX) nicht verschlechtert.

Der Eindringrisswiderstand der Kalibrierprobe erreicht den höchsten Wert mit 9 MPam^{1/2}. Die PM-Versuchslegierungen MC90 REF und 10 TiN MIX liegen mit ~7 MPam^{1/2} darunter, wobei die Probe 10 TiN MIX einen leicht erhöhten Wert

gegenüber der MC90REF Probe besitzt. Durch das mechanische Legieren kommt es zu einer weiteren Absenkung des Eindringrisswiderstands. Die Legierungen mit 10 vol% und 25 vol% Hartphasenanteil geben den Trend wieder, dass mit steigendem Hartphasenanteil der Risswiderstand sinkt. Um die Tendenzen besser interpretieren zu können, sind in Abbildung 50 die Palmquist-Risspfade der PM-Legierungen MC90REF, 10 TiN, 15 TiN (Z) und 10 TiN MIX dargestellt.

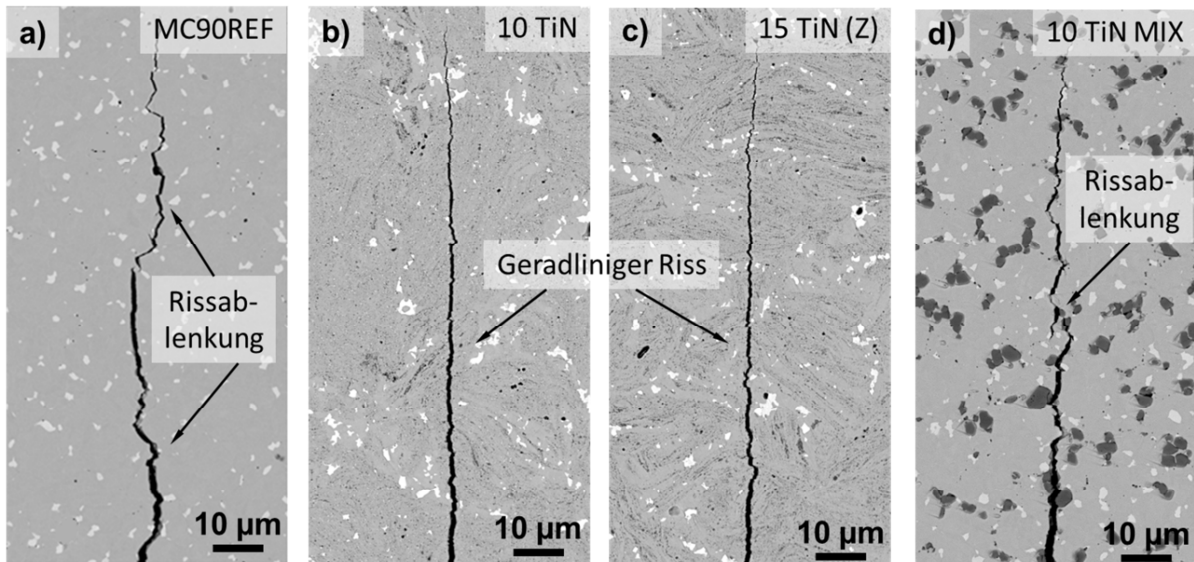


Abbildung 50: Palmquistrisspfade der ausgehärteten PM-Legierungen a) MC90REF, b) 10 TiN, c) 15 TiN (Z) und d) 10 TiN MIX. MC90REF und 10 TiN MIX weisen Rissablenkungseffekte auf, hingegen zeigen die beiden Legierungen 10 TiN und 15 TiN (Z) exemplarisch, für alle mechanisch legierten Varianten, ein sehr geradliniges Risswachstum.

Durch die REM-Gefügebildungen der Risspfade kann ein eindeutiger Unterschied zwischen den mechanisch legierten und gemischten PM-Legierungen erkannt werden. Betrachtet man die Risspfade in den Abbildungen 50a und d sieht man, dass diese beiden PM-Legierungen Rissablenkungsmechanismen aufweisen. Dabei kann in beiden Legierungen beobachtet werden, dass der Riss sowohl durch als auch um die μ -Phasen- und TiN-Partikel läuft. Da die Risse auch durch die TiN-Partikeln durchlaufen, wird die gute Anbindungsfähigkeit der Hartphasen an die Matrix zusätzlich bestätigt [82]. Hingegen sind diese Rissablenkungsmechanismen in den mechanisch legierten Proben geringer vorhanden. Wie Abbildungen 50b und c darstellen, ist in diesen Proben ein geradliniges Risswachstum vorherrschend. Dies kann dadurch begründet werden, dass der Riss zwar um die Hartphasen herumfließt, aber durch die höhere Anzahl und geringere Dimension der Hartphasen ist der Rissablenkungseffekt geringer [52]. Daher bildet sich in den mechanisch legierten Zuständen ein tendenziell geradlinigeres Risswachstum aus. Dementsprechend führt dies auch zu niedrigeren Eindringrisswiderstandswerten, dargestellt in Abbildung 49. Hingegen sind die erhöhten Eindringrisswiderstandswerte der 15 TiN (Z)-Legierungen auf den geringeren Anteil an homogen

eingemahlene Hartphasen zurückzuführen. Wie in Abbildung 40d gezeigt, ist in dieser Versuchslegierung der Anteil an hartphasenfreien Gefügebereichen höher und dies führt folglich zu Rissablenkungsmechanismen des hartphasenfreien Grundgefüges. Berns [52] zeigte, dass grobe Hartphasenpartikel die Bruchzähigkeit erhöhen und feine Hartphasen die Bruchzähigkeit tendenziell verschlechtern. Dieses Verhalten deckt sich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen. Dieser Mechanismus würde auch den leicht erhöhten Eindringrisswiderstand der Legierung 10 TIN MIX gegenüber der Referenzlegierung erklären. Durch den erhöhten Anteil an primären Partikeln wird somit auch die Zähigkeit dieses Werkstoffs durch Rissablenkungseffekte erhöht.

Neben der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurden auch die tribologischen Eigenschaften der PM-Legierungen durch Ball-on-Disc (BOD) Versuche charakterisiert. Dazu wurden die bei 600°C ausgehärteten Legierungen verwendet, da die großtechnisch hergestellte Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo-Legierung auch im Überalterungszustand als Zerspanungswerkstoff eingesetzt wird. Die Verschleißgrabenauswertung des Al₂O₃-BOD-Tests ist in Abbildung 51 veranschaulicht.

Das Verschleißverhalten der MC90REF Referenzlegierung ist durch Abrasion gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu zeigen die hartphasenverstärkten Legierungen ein adhäsives Verschleißverhalten. Aus den Verschleißgrabenauswertungen lässt sich schließen, dass der Adhäsivverschleiß mit steigendem Hartphasenanteil stetig abnimmt. Ergänzend wurden die Verschleißgräben im REM analysiert. Die REM-Gefügebildungen sind in Abbildung 52 veranschaulicht. Abbildung 52a verdeutlicht, dass es durch den Reibvorgang zum Herausreißen der primären μ -Phasenpartikel gekommen ist. Dieses Verhalten ist auch bei den anderen PM-Legierungen erkennbar. Dementsprechend tragen diese μ -Phasenpartikel zu stärkerem Verschleiß der Legierung bei. Im Gegensatz dazu, zeigen Abbildungen 52b bis f, dass die eingemahlene bzw. eingemischte TiN-Partikel eine ausgezeichnete Kohäsion zur Matrix unter Reibbelastung aufweisen. In allen hartphasenverstärkten PM-Legierungen werden die TiN-Partikel zwar verrieben, bleiben aber trotzdem in der Matrix eingebettet. Dieses Verhalten ist in Abbildung 52f mit den 2-3 μ m großen TiN-Partikeln noch deutlicher zu sehen. Dort kann zusätzlich erkannt werden, dass die TiN-Partikel den Grundwerkstoff vor dem Herausreißen der μ -Phasenpartikel schützen, da die μ -Phasen in der Nähe der TiN-Partikel in der Matrix eingebettet bleiben.

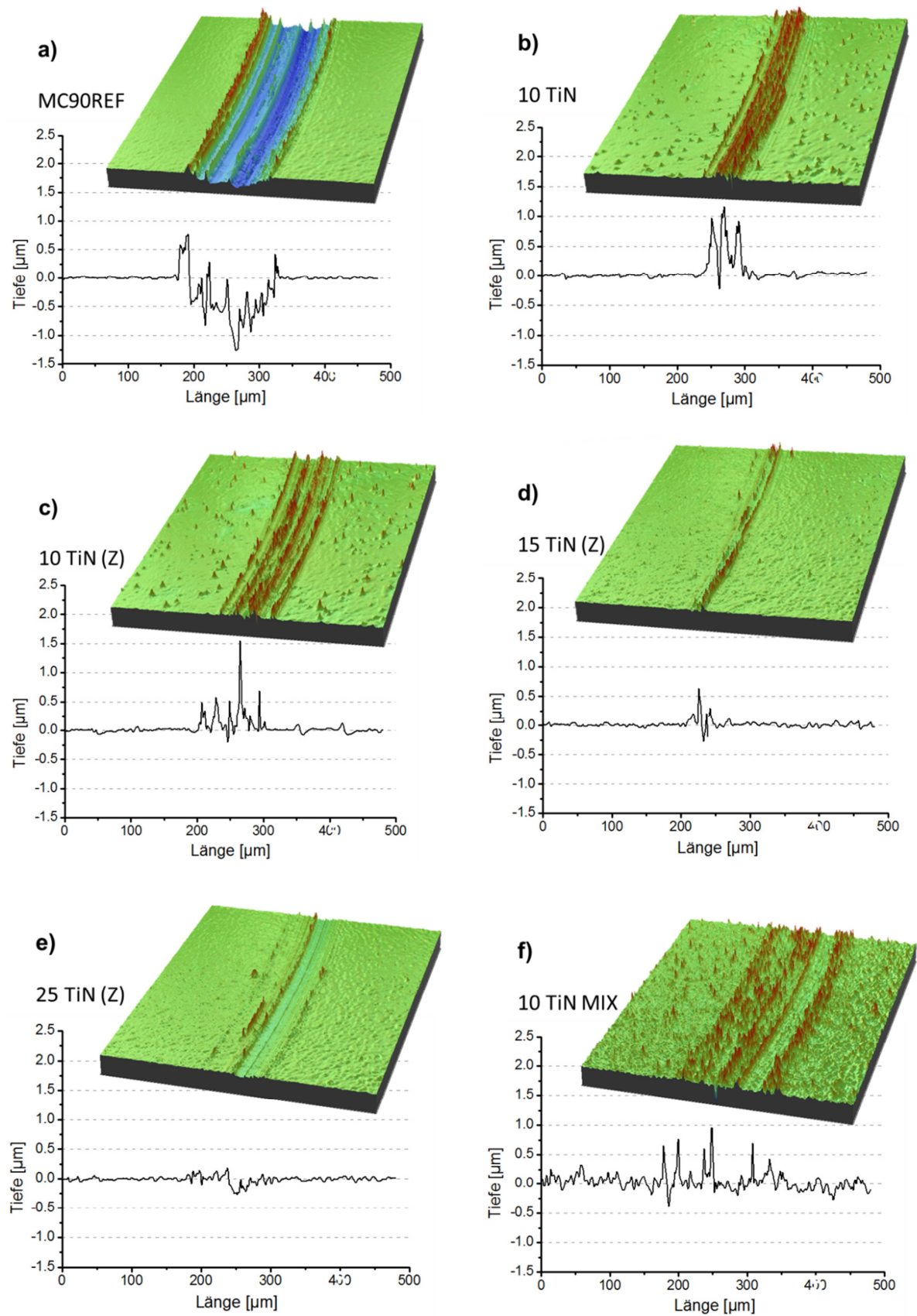


Abbildung 51: Verschleißgrabenbreite und 3D-Verschleißdarstellung nach dem Al_2O_3 -BOD-Test der bei $600^\circ C$ ausgehärteten PM Legierungen. a) MC90REF, b) 10 TiN, c) 10 TiN (Z), d) 15 TiN (Z), e) 25 TiN (Z) und f) 10 TiN MIX. Alle hartphasenverstärkten Legierungen weisen Adhäsionsverschleiß auf.

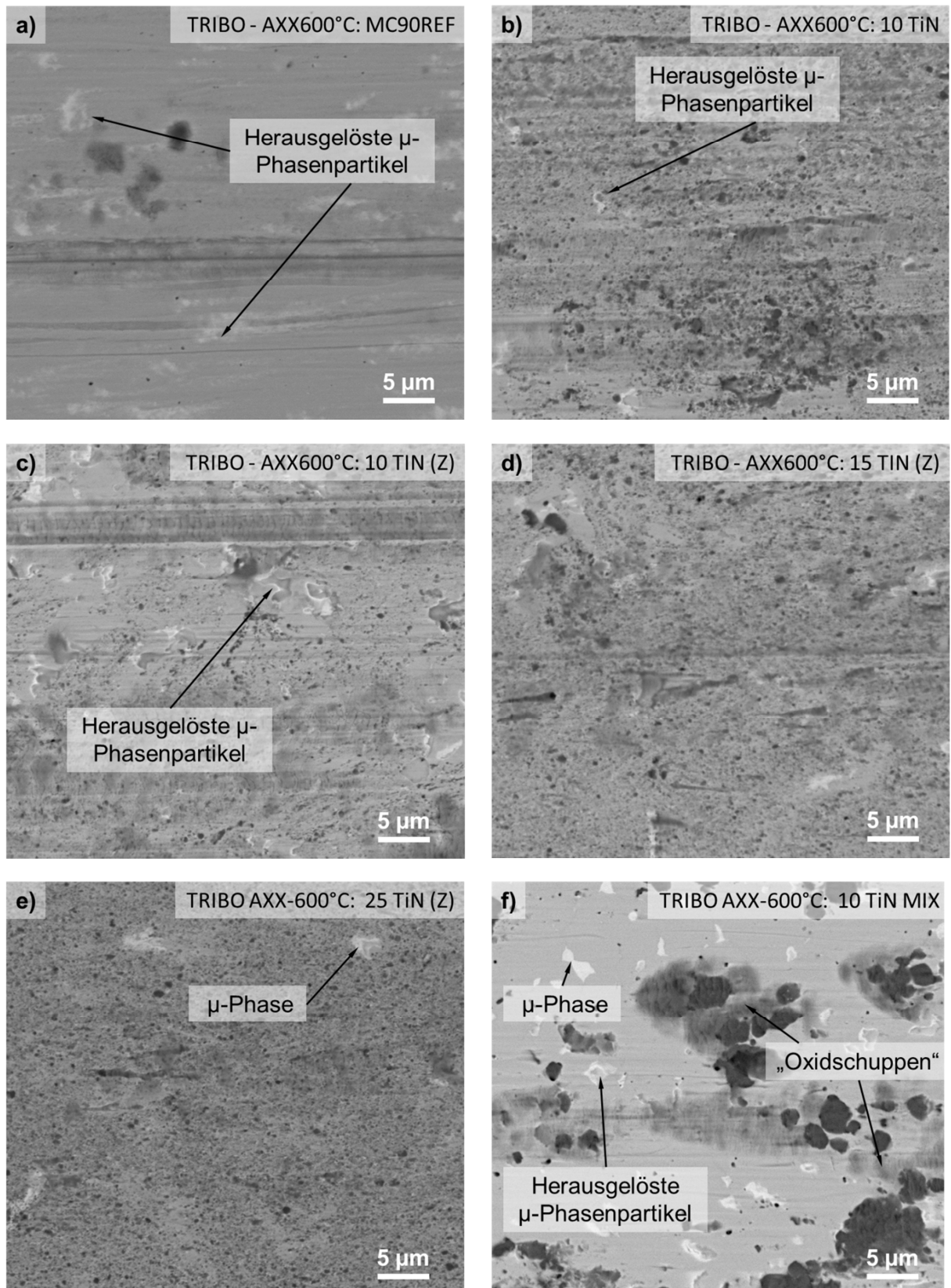


Abbildung 52: REM-Gefügeaufnahmen der Verschleißgräben des Al_2O_3 -BOD-Tests für die ausgehärteten PM Legierungen. a) MC90REF, b) 10 TiN, c) 10 TiN (Z), d) 15 TiN(Z), e) 25 TiN (Z) und f) 10 TiN MIX.

Um auch das Verschleißverhalten der hartphasenverstärkten PM-Legierungen zu quantifizieren, wurden Vergleichs-Tribologieuntersuchungen an großtechnisch hergestellten PM-Zerspanungswerkstoffen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die großtechnisch hergestellte Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung (MC90 STD) sowie die durch VN-Phasen verstärkte Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo-Variante (MC90 VN) [97] verwendet. Diese beiden Legierungen wurden gleich wie die Hartstoffverbundwerkstoffe lösungsgeglüht (1190°C) und ausgelagert (600°C). Zusätzlich wurden das Verschleißverhalten an gehärteten und angelassen S290 und S390 Schnellarbeitsstählen beurteilt. Die Wärmebehandlung der Schnellarbeitsstähle ist dem „Kapitel 3.4: *Mechanische und technologische Werkstoffprüfung*“ zu entnehmen. Die Verschleißgrabenauswertungen des Al₂O₃-BOD-Tests sind in Abbildung 53 gegenübergestellt.

Die Gegenüberstellungen des Verschleißverhaltens der großtechnisch hergestellten Schneidwerkstoffe in Abbildung 53 gibt analog zu den Versuchshartstoffverbundwerkstoffen den Trend wieder, dass mit zunehmendem Hartphasenanteil der Verschleißmechanismus von Abrasion zu Adhäsion geändert wird. Ähnlich zu Abbildung 51a weist der hartphasenfreie MC90 STD Werkstoff starken Abrasionsverschleiß auf (Abbildung 53a). Durch die VN-Verstärkung wird der Abrasionsverschleiß verringert (Abbildung 53b). Hingegen kann durch Vergleich mit der 10 TiN MIX Variante (Abbildung 51f) erkannt werden, dass bei nahezu gleichen Hartphasenanteil von ~10 vol% die Härte der Hartphasen einen wesentlich Einfluss auf das Verschleißverhalten hat. Der Hartphasenreinstoff TiN besitzt eine Mikrohärtigkeit von 17 GPa und VN eine Mikrohärtigkeit von 5,7 GPa [75]. Diese Unterschiede lassen sich einerseits durch den unterschiedlich ausgeprägten kovalenten Bindungscharakter sowie andererseits durch den Sachverhalt erklären, dass sich die VN-Phasen durch Nitrieren gebildet haben, wodurch das V zusätzlich durch Fe, Co und Mo substituiert wird und somit die Härte der VN-Hartphase zusätzlich verringert wird [52,97]. Aus diesem Grund kommt es im Gegensatz zur MC90 VN Variante bei der 10 TiN MIX Variante zu adhäsivem Verschleißverhalten. Folglich kann dieser Mikrohärtigkeitsunterschied der Hartphasen auch beim Verschleißverhalten der Schnellarbeitsstähle erkannt werden. Die beiden Schnellarbeitsstähle weisen auch Adhäsivverschleiß auf, wobei der Schnellarbeitsstahl S390 eine geringe Verschleißgrabenbreite ausbildet.

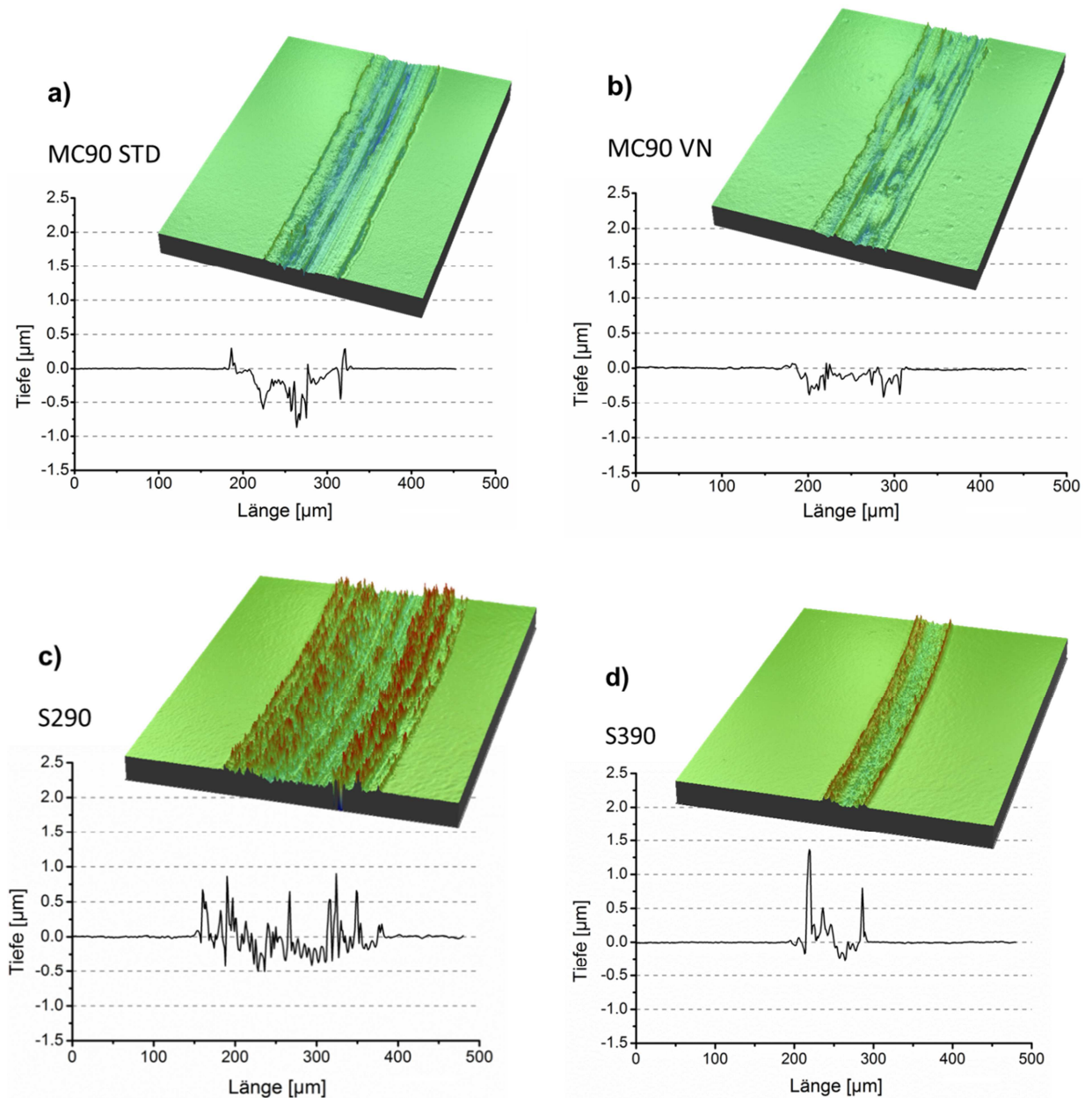


Abbildung 53: Verschleißgrabenbreite und 3D-Verschleißdarstellung des Al_2O_3 -BOD-Tests für die ausgehärtete a) großtechnisch hergestellte MC90STD und b) großtechnisch hergestellte MC90-VN PM-Legierung. Zum Vergleich sind in die Verschleißgrabenbreite und 3D-Verschleißdarstellung des Al_2O_3 -BOD-Tests für die gehärteten und angelassenen PM-Schnellarbeitsstähle c) S290 und d) S390 dargestellt.

Die Verschleißgräben der großtechnisch hergestellten PM-Schneidwerkstoffe wurden ebenfalls im REM analysiert, um das Anbindungsverhalten der Hartphasen zu verifizieren. Abbildung 54a zeigt gleichartig zur MC90REF Variante (Abbildung 51), dass die primären μ -Phasen durch den Verschleißtest wiederum aus dem Grundmaterial herausgerissen werden. Ebenfalls konnte eine Oxidbildung in der Mitte des Verschleißgrabens detektiert werden. Das Herauslösen der μ -Phasen ist auch bei der VN-verstärkten MC90 VN Variante in Abbildung 54b sichtbar, wobei die VN-Hartphasen ähnlich zu den TiN-Hartphasen im Grundmaterial eingebettet

bleiben. Gleich wie bei den TiN-verstärkten Hartverbundwerkstoffen (Abbildung 52) ist die Kohäsion zwischen den Karbidhartphasen und dem Grundmaterial nach dem Tribologieversuch auch bei den Schnellarbeitsstählen existent, wie es in den Abbildungen 54c und d veranschaulicht ist. Dabei stellen die hellen Phasen die M_6C -Karbide und die dunkleren Phasen die MC-Karbid dar [97]. Zusätzlich kann den REM-Aufnahmen entnommen werden, dass sich durch die Karbide, ebenso wie bei der 10 TiN MIX Variante (Abbildung 52f), sogenannte „Oxid-Schuppen“ ausbilden, welche durch EDX-Untersuchungen auf den Abrieb der Al_2O_3 -Kugel zurückgeführt werden konnten. Dennoch kann durch Vergleich der Abbildungen 52 und 54 eindeutig erkannt werden, dass die Hartstoffverbundwerkstoffe mit 15 und 25 vol% TiN den geringsten Verschleiß aufweisen.

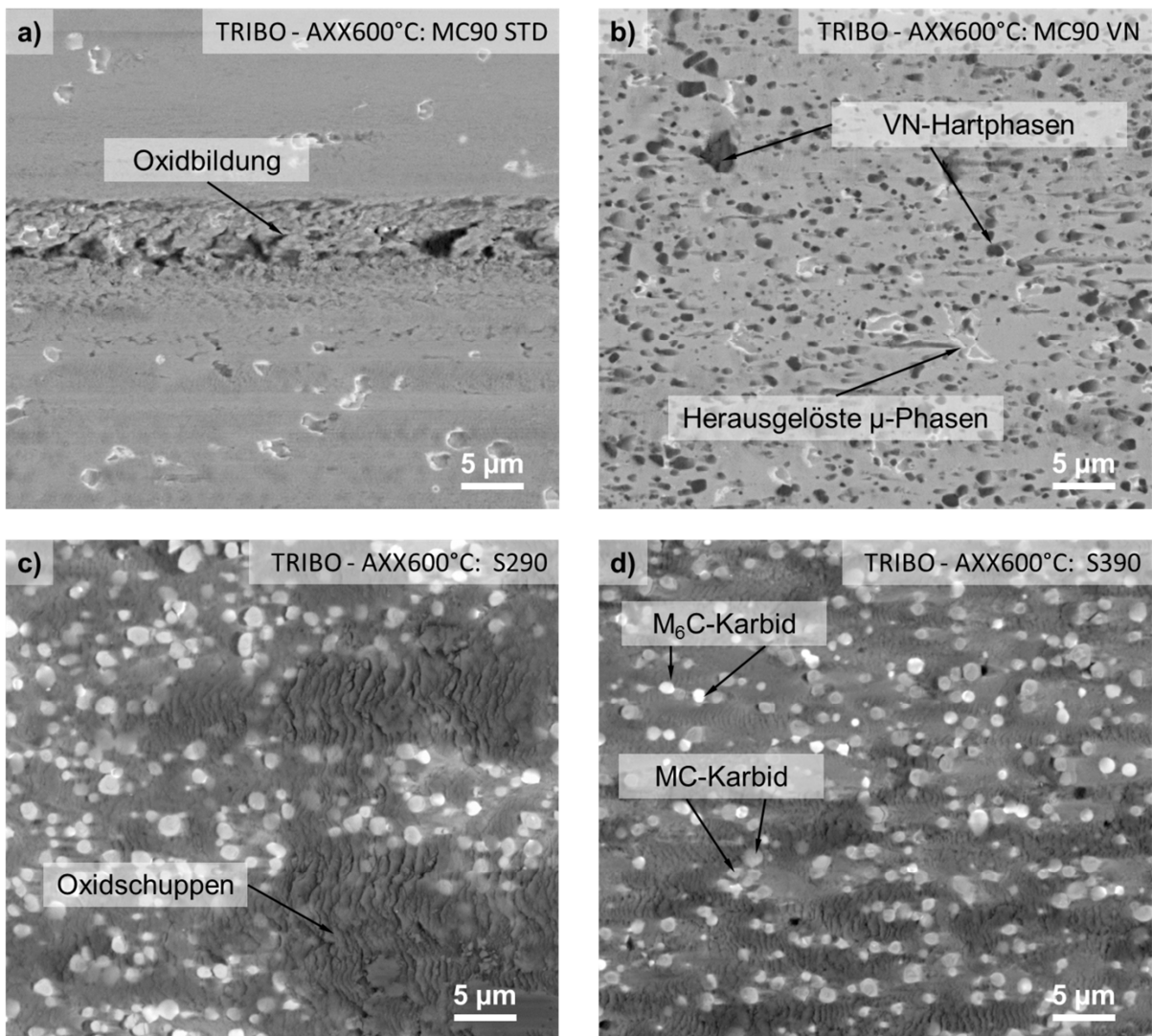


Abbildung 54: REM-Gefügeaufnahmen der Verschleißgräben des Al_2O_3 -BOD-Tests für die ausgehärtete a) großtechnisch hergestellte MC90 STD und b) großtechnisch hergestellte MC90 VN PM-Legierung. Zum Vergleich sind in die REM-Gefügeaufnahmen der Verschleißgräben des Al_2O_3 -BOD-Tests für die gehärteten und angelassenen PM-Schnellarbeitsstähle c) S290 und d) S390 dargestellt.

