

**Montanuniversität Leoben**

**Korngrenzenanalysen mittels  
Atomsondentomographie an gesintertem  
Molybdän**



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit Plansee SE durchgeführt.

**Leoben, Mai 2017**

**Eidesstattliche Erklärung:**

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig und nur unter Verwendung der angeführten Literatur erstellt wurde.

Leoben, Mai 2017

Dominik Lutz

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Clemens und Dipl.-Ing. Dr. mont. Wolfram Knabl bedanken, welche diese Masterarbeit am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit Plansee SE ermöglichten.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Katharina Leitner bedanken, welche mich bestmöglich in dieser Arbeit unterstützt hat. Durch ihre große Erfahrung in vielen Bereichen, von der Probenpräparation bis hin zur Auswertung von Atomsondenanalysen, wurde die Durchführung dieser Arbeit erst möglich gemacht.

Ich bin dankbar für die konstruktiven Diskussionsrunden in Zusammenarbeit mit Plansee SE, welche immer wieder neue Einblicke in viele technische Themengebiete ermöglichten. Das positive Gesprächsklima und der gegenseitige Austausch in der „Refraktär-Projektgruppe“ waren eine wertvolle Erfahrung. Besonders hervorheben möchte ich dabei Dipl.-Ing. Dr. mont. Alexander Lorich.

Ein großes Dankeschön möchte ich an Prof. Dr. Roland Stickler richten, welcher diese Arbeit durch seine große Erfahrung auf dem Gebiet der Refraktärmetalle bereicherte.

Danken möchte ich außerdem Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Verena Maier-Kiener, welche vor allem bei der Fertigstellung dieser Arbeit eine große Hilfe war.

Besonderer Dank geht an alle meine Freunde in Leoben. Durch ihre Unterstützung in vielen intensiven Lern- und Gesprächsrunden wurde die Studienzeit erst zu einer so wertvollen Erfahrung. Vielen Dank für die unzähligen schönen Momente in den letzten Jahren. Es war mir eine große Ehre gemeinsam mit meinen Freunden in der „Moly-Taskforce“ das Studium, als auch viele Berg- und Freizeitpläne vollenden zu können.

Ohne die Unterstützung meiner Eltern wäre es unmöglich gewesen dieses Studium zu beginnen und auch abzuschließen. Die Unterstützung meiner ganzen Familie ermutigte mich in allen Lebensbereichen, wofür ich mich besonders bedanken möchte!

Zuletzt möchte ich mich bei Katharina bedanken, welche mich durch eine lange Zeit des Studiums begleitete und auf die bestmöglichste und liebenswerteste Art unterstützte.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>II</b>
<b>Kurzfassung .....</b>	<b>III</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik .....</b>	<b>2</b>
2.1 Eigenschaften von Molybdän.....	2
2.1.1 Intrinsische Korngrenzensprödigkeit .....	3
2.1.2 Extrinsische Korngrenzensprödigkeit.....	3
2.2 Korngrenzen .....	4
2.3 Atomsondentomographie.....	6
2.3.1 Messprinzip Atomsonde .....	6
2.3.2 Probenpräparation für die Atomsondentomographie .....	8
2.3.3 Datenauswertung von Korngrenzen .....	10
<b>3 Experimentelles .....</b>	<b>12</b>
3.1 Probenmaterial .....	12
3.2 EBSD Untersuchungen .....	13
3.3 Mechanische Prüfverfahren.....	13
3.4 Transmissionselektronenmikroskopie .....	14
3.5 Atomsondenuntersuchungen .....	14
3.5.1 Probenentnahme .....	14
3.5.2 Probenpräparation.....	15
3.5.3 Parameter bei den Atomsondenmessungen .....	21
<b>4 Ergebnisse .....</b>	<b>23</b>
4.1 EBSD Untersuchungen .....	23
4.2 Mechanische Prüfverfahren.....	23
4.2.1 3-Punkt-Biegeversuch .....	23
4.2.2 Zugversuch .....	25
4.3 Hochauflösende Elektronenmikroskopie.....	26
4.4 Atomsondenmessungen .....	26
4.4.1 Bulkmessungen .....	27
4.4.2 Korngrenzmessungen.....	27
<b>5 Diskussion .....</b>	<b>36</b>
<b>6 Schlussfolgerung.....</b>	<b>40</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>V</b>

## Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

Σ	.....	Korngrenzparameter
AES	.....	Augerelektronenspektroskopie
APT	.....	Atom probe tomography (Atomsondentomographie)
EBS	.....	Electron backscatter diffraction (Elektronenrückstreubeugung)
FIB	.....	Focused Ion Beam
IFEV	.....	Interfacial Excess Value (Interfacial Excess Wert)
krz	.....	kubisch raumzentriert
REM	.....	Rasterelektronenmikroskopie
SDÜ	.....	spröd-duktil Übergang
ER	.....	Evaporationsrate
TEM	.....	Transmissionselektronenmikroskopie
TKD	.....	Transmission Kikuchi Diffraction

## Kurzfassung

Molybdän ist ein festes hochschmelzendes Metall mit einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Das breite Anwendungsfeld kann jedoch durch die Charakteristik der Korngrenzen und deren Einfluss auf die Festigkeit und Duktilität limitiert werden. Im Hinblick auf interkristallines Bruchversagen spielen interstitielle Verunreinigungen an der Korngrenze eine entscheidende Rolle. In der Vergangenheit haben Studien gezeigt, dass Mikrodotierungselemente, wie Bor und Kohlenstoff, zu Grenzflächen segregieren und diese positiv beeinflussen können. Durch die geringen Verunreinigungsgrade in modernen Molybdänprodukten sind hochauflösende Analysetechniken wie Atomsondentomographie und Transmissionselektronenmikroskopie notwendig um diese Segregationseffekte auflösen zu können. Zusätzlich sind für Atomsondentomographie-Untersuchungen ortsgenaue Zielpräparationen für die Messung der Korngrenzenchemie nötig. Mit der Transmission Kikuchi Diffraction Methode können Korngrenzen in den vordersten 200 nm einer Atomsondenspitze positioniert werden. Zusätzlich können dabei kristallografische Informationen der durchstrahlbaren Bereiche der Probe gewonnen werden. Somit ist es in Kombination mit der Lift-Out Methode möglich, Proben aus gezielt ausgewählten Korngrenzen zu fertigen.

In dieser Studie wurden sowohl technisch reines Molybdän, als auch mit Kohlenstoff und Bor dotierte Molybdän-Legierungen, im gesinterten Zustand mit Fokus auf ihre Korngrenzen mittels Atomsondentomographie untersucht und verglichen. Zusätzlich wurde die Mikrostruktur mittels Electron Backscatter Diffraction und Transmissionselektronenmikroskopie analysiert. Die mechanischen Eigenschaften wurden in 3-Punkt-Biegeversuchen und Zugversuchen ermittelt. Dabei konnte durch die Zugabe von Kohlenstoff und Bor eine Bruchmodusänderung von interkristallin zu transkristallin beobachtet werden. Zusätzlich konnte durch diese Legierungselemente eine Verschiebung des Spröd- Duktil Übergangs zu niedrigeren Temperaturen festgestellt werden. Die Korngrenzensegregationen konnten mittels Atomsondentomographie analysiert werden. Somit konnte die atomar aufgelöste Korngrenzenchemie direkt mit den makroskopischen Festigkeitswerten korreliert werden und der Einfluss der verschiedenen Elemente auf die Werkstoffeigenschaften untersucht und diskutiert werden.