5 Zusammenfassung der Hartphasenverstärkung

In diesem Kapitel werden nun die wichtigsten Ergebnisse sowie die daraus gewonnenen Erkenntnisse der Hartphasenverstärkung zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche zukünftige Forschungstätigkeiten in diesem Themengebiet gegeben.

Auf Basis von thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen und Mikrostrukturuntersuchungen wurde nachgewiesen, dass metallische Hartphasen mit C und B als Hauptnichtmetallatom für die Hartphasenverstärkung im System Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo nicht geeignet sind, wenn die Forderung nach ausreichender Stabilität dieser verschleißmindernden Gefügebestandteile, erfüllt werden soll. Durch den HIP-Prozess kommt es zu Hartphasenauflösungserscheinungen, welche in weiterer Folge zu Ausscheidungsreaktionen von unerwünschten Phasen führen. Hingegen konnte die Hartphasenstabilität an TiN und TiCN bestätigt werden, wobei an TiN-verstärkten Hartstoffverbundwerkstoffen ein tendenziell stabileres Verhalten nachgewiesen wurde.

Die Hartphasenverstärkung wurde in der vorliegenden Arbeit durch unterschiedliche Pulverlegierungstechniken durchgeführt.

Durch Taumelmischen wurden das TiN-Hartphasen- und Metallpulver gemeinsam in einem Kunststoffbehälter unter Zuhilfenahme von 100Cr6 Stahlkugeln trocken gemischt und anschließend durch einen HIP-Prozess zu einem dichten Gefüge kompaktiert (10 TiN MIX). Da jedoch das Metallausgangspulver größer war (0 – 25 µm) als das TiN-Hartphasenpulver (2 – 3 µm) konnte keine homogene Verteilung der Hartphasen erreicht werden. Das daraus entstandene Netzgefüge zeichnete sich durch TiN-Hartphasenagglomerationen an den ehemaligen Metallpulverteilchenoberflächen aus. Dieser Netzgefügeaufbau konnte auch durch nachträgliche Wärmebehandlungen nicht mehr verändert werden. Als mögliche Abhilfemaßnahme für weitere gemischte Hartphasenverbundwerkstoffe sollten daher kleinere Metallpulverteilchen verwendet werden. Dies würde die Ausbildung eines sogenannten Dispersionsgefüges begünstigen. Zusätzlich wäre es von Interesse, ob die Möglichkeit bestünde das Metallpulver vor dem Mischen auszuhärten, da aus der vorliegenden Arbeit klar ist, dass die ausscheidungsgehärtete Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung eine hohe Härte sowie eine geringe Bruchzähigkeit besitzt. Dies könnte während dem Mischen vermehrt zum Bruch der Metallpulverteilchen führen, wodurch eine homogenere Verteilung der Hartphasen bewerkstelligt werden könnte.

Im Vergleich dazu wurde eine wesentlich homogenere Verteilung der TiN-Hartphasen durch die Pulvervorbereitung mittels mechanischen Legieren im Attritor

erreicht. Jedoch wurde durch den hohen Energieeintrag die TiN-Hartphasengröße auf 50 bis 500 nm verringert. Diese Zerkleinerung ist unabhängig von der Hartphasenausgangsgröße. Des Weiteren wurde eine vollständige Homogenisierung der Hartphasen, durch die angewandten Mahlparameter, nicht erreicht. Daher wäre es sinnvoll die Metallpulvergröße noch weiter unter 75 μm zu verringern, da gezeigt wurde, dass mit kleiner werdender Metallpulvergröße die Zeit bis zur Homogenisierung stetig abnimmt. Ebenfalls wurde nachgewiesen, dass bereits die Mikrostruktur der N_2 -verdünsten Metallpulverteilchen einen starken Einfluss auf das Endgefüge der ausgehärteten hartphasenverstärkten Legierungen hat. Die im Pulverteilchen vorhandenen Mo-Seigerungen bzw. ersten μ -Phasenausscheidungen werden durch den Mahlprozess längsgestreckt, wodurch beim nachfolgenden HIP-Prozess bevorzugt in diesen Bereichen die „primären“ μ -Phasen gebildet werden, wodurch es wiederum zu einer inhomogenen Gefügestruktur, bestehend aus hartphasenfreien und hartphasenlegierten Gefügebereichen, kommt. Um diese Inhomogenitäten zu vermeiden, könnte man als Abhilfe noch kleinere Metallpulverteilchen verwenden, bei welchen die Seigerungsneigung, auf Grund der erhöhten Abkühlgeschwindigkeit nach dem Verdüsen, geringer ist. Eine weitere Möglichkeit zur gesteigerten Homogenität der Hartphasen wäre die Verwendung eines noch höheren Kugel-zu-Pulver-Verhältnisses. Allerdings würde dies zu einer noch stärkeren Verringerung der Hartphasengröße führen.

Generell wurde durch die TiN-Hartphasenverstärkung die Härte und die Anlassbeständigkeit der ausgehärteten Zustände erhöht. Mit steigendem Hartphasenanteil wurde die Härte stetig erhöht. Jedoch konnte gezeigt werden, dass das mechanische Legieren zu einer enorm eingeschränkten Warmumformbarkeit der Versuchslegierungen führt. Hingegen konnte der mit TiN-Partikeln gemischte Hartphasenverbundwerkstoff problemlos und gleichartig wie die Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Referenzlegierung umgeformt werden. Dabei konnte ein gleichartiger Trend beim Eindringrisswiderstand (Maß für die Bruchzähigkeit) der ausgehärteten Zustände erkannt werden. Die mechanisch legierten Zustände wiesen stark verringerte Eindringrisswiderstände auf, wobei der gemischte Hartverbundwerkstoff selbiges Eindringrisswiderstandsniveau wie die Referenzlegierung erreichte. Dies wurde der Anwesenheit von μm -großen TiN-Partikeln zugewiesen, welche auch Rissablenkungseffekte bewirken. Dies wiederum wurde auf die ausgezeichneten Anbindungseigenschaften der TiN-Partikel zurückgeführt. Durch hochauflösende Atomsondenuntersuchungen konnte bewiesen werden, dass sich an der Grenzfläche zwischen den TiN-Hartphasen und der Metallmatrix beim HIP-Prozess Diffusionsreaktionen ausbilden. Diese führen zu lokal erhöhten Mo- und C-Anteilen, welche wiederum die Bildung von filmartigen μ -Phasen sowie Mo_2C -Karbiden herbeiführen.

Es wurde daraus geschlossen, dass diese Grenzflächenphasen die Kohäsion der TiN-Hartphasen in der Metallmatrix bewerkstelligen.

Als weitere Besonderheit der mechanisch legierten Hartverbundwerkstoffe war die Verwendung der ZrO₂-Mahlkugeln. Durch bereits vorangegangene Untersuchungen an dispersoidverstärkten Fe-Basiswerkstoffen war bekannt, dass sich durch mechanisches Legieren metastabile Phasen ausbilden können, welche durch keine anderen Feststofflegierungstechnik erzeugt werden können. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das mechanische Legieren mit ZrO₂-Mahlkugeln sowie der nachfolgende HIP-Prozess zur Bildung von MoZrO-Dispersoiden führt. Diese 1 bis 5 nm-großen Gefügebestandteile vergrößerten durch die nachträglichen Wärmebehandlungen nicht. Dies war auch der Grund, warum bei gleichartigem TiN-Hartphasenvolumenanteil jene Legierungen, die mit ZrO₂-Kugeln gemahlen wurden, gegenüber den mit Stahlkugeln hergestellten Legierungen, eine höhere Härte und Anlassbeständigkeit aufwiesen. Da jedoch die Entstehung der Dispersoide im Zuge dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden konnte, wäre es von wissenschaftlichen als auch industriellen Interesse, die grundlegenden physikalischen Mechanismen für die Entstehung dieser härtesteigernden Phasen zu ergründen. Womöglich würde es bereits ausreichen, das Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Pulver mit ZrO₂-Kugeln zu mahlen, um eine zusätzlich Härtesteigerung zu erreichen.

Abschließend wurden die Verschleißigenschaften der hergestellten Hartphasenverbundwerkstoffe im Vergleich zu großtechnisch hergestellten Fe-Basissschneidwerkstoffen untersucht. Dazu fanden Ball-on-Disc-Tribologieversuche, mit Al₂O₃-Kugeln als Gegenkörper Anwendung. Im Gegensatz zur ausgehärteten Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo Legierung, welche ein abrasives Verschleißverhalten aufweist, konnte bei den hartphasenverstärkten Legierungen nur adhäsiver Verschleiß festgestellt werden. Mit zunehmendem Hartphasenanteil wurde auch diese Verschleißart geringer. Dabei konnte durch die in dieser Arbeit hergestellten PM-Legierungen, im Vergleich zu den PM-hergestellten Schnellarbeitsstählen (S390 und S290), der Adhäsivverschleiß sogar verringert werden.

6 Zusammenfassung der Duktilitätsverbesserung

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Duktilitätsverbesserung zusammengefasst. Die detaillierten Ergebnisse der Duktilitätssteigerung sind den Publikationen im Anhang sowie der Diplomarbeit von C. Aumayr „Ordnungsphasenbildung im System FeCoMo“ zu entnehmen.

Auf Basis von systematischen Mikrostrukturuntersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass der weichgeglühte Zustand der Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo bei 590°C eine B2-Ordnungsumwandlung aufweist. Dabei wandelt, bei einer Abkühlung nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht, der ungeordnete Fe – 29 at% Co Mischkristall in eine partiell B2-geordnete Fe – 29 at% Co Matrix, bestehend aus 5 bis 10 nm großen FeCo B2-Ordnungsdomänen innerhalb der Matrix, um. Die versprödende Wirkung dieser Ordnungsumwandlung wurde durch hochauflösende Charakterisierungsmethoden, wie Atomsondentomographie, Transmissions-elektronenmikroskopie und Neutronendiffraktometrie, nachgewiesen. Hingegen konnte durch Entordnungsglühungen im kubisch raumzentrierten Ferritgebiet und anschließender Abkühlung in unterschiedlichen Abkühlmedien gezeigt werden, dass mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit der Grad der Ordnung abnimmt und damit die Festigkeit sowie die Härte erniedrigt und die Duktilität des Werkstoffs erhöht werden kann.

Neben der grundlegenden Charakterisierung der B2-Ordnungsumwandlung im Legierungssystem Fe – 25 m% Co – 15 m% Mo wurde auch der Einfluss von Legierungselementen auf die Ordnungsumwandlung studiert. Jedoch konnte durch die Zugabe von Nb, V, B, Ni und Mn keine nennenswerte Duktilitätssteigerung erzielt werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Legierungselemente einerseits durch den N₂-Pulververdüsungsprozess als Nitride an den Pulverkorn Grenzen abgebunden werden und andererseits in den beim HIP-Prozess gebildeten primären μ -Phasen substitutionell gelöst werden, sodass diese in der Matrix die Ordnungsumwandlung nicht verzögern können. Jedoch wurde durch das Legieren mit 2 m% Cu die Ordnungsumwandlungstemperatur auf 560°C abgesenkt und die Schlagarbeit im Weichglühzustand um das fünf-fache erhöht. Durch das Legieren mit Cu wurde aber auch der Aushärtemechanismus geändert. Durch APT-Analysen wurde nachgewiesen, dass sich 2 – 5 nm große Cu-Clustern bilden, welche sich vor den Mo-reichen Clustern ausscheiden.

Literaturverzeichnis

- [1] Böhler MC90 Internet Produktbroschüre, 2010.
- [2] W. Köster, W. Tonn, Arch. Eisenhüttenwes. 12 (1932) 627–630.
- [3] V.A. Brostrem, Y.A. Geller, Met. Sci. Heat Treat. 12 (1970) 32–37.
- [4] Y. Geller, Tool Steels, MIR Publishers, Moscow, 1978.
- [5] Y.A. Geller, Met. Sci. Heat Treat. 19 (1977) 867–873.
- [6] E. Povoden-Karadeniz, E. Eidenberger, P. Lang, G. Stechauner, H. Leitner, E. Kozeschnik, J. Alloys Compd. 587 (2014) 158–170.
- [7] F. Rovere, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2005.
- [8] H. Danninger, F. Rouzbahani, C. Harold, H. Ponemayr, M. Daxelmüller, F. Simancik, K. Iždinský, Powder Metall. Prog. 5 (2005) 92–103.
- [9] N. König, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2011.
- [10] Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, ZTU-Schaubild S903, 2002.
- [11] A.F. Edneral, O.P. Zhukov, M.D. Perkas, Met. Sci. Heat Treat. 16 (1975) 840–843.
- [12] E. Eidenberger, E. Stergar, H. Leitner, C. Scheu, P. Staron, H. Clemens, BHM 153 (2008) 247–252.
- [13] W. Sha, A. Cerezo, G.D.W. Smith, Metall. Trans. A 24 (1993) 1251–1256.
- [14] T. Miyazaki, S. Takagishi, H. Mori, T. Kozakai, Acta Metall. 28 (1980) 1143–1153.
- [15] T. Kozakai, H. Aihara, M. Doi, T. Miyazaki, Trans. Iron Steel Inst. Japan 25 (1985) 159–164.
- [16] D. Isheim, O.C. Hellman, D.N. Seidman, F. Danoix, D. Blavette, Scr. Mater. 42 (2000) 645–651.
- [17] M. Doi, H. Tanabe, T. Miyazaki, J. Mater. Sci. 22 (n.d.) 1328–1334.
- [18] E. Eidenberger, M. Schober, P. Staron, D. Caliskanoglu, H. Leitner, H. Clemens, Intermetallics 18 (2010) 2128–2135.
- [19] H. Leitner, P. Staron, H. Clemens, S. Marsoner, P. Warbichler, Mater. Sci. Eng. A 398 (2005) 323–331.

- [20] H. Leitner, M. Schober, H. Clemens, D. Caliskanoglu, F. Danoix, *Int. J. Mater. Res.* 99 (2008) 367–374.
- [21] M. Schober, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [22] E. Eidenberger, M. Schober, T. Schmoelzer, E. Stergar, P. Staron, H. Leitner, H. Clemens, *Phys. Status Solidi* 207 (2010) 2238–2246.
- [23] E. Eidenberger, Dissertation, Montanuniversität Leoben, n.d.
- [24] E. Eidenberger, M. Schober, E. Stergar, H. Leitner, P. Staron, H. Clemens, *Metall. Mater. Trans. A* 41 (2009) 1230–1234.
- [25] P. Staron, E. Eidenberger, M. Schober, M. Sharp, H. Leitner, A. Schreyer, H. Clemens, *J. Phys. Conf. Ser.* 247 (2010) 012038.
- [26] E. Eidenberger, E. Stergar, H. Leitner, P. Staron, J. Spitaler, C. Ambrosch-Draxl, H. Clemens, *Appl. Phys. A* 97 (2009) 331–340.
- [27] K. Izdinsky, F. Simancik, J. Ivan, M. Zemankova, *New Generation of Tool Materials - TEM Studies of Fe-Co-Mo Sintered Steels*, Bratislava, 2000.
- [28] M.I. Karpov, V.I. Wnukov, N.V. Medved, H. Danninger, in: *Proc. Powder Met. World Congr. Granada*, 1198, pp. 519–524.
- [29] C. Gierl, F. Rouzbahani, C. Harold, H. Danninger, H. Ponemayr, M. Daxelmüller, in: *5th IFHTSE - Int. Fed. Heat Treat. Surf. Eng. Congr. 2006*, 2006, pp. 106–111.
- [30] E. Stergar, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [31] G. Gottstein, *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 4th ed., Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2014.
- [32] I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, K. Ishida, *Acta Mater.* 50 (2002) 379–393.
- [33] T. Sourmail, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 816–880.
- [34] D.W. Clegg, R.A. Buckley, *Met. Sci.* 7 (1973) 48–54.
- [35] L. Zhao, I. Baker, E.P. George, in: *Proc. Mater. Res. Soc. "High Temp. Ordered Intermet. Alloy. V,"* 1993, pp. 501–506.
- [36] L. Zhao, I. Baker, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 1953–1958.
- [37] Y.I. Mal'tsev, V.I. Gorman'kov, I.M. Puzey, A.D. Skokov, *Phys. Met. Met.* 43 (1977) 47.
- [38] R. Gilles, M. Hofmann, Y. Gao, F. Johnson, L. Iorio, M. Larsen, F. Liang, M. Hoelzel, B. Barbier, *Metall. Mater. Trans. A* 41 (2009) 1144–1150.

- [39] R. Gilles, M. Hofmann, F. Johnson, Y. Gao, D. Mukherji, C. Hugenschmidt, P. Pikart, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 195–199.
- [40] C. Shull, S. Siegel, *Phys. Rev.* 75 (1949) 1008–1010.
- [41] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York, NY, 1990.
- [42] A. Fedrizzi, M. Pellizzari, M. Zadra, E. Marin, *Mater. Charact.* 86 (2013) 69–79.
- [43] N.S. Stoloff, R.G. Davies, *Acta Metall.* 12 (1964) 473–485.
- [44] M.J. Marcinkowski, J. Larsen, *Metall. Trans.* 1 (1970) 1034–1036.
- [45] A.M. Glezer, I. V. Maleyeva, *Phys. Met. Metallogr.* 66 (1988) 174–176.
- [46] J.A. Ashby, H.M. Flower, R.D. Rawlings, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 47 (1978) 407–414.
- [47] A. Duckham, D.Z. Zhang, D. Liang, V. Luzin, R.C. Cammarata, R.L. Leheny, C.L. Chien, T.P. Weihs, *Acta Mater.* 51 (2003) 4083–4093.
- [48] J.F. Dinhut, P. Grosbras, P. Moine, *J Phys Colloq* 38 Colloq (1977) c7. 289–c7. 294.
- [49] P.L. Rossiter, *J. Phys. F Met. Phys.* 11 (1981) 615.
- [50] N.S. Stoloff, R.G. Davies, *Prog. Mater. Sci.* 13 (1968) 1–84.
- [51] A.F. Yedneral, O.P. Zhukov, M.A. Kablukovskaya, B.M. Mogutnov, M.D. Perkas, *Phys. Met. Metallogr.* 36 (1973) 46–53.
- [52] H. Berns, *Hartlegierungen Und Hartverbundwerkstoffe*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [53] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [54] F. Thümmel, R. Oberacker, *An Introduction to Powder Metallurgy*, Institute of Materials, London, 1993.
- [55] E. Pagounis, V.K. Lindroos, *Mater. Sci. Eng. A* 246 (1998) 221–234.
- [56] R.M. German, *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1994.
- [57] H.H. Hausner, *Handbook of Powder Metallurgy*, Chemical Pub. Co., 1973.
- [58] A. Šalák, *Ferrous Powder Metallurgy*, Cambridge International Science Pub., 1995.
- [59] J.S. Benjamin, *Metall. Trans.* 1 (1970) 2943–2951.

- [60] W. Schatt, K.P. Wieters, B. Kieback, *Pulvermetallurgie*., 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [61] E. Arzt, J.H. Schroeder, in: W. Betz (Ed.), *High Temp. Alloy. Gas Turbines Other Appl.*, Reidel Publication Company, 1986, pp. 1037–1048.
- [62] F.H. (Sam)Froes, C. Suryanarayana, K. Russell, C.G. Li, *Mater. Sci. Eng. A* 192-193 (1995) 612–623.
- [63] M.S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy*, Elsevier Science, 2015.
- [64] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V Boldyrev, *Mater. Sci. Eng. A* 304–306 (2001) 151–158.
- [65] C. Suryanarayana, *Non-Equilibrium Processing of Materials*, Elsevier Science, 1999.
- [66] G. Ressel, *Dissertation*, Montanuniversität Leoben, 2013.
- [67] P. Beiss, *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*, 1st ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2013.
- [68] W. Guo, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 2436–2444.
- [69] C. Suryanarayana, E. Ivanov, R. Noufi, M.A. Contreras, J.J. Moore, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 377–383.
- [70] L. Takacs, in: *Process. Prop. Nanocrystalline Mater.*, 1996, pp. 453–464.
- [71] A. Calka, J.I. Nikolov, J.S. Williams, *Mater. Sci. Forum* 225-227 (1996) 527–532.
- [72] C. Suryanarayana, *Intermetallics* 3 (1995) 153–160.
- [73] G. Ressel, S. Primig, H. Leitner, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 1552–1558.
- [74] Holleck H., in: *Nov. Metastable Coat. Mater.*, Plansee, Reutte, 1989.
- [75] R. Riedel, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley, 2000.
- [76] H. Hill, S. Weber, S. Huth, P. Niederhofer, W. Theisen, *Wear* 271 (2011) 1895–1902.
- [77] ASM International, *Alloy Phase Diagrams Volume 3*, ASM International, Materials Park, OH, 1992.
- [78] M.M. Oliveira, J.D. Bolton, *J. Mater. Process. Technol.* 92-93 (1999) 15–20.

- [79] J.A. Canteli, J.L. Cantero, N.C. Marín, B. Gómez, E. Gordo, M.H. Miguélez, J. Mater. Process. Technol. 210 (2010) 122–128.
- [80] R.C. Ecob, Acta Metall. 32 (1984) 2149–2162.
- [81] F.F. Lange, L. Atteraaas, F. Zok, J.R. Porter, Acta Metall. Mater. 39 (1991) 209–219.
- [82] E. Pagounis, M. Talvitieb, V.K. Lindroos, 56 (1996) 1329–1337.
- [83] B. Gómez, E. Gordo, J.M. Torralba, Mater. Sci. Eng. A 430 (2006) 59–63.
- [84] P. Alvaredo, E. Gordo, in:; Int. Powder Metall. Congr. Exhib. Euro PM 2013, 2013.
- [85] Z. Guo, J. Xiong, M. Yang, J. Wang, L. Sun, Y. Wu, J. Chen, S. Xiong, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 27 (2009) 781–783.
- [86] P. Alvaredo, S. Tsipas, E. Gordo, in:; Proc. Euro Int. Powder Metall. Congr. Exhib. Euro PM 2009, 2009.
- [87] L. Tang, J. Xiong, Z. Guo, W. Wan, S. Huang, H. Zhong, W. Zhou, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 45 (2014) 102–108.
- [88] M. Kiviö, L. Holappa, T. Yoshikawa, T. Tanaka, High Temp. Mater. Process. 31 (2012) 645–656.
- [89] A.P. Umanskii, Powder Metall. Met. Ceram. 40 (2001) 637–640.
- [90] N. Tsuchiya, O. Terada, M. Saito, H. Suzuki, Funtai Oyobi Fummatu Yakin/Journal Japan Soc. Powder Powder Metall. 37 (1990) 456–461.
- [91] H.F. Fischmeister, E. Navara, K.E. Easterling, Met Sci J 6 (1972) 211–215.
- [92] J.M. Howe, Int. Mater. Rev. 38 (1993) 233–256.
- [93] X. Zhang, J. Ma, L. Fu, S. Zhu, F. Li, J. Yang, W. Liu, Tribol. Int. 61 (2013) 48–55.
- [94] E. Gordo, A. Rubio, F.J. Velasco, J.M. Torralba, J. Mater. Sci. Lett. 19 (2000) 2011–2014.
- [95] H. Danninger, C. Harold, F. Rouzbahani, H. Ponemayr, M. Daxelmüller, F. Simančík, K. Iždinský, Int. J. Powder Metall. 45 (2009) 27–35.
- [96] F. Rouzbahani, Dissertation, Technische Universität Wien, 2001.
- [97] M.J. Zuber, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [98] M. Hofinger, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2016.

- [99] R. Florek, Dissertation, Technische Universität Wien, 2003.
- [100] C. Harold, Dissertation, Technische Universität Wien, 2002.
- [101] H. Danninger, C. Harold, F. Rouzbahani, H. Ponemayr, M. Daxelmüller, F. Simancik, K. Izdinsky, in: Proc. 2008 World Congr. Powder Metall. Part. Mater., Washington, DC, 2008, pp. 1077–1089.
- [102] H. Danninger, C. Harold, C. Gierl, H. Ponemayr, M. Daxelmueller, Acta Phys. Pol. A 117 (2010) 825–830.
- [103] C. Aumayr, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2015.
- [104] U. Fischer, Tabellenbuch Metall, Verlag Europa-Lehrmittel Nourney, Vollmer, 2005.
- [105] H. Leitner, Mündliche Korrespondenz Projekttreffen, Kapfenberg, 2014.
- [106] www.rubig.com/upload/content/haertetechnik/lexikon/Praxiservice.pdf, (2016).
- [107] J. Wallner, BHM 109 (1964) 107.
- [108] M. Eckard, H.-W. Zoch, Praktikum in Werkstoffkunde, 11th ed., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2011.
- [109] M.K. Miller, A. Cerezo, the late M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford University Press, USA, New York, 1996.
- [110] K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, Ultramicroscopy 144 (2014) 9–18.
- [111] K. Babinsky, W. Knabl, A. Lorich, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, Ultramicroscopy 159 Pt 2 (2015) 445–51.
- [112] T.T. Tsong, Surf. Sci. 70 (1978) 211–233.
- [113] M. Hofmann, W.M. Gan, J. Rebelo-Kornmeier, M. Schöbel, Neutron News 24 (2013) 14–17.
- [114] C. Randau, U. Garbe, H.-G. Brokmeier, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 641–646.
- [115] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L. a. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, Thermochim. Acta 520 (2011) 1–19.
- [116] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, J. Appl. Crystallogr. 32 (1999) 36–50.
- [117] S. Palmquist, Arch. Für Das Eisenhüttenwes. 33 (1962) 629–634.

- [118] G.R. Anstis, P. Chantiku L, B.R. Lawn, D.B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533–538.
- [119] B. Gómez, a. Jiménez-Suarez, E. Gordo, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 360–366.
- [120] P. Emmanouel, M.J. Talvittie, L.V. K., *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1277–1285.
- [121] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, K. Dreyer, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 13 (1995) 343–351.
- [122] K. Lange, *Umformtechnik: Grundlagen*, Springer Berlin Heidelberg, 2002.
- [123] H. V Atkinson, S. Davies, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 31 (2000) 2981–3000.
- [124] S. Suresh, A. Mortensen, A. Needleman, *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*, 2013.
- [125] R.J. Arsenault, N. Shi, *Mater. Sci. Eng.* 81 (1986) 175–187.
- [126] F. Bonollo, R. Guerriero, E. Sentimenti, I. Tangerini, W.L. Yang, *Mater. Sci. Eng. A* 144 (1991) 303–309.
- [127] V.C. Nardone, K.M. Prewo, *Scr. Metall.* 20 (1986) 43–48.
- [128] J. Desmaison, P. Lefort, M. Billy, *Oxid. Met.* 13 (1979) 505–517.
- [129] P. Perrot, *The Isothermal Section of Fe-Ti-N at 1200°C: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*, MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 2008.
- [130] G. Ressel, P. Parz, S. Primig, H. Leitner, H. Clemens, W. Puff, *J. Appl. Phys.* 115 (2014).
- [131] G. Ressel, S. Primig, H. Leitner, *Int. J. Mater. Res.* 104 (2013) 1088–1095.
- [132] G. Ressel, P. Parz, A. Fian, D. Holec, S. Primig, W. Puff, H. Leitner, H. Clemens, *Adv. Mater. Res.* 922 (2014) 598–603.
- [133] G. Ressel, D. Holec, A. Fian, F. Mendez-Martin, H. Leitner, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 115 (2014) 851–858.
- [134] A.L. Rogatskij, I.A. Vasil'eva, *Zhurnal Fiz. Khimii* 63 (1989) 2320–2326.
- [135] S. V Meschel, O.J. Kleppa, *J. Alloys Compd.* 257 (1997) 227–233.

7 Veröffentlichungen

7.1 Liste der Publikationen

Publikation A:

C. Turk, G. Kellezi, H. Leitner, H. Clemens, und S. Primig

Einfluss der Präparationstechnik bei der Bestimmung des μ -Phasenanteils in einer Fe-25Co-15Mo-Legierung mittels XRD

Praktische Metallographie, Band 52, Ausgabe 6, 2015, Seiten 323-333

Publikation B:

C. Turk, G. Kellezi, H. Leitner, P. Staron, W. Gan, H. Clemens and S. Primig

B2 order transformation in a Fe – 25 at% Co – 9 at% Mo alloy

MRS Fall Meeting 2014 Symposium Proceedings, Volume 1760, 2015, Pages 175-180

Publikation C:

C. Turk, H. Leitner G. Kellezi, H. Clemens, W. Gan, P. Staron, and S. Primig

Impact of the B2 ordering behavior on the mechanical properties of a FeCoMo alloy

Materials Science and Engineering A, Volume 662, 2016, Pages 511-518

Publikation D:

C. Turk, H. Leitner, I. Schemmel, H. Clemens, and S. Primig

Atom Probe Study of B2 Order and A2 Disorder in an Fe-Co-Mo-alloy

Eingereicht (2016)

7.2 Im Rahmen dieser Arbeit betreute Diplomarbeiten

Dipl.-Ing. Christin **Aumayr**: Ordnungsphasenbildung im System FeCoMo, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2015

Dipl.-Ing. Matthias **Hofinger** (als Co-Betreuer): Nitrierverhalten einer Fe-Co-Mo-V Legierung, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2016

Publikation A

C. Turk, G. Kellezi, H. Leitner, H. Clemens, und S. Primig

Einfluss der Präparationstechnik bei der Bestimmung des μ -Phasenanteils in einer Fe-25Co-15Mo-Legierung mittels XRD

Praktische Metallographie, Band 52, Ausgabe 6, 2015, Seiten 323-333

Einfluss der Präparationstechnik bei der Bestimmung des μ -Phasenanteils in einer Fe-25Co-15Mo-Legierung mittels XRD

C. Turk¹, G.Kellezi², H. Leitner², H. Clemens¹ und S. Primig¹

¹ Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben, Roseggerstraße 12, 8700 Leoben

² Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Mariazellerstraße 25, 8605 Kapfenberg, Austria

Kurfassung

Die pulvermetallurgisch hergestellte kohlenstofffreie Legierung Fe-25Co-15Mo (in m%) kann durch Lösungsglügen, Abschrecken und darauffolgendes Auslagern über die intermetallische μ -Phase $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ ausgehärtet werden. Dazu erfolgt das Lösungsglügen im Austenitgebiet, um die Matrix für die Ausscheidungsbildung mit Molybdän zu übersättigen. Die während des heiß-isostatischen Pressens gebildeten 1 - 2 μm großen „primären“ μ -Phasenpartikeln dienen als Molybdänlieferant, jedoch wirken die „primären“ μ -Phasen beim Lösungsglügen auch kornwachstumshemmend. Aus diesem Grund muss der Lösungsglühprozess dementsprechend optimiert werden, so dass ein ausgewogenes Eigenschaftsverhältnis zwischen Grobkornbeständigkeit und gelöstem Molybdänanteil vorhanden ist. Um die Lösungsglühung hinsichtlich Zeit und Temperatur zu charakterisieren, wurden Dilatometerversuche durchgeführt, damit das μ -Phasenauflösungsverhalten analysiert werden konnte. Der verbleibende μ -Phasenanteil wurde komplementär mit zwei Analysemethoden bestimmt. Neben rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und deren Bildanalyse wurden Messungen mittels Röntgendiffraktion durchgeführt.

1. Einleitung

Die kohlenstofffreie Maraging-Legierung Fe-25Co-15Mo (in m%) kann durch einmaliges Lösungsglühen und isothermes Auslagern mittels intermetallischen $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -Phasenausscheidungen ausgehärtet werden. Dabei wird eine Härte von 69 HRC erreicht, wenn genügend Molybdän zur Ausscheidungsbildung in der Matrix übersättigt vorliegt [1,2]. Die während des heiß-isostatischen Pressens (HIP) gebildeten 1 - 2 μm großen „primären“ μ -Phasenpartikeln dienen dabei als Molybdänlieferant und wirken beim Lösungsglühen kornwachstumshemmend [3]. Damit der Werkstoff im ausgehärteten Zustand ein ausgewogenes Eigenschaftsverhältnis aus Grobkornbeständigkeit und gelösten Mo-Anteil besitzt, wurde in dieser Arbeit die Lösungsglühwärmebehandlung detailliert untersucht. Dazu wurde der verbleibende μ -Phasenanteil komplementär mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) ermittelt. Die Phasenanteile wurden nachträglich mittels Bildanalyse an REM-Aufnahmen ermittelt. Dazu wurde von einem zweidimensionalen Gefügeschnitt ein Flächenanteil der zu untersuchenden Phasen bestimmt und als Volumenanteil angenommen. Da solche Analysen immer einem gewissen Fehler unterliegen, ist darauf zu achten, dass für eine eindeutige Phasenanteilsbestimmung eine ausreichende Anzahl an zweidimensionalen Bildern vorliegt, damit statistisch verlässliche Aussagen getroffen werden können. Damit der Aufwand der Bildanalyse eingeschränkt werden kann, können Phasenanteile auch mit XRD-Messungen, kombiniert mit nachträglicher verfeinerter Rietveld-Auswertung, bestimmt werden. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass zur Anteilsbestimmung eine größere Probenoberfläche herangezogen, und dadurch die Phasenanteilsbestimmung verbessert wird. Da XRD-Messungen und die nachträgliche Auswertung sehr sensitiv auf vorherrschende Eigenspannungen in der Probenoberfläche sind, wurde eine elektrolytische Präparationsmethode entwickelt, die es ermöglicht, den Phasenanteil mittels XRD ohne störende Präparationsartefakte zu bestimmen.

2. Experimentelles

Die untersuchte Legierung wurde von Böhler Edelstahl GmbH & Co KG mit der in Tabelle 1 angegebenen chemischen Zusammensetzung zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Fe-Co-Mo-Legierung in m%

Fe	Co	Mo	Ni	Cr	V	W	Cu	Si	C
Rest	25,3	15,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,02

Die Wärmebehandlungen wurden in einem TA INSTRUMENTS DIL805A Abschreckdilatometer durchgeführt. Zur Temperaturmessung wurde ein B-Thermoelement verwendet. Für die Untersuchungen wurden aus Stangenmaterial Dilatometerproben mit $\varnothing 5 \times 10$ mm in Längsrichtung herausgearbeitet. Um die Unterschiede beim Lösungsglügen zu untersuchen, wurden zwei Lösungsglühtemperaturen (1190°C und 1220°C) ausgewählt und die isothermen Haltezeiten mit 2 min und 10 min variiert. Als Aufheizrate wurde $120^{\circ}\text{C}/\text{min}$ festgelegt und als Abschreckgeschwindigkeit eine $t_{8/5}$ -Zeit von 6 s, d.h. $\lambda = 0,06$, gewählt. Zusätzlich wurde eine Probe kontinuierlich mit $120^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 1100°C erwärmt und danach mit $\lambda = 0,06$ abgeschreckt. Zur Vorbereitung der metallographischen Schlitze wurden die Proben längs mittels STRUERS ACCUTOM geteilt und warm in STRUERS POLYFAST eingebettet. Die Schlitze wurden mit 500, 800, 1000 und 1200 Schleifkörnung für jeweils 2 min mit 30 N Anpresskraft mit Hilfe des Schleif- und Polierautomats STRUERS TERGRAPOL vorbereitet. Nach dem Schleifen wurden die Schlitze mit $3 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ Diamantsuspension für je 2 min mit 30 N aufpoliert. Die REM-Untersuchungen erfolgten an einem ZEISS EVO 50 im Rückstreuelektronenkontrastmodus. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) erfolgte mittels OXFORD SYSTEMS INCA EDX. Um ein Oberflächenrelief auszubilden, wurden die Proben eigens mit einer STRUERS OPS-Suspension für 1 min mit 20 N poliert. Der Phasenanteil wurde nachträglich mittels Flächenanteilsbestimmung aus 10 REM-Bildern pro Wärmebehandlungszustand bestimmt. Die REM-Bilder wurden dazu in der Software ANALYSIS in Graustufenbilder umgewandelt und die beiden Phasen so stark in schwarze (Matrix) und weiße (μ -Phase) Bereiche umgewandelt, damit die Schwellwerte für die μ -Phasen einheitlich für alle Wärmebehandlungszustände definiert werden konnten. Zur verbesserten XRD-Messung wurden die Proben nach dem Schleifen mit einem STRUERS LECTROPOL Gerät elektrolytisch poliert. Mit einem STRUERS A3-Elektrolyten wurde nach einer Strom-Spannungskurvenaufnahme ein idealer Polierbereich von 16 V bei 22 mA festgelegt. Die Polierzeit ergab sich mit 40 s. Unter 40 s wurden die mechanischen Spannungen nicht abgebaut und ein Polieren über 40 s führte zu einem zu starken Angriff der Fe-Co-(Mo-)Matrix. Die XRD-Untersuchungen erfolgten an einem BRUKER D8-ADVANCE

mit Cu K α -Strahlung im 2 θ -Winkelbereich von 35° - 80°. Eine Schrittweite von 0,02° wurde gewählt und die Messgeschwindigkeit mit 4 s/Schritt festgelegt. Der Einfluss der Präparation auf das XRD-Spektrum wurde an unterschiedlich präparierten Ausgangszuständen, wie in Tabelle 2 angeführt, studiert.

Tabelle 2: Unterschiedliche XRD-Präparationsmethoden am Ausgangszustand

Schleifen bis 1200 Körnung
Schleifen bis 1200 Körnung + 2000, 4000 Körnung (2 min, 20 N) + mechanisches Polieren mit 3 μ m und 1 μ m Diamantsuspension (2 min, 30 N)
Schleifen bis 1200 Körnung + 2000, 4000 Körnung (2 min, 20 N) + elektrolytisches Polieren

Der Phasenanteil wurde mittels der Software TOPAS VERSION 4.2 und einer verfeinerten Rietveld-Auswertung [4] aus dem XRD-Spektrum berechnet. Der XRD-Instrumentenabgleich wurde anhand von einem LaB $_6$ -Standard im zuvor genannten Winkelbereich durchgeführt. Die Startwerte zur Berechnung des Fit-Profiles sowie die Kristallstrukturen und die chemische Zusammensetzung der Phasen sind Tabelle 3 zu entnehmen. Die chemische Zusammensetzung der Phasen wurde durch EDX-Messungen im REM ermittelt. Die Gitterparameter der jeweiligen Phasen wurden als Fit-Parameter veränderlich angenommen, um bei der Phasenanteilsberechnung eine Rietveld-Verfeinerung durchzuführen. Bei den durchgeführten Rietveld-Berechnungen wurden die Kristallitgrößen der betreffenden Phasen nicht in die Berechnung miteinbezogen.

Tabelle 3: Eingabeparameter für die Rietveld- μ -Phasen-Anteilsberechnung [5], [6]

Gefügebestandteil	XRD-Phase	Kristallstruktur/ Gitterparameter	Chemische Zusammensetzung
Matrix Ausgangsgefüge	Fe-30Co	kubisch-raumzentriert a = 2.8 Å	Fe - 30 m% Co
Matrix Lösungsgeglüht	Fe-27Co- 12Mo	kubisch-raumzentriert a = 2.8 Å	Fe - 27 m% Co - 12 m% Mo
Primäre μ -Phase	(Fe,Co) $_7$ Mo $_6$	rhomboedrisch a = 4.7 Å ; c = 25.7 Å	Fe - 16 m% Co - 53 m% Mo

3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1 zeigt eine REM-Gefügeaufnahme des Ausgangszustands.

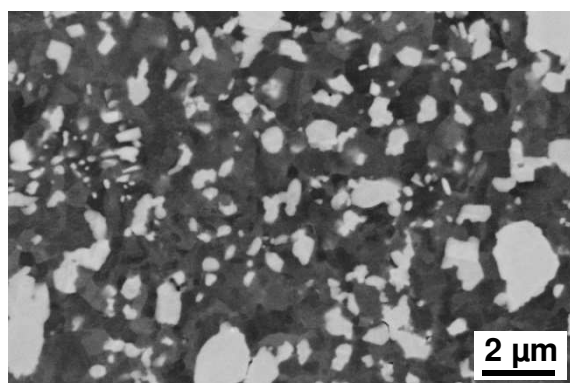


Abbildung 1: REM-Gefügeaufnahme des weichgeglühten Ausgangszustands im Rückstreuелеlektronenkontrast mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV

Die Fe-Co Matrix erscheint im Rückstreuелеlektronenkontrast dunkelgrau und die primäre μ -Phase auf Grund des hohen Mo-Anteils hellgrau. An diesen REM-Aufnahmen wurde nachträglich der Bildkontrast so stark verändert, dass nur mehr schwarze (Matrix) und weiße (μ -Phase) Bereiche vorhanden waren. Dadurch konnte eine einheitliche Schwellwertfestlegung zur Bestimmung des vorhandenen μ -Phasenanteils gewährleistet werden. Die nachträgliche Bild-kontrastierung wurde auch an allen anderen lösungsgeglühten Zuständen durchgeführt und in weiterer Folge der μ -Phasenvolumenanteil über den vorhandenen Flächenanteil der μ -Phasen bestimmt. Zusätzlich wurde am Ausgangszustand der Einfluss der beim Polieren eingebrachten Druckspannungen untersucht. Die XRD-Spektren der unterschiedlich präparierten Ausgangszustände sind in Abb. 2 dargestellt.

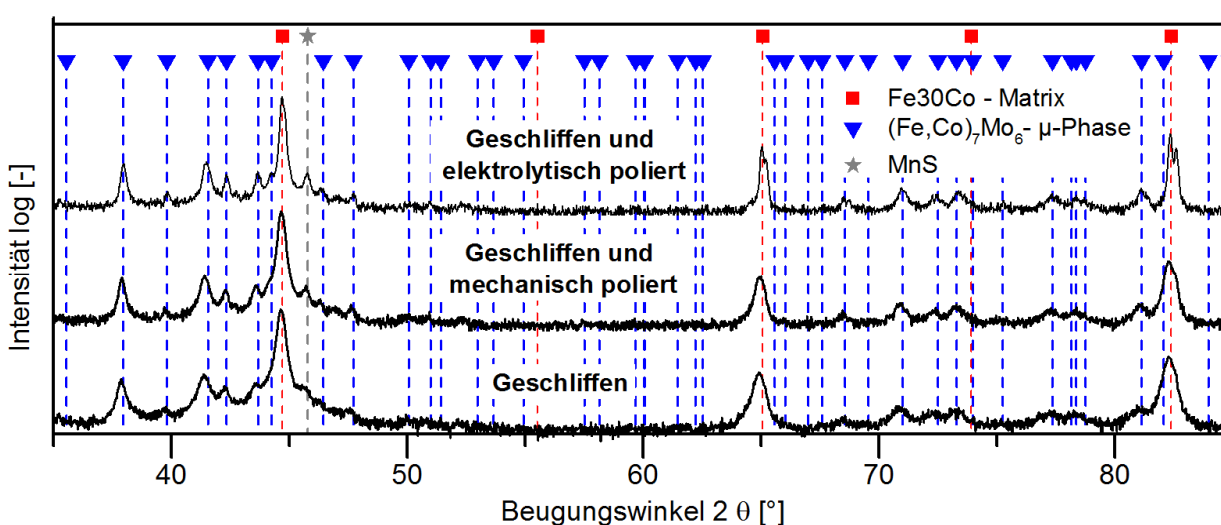


Abbildung 2: Einfluss der Probenpräparation auf das XRD-Spektrum

Die XRD-Spektren können auf Grund der charakteristischen Intensitätsverteilungen eindeutig den im System Fe-25Co-15Mo bei Raumtemperatur existierenden Phasen

zugeordnet werden [1,5,6]. Die drei am deutlichsten ausgeprägten Reflexe entstammen der kubisch-raumzentrierten (krz) Fe-Co Matrix. Die μ -Phase besitzt auf Grund der komplexen rhomboedrischen Einheitszelle sehr viele Reflexe, jedoch können auch diese eindeutig zugeordnet werden. Neben der FeCo-Matrix und der μ -Phase wurde noch ein geringer Anteil an kubisch-flächenzentriertem β -Mangansulfid im XRD-Spektrum detektiert. Auf Grund des geringen Anteils wurde diese Phase jedoch nicht weiter berücksichtigt. Im Vergleich der XRD-Spektren zeigt sich, dass die beiden mechanisch vorbereiteten Proben im 2θ -Beugungswinkelbereich von 40° bis 50° einen deutlichen Anstieg in der Intensitätsverteilung aufweisen. Dieser Anstieg ist im Fall der geschliffenen Probe wesentlich stärker ausgeprägt. Die elektrolytisch präparierte Probe weist gegenüber den beiden anderen schärfer ausgeprägte Peaks bei den Gitterreflexen der FeCo-Matrix und der μ -Phase auf. Besonders ausgeprägt ist die Peak-Verbreiterung bei den Reflexen des FeCo-Gitters bei $65,06^\circ$ und $82,38^\circ$. Die beiden mechanisch vorbereiteten Proben besitzen zusätzliche Peak-Verschiebungen in Richtung größerer 2θ -Beugungswinkel bei den Reflexen des krz-FeCo-Gitters (siehe $44,7^\circ$, $65,06^\circ$ und $82,38^\circ$). Die Peak-Verbreiterung sowie die Peak-Verschiebung sind auf die beim Polieren eingebrachten Druckeigenstressungen zurückzuführen. Daher wurden die Lösungsglühzustände in weiterer Folge nur mehr elektrolytisch für die XRD-Messungen vorbereitet. Der Vergleich der XRD-Spektren ist in Abb. 3 dargestellt.

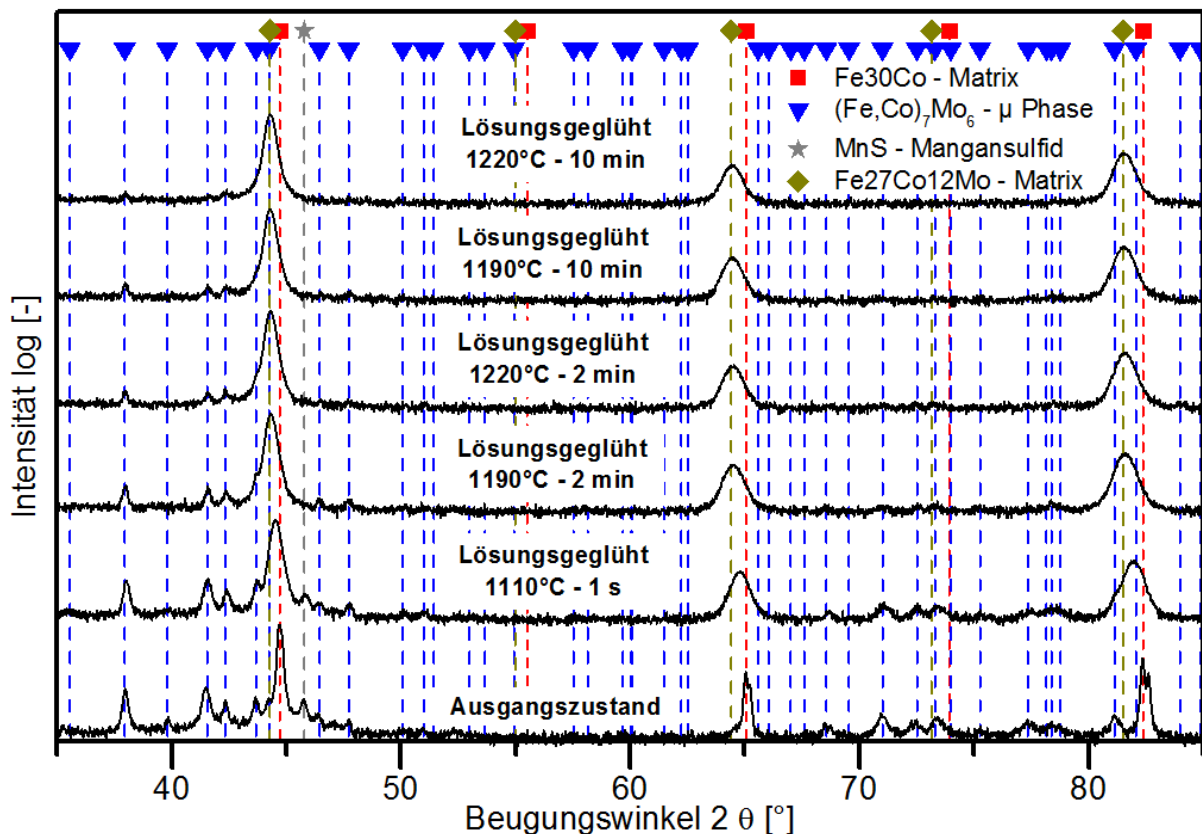


Abbildung 3: Einfluss der Lösungsglühung auf die Ausbildung der XRD-Spektren

Der Ausgangszustand weist wiederum die schärfsten Peaks bei den Reflexen der krz-Fe₃₀Co Matrix auf. Dadurch, dass das Lösungsglühen im Austenitgebiet erfolgt, kommt es beim Abschrecken zur martensitischen Umwandlung des Mo-angereicherten Austenits. Diese martensitische Struktur ist auch im XRD-Spektrum durch die starke Peakverbreiterung der Matrix erkenntlich, da die Kristallitgröße stark verringert wird. Zusätzlich zeigt sich ein Effekt des gelösten Mo-Anteils. Mit zunehmender Lösungsglühdauer und Lösungsglüh Temperatur wandern die Peaks der Matrix sukzessive in Richtung kleinerer Beugungswinkel. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass mit zunehmender Zeit und Temperatur die Matrix immer mehr mit Mo übersättigt wird. Dadurch werden die Mo-Atome substitutionell auf den Gitterplätzen eingebaut, was zu einer Vergrößerung der Matrix-Gitterkonstante führt. Wie zu erwarten, nehmen die Anteile der verbleibenden μ -Phase mit zunehmender Zeit und Temperatur stetig ab. Der berechnete Anteil aus der Rietveld-Auswertung sowie der mittels REM-Bildanalyse bestimmte Anteil der μ -Phase ist in Abb. 4 in Abhängigkeit der Lösungsglühwärmebehandlung dargestellt. Der Ausgangszustand sowie die Probe mit Lösungsglühen 1100°C - 1 s weisen die stärksten Abweichungen auf. Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass bei einer Rietveld-Analyse kleine Abweichungen in der angenommenen chemischen Zusammensetzung das Streuverhalten wesentlich ändern kann, was zwangsweise zu Abweichungen im Phasenanteil führt. Bei niedrigen μ -Phasenanteilen stimmen jedoch beide Methoden gut überein.

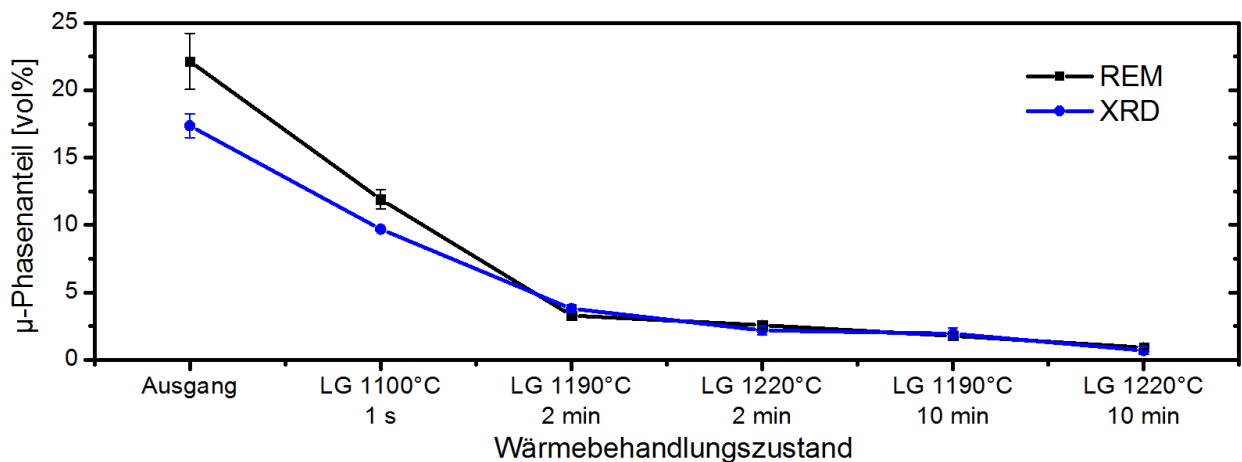


Abbildung 4: Vergleich der μ -Phasenanteilsbestimmung mittels REM und XRD in Abhängigkeit der Lösungsglühwärmebehandlung

4. Zusammenfassung und Ausblick

Durch eine elektrolytische Präparationsmethode konnten die Eigenspannungen in Fe-Co-Mo-Proben eliminiert werden. Die komplementäre μ -Phasenanteilsbestimmung mittels REM und XRD stimmt für die Lösungsglühzustände 1190°C und 1220°C sehr gut überein. Um im Ausgangszustand eine bessere Übereinstimmung zu erlangen, sollten einerseits die Rietveld-Analyse mit Hilfe einer genaueren chemischen Analyse mittels Atomsondentomographie verbessert werden, und andererseits sollten die Kristallitgrößen mit den realen Korngrößen bzw. Martensitlattenbreiten abgeglichen werden. Zusätzlich müsste untersucht werden, ob bei der Phasenanteilsbestimmung mittels REM die Beschleunigungsspannung, d.h. der Anregungsquerschnitt einen merklichen Einfluss auf die nachträgliche Bildanalyse hat.