## Abstract

Molybdenum is a high-strength refractory metal with outstanding physical and chemical properties. However, its application can be limited by the characteristics of the grain boundaries and their influence on strength and ductility. The fracture mode is significantly influenced by elements at the grain boundaries. It is assumed that alloying elements like boron and carbon segregate to the boundaries and may strengthen them. Due to the small amount of impurities in molybdenum processed nowadays, high resolution techniques, like atom probe tomography and transmission electron microscopy, are necessary. Therefore, site specific preparation methods are required to study the grain boundary chemistry effectively. With the novel method of transmission Kikuchi diffraction a grain boundary can easily be positioned in the first 200 nm of an atom probe tip. Furthermore, this high-resolution technique gives the opportunity to get crystallographic information of the mapped area and, therefore, an analysis of the grain boundary character.

In the present study grain boundaries of carbon and boron doped sintered molybdenum alloys are compared with technically pure molybdenum by atom probe tomography in sintered condition. Additionally, the microstructure is analysed by electron backscatter diffraction and transmission electron microscopy, as well as the mechanical properties with 3-point-bending tests and tensile tests. Due to the addition of carbon and boron, a change in the fracture mode occurred. Furthermore, a decrease of the ductile-brittle transition to lower temperature is observed. These segregation at the grain boundaries are detected and analysed by atom probe tomography. Consequently, the atomic grain boundary chemistry can be correlated with the macroscopic strength values. The difference of segregation content at the grain boundaries is discussed.

## 1 Einleitung und Problemstellung

Molybdän zeichnet sich neben einem hohen Schmelzpunkt und einem hohen E-Modul durch eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus. Aus diesem Grund ergeben sich Anwendungsbereiche in der Hochtemperaturindustrie sowie in der Beschichtungs-, Elektronik-, Medizin- und Lichttechnik. Diese einzigartigen Eigenschaften werden jedoch durch eine schlechte Oxidationsbeständigkeit oberhalb von 600 °C und der intergranularen Sprödigkeit nahe Raumtemperatur limitiert [1–3]. Speziell Korngröße und Form spielen eine wichtige Rolle für das Bruchverhalten von Molybdän. Aber auch Verunreinigungen können die Korngrenzfestigkeit maßgeblich beeinflussen [2,4-5].

Die Elemente Kohlenstoff und Bor zeigen eine positive Auswirkung auf die Festigkeit der Korngrenze, wohingegen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff die Korngrenze schwächen [2,6–8].

Um den Einfluss der segregierenden Fremdatome auf die Korngrenzfestigkeit zu analysieren bedarf es hochauflösender Analyseverfahren. In Kombination mit einer Focused-Ion-Beam (FIB) Zielpräparation bietet die Atomsondentomographie (APT) eine umfassende Untersuchungsmöglichkeit von Korngrenzen bei nahezu atomarer Auflösung.

In vorangegangenen Studien konnte diese Methodik bereits an technisch reinem Molybdän angewandt werden, um interstitielle Verunreinigungen an den Korngrenzen nachweisen zu können [9].

In dieser Diplomarbeit werden nun im gesinterten Zustand sowohl die Korngrenzenchemie, als auch das Kornvolumen mit unterschiedlichen Kohlenstoff- und Bor-Gehalten untersucht, um die Position von Verunreinigungen und Dotierungselementen zu ermitteln. Durch die Analyse des Sintermolybdäns kann der Einfluss der Umformprozesse auf die Korngrenzenchemie und die mechanischen Eigenschaften ausgeschlossen werden, was zu einem grundlegenden Verständnis des Segregationsverhaltens bei Molybdän beiträgt. Bei gleicher Kornform und Korngröße wurden vier verschiedene Probenzustände hergestellt, deren mechanischen Eigenschaften in einem 3-Punkt-Biegeversuch und Zugversuch ermittelt und die Chemie im Korninneren und an den Korngrenzen ortsgenau aufgelöst analysiert.

Auf der Basis von vorangegangenen Untersuchungen wird ein Einfluss von Legierungselementen auf die mechanischen Eigenschaften der verschiedenen chemischen Zusammensetzungen bei sonst gleicher Kornform und Korngröße erwartet. Ziel dieser Studie ist es zu klären, ob das Verhalten von Korngrenzen im gesinterten Zustand durch die gezielte Zugabe von Bor und Kohlenstoff beeinflusst werden kann.

Aus dem Vergleich der mechanischen Kennwerte der unterschiedlichen Probenarten aus dem 3-Punkt-Biegeversuch und der atomaren, chemischen Analytik aus der APT, sowie zusätzlichen Aufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), sind umfassende Aussagen über das Verhalten der dotierten Legierungselemente auf Sintermolybdän möglich. Die mechanischen Festigkeitskennwerte können dadurch mit der Korngrenzchemie korreliert werden, wodurch der Einfluss der verschiedenen Segregationen festgestellt werden kann.



## 2 Stand der Technik

### 2.1 Eigenschaften von Molybdän

Molybdän, ein kubisch-raumzentriertes (krz) hochschmelzendes Refraktärmetall mit einem Schmelzpunkt von 2620 °C, wird seit dem Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts als Hochtemperaturwerkstoff verwendet [10]. Aufgrund der guten thermischen und auch elektrischen Leitfähigkeit sowie einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird Molybdän heutzutage neben klassischen Hochtemperaturanwendungen wie Glasherstellung, Metallformgebung und Hochtemperatur-Ofenbau besonders in der Beschichtungs-, Elektronik- und Lichttechnik eingesetzt. Auch eine gute Korrosionsbeständigkeit, insbesondere in sauren Medien sowie gegenüber metallischen und keramischen Schmelzen, zeichnen dieses Metall aus.

Weitere wichtige physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 1 aufgelistet.