Referenzen

- [1] W. Köster and W. Tonn: "Das System Eisen-Kobalt-Molybdän," Arch. Eisenhüttenwes., vol. 12, 1932, p. 627
- [2] Y. Geller: "Tool Steels", Moscow, MIR Publishers, 1978
- [3] C. Gierl, F. Rouzbahani, C. Harold, H. Danninger, H. Ponemayr, and M. Daxelmüller: "Heat Treatment and Microstructure of Carbon-Free Precipitation Hardened PM Tool Steels Fe-Co-Mo / W," Proc. 15th IFHTSE, ASMET Leoben, 2006, p. 107
- [4] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi: "Rietveld refinement guidelines," J. Appl. Crystallogr., vol. 32, no. 1, 1999, p. 36
- [5] H. Leitner, M. Schober, H. Clemens, D. Caliskanoglu, and F. Danoix: "Precipitation behaviour of an Fe–Co–Mo-alloy during non-isothermal ageing," Int. J. Mater. Res., vol. 99, no. 4, 2008, p. 367
- [6] E. Eidenberger, M. Schober, E. Stergar, H. Leitner, P. Staron, and H. Clemens: "Precipitation Behavior of Fe-25 At. Pct Co-9 At. Pct Mo Investigated by In-Situ Small-Angle Neutron Scattering and Complementary Methods," Metall. Mater. Trans. A, vol. 41, no. 5, 2009, p. 1230

Publikation B

C. Turk, G. Kellezi, H. Leitner, P. Staron, W. Gan, H. Clemens,
and S. Primig

B2 order transformation in a Fe – 25 at% Co – 9 at% Mo alloy

MRS Fall Meeting 2014 Symposium Proceedings, Volume 1760,
2015, Pages 175-180

B2 order transformation in a Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy

C. Turk¹, G.Kellezi², H. Leitner², P. Staron³, W. Gan³, H. Clemens¹ and S. Primig¹

¹ Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, Roseggerstraße 12, 8700 Leoben

² Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Mariazellerstraße 25, 8605 Kapfenberg, Austria

³ GEMS, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Max-Planck-Str.1, D-21502 Geesthacht, Germany

Abstract

The ternary system Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo shows an age hardening behavior similar to aluminium alloys. After solution annealing followed by rapid quenching, the Fe-Co-matrix is hardened during subsequent aging through precipitation of the intermetallic μ -phase $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$. In aged condition the entire Mo content is present in coarse primary and fine μ -phase particles and, therefore, the matrix consists exclusively of 71 at% Fe and 29 at% Co. The binary system Fe-Co shows a transformation from the disordered bcc structure to the ordered B2 structure between 25 and 72 at% Co at a critical ordering temperature ranging from room temperature to 723°C. As a consequence, the remaining overaged matrix in the Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo system should also show such a transition. However, an ordered phase is brittle and, thus, not wanted for many applications. Better mechanical properties in terms of ductility can be achieved with a partially or fully disordered phase. Such a state can be obtained by rapid quenching from temperatures above the critical ordering temperature. In this study such an approach was implemented on the ternary Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy. The effect of different cooling rates on the mechanical properties was investigated by means of hardness testing. The actual ordering transition of the Fe - 29 at% Co matrix was determined with differential scanning calorimetry and neutron diffraction.

1. Introduction

Solution annealing and subsequent aging of the ternary Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy cause the formation of nm-sized $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -phase precipitates, which leads to significant hardening of this alloy. However, overaging decreases the strengthening effect as the precipitates start to coarsen. In this condition, the matrix consists of 71 at% Fe and 29 at% Co only [1]. It is known that in Fe-Co alloys a $\text{bcc} \rightarrow \text{B2}$ order transition takes place between 25 at% and 72 at% Co. There, the ductile disordered bcc α -matrix transforms at a critical ordering temperature into a brittle B2 ordered α' -matrix showing a CsCl lattice. Moreover, rapid quenching of such alloys promotes a disordered matrix with a reduced hardness [2]. It has been reported for a Fe - 30 at% Co (Fe₃₀Co) alloy that rapid quenching with water leads to a completely disordered Fe₃₀Co matrix [3]. Since the overaged matrix of the investigated alloy exhibits almost a Fe₃₀Co composition [1], it is assumed that in our system such an order transition will also take place. To validate this order phenomenon, annealing heat treatments in the disordered bcc-region followed by different cooling operations were carried out. In the first attempt the mechanical properties were characterized by hardness testing. In addition to this, differential scanning calorimetry and neutron diffraction experiments were used to characterize the mechanism responsible for the individual hardness level in the differently cooled samples.

2. Experimental details

The investigated material is a powder metallurgically processed alloy. Samples with dimensions of 10 x 10 x 10 mm³ were cut from the bar material. All heat treatments were carried out in a CARBOLITE tempering furnace in an Ar-inert gas atmosphere at 800°C for 30 min. The cooling variation was done by water quenching (1000 K/s), oil quenching (60 K/s), air cooling (2 K/s), and furnace cooling (0.2 K/s). Moreover, one sample was cooled in the furnace with a cooling rate of 0.5 K/s from 800 to 600°C followed by cooling with 0.083 K/s from 600°C to 500°C and finally with 0.5 K/s from 500°C to room temperature (slow cooled). All samples were cut, ground and polished prior to hardness testing and metallographic examinations. HRC150 hardness measurements were done on an EMCO M4R-075 hardness tester, whereby an average hardness value from three indents on each sample condition was calculated. Scanning electron investigations (SEM) were conducted with a ZEISS EVO 50 in back-scatter electron mode. Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a SETARAM LABOSYS EVO instrument calibrated with the melting points of several pure elements [4]. The DSC samples were prepared from the heat treated samples by cutting discs with a diameter of 3.4 mm and a

thickness of 0.35 mm. Al_2O_3 crucibles were used both for sample and reference. The reference crucible was left empty. The DSC experiments were carried out with constant heating rates of 6 K/min and 30 K/min in a dynamic Ar-atmosphere with a flow-rate of 20 ml/min. Neutron diffraction experiments were performed at the STRESS-SPEC diffractometer operated by FRM II and HZG at the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Garching, Germany. The neutron beam had a wavelength of 1.603 Å and an experimental setup with a GE 311 monochromator and a 25" collimator was used [5]. The exposure time was kept constant with 10 minutes.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows a SEM image in back-scatter mode of the material in the as received condition. The two-phase microstructure of the ferritic Fe – 29 at% Co matrix and the coarse $(\text{FeCo})_7\text{Mo}_6$ μ -phase particles is evident. The grain size of the Fe - 29 at% Co matrix is below 1 μm . In [2,3] it is reported that an improved ductility can be gained by a smaller grain size. Therefore, the heat treatment conditions were chosen to obtain a homogeneously disordered bcc matrix with a similar grain size as in the as-received condition. Moreover it has been reported from [1] that annealing at this temperature does not lead to dissolution of the μ -phase particles. The influence of different cooling conditions on the hardness of the material is plotted in figure 2.

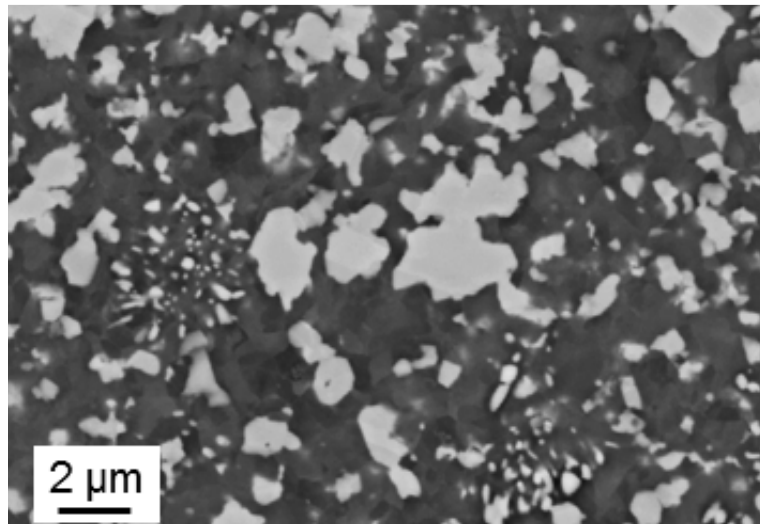


Figure 1. SEM image of the Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo in the as-received condition in back-scatter mode. The coarse primary μ -phase particles appear in light gray and the Fe - 29 at% Co matrix in dark gray.

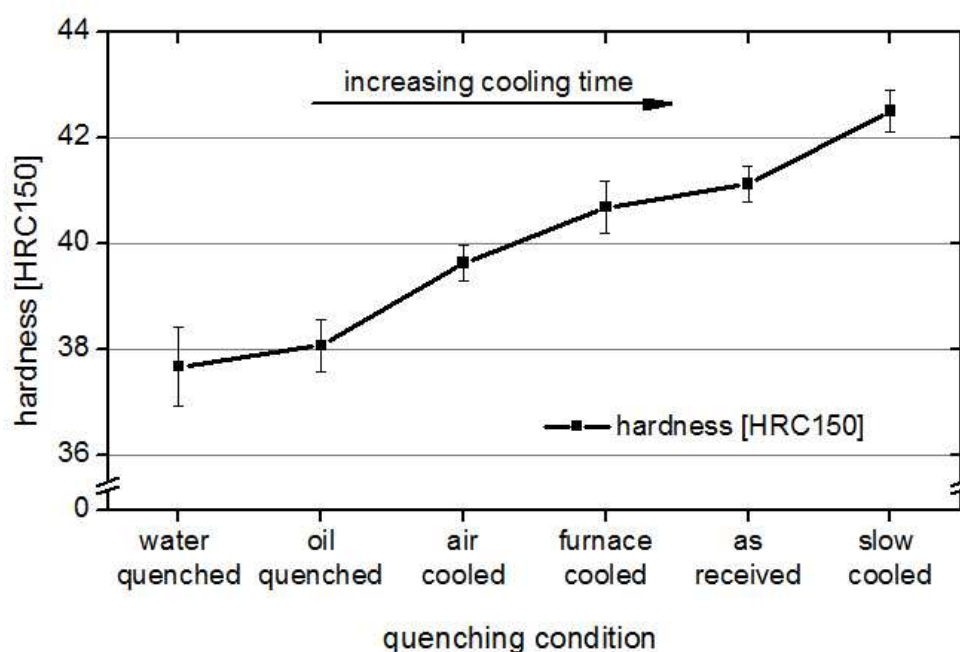


Figure 2. Hardness values as a function of the cooling rate. All specimens were cooled from 800°C after a holding time of 30 min. The hardness level increases with decreasing cooling rate. Remarkably, the lowest hardness can be achieved by water quenching.

The hardness values of the differently cooled samples show a distinct trend. Water and oil quenching led to low hardness values of about 38 HRC. With increasing cooling time, e. g. decreasing cooling rate, the hardness increases until it reaches a value of 41 HRC, which is close to that of the as-received condition. The highest hardness can be obtained in case of the slow cooled sample. The obtained results are in good agreement with the work of Zhao and Baker [3] who investigated Fe30Co alloys. These authors also found an enhanced ductility and lower strength for fast quenched tensile samples. It is known [2] that rapid quenching from a temperature above the critical ordering temperature leads to a decrease in strength and to an enhanced ductility, whereas slow cooling causes increase in strength and loss of ductility. Thus, it is tempting to suppose that such an ordering transition is responsible for the observed hardness change in the present quenching experiments. If such a phase transition takes place, however the ordering reaction should be detectable by means of DSC. Due to the fact that the order-disorder transition is a completely reversible mechanism, only heating experiments were carried out using the different cooled samples as starting material. For that purpose the water quenched, the as- received and the slow cooled samples were selected for the DSC experiments. The heat flow behavior plotted versus the sample temperature for constant heating rates of 6 K/min and 23 K/min can be seen in figures 3a and b, respectively.

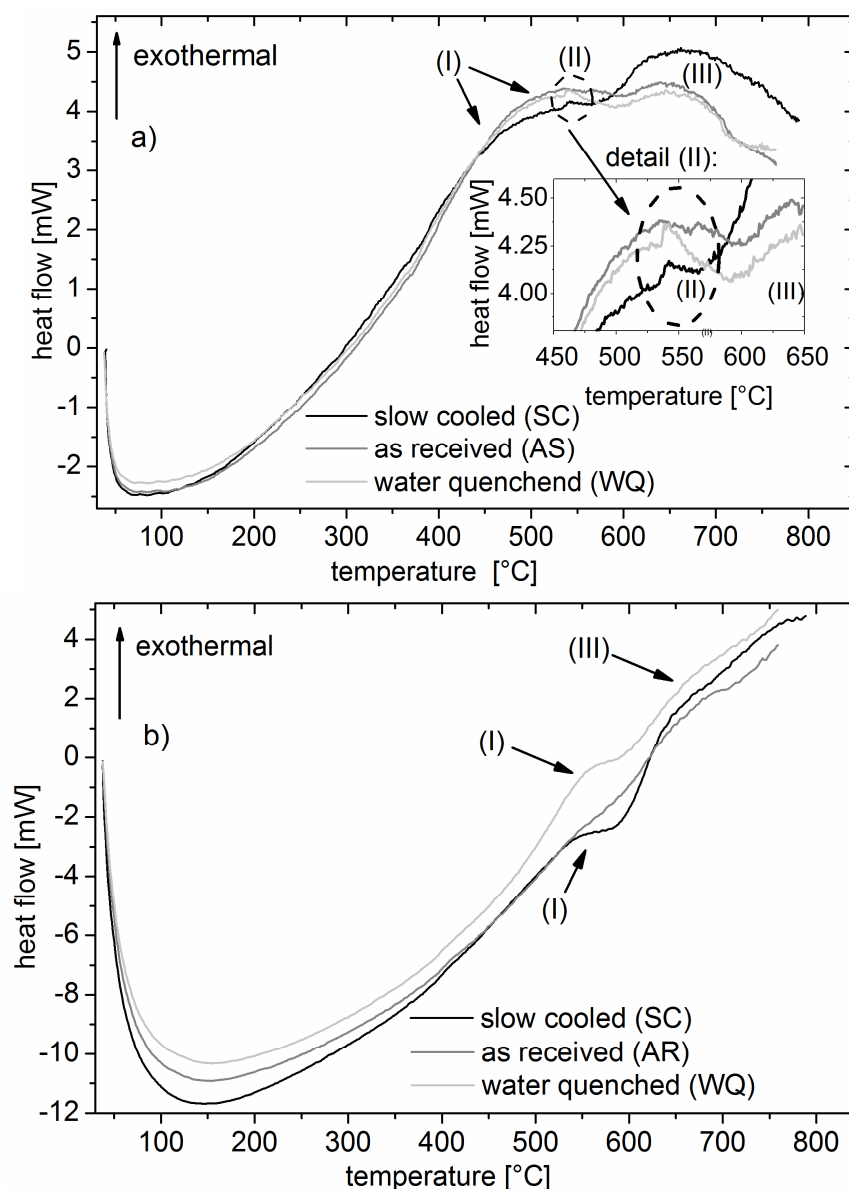


Figure 3. a) DSC heating experiments with a heating rate of 6 K/min. Note the exothermal pre-peak at about 550°C. The order-disorder transition takes place at 590°C; b) DSC heating experiments with a heating rate of 23 K/min. The “550°C peak” is not visible at this higher heating rate.

All DSC-heating experiments with 6 K/min in figure 3a show an endothermic behavior above 450°C (I) followed by two distinct exothermal peaks with onsets at 540°C (II) and 590°C (III). The endothermic change of the heat flow (I) could arise from an ordering process as the temperature approaches the critical ordering temperature. Measurements of the long-range order parameters of Fe₃₀CoPt/Pd alloys using in situ-neutron diffraction have revealed that the degree of order increases when the temperature approaches the critical ordering temperature as ordering takes place [6]. The water quenched and the slow cooled samples show a exothermal peak at 540°C (II) which could be attributed to the so-called 550°C anomaly as reported in [2,7,8]. Although there is profound experimental evidence for this phenomenon since many physical properties change at this temperature, no clear explanation for this effect

has been published so far [2]. It was assumed, however, that this effect could arise from a magnetic contribution [9]. Nevertheless, this peak is not evident in the heating curve of the as-received sample. The second exothermal peak with an onset at 590°C (III) could relate to the order-disorder transition because the critical ordering temperature according to the binary FeCo phase diagram after Okuma [10] is approximately 590°C for Fe - 29 at% Co. Thus, it is expected that these peaks originate from an order-disorder transition. In addition to this, figure 3b shows the heating experiment with a heating rate of 23 K/min. In these experiments it is obvious that the heating rate is too fast to resolve all peaks described previously. The first endothermal peak (I) could be resolved in case of the water quenched and slow cooled sample, but the disorder-order transition (III) could only be assumed from the shape of the curve. The as-received condition shows a slight endothermal behavior compared to the other material conditions. Furthermore, the 550°C peak could not be detected in any heating experiment. Therefore, the 550°C anomaly is suggested to be a diffusion controlled process, as already proposed by [8]. These experiments revealed that a change in the heat flow occurred at temperatures where an order-disorder transition in a Fe - 29 at% Co alloy should take place. However, direct evidence of order in this alloy is still required. Therefore, additional neutron diffraction experiments were carried out. Neutron diffraction has an advantage in the case of Fe and Co, since these elements exhibit different scattering lengths for neutrons. As a consequence, the structural order of Fe and Co atoms can be easier resolved by neutron diffraction than by X-ray diffraction [11]. The neutron diffraction patterns of the water quenched and the slow cooled sample are displayed in figure 4.

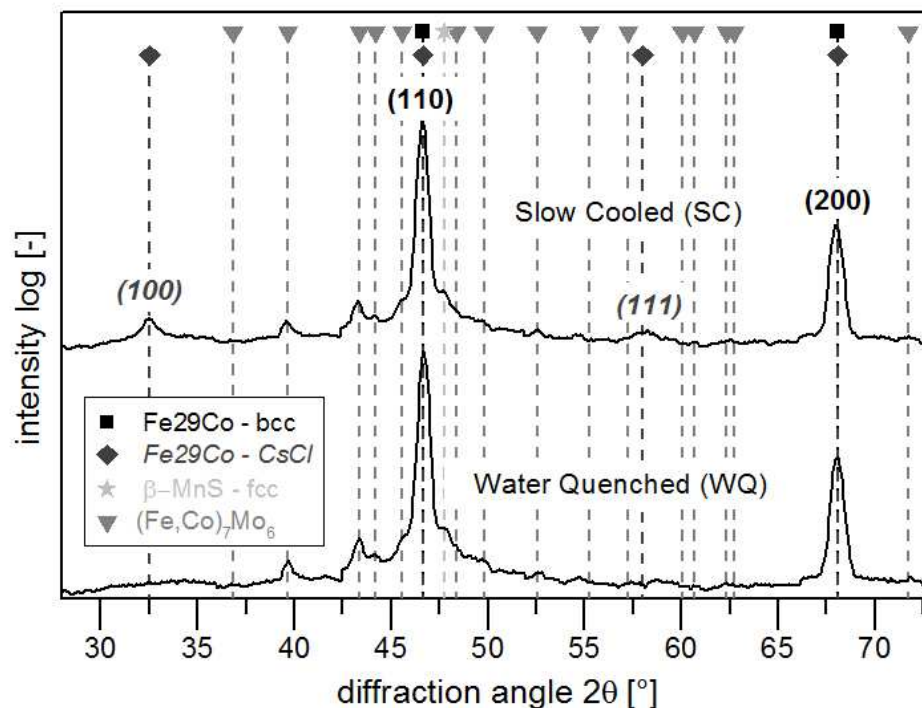


Figure 4. Neutron diffraction patterns of the slow cooled and the water quenched specimen with a Fe - 29 at% Co matrix. The superlattice reflections arising from B2 ordered FeCo domains in the matrix are visible in the pattern of the slow cooled sample, whereas these reflections are not present in the pattern of the water quenched condition. Evidently, this sample must be completely disordered.

The neutron diffraction patterns of both samples show peaks from the disordered Fe - 29 at% Co matrix marked in the pattern with (110) and (200). However, the pattern of the slow cooled sample exhibits additional peaks at 32.5° and 57.5°. These peaks can be attributed to (100) and (111) superlattice reflections of B2 ordered FeCo domains [11]. The results of these experiments prove, that the slow cooled Fe - 29 at% Co matrix exhibits B2 ordered regions. These superlattice reflections are not resolved in the pattern of the water quenched sample, therefore, it is tempting to speculate that the water quenching led to a completely disordered Fe - 29 at% Co matrix. This assumption is in good agreement with literature [3,12,13], where water quenching has led to a complete disorder of the samples, too.

4. Conclusions

In this work, the order-disorder transition of the Fe - 29 at% Co matrix in a Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy could be verified by hardness testing, differential scanning calorimetry and neutron diffraction experiments. It was shown, that the ordering causes an increased hardness of the alloy when slowly cooling from the disordered bcc α -phase field region. Moreover, the experiments proved that annealing above the critical ordering temperature, followed by accelerated cooling, caused a softening of the alloy due to the suppression of ordering within the Fe - 29 at% Co matrix.

Acknowledgements:

The author would like to thank Mr. Gerhard Hawranek for the SEM investigations and Dr. Emanuel Schwaighofer for helpful discussions regarding the neutron diffraction experiments.

References

- [1] H. Leitner, M. Schober, H. Clemens, D. Caliskanoglu, F. Danoix, *Int. J. Mater. Res.* 99, 367 (2008)
- [2] T. Sourmail, *Prog. Mater. Sci.* 50, 816 (2005)
- [3] L. Zhao, I. Baker, *Acta Metall. Mater.* 42, 1953 (1994)
- [4] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, *Thermochim. Acta* 520, 1 (2011)
- [5] M. Hofmann, W. M. Gan, J. Rebelo-Kornmeier, M. Schöbel, *Neutron News* 24, 14 (2013)
- [6] R. Gilles, M. Hofmann, F. Johnson, Y. Gao, D. Mukherji, C. Hugenschmidt, P. Pikart, *J. Alloys Compd.* 509, 195 (2011)
- [7] T. Yokoyama, T. Takezawa, Y. Higashida, *Trans. Japan Inst. Met.* 12, 30 (1971)
- [8] S. K. H. Asano, Y. Bando, N. Nakanishi, *Trans. Japan Inst. Met.* 8, 180 (1967)
- [9] V. I. Gomankov, D. F. Litvin, A. A. Loshmanov, B. G. Lyashchenko, I. M. Puzei, *Sov. Phys.-Cryst.* 7, 788 (1963)
- [10] I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, K. Ishida, *Acta Mater.* 50, 379 (2002)
- [11] C. Shull, S. Siegel, *Phys. Rev.* 75, 1008, (1949)
- [12] Y. I. Mal'tsev, V. I. Gorman'kov, I. M. Puzey, A. D. Skokov, *Phys. Met. Met.* 43, 47 (1977).
- [13] R. Gilles, M. Hofmann, Y. Gao, F. Johnson, L. Iorio, M. Larsen, F. Liang, M. Hoelzel, B. Barbier, *Metall. Mater. Trans. A* 41, 1144 (2009).

Publikation C

C. Turk, H. Leitner G. Kellezi, H. Clemens, W. Gan, P. Staron,
and S. Primig

*Impact of the B2 ordering behavior on the mechanical properties of a
FeCoMo alloy*

Materials Science and Engineering A, Volume 662, 2016,
Pages 511-518

Impact of the B2 Ordering Behavior on the Mechanical Properties of a FeCoMo Alloy

C. Turk¹, H. Leitner², G. Kellezi², H. Clemens¹, W. M. Gan³, P. Staron³, and S. Primig^{1,*}

1 Montanuniversität Leoben, Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Franz-Josef Straße 18, 8700 Leoben, Austria

2 Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Mariazellerstraße 25, 8605 Kapfenberg, Austria

3 German Engineering Materials Science Centre, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, D-21502, Geesthacht, Germany

* now at: School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia

Abstract

A Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy can be hardened by nm-sized $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -phase precipitates which is accomplished by solution annealing in the austenite region followed by rapid quenching to room temperature and subsequent aging below the austenite transition temperature. In overaged condition the Mo-content in the remaining matrix drops towards zero and, therefore, the matrix consist of 71 at% Fe and 29 at% Co. The binary Fe-Co system shows a disorder-order, $A2 \leftrightarrow B2$ transition at a critical ordering temperature between 25 at% and 72 at% Co. It is expected that the remaining matrix of an overaged Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy also exhibits such an ordering reaction. It will be demonstrated that the formation of a B2 ordered FeCo phase can be delayed or completely prevented by rapid quenching from temperatures above the critical ordering temperature. This has a strong impact on the mechanical properties of this alloy which have been studied by means of tensile, impact toughness and hardness testing. The evidence for a disorder-order transition in this alloy has been given by neutron diffraction as well as high resolution transmission electron microscopy.

Keywords: mechanical characterization, intermetallics, powder metallurgy, ordering

1. Introduction

The first investigations of the ternary system Fe-Co-Mo were carried out by Köster and Tonn [1] in the early 1930s. Their fundamental work showed that this alloy exhibits a precipitation hardening mechanism comparable to that of aluminum alloys, whereby hardness level up to values of 70 HRC were attained. This can be achieved by solution annealing in the austenite region followed by fast quenching and subsequent aging of the martensitic Fe-Co-Mo matrix at lower temperatures to form nm-sized precipitates. It was later revealed that this strengthening is caused by intermetallic μ -phase $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ precipitates [2,3]. Several theoretical and experimental investigations [4–8] were carried out to describe the precipitation behavior in detail. Moreover, Gierl and Danninger [9] studied the mechanical properties and heat treatment conditions of this material focusing on solution annealing and the achievable hardness levels. All these investigations led to profound understanding of the μ -phase precipitation behavior, but the matrix properties of this alloy are still far from being well understood. Leitner et al. [4] showed by means of atom probe tomography (APT) that the remaining Mo-content in the matrix drops towards zero when the alloy is overaged. In this case, the remaining matrix consists of Fe - 29 at% Co - 1 at% Mo. However, the binary Fe-Co phase diagram in Figure 1 [10] indicates that a binary Fe - 29 at% Co alloy undergoes a reversible ordering transition around 590°C, where the disordered bcc (A2) Fe-Co-matrix (α) transforms into a long-range-ordered Fe-Co-matrix (α_2) exhibiting a CsCl (B2) structure [11,12]. This order transition can be delayed or prevented by rapid quenching from temperatures above the critical ordering temperature leading to a disordered or partially ordered matrix [13]. The degree of order has great impact on the mechanical properties. Ordered stoichiometric Fe - 50 at% Co alloys are quite brittle both in the ordered and disordered condition, although Zhao et. al. [14,15] reported that Fe-rich Fe - 30 at% Co alloys were also brittle in the ordered state, but they exhibited a ductile behavior in the disordered condition. Moreover, Fe - 30 at% Co alloys show very slow ordering kinetics compared to Fe - 50 at% Co alloys, and, therefore, water quenching leads to a completely disordered matrix [16].

A recent work [17] showed that different cooling operations from the disordered bcc region indeed have an influence on the hardness behavior of an soft-annealed Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy. In order to understand fundamentally the micro-structure property relationship of this alloy in the soft-annealed condition, additional investigations were conducted in this work. The mechanical properties were characterized by means of hardness, tensile and impact toughness testing on disorder-annealed samples, which were subjected to different cooling operations. Using high resolution techniques as transmission electron microscopy (TEM), atom

probe tomography (APT) and neutron diffraction it was possible to confirm that the structural order of Fe and Co atoms within the matrix is responsible for the observed change in mechanical properties.

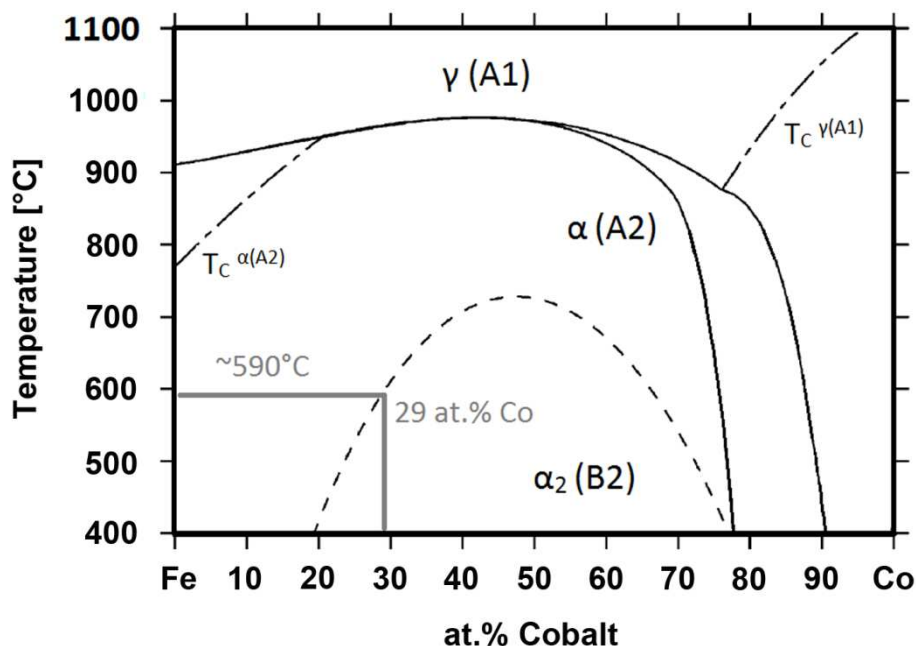


Figure 1: Binary Fe-Co phase diagram in at% [10]. For a Fe - 29 at% Co alloy the ordering temperature is at approximately 590°C.

2. Materials and Methods

All experiments were carried out with a powder metallurgically (PM) manufactured Fe-Co-Mo alloy provided by Böhler Edelstahl GmbH & Co KG. The nominal composition of the PM-alloy is given in Table 1.

Table 1: Nominal composition in mass-% (m%) and atomic-% (at%) of the alloy as determined by wet-chemical analysis.

	Fe	Co	Mo	Si	Mn	Cr	Ni	V
m%	59.07	24.90	15.20	0.41	0.31	0.03	0.06	0.02
at%	63.66	25.50	9.50	0.88	0.34	0.03	0.06	0.03

After vaporizing and hot isostatic pressing (HIP), the material was hot-rolled and soft-annealed. This material condition does not exhibit precipitation of nm-sized μ -phase particles or grain growth when it is annealed at 800 °C for 30 min [4] and, thus, is the ideal starting microstructure to study the impact of order on the mechanical properties. In the following, this material condition will be referred to as-received (AR). Disorder annealing was performed in a Carbolite heat treatment

furnace under Argon atmosphere at a temperature of 800°C. In order to gain a constant isothermal dwell time of 30 min, the sample temperatures were monitored with a K-type thermocouple. Afterwards, different cooling operations were applied as listed in Table 2 together with the corresponding abbreviations that will be used in the following. The individual quenching parameters λ were calculated for each cooling condition. The value λ describes the time for cooling from 800°C to 500°C divided by a factor of 100. The λ -value of 10 of the AR condition represents the heat treatment condition used in production. Moreover, a slow cooling (SC) treatment was carried out to achieve a higher degree of order in the material, since according to [16] the ordering kinetic in Fe - 30 at% Co alloys is very sluggish. Therefore, the cooling after the solution treatment was done with a cooling rate of 0.5°C/min from 800 to 600°C followed by a cooling rate of 0.083°C/min from 600°C to 500°C and 0.5°C/min from 500°C to room temperature.

Table 2: Cooling media and cooling parameters of the samples which were subjected to impact toughness and tensile testing. There are differences in the cooling speed between the impact and tensile samples due to the different sample volumes, which leads to slower cooling rates in the case of the tensile samples.

sample	cooling treatment	λ - impact	λ - tensile
WQ	water quenched	0.01	0.01
OQ	oil quenched	0.06	0.07
AC	air cooled	1.73	3.00
FC	furnace cooled	7.30	14.60
AR	As-received	10.00	10.00

The mechanical properties were studied by means of impact toughness, tensile and hardness testing. To evaluate the impact toughness, impact tests were performed with a 300 J Zwick impact pendulum. For every quenching condition five unnotched specimens with dimensions of 7×10×55 mm³ were used. The tensile tests were carried out on an Instron 8803 tensile test machine at room temperature with a constant testing speed of 1 μ m/s on 3 samples per quenching condition. Due to the high brittleness of this material, a specimen geometry similar to low cycle fatigue testing was used. The tensile samples had an initial diameter of \varnothing 9 mm and an initial measuring length of 12 mm. HRC150 hardness measurements were performed on an Emco M4R-075 hardness tester. The hardness values were calculated from 3 valid hardness indentations on the cut, ground and polished cross-sections of the impact and tensile specimens.

The microstructural characterization was carried out by means of scanning electron microscopy (SEM), TEM and APT. The SEM-experiments were done with a Zeiss EVO 50 in secondary electron- (SE) and backscatter electron- (BSE) mode.

Additionally, chemical analyses were carried out using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The sample preparation for the SEM analysis was a standard grinding and polishing procedure for steels. In order to improve the image quality in the SEM, an additional polishing step with an oxide polishing suspension was applied. The APT measurements were carried out on the AR, WQ and SC condition. Thin slices with a thickness of 0.3 mm were taken from impact samples and cut into rods with a cross-section of $0.35 \times 0.35 \text{ mm}^2$ and a length of 10 mm. The needle-shaped specimens were prepared using a standard electro-polishing two-step method [18] with an additional final step applying 2 % perchloric acid in 2-butoxyethanol at room temperature. Due to the fact that the tips were electro-polished, no information of the sample site within the bulk material was available. Therefore, three measurements of each sample were used to calculate an average chemical composition. The APT measurements were carried out in voltage mode in a LEAP 3000X-HR from Cameca. The measurements were performed at a temperature of 30 K, a pulse frequency of 200 kHz, a target evaporation of 1 %, and with a pulse fraction of 20 %. The detection efficiency was assumed to be 37 %. The reconstruction and analysis of the datasets was done with the software IVAS 3.6.6 from Cameca. The reconstruction was done by the evolution of the voltage curve, whereby a k-factor of 3.3 and an evaporation field of Fe with 33 V/nm [18] was assumed.

TEM-experiments were done in a FEI Tecnai F20 with an acceleration voltage of 200 kV. The TEM samples were cut to a thickness of 200 μm , prepared with a dimpling grinder and a precision ion polishing system (PIPS).

Neutron diffraction was carried out at the FRM II using the STRESS-SPEC diffractometer operated by Helmholtz Zentrum Geesthacht (HZG) and Technical University of Munich at the Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (MLZ), Garching, Germany. The used neutron wavelength is 1.603 Å produced by a Ge 311 monochromator and a 25" in-pile collimation was applied [19]. The exposure time was 10 min at each detector (2θ) position. The diffraction patterns were extracted from the measured 2D images using the program SteCa [20]. The software tool PowderCell v2.3 was then used to fit the measured diffraction patterns. For the fitting of the ordered Fe - 29 at% Co system, the Fe-sublattice occupation was assumed to be completely occupied by Fe atoms and the Co-sublattice by 58% Co and 42% Fe atoms.

3 Results

3.1 Mechanical properties

The mechanical tests were performed on the as-received soft-annealed material condition AR as well as on the disorder-annealed and subsequently differently cooled samples, i. e. water quenched WQ, oil quenched OQ, air cooled AC, furnace cooled FC and slowly cooled SC. The microstructure and their details are comprehensively described in Section 3.2. The impact toughness and hardness values as a function of cooling rate are plotted in Figure 2. The slowly cooled samples SC exhibit the highest hardness of 42 HRC, which is 1 HRC higher when compared to the AR condition with 41.2 HRC. As the cooling rate increases, the hardness drops continuously until the lowest hardness value of sample WQ with 37.7 HRC is achieved. In contrast to this, the impact toughness reaches the lowest value with 7.3 J/cm² for the SC condition and increases with faster quenching rates. The conditions AR, FC, AC, and OQ have an impact toughness ranging from 20 J/cm² for the AR and 28 J/cm² for the OQ condition. Although both the oil and water quenching are relatively effective cooling operations, there is a strong increase in impact toughness with 51.6 J/cm² for the WQ condition.

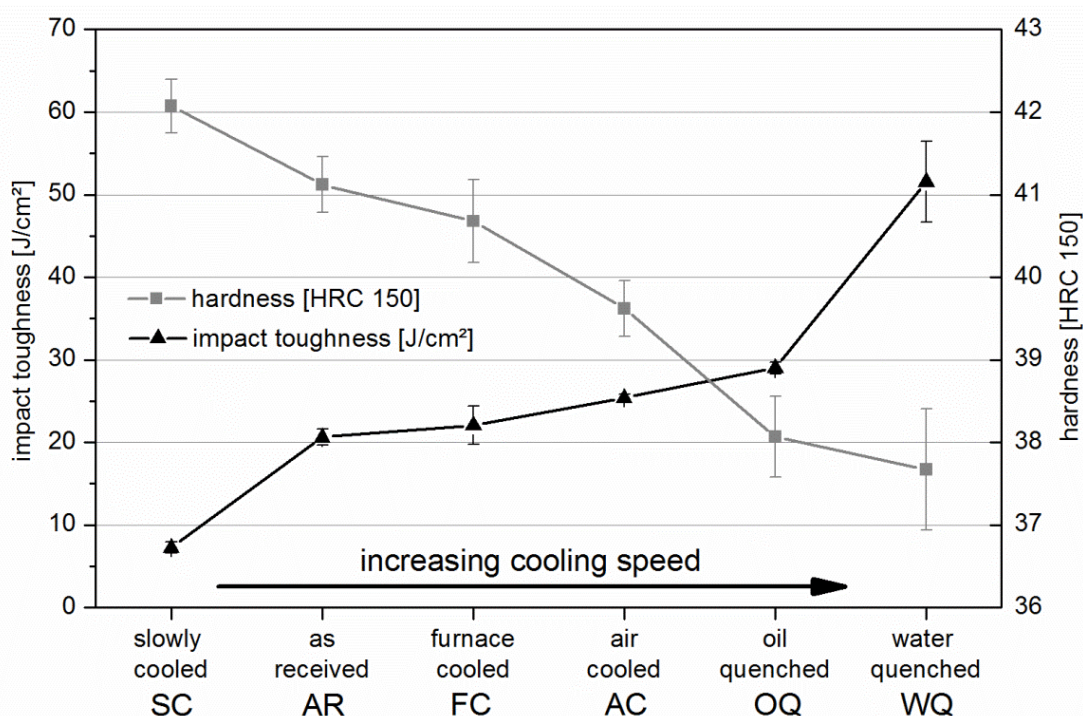


Figure 2: Impact toughness and hardness values of the unnotched specimen after testing. The hardness drops as the impact toughness increases with increasing quenching rates.

As the WQ and OQ conditions show a considerably higher ductility, the fracture surfaces of these samples were analysed in the SEM in SE and BSE mode. Figure 3

shows characteristic SEM-images of the fracture surface of a WQ impact toughness sample.

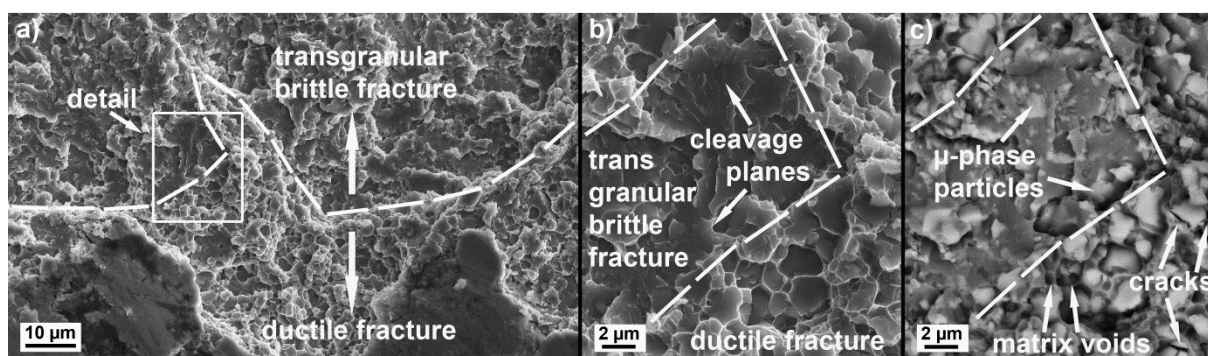


Figure 3: SEM images of the fracture surface of a WQ impact sample. a) Overview of the fracture transition area in SE-contrast with ductile and transgranular brittle fracture regions. b) SE and c) BSE images with higher magnification of the transition area from ductile to transgranular brittle fracture.

The images were taken at distance of 20 μm from the surface and the fracture area belongs to the tension region of the impact toughness sample. In Figure 3a, there are two different fracture modes visible. The white dashed line depicts the change from ductile fracture to brittle transgranular fracture. The ductile area in the lower part of the image exhibits a width of 30 μm and is situated ~ 30 μm below the surface. After this small ductile region, the brittle transgranular fracture becomes the dominant fracture mechanism. Figures 3b and 3c show the same region of the fracture transition area in SE and BSE mode with higher magnification. In the SE mode image in Figure 3b, there are crystallographic cleavage planes visible. This feature is an indicator for a transgranular brittle fracture. Figure 3c is a SEM image in BSE mode of the same fracture surface position as in Figure 3b. In the BSE-contrast, the μ-phase appears light grey and the Fe-Co matrix dark grey. This image additionally reveals that the transgranular cleavage planes propagate homogenously through the μ-phase particles and also through the matrix grains. Although the lower right region in Figure 3b apparently exhibits intergranular fracture, Figure 3c reveals that this is a fracture area which shows ductile features. This ductile behavior can be explained by the formation of voids in the soft Fe-Co-matrix which are typical for a ductile fracture. Moreover, it can be seen that the voids indicated in Figure 3c nucleated at μ-phase particles. Most of the μ-phase particles seem not to suffer from cleavage during loading; however, there are a few cracked μ-phase particles within the voids as marked with arrows in Figure 3c. The change from ductile to transgranular brittle fracture can also be observed in the OQ condition, but the fraction of ductile fracture is less compared to the WQ condition. All other cooling operations resulted in an entirely transgranular brittle fracture of the impact toughness samples. In addition, the impact testing showed that higher quenching rates lead to improved toughness.

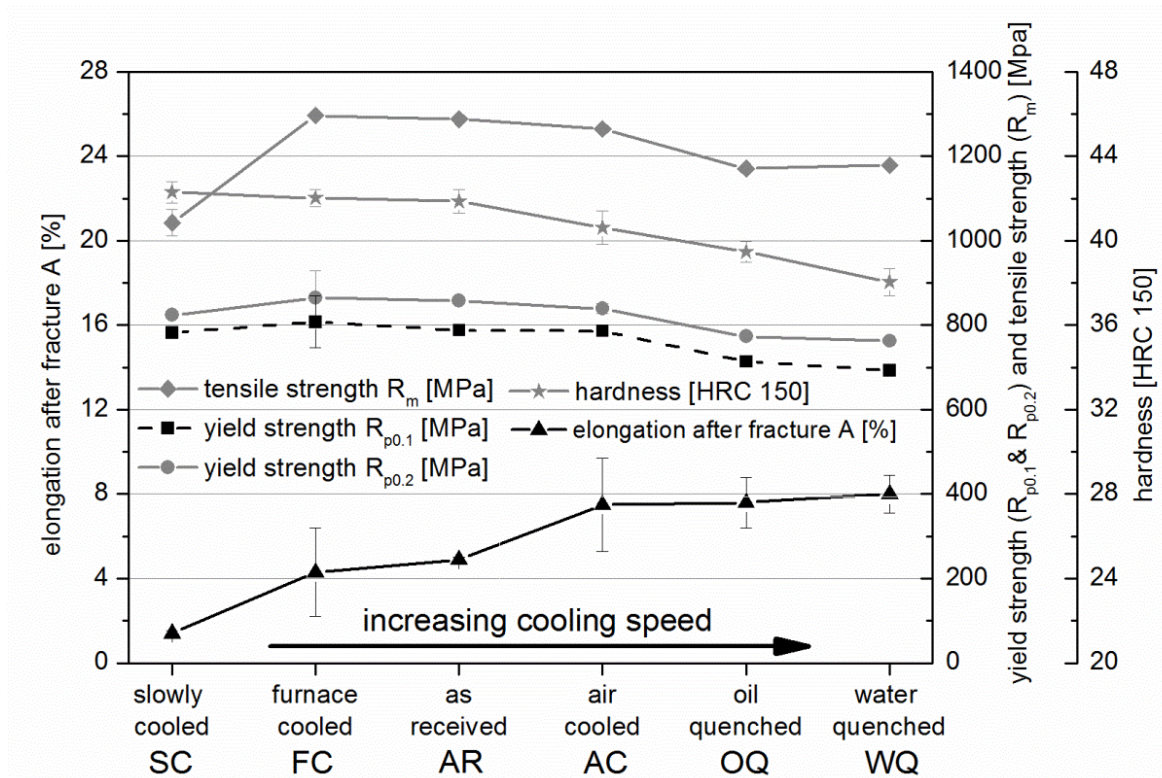


Figure 4: Yield strength, $R_{p0.1}$ and $R_{p0.2}$, tensile strength R_m , elongation after fracture A and hardness HRC 150 of the Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy in different heat treatment conditions. Higher quenching rates lead to a more ductile material behavior as the elongation increases and the strength decreases. In contrast to this the slowly cooled conditions AR, FC and SC show a very low ductility as well as a low strength but a high hardness.

The impact of the cooling operation on the mechanical properties where additionally studied with static tensile testing, as shown in Figure 4. Two types of stress-strain curves were obtained in the tensile tests of the differently cooled samples. The SC samples exhibit a small region after the elastic rise in stress, where a discontinuous yielding (Lüders type) can be observed, whereas all other conditions show a continuous yielding behavior. As in case of impact toughness testing (Figure 2), similar cooling rate dependencies can be seen in Figure 4. With increasing cooling rate the hardness as well as the strength values start to decrease and the elongation after fracture rises. A hardness of 38 HRC can be achieved with the WQ cooling operation. Furthermore, the WQ conditions exhibit a yield strength $R_{p0.2}$ of 763 MPa and a tensile strength R_m of 1179 MPa. In addition to this, OQ and WQ conditions show the highest elongation after fracture with 7.6 % and 8.0 %, respectively. With decreasing cooling rates the hardness as well as the strength reaches the highest values for the FC condition, with a yield strength $R_{p0.2}$ of 882 MPa and a tensile strength R_m of 1297 MPa, whereas the elongation after fracture is quite low with 4.3 %. The highest hardness values of 42.1 HRC can be achieved with the SC condition. However, the yield and tensile strength of this cooling condition are lower

compared to the AR and FC condition, but the elongation after fracture drops to 1.2 %.

SEM investigations in SE and BSE mode of the fracture surface of all tested tensile samples revealed a fully transgranular brittle fracture, with non-metallic inclusions acting as crack initiation sites (see Sections 3.3). Although the hardness, tensile and impact testing results showed that different cooling operations changed the mechanical properties, further investigations were necessary to identify the effect responsible for the change. Therefore, further microstructural investigations with SEM, TEM and APT were carried out, as described in the next section.

3.2 Microstructural analysis

The microstructure consists of μ -phase particles (light grey) embedded in a ferritic matrix (dark grey), whereas the matrix shows contrast variations arising from different crystallographic grain orientations (Fig. 5).

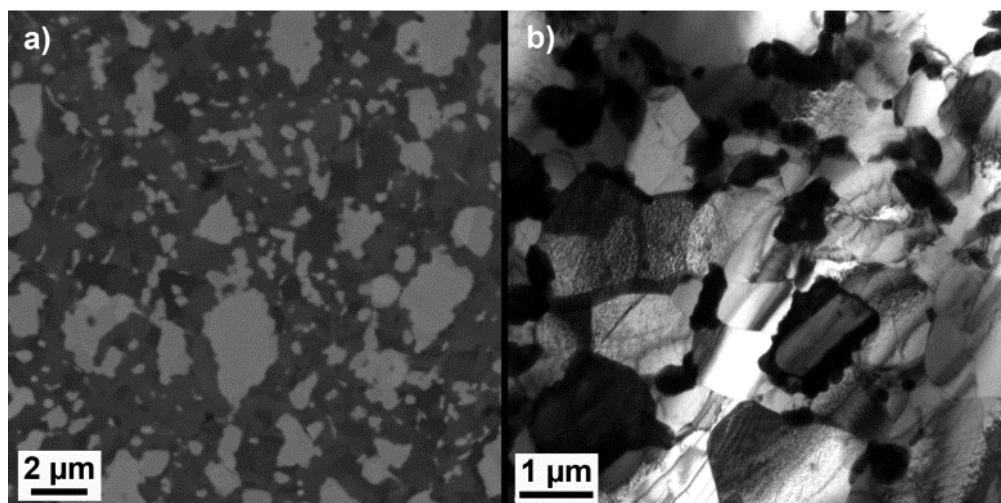


Figure 5: a) SEM image in BSE mode of Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy in the AR condition. The coarse μ -phase particles appear in light grey and the matrix appears in dark grey regions, whereas some contrast variations arising from different crystallographic orientations can be seen. b) TEM image in bright field mode of the AR condition. The μ -phase appears dark, due to the high Mo-content and the matrix appears as bright regions.

There are two populations of coarse μ -phase particles. The dominating fraction has a size of 1 μm to 3 μm which arises from the HIP process. The second population, which is formed during the annealing treatment, are below 1 μm . A combined SEM and surface fraction analysis revealed an overall μ -phase fraction of 23 Vol.%. The TEM bright field image in Figure 5b shows the grain structure of the matrix as bright regions while the μ -phase appears as dark regions. In addition to this, an average grain size of about 1 μm can be estimated. Moreover, the microstructure as well as the μ -phase content and the grain size of the disorder annealed and differently

cooled samples were examined in the SEM. All the investigations revealed that the disorder-annealing and different cooling operations did not affect the microstructure in terms of grain growth, change in μ -phase content or its morphology. In order to cross-check that the heat treatments did not change the chemical composition of the matrix, APT measurements were performed on the AR, WQ and SC condition. If the heat treatment did affect the chemical composition of the matrix, the WQ and SC conditions should provide evidence, since these samples exhibit the largest differences in the mechanical properties.

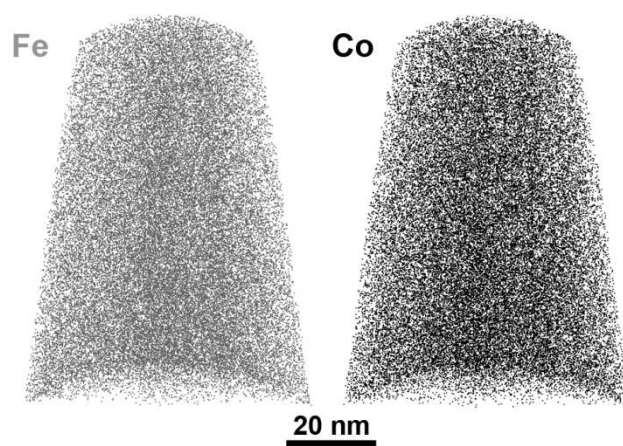


Figure 6: Reconstruction of an APT measurement with 3D elemental maps of Fe and Co atoms in the matrix in the AR condition. The homogenous distribution of both elements is visible.

Exemplary for the APT evaluation, Figure 6 shows 2D elemental maps of Fe and Co atoms in the reconstructed volume of a SC tip, exemplary for all conditions. The elemental mappings in Figure 6 reveal that both elements are homogeneously distributed. Additional analyses of the decomposition of those elements, such as frequency distribution analysis of the matrix [21] also show no evidence of any segregation or clustering. An average chemical composition of the matrix was calculated for every single heat treatment condition, which is given in Table 3. From three different matrix measurements a homogeneous distribution of elements was also proved for the AR and the WQ tips.

Table 3: Average chemical composition of the matrix and standard deviation (std. dev.) from three different heat treatments (AR, WQ and SC).

Element	as received AR		water quenched WQ		slowly cooled SC	
	content [at%]	std. dev. [at%]	content [at%]	std. dev. [at%]	content [at%]	std. dev. [at%]
Fe	70.21	0.08	69.64	0.12	70.04	0.19
Co	29.15	0.08	28.88	0.14	29.28	0.18
Mo	0.24	0.02	0.94	0.02	0.25	0.06
Mn	0.18	0.01	0.27	0.01	0.20	0.01
Cu	0.10	0.002	0.10	0.001	0.11	0.002
Si	0.029	0.002	0.103	0.003	0.034	0.002
Ni	0.020	0.001	0.018	0.001	0.018	0.001
Cr	0.015	0.001	0.023	0.001	0.016	0.001
V	0.011	0.001	0.012	0.001	0.012	0.001

As Table 3 evidences, the matrix of the AR and SC samples consists mainly of 70 at% Fe and 29 at% Co. All other elements can be regarded as trace elements in the matrix, due to the fact that their corresponding sum is below 0.7 at%. The matrix of the WQ sample exhibits a lower Co-content, but an amount of 0.9 at% Mo. However, the APT data shows that the disorder annealing followed by WQ and SC operations did not lead to a significant change in the chemical composition of the matrix. To verify that the matrix is responsible for the observed change in ductility and strengthening behavior further TEM and neutron diffraction experiments were carried out on both SC and WQ samples as reported in Section 3.3.

3.3 Neutron diffraction and TEM investigations

Neutron diffraction patterns of fully ordered and disordered FeCo systems were calculated and compared with measured pattern (Fig. 7.) All measured and calculated diffraction patterns have been normalized to the maximum of the corresponding (200) peak. The measured patterns of the WQ and SC samples indicate that the characteristic (110) and (200) peaks of the disordered bcc FeCo-matrix are dominant in the spectra (Fig. 7). Additionally, there are several rhombohedral FeCo_7Mo_6 μ -phase peaks and one small peak from face-centered-cubic β -MnS impurities. Due to the fact that the WQ sample exhibits only bcc-FeCo peaks, it is assumed that quenching led to a completely disordered matrix with a long

range order parameter of $S = 0$ and, therefore, to the much higher ductility of the material. However, the neutron diffraction pattern of the SC sample shows additional peaks (marked with the arrows) arising from an ordered FeCo phase in the matrix. These superlattice reflections can be found at 32.5° (100) and 53° (111) 2θ diffraction angle. Since the (100) and (111) reflections are forbidden for a disordered bcc-structure, this observation is a clear evidence for ordering activity in the Fe - 29 at% Co matrix. The superlattice peaks exhibit a quite strong broadening, hence, it is supposed that the ordered domains in the matrix are very small.