**Tabelle 1:** Physikalische Eigenschaften von technisch reinem Molybdän bei Raumtemperatur [10].

Eigenschaften Molybdän			
Ordnungszahl	42	Dichte	10,28 g/cm <sup>3</sup>
Atommasse	95,94 g/mol	E- Modul	320 GPa
Gitterkonstante	0,3147 nm	Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient	5,2·10 <sup>-6</sup> m/(m·K)
Kristallstruktur	krz	Spezifische Wärmekapazität	0,254 J/ (g·K)
Schmelzpunkt	2620 °C	Wärmeleitfähigkeit	140 W/ (m·K)

Der Großteil der Herstellung von Molybdänprodukten (mehr als 95%) erfolgt über die pulvermetallurgische Prozessroute. Durch eine zweistufige Reduktion von Molybdäntrioxid (MoO<sub>3</sub>) entsteht ein metallisch graues Pulver, welches durch Kaltpressen bei Drücken von bis zu 2000 bar zum Grünling verarbeitet wird. Anschließend wird der Pressling bei Temperaturen von über 1800 °C in Wasserstoffatmosphäre gesintert. Durch Umformvorgänge, wie Schmieden, Walzen oder Ziehen, verringert sich die nach dem Sintern vorliegende Restporosität und der Werkstoff erlangt seine besonderen Eigenschaften. Bei diesen Umformprozessen kann es jedoch durch Delaminationen zu Schäden am Bauteil kommen. Dabei laufen Risse entlang von Korngrenzen durch das Werkstück. Der Einfluss von interstitiellen Atome auf dieses interkristalline Bruchversagen ist im Detail nicht genau geklärt [2,11,12]. Der Spröd-Duktile Übergang (SDÜ) rund um Raumtemperatur limitiert zusätzlich die Verformbarkeit [1].

Beim Rekristallisieren nimmt die Duktilität von Molybdän im Allgemeinen ab. Zusätzlich verschiebt sich der SDÜ zu höheren Temperaturen und die Neigung zu interkristallinem Bruchversagen nimmt zu. Ein Anstieg im Umformgrad hingegen führt im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Duktilität [12].

### 2.1.1 Intrinsische Korngrenzsprödigkeit

Tsurekawa et al. [13] beobachtet eine Abhängigkeit der Bruchspannung vom Typ der Korngrenzen. Dabei steigt die Bruchspannung mit der Anzahl an Sigma-Korngrenzen im Riss. Eine hohe Anzahl dieser energetisch günstigen Korngrenzen erhöht die Bruchspannung und wirkt interkristallinem Bruchversagen entgegen. Eine regellose Anordnung von zufällig orientierten Korngrenzen hingegen neigt stärker zu einem interkristallinen Bruch.

Anhand von Molybdän-Bikristallen mit genau definierten Korngrenzbeziehungen konnte gezeigt werden, dass die interkristalline Bruchspannung im Zusammenhang mit dem Missorientierungswinkel zwischen den beiden Körnern steht [14]. Diese Abhängigkeit ist umso größer, desto größer der Reinheitsgrad ist. Brosse et al. [15] konnte an hochreinem symmetrischen  $\langle 100 \rangle$  beziehungsweise  $\langle 110 \rangle$  Bikristallen bei bestimmten Korngrenzwinkeln intrinsische interkristalline Sprödheit beobachten. Dabei sinkt die Bindungsstärke mit zunehmenden Missorientierungswinkeln von 0 bis 20° stark ab und ist somit klein bei Großwinkelkorngrenzen. Die Bindungsstärken liegen dabei im Bereich von  $0,5 \frac{J}{m^2}$ . Ausnahmen sind dabei spezielle Symmetriewinkel, wie sie bei Sigma-Korngrenzen zu finden sind.

B. Gludovatz et al. [4] zeigte an Wolfram, welches ein ähnlich sprödes Verhalten wie Molybdän zeigt, dass das Bruchverhalten vorwiegend von Faktoren wie der Kornform, der Textur, der Versetzungsdichte sowie der Korngrößenverteilung abhängt.

### 2.1.2 Extrinsische Korngrenzsprödigkeit

Neben Parametern wie der Kornform können die mechanischen Eigenschaften der Korngrenzen in Molybdän maßgeblich durch Legierungselemente beeinflusst werden. Dabei konnte eine Versprödung der Korngrenzen bei einem hohen Sauerstoffgehalt gemessen werden [16]. Es ist unklar, ob die positiven Eigenschaften von anderen Legierungselementen wie Bor und Kohlenstoff ausschließlich auf Desoxidation beruhen, die diese Elemente beim Herstellprozess (Schmelzen oder Sintern) hervorrufen. Biegeproben zeigten eine höhere Duktilität mit abnehmendem Sauerstoffgehalt. Hingegen wurde auch in reinem Molybdän sprödes Bruchverhalten festgestellt, obwohl keine Segregationen an der Korngrenze beobachtet werden konnten [15].

Kumar and Eyre [2] korrelierten die Korngrenzen-Bruchspannung als unmittelbare inverse Funktion des Sauerstoffgehaltes in binären Mo-O- und ternären Mo-O-C-Systemen. Mit speziellen Vakuumumschmelztechnologien konnten gekerbte Biegeproben mit Sauerstoffgehalten von 6-9 [µg/g] Sauerstoff und Kohlenstoffgehalten von 0,4-320 ppm hergestellt werden. Durch intergranular sprödes Bruchverhalten aller dieser Proben wird vermutet, dass Kohlenstoff die versprödende Wirkung des bereits segregierten Sauerstoffs an der Korngrenze nicht kompensieren kann.

Zusätzliche Legierungselemente können aber die Korngrenzen nicht nur schwächen, sondern auch gezielt stärken. Beispielsweise durch Kohlenstoffzusätze kann eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreicht werden. Schon geringe Mengen führen zu einer deutlichen Steigerung der Bruchspannung. Zusätzlich wurde eine Verschiebung der SDÜ zu

tieferen Temperaturen festgestellt [2,17]. Bei der Zugabe von Kohlenstoff bis zu einem gewissen Wert steigen die Bruchspannung und die Duktilität stark an.

A. Milner et al. [17] konnte eine Zunahme der Festigkeit bei Kohlenstoffgehalten bis zu 5600 ppm beobachten. Zusätzlich konnte an den Bruchflächen eine Veränderung des Bruchverhaltens von interkristallin zu transkristallin festgestellt werden [2,17]. Diese Effekte zeigen deutlich den starken Einfluss von Kohlenstoff auf die mechanischen Eigenschaften der Korngrenzen. Ab initio Berechnungen zeigen, dass die Energie von Korngrenzen durch Kohlenstoffatome an der Grenzfläche reduziert wird, wodurch eine große treibende Kraft für die Segregationen entsteht [18].

Bor zeigt ein ähnliches Verhalten wie Kohlenstoff auf die Eigenschaften von Molybdän [7,16]. Die außerordentlich günstige Wirkung von kleinen Borzusätzen auf das Verhalten von Sintermolybdän konnte durch eine erheblich verbesserte Biegeduktilität bestätigt werden.

Die vorteilhafte Wirkung von Kohlenstoff ist in vielen Studien bewiesen, doch laut diesen Ergebnissen scheint diese auf dem Zusammenspiel mit den Sauerstoffsegregationen zu beruhen.

Es wird vermutet, dass Kohlenstoff zum einen die treibende Kraft für Sauerstoffsegregationen herabsetzt und zum anderen Kohlenstoffausscheidungen als Versetzungsquellen dienen und somit das Verformungsvermögen erhöht wird.