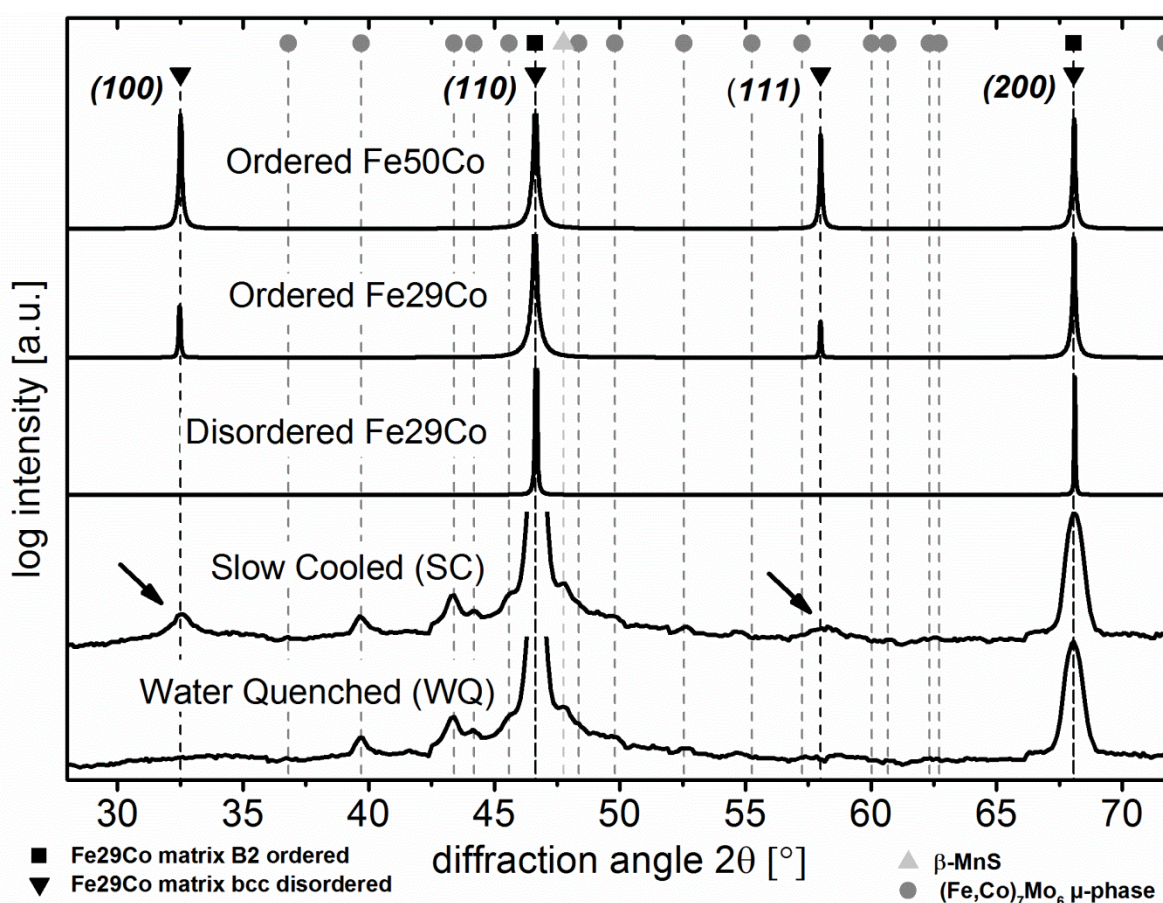


Figure 7: Measured neutron diffraction patterns conducted at SC and WQ samples and as well as simulated neutron diffraction patterns of ordered and disordered binary FeCo alloys. The simulated ordered systems and the SC condition show superlattice reflections arising from the structural order of Fe and Co atoms (see text).

The calculated patterns of the binary Fe - 29 at% Co systems in the ordered and disordered condition show a quite similar behavior when compared to the measured diffraction patterns of the SC and WQ samples. In all simulated patterns, the bcc peaks from the (110) and (200) lattice planes have the highest intensities. The ordered Fe - 29 at% Co and Fe - 50 at% Co system exhibits superlattice reflections from the (100) and (111) lattice planes. Moreover, it can be seen that an equiatomic

ordered Fe - 50 at% Co alloy exhibits a higher (100) peak compared to the ordered Fe - 29 at% Co system.

The degree of order in the matrix of the SC sample has been estimated by calculations using the relationship given by Clegg and Buckley [22] with $S^2 = R * I(100) / I(200)$, where R stands for the Lorentz and Polarization factors and I(100) and I(200) represents the integrated intensity of the reflection (hkl). With this calculation, a long-range order parameter of 0.46 ± 0.08 has been calculated for the SC condition. In addition to this, the (100) peak broadening can be used to rate the domain size of the ordered regions in the same manner as diffraction methods can be used calculate the crystallite size. The domain size of the ordered regions has been approximated using the Scherrer formula [23] with the volume weighted domain size $D_v = K \lambda / (\gamma \cos\theta)$, where K is a geometric factor and can set as 1, λ is the neutron wavelength, and γ is the integral breadth defined by $\gamma = [\pi/(4\ln 2)]^{1/2}$ times full width half maximum for the analysis of the (100) peak with an Gaussian peak profile. With this expression, a domain size of 8.7 ± 0.8 nm can be estimated for the SC condition.

To validate the neutron diffraction results, complementary TEM investigations on the SC sample were carried out. Figure 8a shows a bright field TEM image of a matrix grain orientated in [001] direction. The image shows dark spots within the matrix, but the matrix structure appears to be homogeneous. The selected area diffraction in this matrix grain resulted in the diffraction pattern shown in Figure 8b. The diffraction image reveals also (100) superlattice reflections from an ordered structure within the Fe - 29 at% Co matrix. In addition to this, a dark field mode image has been taken from the regions which featured these (100) superlattice reflections. The corresponding dark field image is shown in Figure 8c. Comparing the bright field (Figure 8a) and the dark field (Figure 8c) images, it becomes obvious that the dark spots in the bright field image overlap with the bright spots in the dark field image as indicated by the circles in both images. Therefore, it is believed that these regions are ordered domains in the Fe - 29 at% Co matrix. In addition to this, a high resolution TEM (HRTEM) image of a [112]-orientated matrix is shown in Figure 8d. In the HRTEM image there are distinct regions, where the atomic structure appears sharper. These regions are domains where an ordered atomic structure of Fe and Co atoms is present. The domain size can be estimated to be in the range of 5 nm to 10 nm.

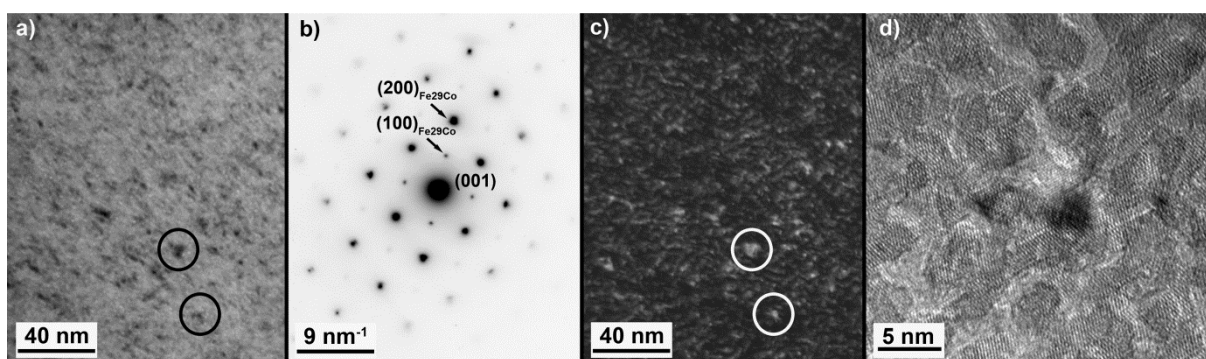


Figure 8: a) TEM bright field image of the SC sample. The matrix grain has a [001] orientation. b) Selected area diffraction of the matrix. The (100)-superlattice reflections of the ordered FeCo-Matrix are clearly visible. c) Dark field image of the (100) superlattice reflections. d) HRTEM image of a matrix grain in [112] direction showing ordered domains.

4. Discussion

Binary FeCo alloys in the compositional range of 25 to 70 at% Co exhibit an A2 \leftrightarrow B2 disorder-order transition. The critical ordering temperature depends on the Co content. This order transition affects strongly the mechanical properties of FeCo alloys [12]. In this study the influence of an order transition on mechanical properties of a soft-annealed Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy has been investigated. Recent work by Turk et al. [17] has shown, that the matrix of this soft-annealed alloy consists of 71 at% Fe and 29 at% Co, and, therefore, should show an order transition. Furthermore, it was reported that the hardness of this alloy changes with different cooling operations after annealing at temperatures of 800°C. Consequently, the influence of the cooling rate after annealing at 800°C on the mechanical properties was further evaluated by means of impact toughness, tensile and additional hardness testing, although in this study special interest was laid on the ductility of the material.

The results of the mechanical testing revealed that the samples with higher quenching rates (WQ and OQ) exhibit a higher ductility in terms of impact toughness, elongation after fracture and lower hardness compared to the slower cooled samples AC, FC, AR, and SC (Figures 2 and 4). The improved elongation after fracture (Figure 4) with increasing quenching rates are in good agreement with the results from tensile tests at room temperature performed on binary Fe - 30 at% Co alloys by Zhao et al. [14,15]. The elongation after fracture of the WQ condition in (Fig. 6) is in the same range as Zhao et al. [14] have reported for disordered Fe - 30 at% Co model alloys. Also the higher impact toughness in the disordered condition WQ (Fig. 2) is in good agreement with the results of Johnston et al. [24]. They showed that the ductile brittle transition temperature starts to decrease from 400°C to -100°C as the Fe - 48 at% Co - 2 at% V alloy becomes disordered and, therefore for this

reason shows a higher ductility. The fracture mechanism of all tested impact toughness and tensile samples in this study is transgranular brittle fracture, although the work of Zhao et al. [14,15] reported for Fe - 30 at% Co alloys mainly intergranular fracture with some transgranular cleavage regions, independent on the state of order. In addition to this, they also observed plastic deformation before transgranular and intergranular fracture occurred [15]. This behavior is consistent with the fractography results of the WQ impact toughness sample shown in Figure 3, where ductile fracture prior to the transgranular brittle fracture was observed. Transgranular brittle fracture in FeCo alloys in the ordered as well in the disordered condition was only found in Fe - 48 at% Co - 2 at% V alloys [12,24]. It is assumed that Vanadium prevents grain boundary embrittlement and thus suppresses the intergranular fracture. Furthermore, it is known [12,14] that a grain size below 1 μm enhances the ductility of FeCo alloys and that additional phases [20,21] improve the ductility via grain refinement. The transgranular fracture in the present study might be a combined result from the grain size < 1 μm and the existence of 1 - 2 μm -sized homogeneously distributed μ -phase particles. Accordingly, the effect of the primary μ -phase particles on the fracture behavior should be further investigated.

In addition to this, the lower hardness and yield strength of the rapidly cooled samples WQ and OQ are consistent with the work of Zhao et al. [14]. The room temperature yielding of fully ordered and disordered FeCo alloys showed that disordered binary Fe - 30 at% Co alloys have a lower yield strength compared to the ordered conditions. It is well established for Fe - 50 at% Co alloys that disorder increases the yield strength [25]. The higher yield strength of disordered Fe - 50 at% Co alloys has been attributed to the presence of short range order (SRO) [26]. Fisher [26] proposed that the degree of SRO depends on the temperature, and, therefore, the degree of SRO increases as the critical ordering temperature increases. An Fe - 30 at% Co alloy has a critical ordering temperature of 620°C [11], whereas the stoichiometric Fe - 50 at% Co has an ordering temperature of 730°C [11,12]. Accordingly, Fe - 30 at% Co alloys exhibit a lower degree of SRO and a much weaker SRO strengthening. Consequently, the yield strength of disordered Fe - 30 at% Co alloys is lower compared to the ordered conditions. This continuous increase in the strength with a higher degree of order is consistent with the results from the tensile tests shown in Figure 4. As the quenching rate decreases the hardness and the strength increases continuously from WQ to FC, while the elongation after fracture as well as the impact toughness decreases. However, it appears, that the SC samples with the slowest cooling rate do not exhibit a similar strengthening behavior, while the elongation after fracture and impact toughness are low as expected for this cooling condition, since it should show a higher degree of ordering. The SC samples show a discontinuous yielding (Lüders type) behavior. The

discontinuous yielding of the SC condition has also been observed by Zhao et al. [14] at the tested ordered FeCo alloys. It was proposed, that in B2-ordered FeCo alloys this type of yielding is promoted by the small grain size. If the grain size increases the Lüders region cannot be observed on the stress strain curve since it becomes very small. Furthermore the discontinuous yielding was not observed for disordered FeCo alloys [14], which is consistent with the results of this work. Due to this discontinuous yielding behavior, the lower yield stress $R_{p0.1}$ and $R_{p0.2}$ of the SC conditions could be explained. The decrease of the stress while discontinuous yielding is occurring leads to lower strength values when the yield strength of all samples is determined by the given strength at a defined strain of 0.1 % and 0.2 %. To conclude, due to the different stress-strain behavior, the determination of the yield strength in case of continuous or discontinuous yielding behavior is strongly affected by the chosen strain values. In addition to this, the low tensile strength of the SC samples can be attributed to the low fracture elongation.

The results of the mechanical properties fortified the assumption that higher quenching rates produce a disordered matrix and, therefore, a higher ductility of the alloy. Furthermore it is expected, that ordering of the matrix is responsible for the change in mechanical properties. In order to reveal the mechanism responsible for the observed change of the mechanical properties the microstructure of all differently cooled conditions was analyzed to find evidence for an order transformation. The microstructural characterization of the Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloys, including SEM and APT, revealed a two-phase microstructure consisting of a Fe - 29 at% Co ferritic matrix and coarse μ -phase particles (Figure 2). The soft annealing heat treatment led to a Mo-depleted Fe - 29 at% Co matrix (Table 1), which is consistent with previous work of Leitner et al. [4] and Turk et al. [17]. Additional heat treatments in the disordered bcc region at 800°C and subsequent different cooling operations did change neither the overall chemical composition of the matrix, nor the grain size or the μ -phase fraction of the alloy. However, different cooling operations had an influence on the mechanical properties of the two phase microstructure. Therefore, neutron diffraction and further TEM investigations were used to evidence the ordering of the matrix. For this purpose, the WQ and the SC sample were examined, since these samples showed the largest difference in the mechanical properties and accordingly should show different scattering behavior of the Fe - 29 at% Co matrix. The ideal ordered FeCo B2-structure consists of an Fe- and a Co-sublattice. In case of diffraction with electrons, neutrons or X-rays, these sublattices produce superlattice-reflections, which are forbidden for the disordered bcc structure, e.g. (100), (111), (210), (221), (300), and (311) reflexes [27]. The neutron diffraction pattern of the WQ condition (Figure 7) indicated no superlattice reflections from ordered domains and, hence, it is thought that this cooling treatment led to a

completely disordered Fe - 29 at% Co matrix. Also, the simulated disordered Fe - 29 at% Co pattern gave no evidence of additional peaks. Usually, a completely disordered bcc phase in a binary Fe - 50 at% Co alloy can only be achieved by rapid quenching faster than 4000 K/s from temperatures above the critical ordering temperature [22]. In other words, only very thin samples can reach complete disorder. However, off-stoichiometric Fe-rich FeCo alloys show a slower ordering kinetic compared to Fe - 50 at% Co alloys and, thus, water quenching can also produce a complete disorder [22]. This was also proven by Gilles et al. [28,29], since their water quenched Fe - 30 at% Co - 3 at% Pt and Fe - 30 at% Co - 3 at% Pd alloys did not exhibit ordered domains and, therefore, the long range order parameter is zero. The neutron diffraction pattern of the SC condition (Figure 7) depicts that ordered domains can be found in the matrix, because of the appearance of the (100) and (111) superlattice reflections. These superlattice reflections were also verified by the TEM analysis and the corresponding selected area diffraction (Figure 8). Galimberti et al. [30,31] revealed by means of TEM and selected area diffraction in age-hardened FeCoMo/W systems that ordered domains are present in the Fe-rich FeCo matrix. In the present study the first estimation of the long range order parameter of $S = 0.46$ could be obtained from the neutron diffraction pattern of the SC sample. This result is in good agreement with calculated long-range order parameter of the furnace cooled samples of the Fe - 30 at% Co - 3 at% Pt and Fe - 30 at% Co - 3 at% Pt alloys [28] with $S = 0.5$ and $S = 0.6$, respectively. It is known for Fe - 30 at% Co alloys that the maximum achievable degree of order is below $S < 0.6$ [16,29]. This effect is also visible in the simulated neutron diffraction patterns of the Fe - 29 at% Co and Fe - 50 at% Co alloys (Figure 7). The higher Co-content leads to a higher possible degree of order and the intensities of the superlattice reflections (100) and (111) increase. The comparison of the intensity of the (100) superlattice reflections shows that in the case of the Fe - 50 at% Co the (100) peak is as high as the (200) peak which results in a completely ordered Fe - 50 at% Co phase with a degree of order of $S = 1$. However, the (100) peak in the measured SC sample exhibits a very pronounced broadening and a quite low intensity. This behavior could be explained by the low (100)/(200) intensity relationship of Fe - 29 at% Co alloys of 1:40. Moreover, the peak broadening of the (100) reflections of the SC sample compared to the (100) peak of the simulated ordered Fe - 29 at% Co phase leads to the assumption that in the SC sample the ordered domains are very small. As a first estimation, the domain size was calculated to be 8.7 nm. This estimation is in the same size range as the HRTEM investigations, where the domain size is between 5 nm and 10 nm. These ordered FeCo domains within the disordered matrix are responsible for the higher strength and lower ductility of an Fe - 25 at% Co -

9 at% Mo alloy that is slowly cooled from temperatures above the critical ordering temperature.

4. Summary

In this study we have shown that an overaged Fe - 25 at% Co - 9 at% Mo alloy consists of μ -phase particles and a Mo-depleted Fe - 29 at% Co matrix. Solution annealing in the disordered bcc region and a variation of the cooling parameters to room temperature led to significant differences in the mechanical properties. The achieved results can be summarized as follows:

- Water quenched (WQ) samples exhibit a higher ductility, a lower strength and a lower hardness value, whereby additional ductile fracture surfaces were found at the impact toughness samples.
- The rapid quenching (WQ, OQ) prevents the order-disorder transformation, which promotes a ductile disordered Fe - 29 at% Co matrix.
- Evidence for the occurrence of ordered regions in slowly cooled samples in the Fe - 29 at% Co matrix was given by neutron diffraction experiments with a calculated long range order parameter of $S = 0.46$ and a domain size of 8.7 nm.
- Complementary TEM-investigations gave additional evidence that ordered domains are present in the matrix. HRTEM-investigations revealed ordered domains with a size between 5 nm and 10 nm.

Acknowledgements:

The authors would like to thank Gerhard Hawranek for the SEM-investigations, Stefan Marsoner for the tensile testing, Manfred Brabetz and Krystina Spiradek-Hahn for the TEM measurements and Emanuel Schwaighofer for helpful discussions.

References:

- [1] W. Köster, W. Tonn, *Arch. Eisenhüttenwes.* 12 (1932) 627–630.
- [2] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, Ausgabe 1, 1965.
- [3] E. Houdremont, *Handbuch Der Sonderstahlkunde*. 3.Aufl, Bände 1-2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1956.
- [4] H. Leitner, M. Schober, H. Clemens, D. Caliskanoglu, F. Danoix, *Int. J. Mater. Res.* 99 (2008) 367–374.
- [5] E. Eidenberger, E. Stergar, H. Leitner, P. Staron, J. Spitaler, C. Ambrosch-Draxl, H. Clemens, *Appl. Phys. A* 97 (2009) 331–340.
- [6] E. Eidenberger, M. Schober, T. Schmoelzer, E. Stergar, P. Staron, H. Leitner, H. Clemens, *Phys. Status Solidi* 207 (2010) 2238–2246.
- [7] E. Eidenberger, M. Schober, P. Staron, D. Caliskanoglu, H. Leitner, H. Clemens, *Intermetallics* 18 (2010) 2128–2135.
- [8] E. Povoden-Karadeniz, E. Eidenberger, P. Lang, G. Stechauner, H. Leitner, E. Kozeschnik, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 158–170.
- [9] C. Gierl, F. Rouzbahani, C. Harold, H. Danninger, H. Ponemayr, M. Daxelmüller, in: “Proceedings - 15th IFHTSE - Int. Fed. Heat Treat. Surf. Eng. Congr. 2006,” 2006, pp. 106–111.
- [10] K. Nishizawa, T. Ishida, in: *ASM Int.* 2nd Ed., 1990, pp. 1186–1187.
- [11] I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, K. Ishida, *Acta Mater.* 50 (2002) 379–393.
- [12] T. Sourmail, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 816–880.
- [13] D.W. Clegg, R.A. Buckley, *Met. Sci.* 7 (1973) 48–54.
- [14] L. Zhao, I. Baker, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 1953–1958.
- [15] L. Zhao, I. Baker, E.P. George, in: “High Temp. Ordered Intermet. Alloy. V”, *Proc. Mater. Res. Soc.*, 1993, pp. 501–506.
- [16] Y.I. Mal'tsev, V.I. Gorman'kov, I.M. Puzey, A.D. Skokov, *Phys. Met. Met.* 43 (1977) 47.
- [17] C. Turk, G. Kellezi, H. Leitner, P. Staron, W. Gan, H. Clemens, S. Primig, in: “B2 Compd. Iron Alum. YY4”, *Proc. Mater. Res. Soc.*, 2015, pp. 175–180.
- [18] M.K. Miller, A. Cerezo, the late M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, USA, 1996.

-
- [19] M. Hofmann, W.M. Gan, J. Rebelo-Kornmeier, M. Schöbel, *Neutron News* 24 (2013) 14–17.
- [20] C. Randau, U. Garbe, H.-G. Brokmeier, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 641–646.
- [21] D. Vaumousse, A. Cerezo, P.J. Warren, *Ultramicroscopy* 95 (2003) 215–221.
- [22] D.W. Clegg, R.A. Buckley, 7 (1973) 48–54.
- [23] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York, NY, 1990.
- [24] T.L. Johnston, R.G. Davies, N.S. Stoloff, *Philos. Mag.* 12 (1965) 305–317.
- [25] S.-T. Fong, M. Marcinkowski, K. Sadananda, *Acta Metall.* 21 (1973) 799–806.
- [26] J.C. Fisher, *Acta Metall.* 2 (1954) 9–10.
- [27] C. Shull, S. Siegel, *Phys. Rev.* 75 (1949) 1008–1010.
- [28] R. Gilles, M. Hofmann, F. Johnson, Y. Gao, D. Mukherji, C. Hugenschmidt, P. Pikart, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 195–199.
- [29] R. Gilles, M. Hofmann, Y. Gao, F. Johnson, L. Iorio, M. Larsen, F. Liang, M. Hoelzel, B. Barbier, *Metall. Mater. Trans. A* 41 (2009) 1144–1150.
- [30] P. Galimberti, S. Lay, A. Antoni-Zdziobek, *Intermetallics* 22 (2012) 33–40.
- [31] P. Galimberti, S. Lay, A. Antoni-Zdziobek, S. Coindeau, M. Véron, F. Bley, M. De Boissieu, *Intermetallics* 19 (2011) 556–562.

Publikation D

Publikation D:

C. Turk, H. Leitner, I. Schemmel, H. Clemens, and S. Primig

Atom Probe Study of B2 Order and A2 Disorder in an Fe-Co-Mo-alloy

Eingereicht (2016)

Atom Probe Study of B2 Order and A2 Disorder in an Fe-Co-Mo-alloy

C. Turk¹, H. Leitner², I. Schemmel², H. Clemens¹, and S. Primig^{1,3}

- 1 Montanuniversität Leoben, Department of Physical Metallurgy and Materials Testing, Franz-Josef Straße 18, 8700 Leoben, Austria
- 2 Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Mariazellerstraße 25, 8605 Kapfenberg, Austria
- 3 School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, NSW 2052, Australia

Abstract:

The physical and mechanical properties of intermetallic alloys can be tailored by controlling the degree of order of the solid solution by means of heat treatments. FeCo alloys with an appropriate composition exhibit an A2-disorder \leftrightarrow B2-order transition during continuous cooling from the disordered bcc region. The study of atomic order in intermetallic alloys by diffraction and its influence on the material properties is well established, however, magnetic FeCo-based alloys are quite challenging to investigate with conventional methods such as X-ray diffraction. The imaging of ordered FeCo-nanostructures needs to be done with high resolution techniques. Transmission electron microscopy investigations of ordered FeCo domains are difficult, due to the chemical and physical similarity of Fe and Co atoms and the ferromagnetism of the samples. In this work it will be demonstrated, that the local atomic arrangement of ordered and disordered regions in an industrial Fe-Co-Mo alloy can be successfully imaged by atom probe measurements supported by field ion microscopy and transmission Kikuchi diffraction. Furthermore, a thorough atom probe parameter study will be presented and field evaporation artefacts as a function of crystallographic orientation in Fe-Co-samples will be discussed.

Keywords:

Ordering behavior, atom probe tomography, transmission Kikuchi diffraction, parameter study

1. Introduction

The Fe – 25 at% Co – 9 at% Mo alloy has been extensively studied due to its unique precipitation hardening behavior by spinodal decomposition of Mo-rich cluster followed by the transformation to the equilibrium intermetallic $(\text{Fe,Co})_7\text{Mo}_6$ μ -phase [1–4]. Long-term aging of this alloy leads to coarsening of the μ -phase, while the matrix composition remains Fe – 29 at% Co showing only a negligible amount of Mo [1,5]. Similar to binary Fe-Co alloys [6], this ternary Fe-Co-Mo alloy exhibits a B2-order transition in the over-aged condition. Detailed investigations of the current authors [7] revealed that solution annealing in the disordered body centered cubic (bcc) region and slow cooling to room temperature promotes the formation of B2 ordered FeCo domains with a size in the range of 5 - 10 nm, which leads to an embrittlement of this alloy. In contrast to this, rapid cooling after solution annealing above the critical ordering temperature promotes the formation of a completely disordered, ductile Fe – 29 at% Co matrix. Even if the presence of these ordered domains has been evidenced by neutron diffraction and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), it is quite challenging to image both the ordered and disordered Fe-Co lattice structures due to the physical and chemical similarity of Fe and Co atoms [6]. Moreover, the ferromagnetism of the samples complicates investigations e.g. HRTEM mode. However, 3D atom probe tomography (APT) is a very suitable technique to investigate ordered alloy systems, due to its capability of resolving single atomic planes near a crystallographic pole [8,9]. Recently developed methods, such as spatial distribution maps [10] and the advanced reconstruction by numerical methods [11], enable the determination of the atomic structure in ordered systems more accurately. The ordered atomic structure as well as the evaporation behavior of several binary compounds such as e.g. FeAl [12,13], γ -TiAl [14,15], NiAl [16], FePt [17], have been intensively studied by APT combined with numerical simulations. Although Beaven et al. [18] investigated Fe – 50 m% Co – 2 m% V alloys with the atom probe and showed that V has a random distribution in the ordered Fe-Co superlattice, the field evaporation behavior of ordered FeCo-systems is unknown. Therefore, in this work, the atomic structure as well as evaporation artefacts of an ordered and a disordered Fe-Co-Mo alloy will be studied in detail by APT and complementary techniques.

2. Material and Methods

All experiments were carried out on a powder metallurgically (PM) manufactured Fe-Co-Mo alloy provided by Böhler Edelstahl GmbH & Co KG. The nominal composition of the PM-alloy is given in Table 1.

Table 1: Nominal composition in mass-% (m%) and atomic-% (at%) of the Fe-Co-Mo alloy as determined by wet-chemical analysis.

	Fe	Co	Mo	Si	Mn	Cr	Ni	V
m%	59.07	24.90	15.20	0.41	0.31	0.03	0.06	0.02
at%	63.66	25.50	9.50	0.88	0.34	0.03	0.06	0.03

In order to compare the results to our previous experiments [5,7], the same sample conditions, i.e. water quenched (WQ) and slowly cooled (SC), were used in this study. The samples were solution annealed in the disordered bcc region at 800°C for 30 min and subsequently cooled. The WQ condition exhibits a completely disordered Fe – 29 at% Co matrix, whereas slow cooling (SC) leads to a partially ordered Fe – 29 at% Co matrix with a long range order parameter of $S = 0.46$ and a corresponding domain size between 5 – 10 nm, as reported in [7].

APT investigations were carried out on electro-polished needle-shaped specimens produced from blanks with a cross-section of 0.35 x 0.35 mm² and a length of 10 mm. A standard electro-polishing two-step method [8] with an additional final step applying 2 % perchloric acid in 2-butoxyethanol at room temperature was used. Prior to APT investigations, the tips were pre-selected by complementary transmission Kikuchi diffraction (TKD) and field ion microscope (FIM) investigations to obtain matrix grains with defined crystal orientations in tip axis as introduced by Babinsky et al. [19,20]. APT-studies of ordering require a region of interest with a specific crystal orientation. Moreover, high depth resolution of the APT data is obtained only at zones where the evaporation occurs in a controlled manner, such as near poles and zone lines [21]. In case of ordered B2 compounds, e.g., the [001] direction is suitable, due to the periodic arrangement of differently occupied lattice planes with A and B atoms. The corresponding scanning electron microscope (SEM)- and TKD-investigations were done in a FEI Versa 3D DualBeam (FIB/SEM) microscope equipped with an EDAX HIKARI XP electron backscatter diffraction (EBSD) system. The EBSD data were evaluated with the EDAX OIM Data Analysis software. In order to increase the throughput of the measurements, a four-fault APT sample holder was used. TKD scans were performed at a working distance of 10 mm and under a tilt angle of 52° to the horizontal, which leads to an effective tilt angle of -38° for the data collection software to obtain the correct crystallographic orientation. All

measurements were conducted with an acceleration voltage of 30 kV, a 4×4 binning and a step size of 10 nm.

As complementary technique, FIM investigations were carried out on an OXFORD NANOSCIENCE 3DAP instrument. FIM images were taken at 30 K with 10^{-5} mbar Ne as imaging gas. After the FIM investigations, the APT investigations were performed with a CAMECA LEAP 3000 X-HR atom probe. All measurements were carried out in voltage-pulse controlled evaporation mode with a pulse frequency of 200 kHz and a target evaporation rate of 1 %. The detection efficiency was assumed to be 37 %. In order to improve the collected APT data, a parameter study changing both sample temperature and pulse fraction was applied. For that purpose, sample temperatures of 20, 30, 40, 50, and 60 K and applied pulse fractions of 20 and 25 % of the standing DC-voltage were used. At least 1.5 million atoms were collected for every set of parameters from one and the same tip in SC condition. It is known [7], that the Co content in the matrix lies between 28 at% - 29 at%, thus, parameters were optimized towards this Co content. The reconstruction and analysis of the datasets were conducted with the software IVAS 3.6.6 from CAMECA. The reconstruction of the entire APT datasets was done by the evolution of the voltage curve, with a k-factor of 3.3 and an evaporation field of Fe with 33 V/nm [8].

For the analysis of the ordered arrangement of Fe and Co atoms, a software-tool implemented in the IVAS software called “reconstruction explorer” was used. A small area of the surrounding (002) pole region was chosen for the reconstruction. Moreover, the reconstruction was optimized towards the same plane distance of the disordered and ordered lattice as the calculated plane spacing with $d_{(002)Fe29Co} = 1.43 \text{ \AA}$, derived from X-ray diffraction (XRD) measurements with a refined Rietveld-analysis on the non-heat treated material [22]. The order and disorder behavior of the material was evaluated by spatial distribution maps (SDM) and Z-offset count plots in the [001]-orientation of the (002) pole. There, the local chemical environment of a center atom is calculated and the frequency plotted over the X, Y and/or Z axis [10]. Based on the SDM calculations, the sublattice occupation of the WQ and SC sample was determined. Therefore, the amount of the elements on each sublattice was normalized to SDM-calculation of all atoms within the (002) region.

3 Results

3.1 TKD and FIM investigations

The pre-selection of the tips was carried out by complementary TKD and FIM measurements. In Figure 1 the procedure is shown using the example of a specimen in SC condition.

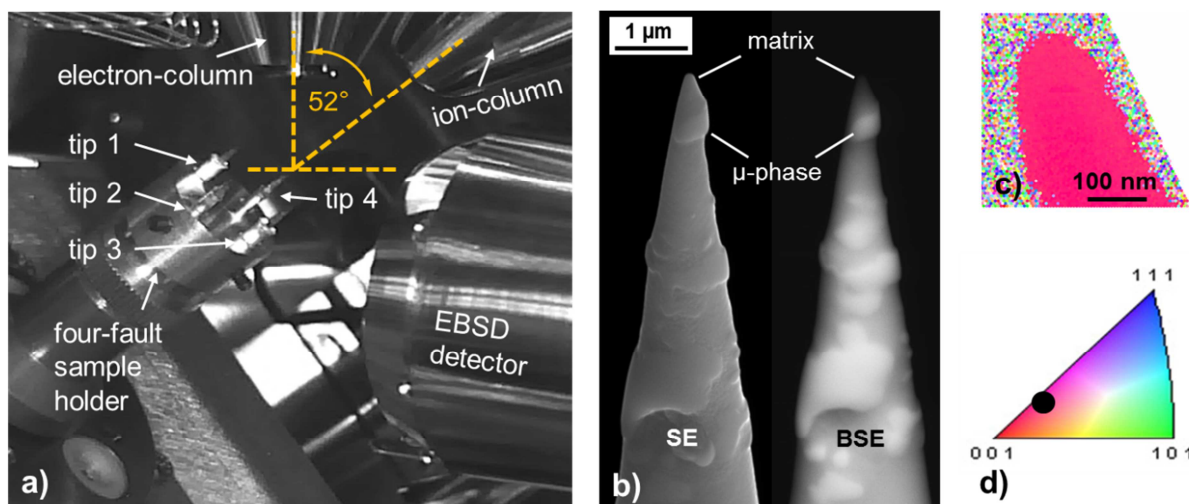


Figure 1: a) Actual set-up of the APT tips in the four-fault sample holder in the SEM chamber. The TKD-measurements are performed under 52° tilt angle of the sample holder; b) SEM image in secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) mode of a typical FeCoMo-alloy APT-tip of a SC condition; c) corresponding TKD-scan image, and d) orientation triangle indicating a grain orientation close to [001].

TKD measurements can be easily performed under 52° tilt angle with the four-fault sample holder (Figure 1a). Secondary electron (SE) and backscattered electron (BSE) images in Figure 1b illustrate the different etching behavior of the matrix and the μ -phase. The μ -phase particles appear light grey in the BSE-mode, due to the high Mo-content of ~46 at% [22]. The Fe – 29 at% Co matrix is preferentially etched, which in turn leads to a slight irregularly shaped tip. The corresponding TKD-scan of this particular APT tip is shown in Figure 1c, which reveals a matrix grain with an orientation close to [001], as shown in Figure 1d.

Additionally, FIM investigations were used to index the crystallographic poles, since the FIM provides crystallographic information from a wider field of view. The FIM-images in Figure 2 show [001], [011] and [111] orientations of different APT tips in the SC condition. Figure 2a is a [001] orientation with the (002) pole in the center of the screen. Around the (002) center pole there are four concentric {103} poles. These appear rather blurry when compared to the well resolved (222) pole. This blurring artefact can also be observed for the [011] and [111] tip orientations in Figures 2b and c, respectively. For the [011] orientation in Figure 2b the atomic arrangement is slightly blurred at {013} and {112} pole regions. In Figure 2c the atomic arrangement

appears brighter and rather blurry at the $\{121\}$ pole regions. Such FIM studies were also conducted on WQ samples, but the WQ samples showed no difference in the ionization behavior. In addition to this, the effective field of view of the CAMECA LEAP 3000X-HR is marked with a red dashed line in the FIM image shown in Figure 2c.

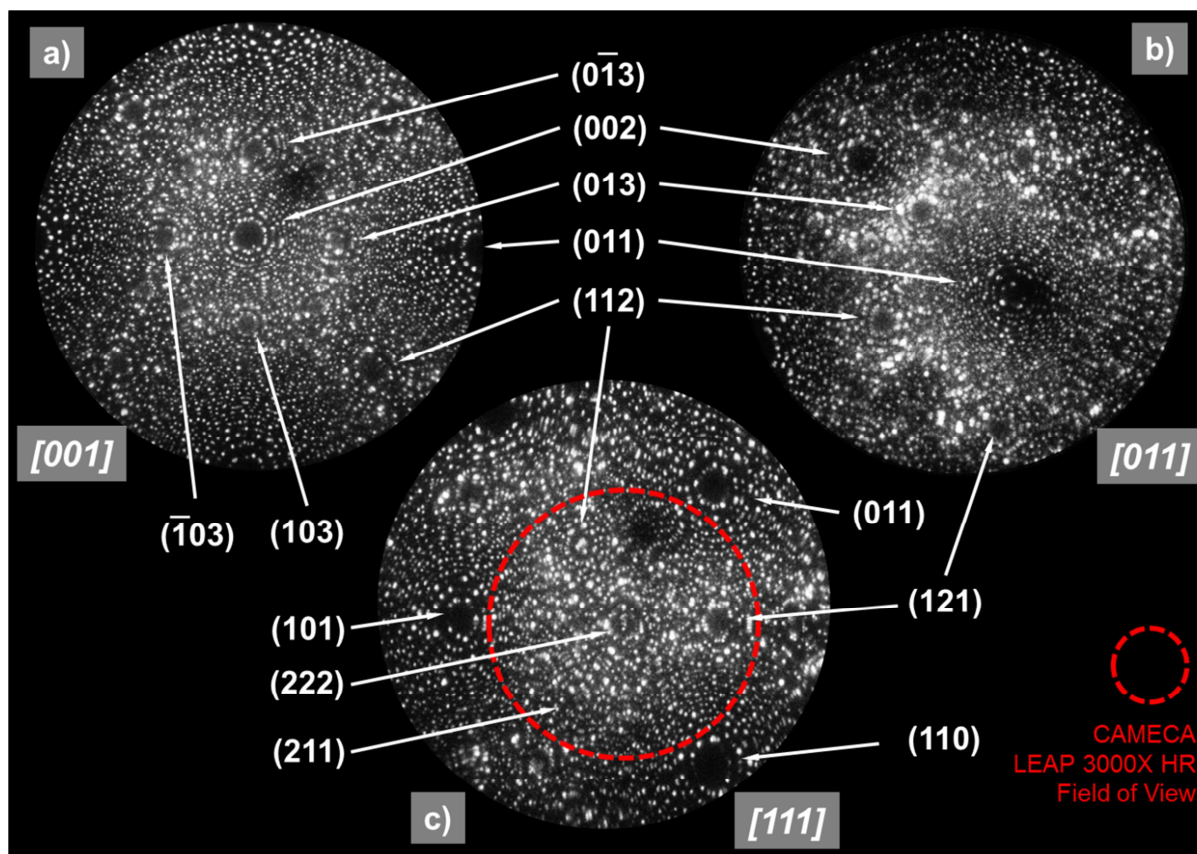


Figure 2: FIM-images of a) [001], b) [011] and c) [111] orientated matrix grains. The main poles can be well resolved, however, the $\{013\}$ and $\{112\}$ regions appear rather blurry and brighter when compared to the other pole regions.

3.2 APT-parameter study and mass spectrum

In order to provide an accurate chemical composition of the matrix, the combined impact of pulse fraction and sample temperature on the Co content was studied. The influence of these measurement parameters on the APT data is illustrated in Figure 3.

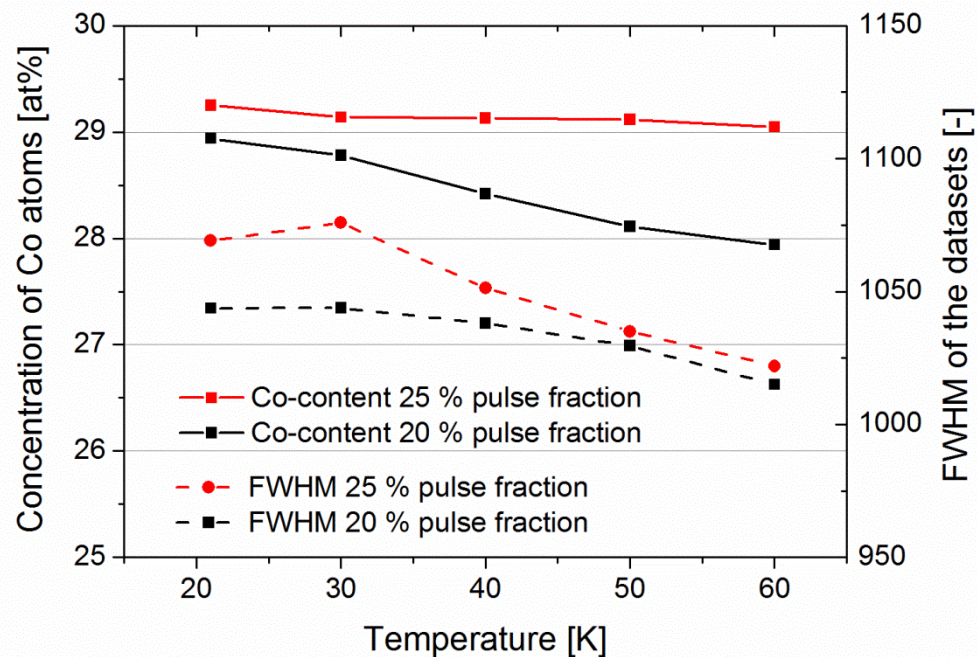


Figure 3: Influence of sample temperature and pulse fraction on the Co content and quality of the data evaluated by the full-width-half-maximum (FWHM) of the datasets. For the APT study of the ordered crystal lattice 25 % pulse fraction and 30 K sample temperature were chosen.

This diagram shows that the Co content decreases with increasing sample temperature. This is more pronounced for the 20 % pulse fraction as for the 25 % pulse fraction. For the 20 % pulse fraction, the difference in the Co content between 21 K and 60 K is 1.0 at%. Moreover, the quality of the data was evaluated by the full-width-half-maximum (FWHM) of the datasets. The best data quality can be gained with 25 % pulse fractions below 40 K. Regardless of the pulse fraction, the measurements at 21 K always led to precocious fracture of the APT specimens. Therefore, the detailed APT investigations of the SC and WQ conditions were carried out with 25 % pulse fraction at 30 K. A typical mass spectrum gained with these parameters from a SC condition exhibiting a random grain orientation is shown in Figure 4.

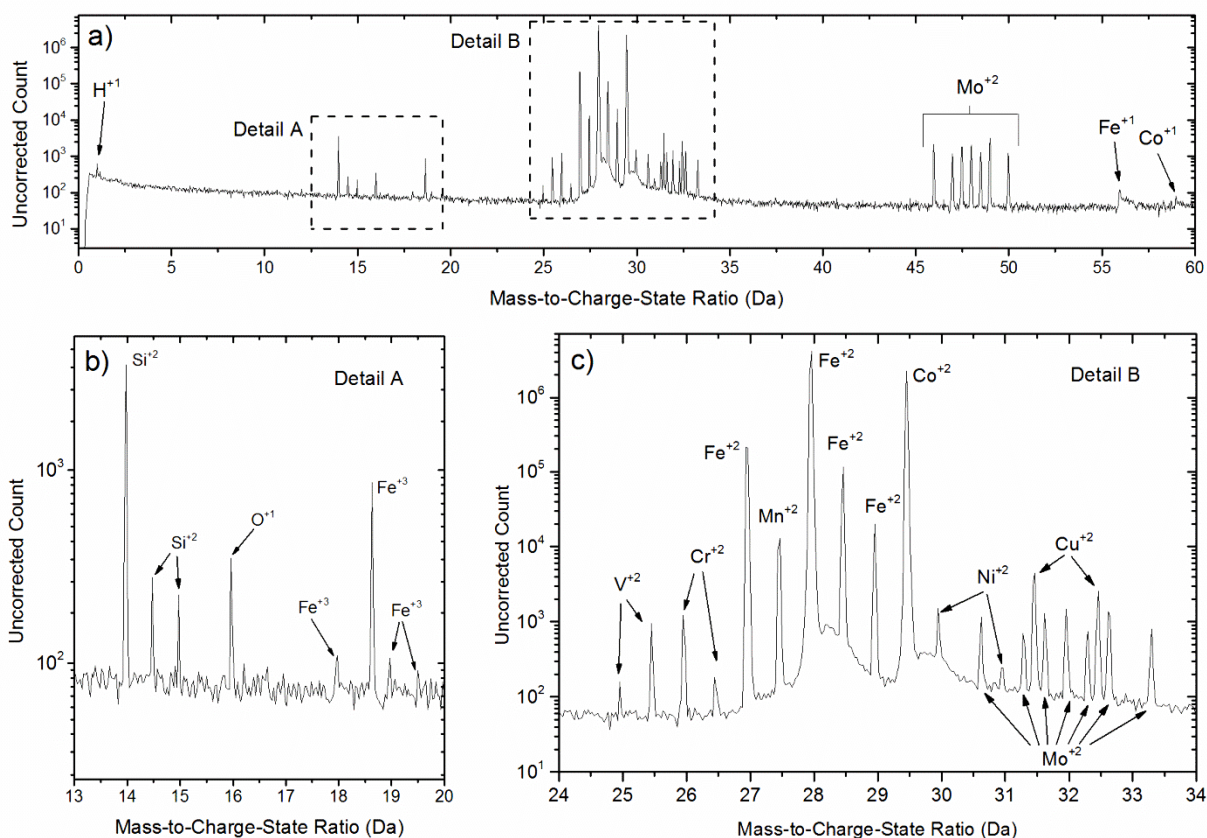


Figure 4: a) Mass spectrum of the SC condition of a Fe – 25 at% Co – 9 at% Mo alloy; b) detailed mass spectrum from 13 to 20 Da; c) detailed mass spectrum from 24 Da to 34 Da. The main fraction of Fe and Co atoms are detected as Fe²⁺ and Co²⁺, but the main fraction of Mo evaporates as Mo²⁺ and in a minor fraction as Mo³⁺.

Figure 4a shows that a temperature of 30 K and the pulse fraction of 25 % gives well defined single peaks and a low background in the mass spectrum. Fe evaporates in the three different charge states Fe⁺¹, Fe⁺² and Fe⁺³. The main fraction of Fe can be found as Fe⁺². The detail A in Figure 4b reveals that Fe evaporates also as triple charged Fe⁺³. The detail B in Figure 4c represents the mass spectrum region of the main alloying and impurity elements. Besides the main peaks of Fe⁺² and Co⁺², additional peaks as V⁺², Cr⁺², Mn⁺², Cu⁺², and Ni⁺² were assigned. Similar to Fe, Mo and Co also show different charge states. Mo evaporates mainly as Mo⁺² and to a smaller fraction as Mo⁺³. The Co atoms are mainly found in the Co⁺² peak at 28.5 Da, but also as Co⁺¹ at 59 Da. For the calculation of the chemical composition, the peak overlaps of Fe, Cr, Ni, Mo, and V were corrected with the peak decomposition tool implemented in the IVAS Software. The chemical composition calculated from this mass spectrum is listed in Table 2.

Table 2: Calculated chemical composition from the mass spectrum shown in Figure 2. These values demonstrate that the matrix mainly consists almost exclusively of Fe and Co atoms.

element	[at%]	error [at%]
Fe	69.6719%	0.0135%
Co	29.3243%	0.0144%
Mo	0.3829%	0.0031%
Mn	0.2279%	0.0018%
Cr	0.1616%	0.0036%
Cu	0.1054%	0.0021%
Ni	0.0659%	0.0020%
Si	0.0449%	0.0009%
V	0.0110%	0.0004%
O	0.0031%	0.0004%

As Table 2 points out, the chemical composition of the matrix is mainly Fe and Co. All other elements can be regarded as trace elements, since their sum is below 1.0 at%.

3.3 APT study of order and disorder

Prior to the analysis of the ordered or disordered state of the lattice within SC and WQ samples, the datasets were evaluated in terms of homogeneity of the chemical concentration and atomic density of Fe and Co atoms. Therefore, cross-sectional 2D profile plots from plate-shaped cuboid regions-of-interest (ROI) with a thickness of 5 nm were conducted. In Figure 5, field desorption maps (FDM) as well as 2D plots of the chemical composition and the atomic density of differently orientated matrix grains from WQ and SC conditions are compared. In every FDM, the main poles are clearly visible as blue regions with a lower hit density. Using the FIM data, indexing was straightforward. In general, the Fe and Co 2D plots reveal an inhomogeneity in the atomic density and chemical composition. The atomic density plots of all conditions reveal a lower density in regions of crystallographic poles, as marked with arrows. This well-known depletion behavior at the center of the pole [8,12,23] is similar for Fe and Co.

Additionally, all chemical composition plots reveal a non-uniform contrary distribution of Fe and Co atoms. At regions where Co is enriched, Fe is depleted and vice versa. For the [001] orientated grain of the SC condition (Figure 5a) a red cross-shaped region with a higher Co concentration is evident. By comparison with the FDM, it is

obvious that the Co content is locally enriched at the {002} - {013} pole lines and at the {013} poles, showing a maximum of 35 at% Co. Visual inspection of the Fe-concentration plot reveals the Fe is enriched at the {112} and {113} poles with 75 at% Fe. Equal local enrichments of Fe at the {112} pole and of Co at the {013} pole can be found at the [011] orientation in Figure 5b of the SC condition. However, the {011} pole exhibits a much larger region where Co is depleted and Fe highly enriched. This behavior is consistent with the chemical concentration plots of the [111] orientated grain in Figure 5c, which evidence a higher Fe concentration in the region of the {121} and {011} poles. Also the connection pole lines of {121} and {011} poles are clearly recognizable due to the enrichments in Fe. Note that the center of the (222) pole has a slightly enriched Co content.

All these results are consistent over the different matrix orientations, however, the [001] orientated WQ condition in Figure 5d exhibits a slight deviation. The local enrichment depending on the pole region looks qualitatively similar, but a closer inspection of the [001] SC (Figure 5a) and [001] WQ (Figure 5d) chemical composition plots reveal that the WQ condition has a quantitative lower enrichment with a maximum value of 30 at% Co at the {002} and {013} poles when compared to the [001] SC grain. Moreover, the individual atomic enrichment appears more widespread and also slightly blurred.

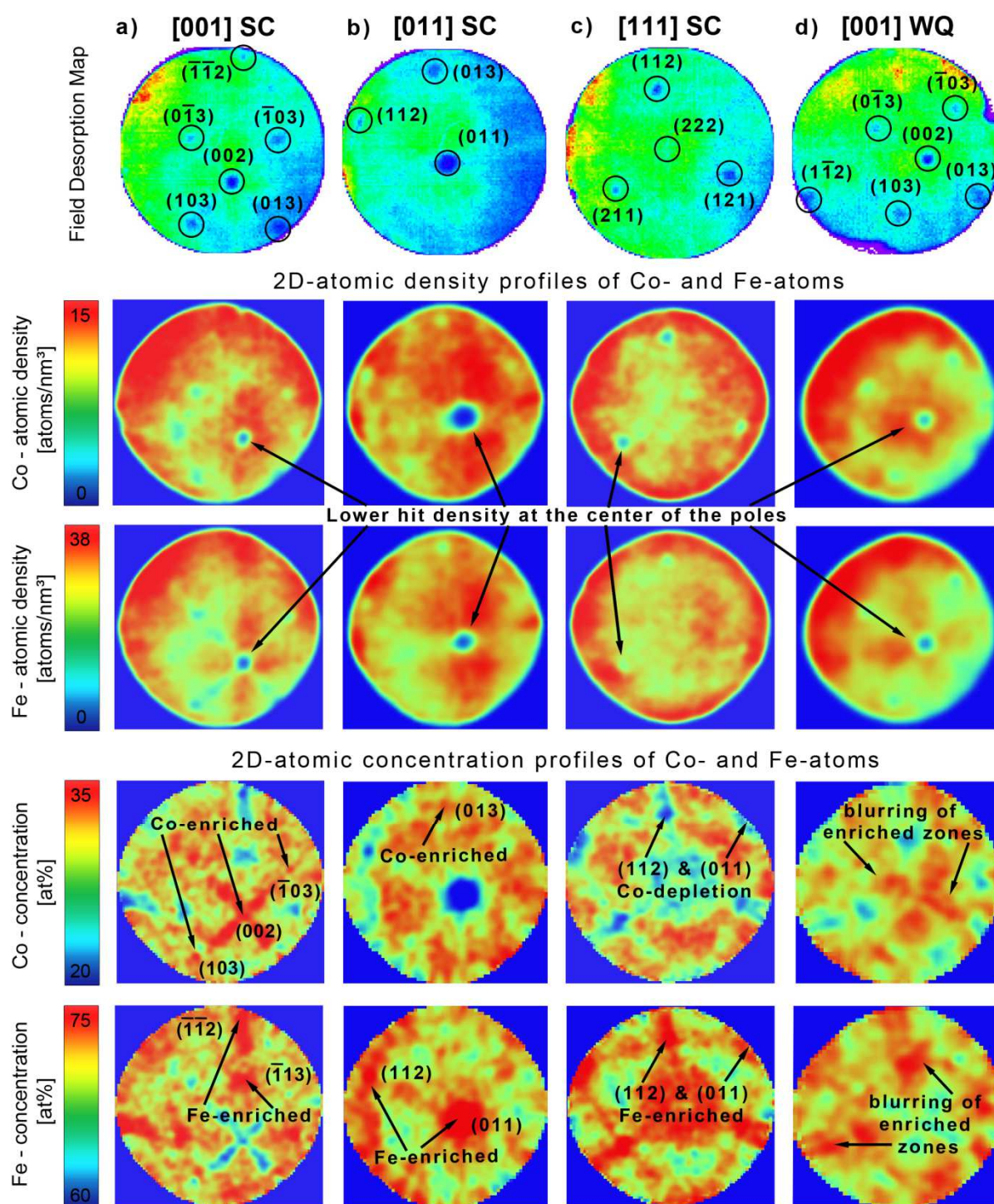


Figure 5: Field evaporation behavior of Fe and Co atoms for matrix grains in different directions: a) [001] in SC condition, b) [011] in SC condition, c) [111] in SC condition, and d) [001] in WQ condition visualized by FDMs and chemical as well density cross-sectional plots of Fe and Co. The FDM clearly images the pole zones as regions with lower hit density. This is consistent with density profiles of Fe and Co for all conditions. However, the chemical cross-sectional plots of Fe and Co reveal an inhomogeneity of the Fe and Co atom distribution, dependent on the orientation of the tip.

Furthermore, the atomic arrangement of Fe and Co atoms was studied in detail in the [001] oriented WQ and SC condition. The reconstruction of the (002) pole region in Z-axis direction is shown in Figure 6.