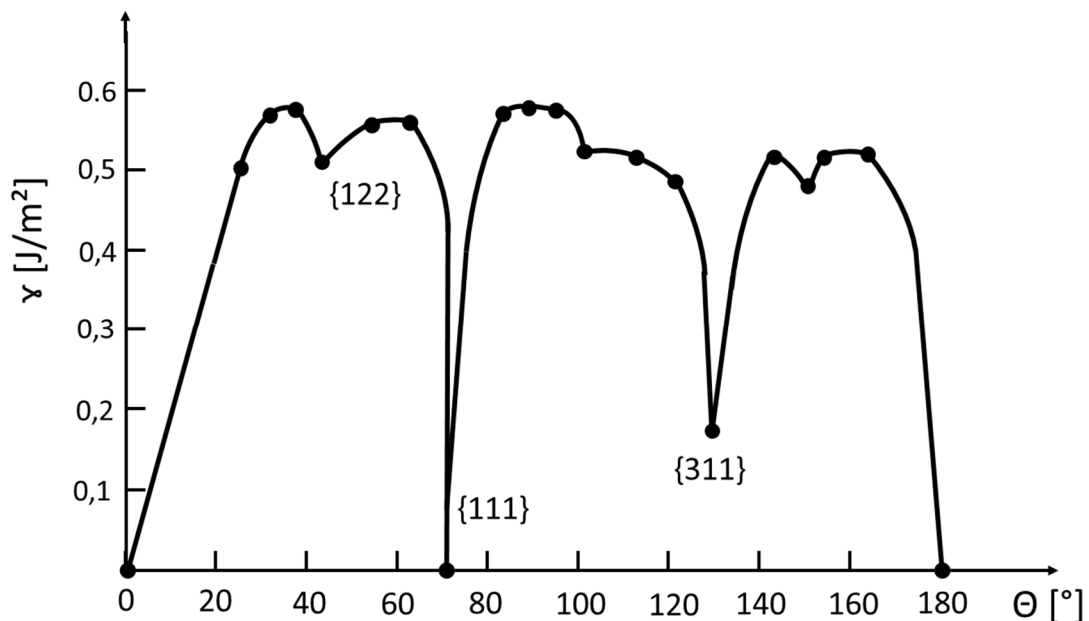
Bisher konnte die Korngrenzensprödigkeit im gesinterten Zustand nur mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) nach möglichen Verunreinigungen an Bruchflächen untersucht werden [19]. An den pulvermetallurgisch hergestellten Molybdän-Sinterproben wurden Segregationen von Schwefel, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und Sauerstoff an den interkristallinen Bruchflächen detektiert. Über die Quantität der Elemente konnte keine Aussage getroffen werden, bei Kohlenstoff und Sauerstoff verursacht zusätzlich der Einfluss der Messatmosphäre Unsicherheiten.

A. Milner et al. [17] zeigte eine erhöhte Festigkeit an Kohlenstoff dotierten Zugproben. Bei höheren Legierungsgehalten (3100 ppm C) konnten Karbidausscheidungen an den Korngrenzen im Lichtmikroskop sichtbar gemacht werden. Diese Karbide verursachten eine verringerte Duktilität, welche eine Absenkung der Bruchdehnung beim Zugversuch bewirkte. Durch Rekristallisation wird auch ursprünglich duktiles umgeformtes Molybdän spröde. Beim Verschieben der Grenzflächen während des Kornwachstums kann sich die Anzahl der Fremdatome an den Korngrenzen erhöhen, was eine Ursache für die Versprödung sein kann [2,11].

Suzuki et al. [3] konnte durch verschiedene Wärmebehandlungen nach der Rekristallisation von Molybdän den positiven Einfluss von Segregation an der Korngrenze nachweisen. Proben mit 30  $\mu\text{g/g}$  Kohlenstoff zeigten ein duktileres Verhalten, wenn die Temperatur und Zeit für das interstitiell eingelagerte Legierungselement ausreichen, um Diffusion an die Korngrenze zu ermöglichen [3]. Dieser Trend wurde von Krajinikov [6] bestätigt, welcher zusätzlich das Ausscheidungsverhalten und die Segregationsgehalte von Kohlenstoff und Sauerstoff nach verschiedenen Glühtemperaturen mittels AES untersuchte. K. Babinsky et al. [9] konnten Segregationen von Sauerstoff, Stickstoff und Phosphor auch an den Korngrenzen von technisch reinem, warmgewalztem und anschließend rekristallisiertem Molybdän mittels APT quantitativ detektieren.

## 2.2 Korngrenzen

Korngrenzen sind ein zweidimensionaler Gitterfehler und bei grobkörnigen Werkstoffen mit dem freien Auge zu erkennen. Dieser Übergangsbereich zwischen 2 Körnern trennt Bereiche der gleichen Phase, welche sich durch ihre Orientierung, aber nicht durch ihre Kristallstruktur unterscheiden. Die Position der Atome an dieser Grenzfläche ist gegenüber der geordneten Struktur im Kristallinneren verschoben [20]. Durch diese Abweichung der atomaren Anordnung vom Kristallgitter besitzt die Korngrenze eine höhere Energie verglichen mit dem Korninneren (Abbildung 2.1). Umso höher diese Abweichung vom ursprünglichen Gitter ist, desto höher energetisch liegt die Korngrenze.



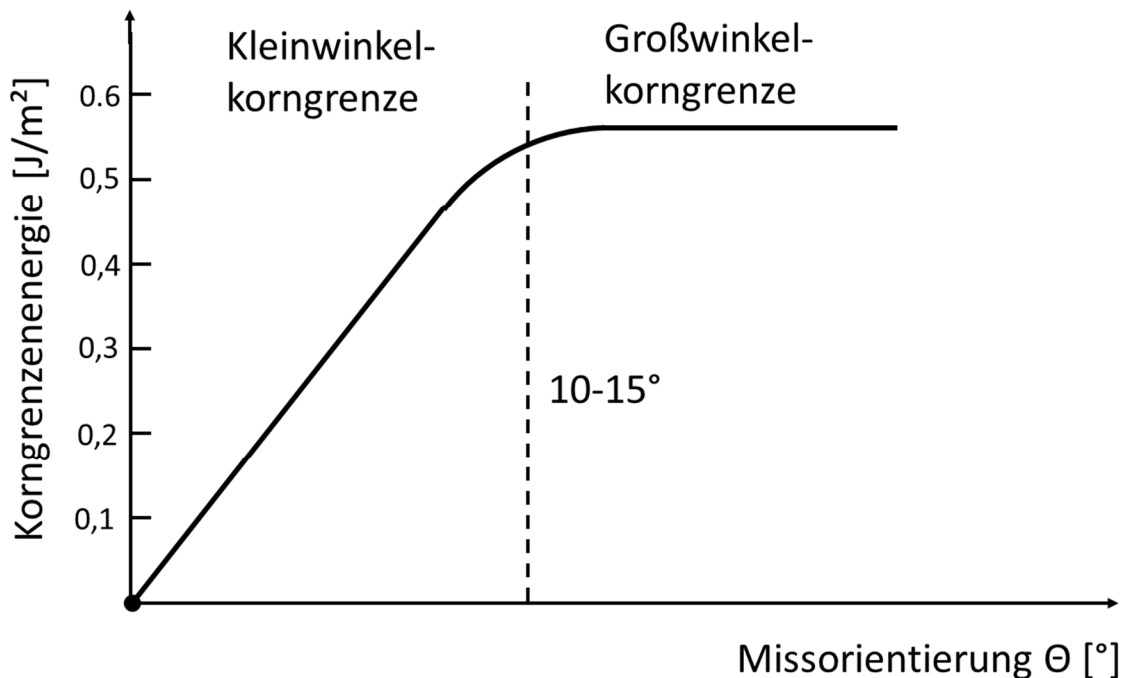
**Abbildung 2.1:** Energie einer symmetrischen (110) Kippkorngrenze in Aluminium in Abhängigkeit vom Kippwinkel  $\Theta$ . Die angegebenen Indizes sind die Miller-Indizes der betreffenden Korngrenzebenen. Die Abbildung wurde schematisch nachgezeichnet [21].

Wenn die Übereinstimmung der Atompositionen in beiden benachbarten Körnern hoch ist, sind weniger Bindungen durch die Grenzfläche gebrochen und so ist der Energieaufwand für die Bildung der Korngrenze gering.

Ein erstes Modell für die Beschreibung von solchen Korngrenzen ist das Koinzidenzgittermodell von Kronberg und Wilson [20,22]. Dies gilt bei Sigma ( $\Sigma$ )-Korngrenzen. Ein Maß für die Übereinstimmung ist der Korngrenzparameter ( $\Sigma$ ) und sein reziproker Wert, welche die Verdrehung der beiden Koinzidenzgitter beschreiben. Für Korngrenzen mit vielen Koinzidenzpunkten, die eine geringe Energie aufweisen, ergibt sich ein niedriger  $\Sigma$ -Wert. Die Berechnung erfolgt laut folgender Formel (1):

$$\Sigma = \frac{\text{Anzahl der Koinzidenzstellen in einer Elementarzelle}}{\text{Gesamtzahl aller Gitterplätze in einer Elementarzelle}} \quad (1)$$

Grundsätzlich kann zwischen Kippkorngrenzen und Drehkorngrenzen unterschieden werden. Generell findet man in polykristallinen Metallen eine Mischung aus Dreh- und Kippkorngrenze vor. Beide Arten von Korngrenzen Verhalten sich für Segregationen gleich [22]. Ab einem Missorientierungswinkel von 10-15° wird von einer Großwinkelkorngrenze gesprochen, darunter von einer Kleinwinkelkorngrenze (Abbildung 2.2) [21-23]. Kleinwinkelkorngrenzen können als eine Reihe von Versetzungen betrachtet werden. Die Anzahl dieser Versetzungen beeinflusst die Struktur und die Eigenschaften der Grenzfläche [23]. Somit beeinflusst auch die Missorientierung das Segregationsverhalten. Die Eigenschaften von Großwinkelkorngrenzen hingegen sind im Allgemeinen nicht nur vom Missorientierungswinkel abhängig. Um die Geometrie einer Korngrenze zu beschreiben sind 5 makroskopische Parameter notwendig. Diese sind in die verschiedenen Korngrenzebenen und Rotationsachsen unterteilt. Neben diesen 5 Freiheitsgraden beeinflusst zusätzlich der Segregationsgehalt die Korngrenzeigenschaften, weshalb dieser wie ein sechster Parameter gesehen werden kann.



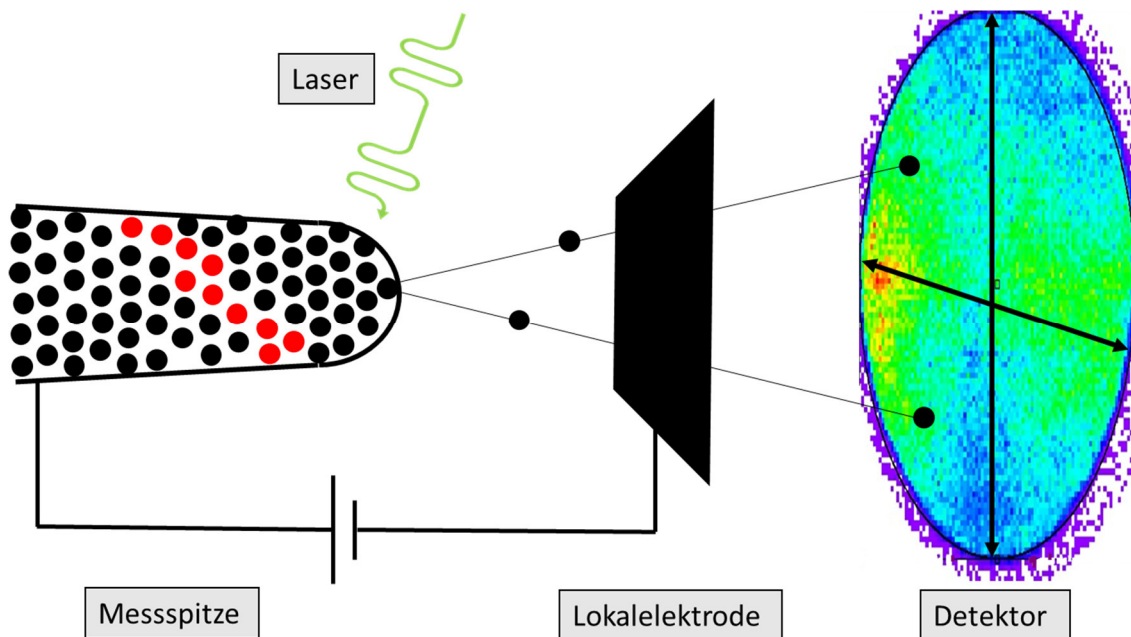
**Abbildung 2.2:** Der Verlauf der Energie mit zunehmendem Missorientierungswinkel einer Korngrenze. Die Abbildung wurde schematisch nachgezeichnet [21].