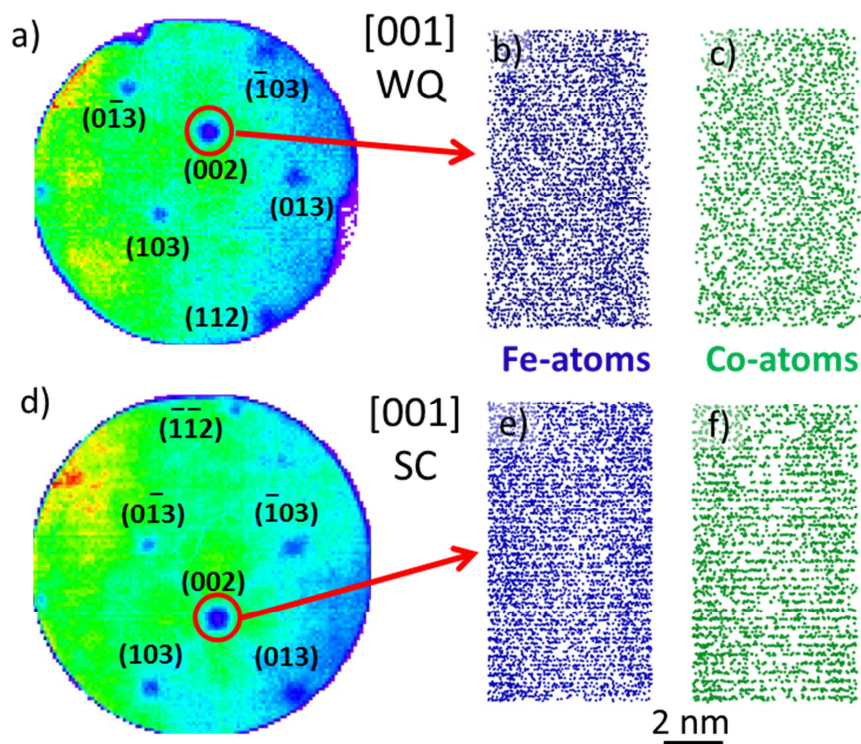


Figure 6: Field desorption map of the a) WQ and d) SC condition. The red circle indicates the region of the detector used for the reconstruction of the (002) pole- volume. Elemental distribution of b) Fe atoms and c) Co atoms in the WQ tip and elemental distribution of e) Fe atoms and f) Co atoms in the SC tip. Note the regularity and well defined atomic arrangement of the reconstructed lattice planes for the SC condition. For the WQ condition the distribution of Fe and Co appears random.

The WQ condition shows a random distribution of Fe and Co atoms. This can be seen in Figures 6b and c, where Co and Fe atoms occupy every individual lattice plane, respectively. Accordingly, no preferential occupation of Fe or Co atoms can be revealed. In contrast to this, the cross-sectional atom plot of the SC condition in Figures 6e and f show differences in the atomic arrangement of the (002) pole when compared to the WQ condition. In the SC condition, especially in the case for Co (Figure 6f) the lattice spacing is twice the spacing compared to that of the Fe atoms (Figure 6e). The Fe atoms in the SC condition show a quite homogenous distribution on every lattice plane. Since these visual inspections are often misleading, additional analyses were carried out by means of SDM plots in Z direction and, additionally, 2D SDMs in X-Z direction. These SDM-plots are presented in Figure 7.

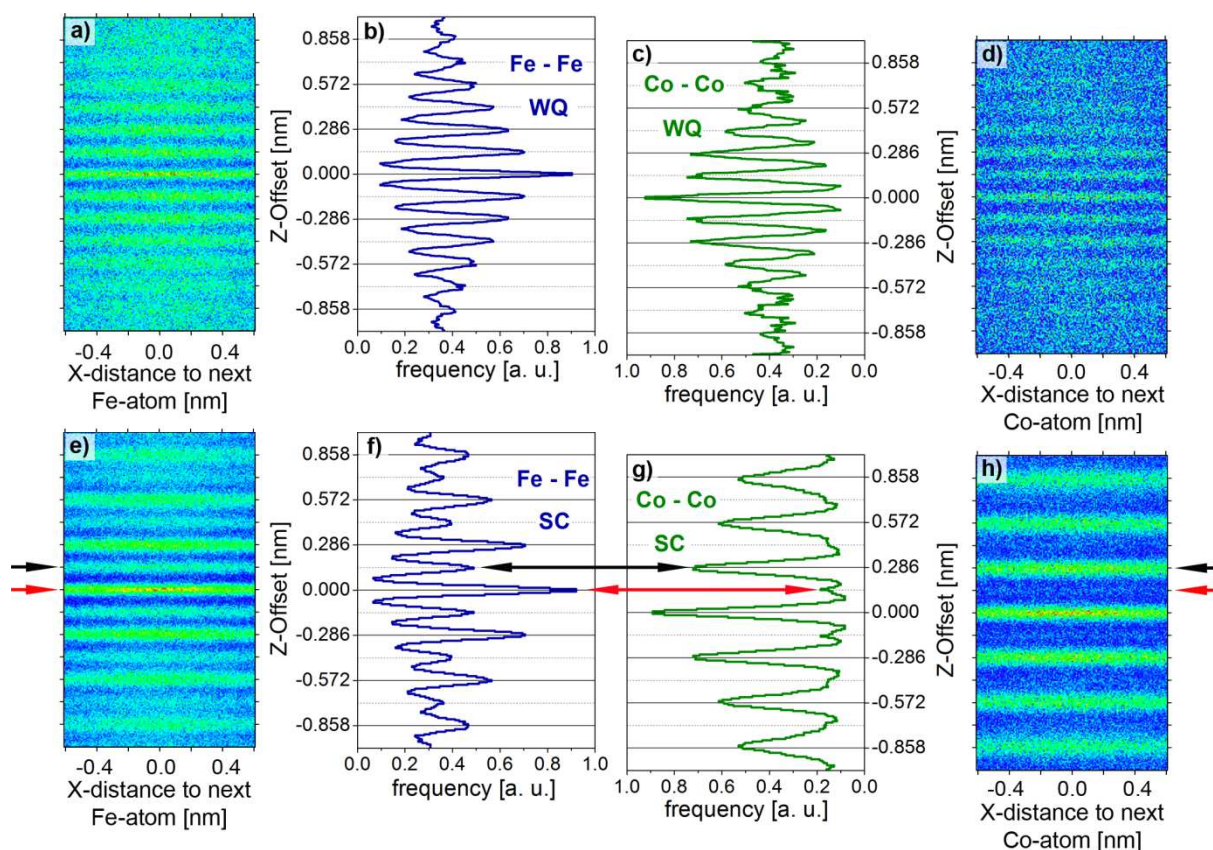


Figure 7: SDM plots for the disordered WQ and the ordered SC condition. a) X-Z SDM plot for Fe-Fe atoms and b) corresponding cross-sectional Z-offset plot for Fe-Fe of the WQ condition. c) X-Z SDM-plot for Co-Co atoms and d) corresponding cross-sectional Z offset plot for Co-Co of the WQ condition. e) X-Z SDM plot for Fe-Fe atoms and corresponding f) cross-sectional Z offset plot for Fe-Fe of the SC condition. g) X-Z SDM plot for Co-Co atoms and h) corresponding cross-sectional Z offset plot for Co-Co of the SC condition. While the WQ condition exhibits a random distribution for Fe and Co, the SDM-plots as well as the Z-offset plots reveal a preferential occupation of Co and Fe atoms in SC condition.

The X-Z SDM calculations of the WQ condition in Figures 7a and d reveal a homogenous distribution for Fe and Co on every lattice plane. Moreover, it can be seen that the Co content is much lower compared to the Fe content, due to the lower intensity of the Co X-Z SDM plot (Figure 7d). As a consequence, the Z offset count (Figures 7b and c) show the same behavior as the X-Z SDM calculation, resulting in a random distribution of Fe and Co. However, the X-Z SDM plots for the SC condition (Figures 7e and f) present a different occupation of Fe and Co. Fe atoms are found on every lattice plane, but the quantity of Fe atoms varies periodically at every second plane. At the center at Z distance zero (marked with red arrow) the Fe content is very high, but the next plane in +Z direction (marked with black arrow) contains a lower number of Fe atoms. Due to the periodicity, the second next plane again exhibits an increased fraction of Fe atoms. In contrast to this, the Co content at the Z-distance marked with the red arrow is very low, but this next lattice plane (black arrow) shows a higher content of Co atoms. This periodical arrangement of atoms is

more pronounced in the Z-offset count for the SC condition in Figures 7f and g, where every second plane of Fe or Co atoms have a lower number of these elements. Thus it can be concluded, that Co and Fe show a preferential sublattice occupation. Accordingly, in the WQ condition the Fe and Co atoms behave as a perfect disordered solid solution with A2 structure, while in the SC-condition a B2-ordered atomic arrangement of Fe and Co is evident. Since the WQ condition is disordered, the occupation is the same for both sublattices and equal to the matrix composition, as given in Table 2. In addition to this, the sublattice occupation of the SC condition was calculated. However, the reconstruction of the pole zone, as indicated in Figures 7a and d, results in a higher Co content of at least 31 at%. Therefore, the sublattice occupation, based on the SDM profiles, was determined for both Fe – 29 at% Co and Fe – 31 at% Co matrix compositions. The results of the calculations are given in Table 3.

Table 3: Theoretical and experimentally determined sublattice occupations of the partially B2 ordered Fe – 29 at% Co matrix of the SC condition. The long-range-order parameter S is 0.46, according to [7]. The calculated sublattice-occupation of Fe and Co atoms from the measurement are in good agreement with the theoretical occupation probability.

Occupation Model	Fe Sublattice		Co Sublattice	
	Fe content	Co content	Fe content	Co content
Theoretically ideal Fe – 29 at% Co	100%	0%	42%	58%
Experimentally determined Fe – 29 at% Co	97.73%	2.25%	45.48%	54.50%
Experimentally determined Fe – 31 at% Co	97.57%	2.41%	43.45%	56.53%

Additional to the experimental determined occupation probability, the theoretically ideal occupation of a B2-ordered Fe – 29 at% Co matrix is presented. Comparison of the calculated values with the theoretically occupation shows strong coincidence. Both determined values show a small proportion of 2.25 % – 2.41 % Co atoms located on the Fe sublattice. In contrast to this, most of the Co-atoms are located on the Co sublattice with 54.5 % – 56.53 %. From the calculation, however, no preferential occupation of any trace elements Si, Mn, Mo, Cr, V, Ni or Cu could be revealed.

4. Discussion

4.1 TKD and FIM investigations

As reported in a recent paper [7], the local atomic arrangement of Fe and Co strongly influences the physical as well mechanical properties of the Fe – 25 at% Co – 9 at% Mo alloy. However, high resolution characterization of this special atomic arrangement is quite challenging. APT provides the benefit of a direct observation of ordered and disordered atomic structures in metallic alloys [8,9,23]. In order to reduce the experimental effort, a TKD- and FIM-supported selection of APT tips was carried out (Figure 1). Since the grain size of the WQ and SC condition is $\sim 1 \mu\text{m}$ [7], it was ensured, that the crystallographic information gained by TKD-investigations was derived from one single grain. Moreover, the FIM-investigations supported the APT crystallography measurements as the FIM screen (Figure 2) covers a larger region of the projected APT-tip surface. The red-dotted circle in Figure 2c indicates the area covered by the LEAP 3000-X HR detector. Thus, more crystallographic poles are visualized in the FIM mode and the indexing can be performed more accurately. Also, the FIM images exhibit some brighter and some darker regions. In the case of ordered γ -TiAl ($L1_0$ structure) [14] or FeAl (B2 structure) [12] alloys, the different ionization behavior of the low and high field species leads to direct imaging of the two different atomic sublattices in the FIM image. Such a difference could not be observed in this work and as a consequence, no information about the degree of order or disorder of the WQ or SC sample could be provided from the FIM investigations. Therefore, it is supposed that the blurring of the FIM images (Figure 2) arises from the differences in the ionization field of the Ne imaging gas at a greater distance to the tip [8,23]. The comparison of our FIM images of the partially ordered SC condition with a long range order parameter of $S=0.46$ (for details see [7]) with the FIM investigations of a long range ordered ($S=0.83$) Fe – 50 m% Co – 2 m% V alloy [18] shows that higher degree ordered FeCo alloys produce a more well-defined FIM projections of the atomic structure as a partially ordered Fe - 29 at% Co matrix grain [8]. As further advantage, a FIM measurement produces a perfect tip shape with a uniform tip radius and the evaporation sequence in the atom probe always starts with a very homogeneous and soft “turn-on” of the tip.

4.2 Atom probe parameter study

An APT study of ordered nm-sized domains requires well resolved crystallographic lattice planes in the reconstruction and this, in turn, requires optimum APT measurement parameters. Gault et al. [9] reported that lower sample temperatures improve the quality of FIM and APT data due to lower thermal lattice vibrations of

atoms which improves the spatial resolution of the data in depth direction. On the other hand, many bcc metals and in particular FeCo alloys are brittle at low temperatures [6]. Accordingly, only a few successful measurements could be achieved at sample temperatures below 30 K. In addition to this, a 25 % pulse fraction does not change the Co concentration considerably when compared to the Co content determined with 20 % pulse fraction at different temperatures (Figure 3). The change of the Co content with temperature and pulse fraction can be explained by the observed evaporation fields for pure Fe and Co as given by Miller et al. [8]. For Fe an evaporation field of 35 V/nm has been reported, but Co exhibits a slightly higher field of 36 V/nm. Calculated fields based on the image hump model by Tsong [24] predict an evaporation field of 33 V/nm for Fe and of 37 V/nm for Co. This points out that the Co atoms must evaporate at a higher electric field as Fe atoms do. This finding could explain why the Co content at 20 % pulse fractions increases as the sample temperature drops. With decreasing temperature generally the electric field required for evaporation and, thus, the pulse voltage increase [8]. If a preferential loss of a second ion species occurs, the probability of this loss is higher at lower pulse fractions and higher temperatures in voltage-pulse controlled evaporation [8,23]. Accordingly, less preferential loss of Co atoms occurs at lower temperatures and higher pulse fractions, which improves the accuracy of the measurement.

4.3 APT study of order and disorder phenomena

The results of the chemical composition in the cross-section of the individual APT data, as visualized in Figures 5a-d, depict that the {011}, {112} and {113} crystallographic poles show a higher concentration of Fe atoms, whereas {002}, {013} and {222} pole zones exhibit a higher Co content. Since the chemical composition of the matrix is mainly Fe and Co (see Table 2), a local enrichment of Co atoms leads to depletion of Fe atoms and vice versa. The chemical differences are consistent over different grain orientations of the SC-condition. The {013} poles of the [001] orientation (Figure 5a) with higher Co concentration are similar when compared to the high Co content at the {013} poles of the [011] oriented grain as shown in Figure 5b. Equal results can be found by comparing the Fe enrichment in the {011} poles of the [011] and [111] orientated grains in Figures 5b and c, respectively. As a consequence, it is concluded that these chemical variations are evaporation artefacts based on trajectory aberrations [25] which can be promoted by low temperatures and high electric fields [23]. In APT the ion trajectory is not controlled by external optics as in electron microscopy, instead the geometry of specimen and aperture itself control the ion trajectories [25]. For that reason, the pole zones exhibit lower hit densities due to the preferential evaporation sequence at atomic terraces. As a

consequence, enrichment or depletion of one atomic species at a specific pole region is observed for FeCo as for other ordered structures as B2-NiAl [16], L1₀-FePt [17], B2-FeAl [12], and L1₀-TiAl [14,15]. Based on calculations and experimental data, Vurpillot et al. [25] pointed out that ion trajectory aberrations occur when the difference in evaporation fields of two species exceeds 10 %. However, the difference between the observed evaporation field for Fe and Co is only 1 V/nm or 3.6% [24]. In the NiAl [16] as well as in the FeAl [12,13] system, however, lower number densities of the low evaporation field species Al were detected at the {002} pole. Moreover, the FePt system [17] exhibits a lower number density of Fe atoms at the {002} pole which has a lower evaporation field of 33 V/nm than Pt (44 V/nm) as estimated by the image hump model [24]. From this, it is tempting to conclude, that in our study Fe atoms are the low evaporation field species at the {002} pole and Co the low field species at {011} poles. Additionally, as the results of this work suggests, the chemical inhomogeneity changes with the crystallographic orientation. Changing evaporation fields with different crystallographic orientation in one single phase has been observed for ordered γ -TiAl alloys [14]. The change in the evaporation behavior of {001} planes has been attributed to the tetragonal L1₀ crystal structure [26]. Therefore, in our study, the changed evaporation could be a result from the very narrow difference between the evaporation fields of Fe and Co, since little changes of the bonding forces in different B2 orientations could change the evaporation field of Fe and Co atoms. In addition to this, the chemical cross-sectional analysis of [001] orientated WQ condition in Figure 5d represents a slight deviation from the above mentioned behavior. Qualitatively, the enrichment of Fe and Co atoms at the pole zones is the same. This can be seen by comparing the chemical concentration of the {013} - {002} pole zone lines of the ordered SC and disordered WQ [001] grains in Figures 5c and d, respectively. The ordered SC condition exhibits a considerably higher Co enrichment in this region. Thus, the ordered domains in the range of 5 – 10 nm may influence the field evaporation behavior of the Fe-29 at% Co matrix.

The atomic arrangement of Fe and Co could be successfully visualized (Figure 6) and analyzed (Figure 7) at the {002} pole of the samples in WQ and SC condition. From visual inspection (Figure 6) of the reconstructed lattice planes, a distinct difference in the stacking sequence of Fe and Co atoms is observed. In the ordered SC system Co preferentially occupies every second lattice plane (Figure 6f). In contrast, the disordered WQ condition (Figure 6e) exhibits a homogeneous occupation of Fe and Co atoms on every plane. These results are also visualized by the SDM at the {002} pole zone (Figure 7) of Fe-Fe and Co-Co next neighbor calculations. The SDM plots reveal a perfect disordered solid solution for Fe and Co atoms in the WQ condition (Figures 7 a-d). On the contrary, a preferential sublattice

occupation of Co and Fe can be found in the SC condition (Figures 7 e-h). The element Co favorably occupies every second lattice plane, while Fe is located on every lattice plane. Based on the SDM calculation a sublattice occupation for the SC condition has been calculated. Due to the trajectory aberrations, a higher Co content of 31 at% can be found in the reconstructed volume of the {002} pole region of the SC condition. Therefore, the sublattice occupation was calculated for a Fe – 29 at% Co matrix of the whole tip volume and the Fe – 31 at% Co matrix of the reconstructed pole volume. Thus, the Fe sublattice consists mostly of Fe atoms, but to a very small proportion of ~2.3 at% of Co. Moreover, the calculation of the Co sublattice reveals a Co fraction of 54 – 56 at% and Fe in balance. All results are in good agreement with the results from neutron diffraction and positron annihilation performed on Fe – 30 at% Co – 3 at% Pt alloys. Gilles et al. [27] proved that the Co sublattice of a quenched and disordered Fe – 30 at% Co – 3 at% Pt alloy is occupied by 32 at% Co and 67 at% Fe. Moreover, they showed that the furnace cooled B2 ordered alloy exhibited a Co sublattice occupation of 45 at% Fe and 54 at% Co. However, in this work no preferential sublattice occupation of Si, Mn, Mo, Cr, V, Ni, and Cu could be determined. It is supposed, that these elements are randomly distributed in the disordered WQ as well ordered SC condition. This is consistent with the work of Beaven et al. [18], where a random sublattice occupation of V atoms in an ordered Fe – 50 m% Co – 2 m% V alloy was observed.

In a previous study [7], we have revealed by means of HRTEM and neutron diffraction the presence 5 - 10 nm sized ordered FeCo domains in the matrix. Since the difference in the lattice parameter of an ordered and disordered FeCo alloy is less than 1% [6], no domains could be detected with the APT analysis in this study. Therefore, the current results can be regarded as average matrix values. Further APT studies with additional analysis of the short-range order will be carried out using an atom probe design with higher detection efficiency. This study cannot be carried out with the atom probe design used here [28], because of a low detection efficiency of 37 % and the imperfect spatial noise, the atom probe data appear more random [29].

5. Summary

This study shows that atom probe tomography provides unique insights into the atomic arrangement of a partially ordered FeCoMo alloy. With TKD as well as FIM supported selection of the APT tips, the analysis of defined FeCo matrix grain orientations could be accomplished. It was shown that the evaporation parameter selection has a great impact on the accuracy of the APT data. Moreover, grain orientation depended trajectory aberrations of the FeCo matrix are described. This behavior is known from other ordered B2 alloys, but has never been observed for FeCoMo alloys so far. From the detailed analysis of the APT data, a preferential sublattice occupation of Fe and Co atoms in the ordered SC condition was determined.

Acknowledgements:

The authors would like to thank George D. W. Smith, Simon P. Ringer, Fred Danoix, Francois Vurpillot, Andrew J. Breen, and Anna V. Ceguerra for helpful discussions.

References:

- [1] H. Leitner, M. Schober, H. Clemens, D. Caliskanoglu, F. Danoix, Precipitation behaviour of an Fe–Co–Mo-alloy during non-isothermal ageing, *Int. J. Mater. Res.* 99 (2008) 367–374. doi:10.3139/146.101647.
- [2] E. Eidenberger, M. Schober, P. Staron, D. Caliskanoglu, H. Leitner, H. Clemens, Spinodal decomposition in Fe-25 at%Co-9 at%Mo, *Intermetallics*. 18 (2010) 2128–2135. doi:10.1016/j.intermet.2010.06.021.
- [3] E. Povoden-Karadeniz, E. Eidenberger, P. Lang, G. Stechauner, H. Leitner, E. Kozeschnik, Simulation of precipitate evolution in Fe–25 Co– 15 Mo with Si addition based on computational thermodynamics, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 158–170. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.166.
- [4] H. Danninger, F. Rouzbahani, C. Harold, H. Ponemayr, M. Daxelmüller, F. Simancik, et al., Heat treatment and microstructure of carbon-free precipitation hardened PM tool steels Fe-Co-Mo/W, *Powder Metall. Prog.* 5 (2005) 92–103.
- [5] C. Turk, G. Kellezi, H. Leitner, P. Staron, W. Gan, H. Clemens, et al., B2 order transformation in a Fe – 25 at% Co – 9 at% Mo alloy, in: “B2 Compd. Iron Alum. YY4”, *Proc. Mater. Res. Soc.*, 2015: pp. 175–180. doi:10.1557/opl.2015.117.
- [6] T. Sourmail, Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 816–880. doi:10.1016/j.pmatsci.2005.04.001.
- [7] C. Turk, H. Leitner, G. Kellezi, H. Clemens, W.M. Gan, P. Staron, et al., Impact of the B2 ordering behavior on the mechanical properties of a FeCoMo alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 662 (2016) 511–518. doi:10.1016/j.msea.2016.03.083.
- [8] M.K. Miller, A. Cerezo, the late M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford University Press, USA, New York, 1996.
- [9] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, Atom probe crystallography, *Mater. Today*. 15 (2012) 378–386. doi:10.1016/S1369-7021(12)70164-5.
- [10] B.P. Geiser, T.F. Kelly, D.J. Larson, J. Schneir, J.P. Roberts, Spatial distribution maps for atom probe tomography., *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 437–47. doi:10.1017/S1431927607070948.
- [11] A. V Ceguerra, A.J. Breen, L.T. Stephenson, P.J. Felfer, V.J. Araullo-Peters, P. V Liddicoat, et al., The rise of computational techniques in atom probe microscopy, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 17 (2013) 224–235. doi:10.1016/j.cossms.2013.09.006.
- [12] F. Vurpillot, A. Bostel, E. Cadel, D. Blavette, The spatial resolution of 3D atom probe in the investigation of single-phase materials, *Ultramicroscopy*. 84 (2000) 213–24. doi:10.1016/S0304-3991(00)00035-8.

- [13] F. Vurpillot, A. Bostel, A. Menand, D. Blavette, Trajectories of field emitted ions in 3D atom-probe, *EPJ Appl. Phys.* 6 (1999) 217–221. doi:10.1051/epjap:1999173.
- [14] W. Lefebvre, A. Loiseau, A. Menand, Field evaporation behaviour in the γ phase in Ti–Al during analysis in the tomographic atom probe, *Ultramicroscopy*. 92 (2002) 77–87. doi:10.1016/S0304-3991(02)00070-0.
- [15] T. Boll, T. Al-Kassab, Y. Yuan, Z.G. Liu, Investigation of the site occupation of atoms in pure and doped TiAl/Ti₃Al intermetallic., *Ultramicroscopy*. 107 (2007) 796–801. doi:10.1016/j.ultramic.2007.02.011.
- [16] J. Angenete, K. Stiller, F. Danoix, Field-evaporation of {001} planes and site occupancy of Pt in β -NiAl, *Mater. Sci. Eng. A*. 353 (2003) 68–73. doi:10.1016/S0921-5093(02)00669-X.
- [17] K.L. Torres, B. Geiser, M.P. Moody, S.P. Ringer, G.B. Thompson, Field evaporation behavior in [0 0 1] FePt thin films., *Ultramicroscopy*. 111 (2011) 512–7. doi:10.1016/j.ultramic.2010.12.027.
- [18] P.A. Beaven, M.K. Miller, G.D. Smith, Atom probe techniques for the study of phase transformations, in: *Inst. Met. Ser. 3 Phase Transform.* 2, 1979: pp. 12–14.
- [19] K. Babinsky, W. Knabl, A. Lorich, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, Grain boundary study of technically pure molybdenum by combining APT and TKD., *Ultramicroscopy*. 159 Pt 2 (2015) 445–51. doi:10.1016/j.ultramic.2015.05.014.
- [20] K. Babinsky, R. De Kloe, H. Clemens, S. Primig, A novel approach for site-specific atom probe specimen preparation by focused ion beam and transmission electron backscatter diffraction., *Ultramicroscopy*. 144 (2014) 9–18. doi:10.1016/j.ultramic.2014.04.003.
- [21] B. Gault, M.P. Moody, F. De Geuser, A. La Fontaine, L.T. Stephenson, D. Haley, et al., Spatial resolution in atom probe tomography, *Microsc. Microanal.* 16 (2010) 99–110. doi:10.1017/S1431927609991267.
- [22] C. Turk, G. Kellezi, H. Leitner, H. Clemens, S. Primig, Influence of the sample preparation technique on the μ phase fraction analysis in a Fe-25Co-15Mo alloy by means of XRD, *Pract. Metallogr.* 52 (2015) 323–333. doi:10.3139/147.110344.
- [23] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom probe microscopy*, Springer Science & Business Media, 2012. doi:10.1007/978-1-4614-3436-8.
- [24] T.T. Tsong, Field ion image formation, *Surf. Sci.* 70 (1978) 211–233. doi:10.1016/0039-6028(78)90410-7.
- [25] F. Vurpillot, D. Larson, A. Cerezo, Improvement of multilayer analyses with a three-dimensional atom probe, in: *Surf. Interface Anal.*, John Wiley & Sons, Ltd., 2004: pp. 552–558. doi:10.1002/sia.1697.

- [26] D.J. Larson, M.K. Miller, Precipitation and segregation in $\alpha_2+\gamma$ titanium aluminides, *Mater. Sci. Eng. A.* 250 (1998) 65–71. doi:10.1016/S0921-5093(98)00537-1.
- [27] R. Gilles, M. Hofmann, F. Johnson, Y. Gao, D. Mukherji, C. Hugenschmidt, et al., Analysis of antiphase domain growth in ternary FeCo alloys after different cooling rates and annealing treatments using neutron diffraction and positron annihilation, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 195–199. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.075.
- [28] R.K.W. Marceau, A. V Ceguerra, A.J. Breen, D. Raabe, S.P. Ringer, Quantitative chemical-structure evaluation using atom probe tomography: Short-range order analysis of Fe-Al., *Ultramicroscopy.* 157 (2015) 12–20. doi:10.1016/j.ultramic.2015.05.001.
- [29] J.M. Cairney, K. Rajan, D. Haley, B. Gault, P.A.J. Bagot, P.-P. Choi, et al., Mining information from atom probe data, *Ultramicroscopy.* 159 (2015) 324–337. doi:10.1016/j.ultramic.2015.05.006.