## 2.3 Atomsondentomographie

### 2.3.1 Messprinzip Atomsonde

APT ist eines der hochauflösendsten Charakterisierungsverfahren der Festkörperanalyse. Der schematische Messaufbau ist in Abbildung 2.3 graphisch dargestellt. An nadelförmigen Spitzen mit einem Durchmesser von zirka 100 nm wird bei kryogenen Temperaturen im Ultrahochvakuum eine positive Spannung angelegt. Durch zusätzliche Spannungs- oder Laserimpulse wird gezielte Feldevaporation von Atomen an der Oberfläche der Spitze ausgelöst, wodurch Atom für Atom evaporiert werden kann. Die Position der Atome und das

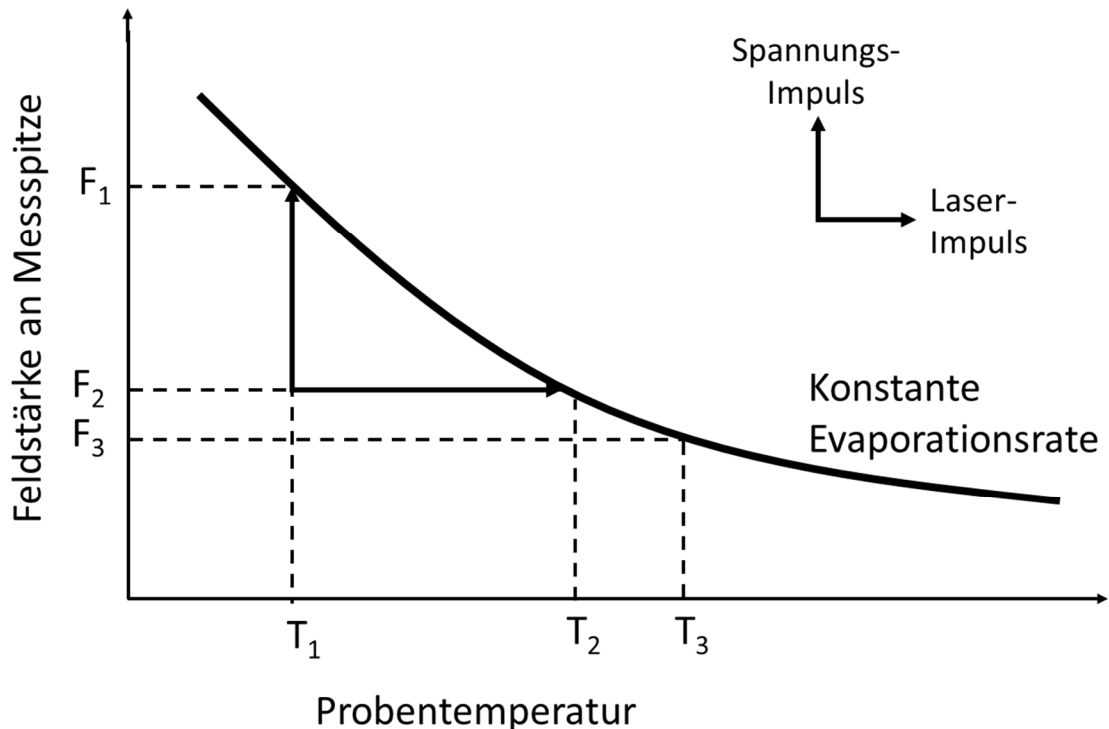
Masse-zu-Ladungsverhältnis für jedes detektierte Ion werden in einem positions-sensitiven Einzelatom-Detektor, beziehungsweise einem Flugzeit-Massenspektrometer bestimmt. Jedes ionisierte Atom kann durch sein spezifisches Masse-zu-Ladungsverhältnis identifiziert werden und seine Position in einem dreidimensionalen Modell rekonstruiert werden. Am Ende der Flugbahn bestimmt ein Detektor die x- und y- Position jedes ankommenden Ions in der Messspitze. Die Zeitdifferenz zwischen dem Evaporationsimpuls und dem Auftreffen des Ions am Detektor gibt Aufschluss über das elementspezifische Masse-Ladungsverhältnis. Die Ortskoordinate in Längsrichtung wird durch die Anzahl der Evaporationspulse ermittelt [24]. Nicht alle Atome der Messspitze werden vom Detektor erfasst. Die Detektoreffizienz liegt bei den in den letzten Jahren entwickelten so genannten Lokalelektroden Atomsonden bei zirka 60 % [25]. Die maximal erreichbare Konzentrationsauflösung liegt dabei theoretisch bei einem Atom pro Million Atome [26]. Schwierigkeiten macht dabei das begrenzte Messvolumen, welches zwar viele Millionen Atome enthalten kann, aber nur einen sehr kleinen lateralen Bereich der Probe abdeckt. Die typische maximal erreichbare Messlänge bei Atomsondenmessungen liegt im Bereich von einigen hundert Nanometern [27]. Die Koordinaten des Detektors und das Masse- Ladungsverhältnis sind die Information, die für jedes Ion durch die Atomsondentomographie ermittelt werden. Diese Daten geben Aufschluss über die Verteilung der Elemente in der Probe. Das rekonstruierte Volumen aller detektierten Teilchen ist ein Kegelstumpf mit zunehmendem Radius in der Form der Messspitze. Durch eine Messung entstehen typischerweise Datensätze von einigen 10 Millionen Ionen [28].



**Abbildung 2.3:** Darstellung des Funktionsprinzips der Atomsonde. Die Abbildung wurde schematisch nachgezeichnet [26].

Seit den ersten Aufnahmen mit Vergrößerungen auf atomarer Ebene von Müller [29] hat sich die Atomsondentomographie stetig verbessert und weiterentwickelt. In modernen Atomsonden wird durch Lokalelektroden mit einem Durchmesser von 20-50  $\mu\text{m}$  Durchmesser ein elektrisches Feld von mehreren 1000 V erzeugt. Der Abstand der Messspitze von der Lokalelektrode liegt ebenfalls im Bereich von 20-50  $\mu\text{m}$  [26]. Durch diesen kleinen Abstand ist

eine deutlich kleinere Spannung nötig um eine ausreichend große Feldstärke zu erreichen, um Evaporation von Ionen der Messspitze auszulösen [26]. Allerdings steigt mit kleiner werdendem Elektrodendurchmesser die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektrode beschädigt wird. Dies kann durch das Abbrechen größerer Teile der Messspitze passieren [30]. Die Evaporationsrate (ER) kann durch Veränderung der Temperatur und der Feldstärke an der Messspitze angepasst werden (Abbildung 2.4).



**Abbildung 2.4:** Der Verlauf des Graphen zeigt eine konstante Evaporationsrate in Abhängigkeit der Temperatur und des elektrischen Feldes. Die Abbildung wurde schematisch nachgezeichnet [26].

### 2.3.2 Probenpräparation für die Atomsondentomographie

Die zur Rückkonstruktion verwendeten Signale stammen direkt von evaporierten Ionen von der Oberfläche der Probe. Darum ist die Probenherstellung wesentlich für den Erfolg der APT. Für eine erfolgreiche Messung gelten folgende Anforderungen an die Messspitze:

- Die Probe muss einen Durchmesser von zirka 100 nm haben um Feldevaporation zu ermöglichen.
- Die Probenspitze muss eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen, um bei den elektrischen Feldern bei der Messung nicht zu versagen.
- Die zu untersuchenden Bereiche müssen im Messvolumen der Spitze liegen, welches abhängig vom Schaftwinkel der Probe eine Länge von zirka 100 nm hat.

Zur Probenherstellung etablierten sich sowohl das elektrolytische Dünnen, als auch besonders in den letzten Jahren die FIB Präparation.

### 2.3.2.1 Elektrolytische Präparation

Das elektrolytische Dünnen ist eine einfache Methode, um aus einem vorgefertigten Probenstück rasch eine spitzenförmige Probengeometrie zu erreichen. Dieses Verfahren ist schnell zielführend, wenn keine speziellen Bereiche des Materials untersucht werden sollen. Bis zu den späten 1990er Jahren wurden alle Proben für die Atomsonde elektrolytisch hergestellt [26]. Dadurch ist dieses Verfahren mittlerweile etabliert. Miller et al. [24] geben einen Überblick über die Herstellschritte der elektrolytischen Spitzenpräparation. Dabei werden aus dem Probenmaterial Stäbchen mit einem quadratischen Querschnitt herausgeschnitten. Diese werden vertikal und gleichmäßig in einem Elektrolyten bewegt. Eine elektrische Spannung führt zu einem Materialabtrag und damit zu einer Verjüngung des Querschnittes in der Mitte der Stäbchen, wodurch 2 Hälften mit jeweils einem spitzen Ende entstehen. Zwischen der Probe und einem kreisrunden Golddraht im Elektrolyten bewirkt eine Spannung im Bereich von 2-15 V eine adäquate Abtragsrate des Probenmaterials. Ein nachfolgender zweiter elektrolytischer Poliervorgang bei Spannungen von 1-5 V kann den Spitzenradius weiter verringern.

### 2.3.2.2 FIB- Präparation

Zahlreiche FIB- basierte Präparationsverfahren wurden für die Herstellung von Atomsonden-spitzen entwickelt. Durch kontrollierten Abtrag mit Gallium-Ionen können ausgewählte Bereiche, wie Korngrenzen, im Messvolumen positioniert werden [9,27,31]. Dabei können beliebige Probenpositionen ausgewählt und auch zusätzlich für die Präparation herausgehoben werden. Bei dieser Lift-Out Methode wird eine Korngrenze von einer elektrolytisch polierten Oberfläche für die Präparation ausgewählt und aus dem Material freigeschnitten. Durch Platinabscheidung wird dieses Probenstück auf einen Mikro-manipulator befestigt und kann anschließend in der gewünschten Orientierung auf einen Halter angeschweißt werden. Dadurch ist es möglich die Korngrenze parallel zum elektrischen Feld für die Messung zu positionieren und so die mechanischen Belastungen auf die Korngrenze zu minimieren, was die Wahrscheinlichkeit eines Bruches an der Korngrenze während der Messung senkt. Dies ist besonders bei der Messung von spröden Grenzflächen, wie sie in Molybdän vorkommen können, von großer Bedeutung [28]. Die finale Präparation dieser gezielt ausgewählten Probenbereiche erfolgt wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben mittels kreisförmigen Abtrag im FIB. Diese Methode ist sehr zeitaufwändig, aber kann vielfältig angewandt werden, wodurch eine Probenpräparation aus fast jedem Ausgangsmaterial möglich ist [32, 33].

Um die Lage dieser Bereiche, speziell von Korngrenzen, in den letzten Präparationsschritten nachverfolgen zu können sind hochauflösende Bildgebungsverfahren nötig, da Korngrenzen bei diesen Vergrößerungen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) nicht ausreichend Kontrast geben. Im nachfolgenden Kapitel werden kombinierte Verfahren zur Probenpräparation mittels FIB, welche sich in der Vergangenheit etabliert haben, beschrieben.



### 2.3.2.3 Korrelative Finalpräparation

#### **Finale Präparation mit Bildgebung mittels Transmissionselektronenmikroskopie**

Durch unterschiedliche Orientierung der Körner entsteht ein Kontrast in TEM Aufnahmen, wodurch die Position der Grenzfläche sichtbar wird. Somit kann durch den Einsatz des TEM die hochauflösende Bildgebung ermöglicht werden und dadurch die Erfolgsquote bei ortsgenauen Atomsondenanalysen gesteigert werden.

Im TEM kann sowohl eine höhere Auflösung wie in üblichen REM- Aufnahmen, als auch mehr Kontrast erreicht werden, was die Lokalisierung des Analysebereichs erleichtert. Der Wechsel der Probe vom FIB ins TEM nach jedem Präparationsschritt ist mit einem hohen Zeitaufwand verbunden. Durch das häufige Transferieren zwischen den Mikroskopen werden die Proben zusätzlich kontaminiert [32].

#### **Finale Präparation mit Bildgebung mittels Transmission Kikuchi Diffraction**

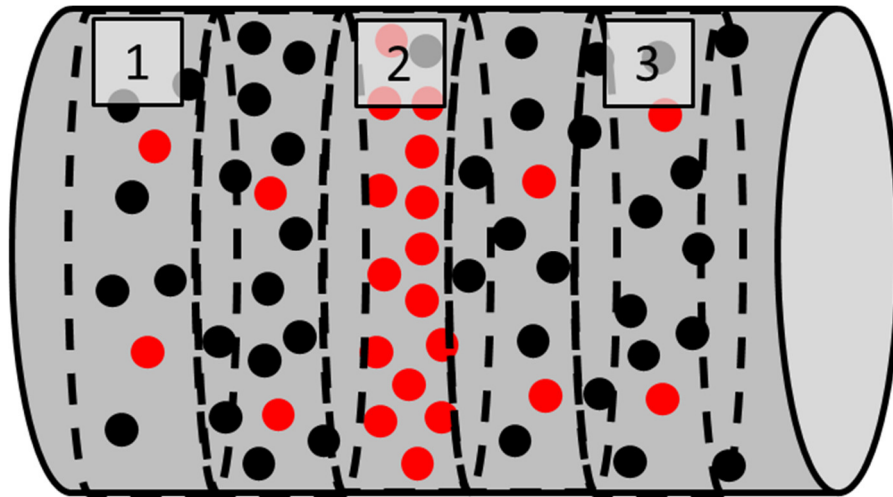
Transmission Kikuchi Diffraction (TKD) ist auch unter dem Namen Transmissions-Elektronenrückstreubeugung (t-EBSD) bekannt und wird generell in der Charakterisierung von nanokristallinen Strukturen verwendet [34]. Durch die hohe Auflösung, welche größer wie in üblichen EBSD Systemen ist, können Korngrenzen bis zum finalen Präparationsschritt lokalisiert werden und im begrenzten Messvolumen der Spitze positioniert werden [35,36]. Durch die Informationen aus den Kikuchiliniien der Durchstrahlungselektronen kann die Position, als auch die Misorientierung der Korngrenze ermittelt werden. Somit können Rückschlüsse auf die Chemie und die Kristallographie für jede Messung getroffen werden.

### 2.3.3 Datenauswertung von Korngrenzen

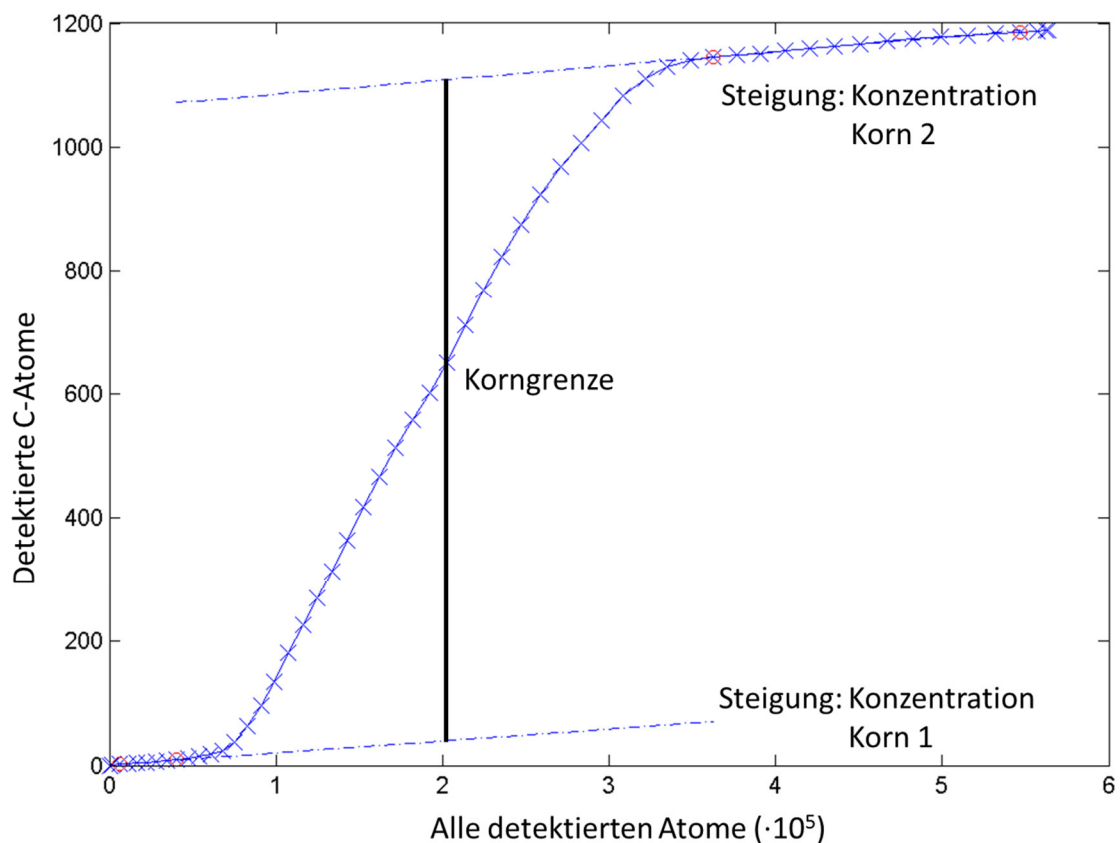
Da am Detektor nicht alle evaporierten Ionen ankommen und damit nicht detektiert werden können, ist es schwierig detaillierte Informationen über die Kristallographie des analysierten Volumens zu erhalten. Die Datensätze in modernen Messsystemen bestehen typischerweise aus einer Million bis hin zu einer Milliarde detektierten Ionen. Die maximal erreichbare Detektoreffizienz bei modernsten Systemen liegt bei zirka 80 % [37].

Eindimensionale Konzentrationsprofile dienen zur graphischen Darstellung der Gehalte der segregierenden Elemente an der Korngrenze. Die x-Achse verläuft dabei normal auf die Korngrenzenebene.

Für die Analyse der Segregationsgehalte an den Grenzflächen kann der Interfacial Excess Wert (IFEV) verwendet werden. Dieser gibt die Anzahl der zusätzlichen Atome pro Fläche an. Dazu wird ein Zylinder durch die Korngrenze im rückkonstruierten Messvolumen gelegt. Alle Atome innerhalb dieses Bereiches werden für die Berechnung des IFEV berücksichtigt. Dieser Zylinder wird in einzelne Scheiben konstanter Länge unterteilt und die Anzahl der Atome jedes Elements in diesen Scheiben erfasst (Abbildung 2.5). Werden diese Werte kumulativ addiert, erhält man ein so genanntes Ladder-Diagramm (Abbildung 2.6). Der sprunghafte Anstieg in der Mitte dieses Graphen zeigt die Überschusskonzentration an der Korngrenze. Die konstante Steigung links und rechts davon zeigt die Konzentration im Korninneren. Um den IFEV zu ermitteln wird die Differenz auf der y-Achse zwischen den Bereichen konstanter Steigung durch die Grundfläche des Zylinders dividiert. Dieser Vergleichswert für die Korngrenzenbelegung verschiedener Messung entspricht der Fläche unter der Kurve des 1D-Profiles [38].



**Abbildung 2.5:** Die Konzentration der Fremdatome (rot) wird in jeder Scheibe des Zylinders gemessen. Im Bereich einer Korngrenze (2) kann diese Konzentration deutlich höher wie in den umliegenden Körnern (1) und (3) sein.



**Abbildung 2.6:** Das Ladder-Diagramm einer Mo-C APT Messung zeigt graphisch die Anzahl der detektierten Kohlenstoff Atome über der Anzahl aller detektierten Atome. Für dieses Diagramm werden alle Atome innerhalb eines Zylinders, der normal auf die Korngrenzfläche steht, berücksichtigt (Abbildung 2.5). Aus der Steigung der einzelnen Abschnitte kann die Konzentration der detektierten Elemente ermittelt werden.

## 3 Experimentelles

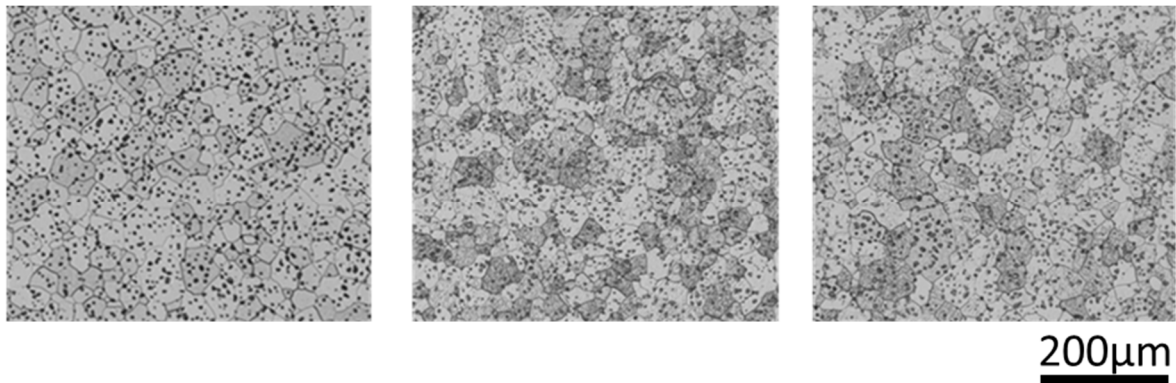
### 3.1 Probenmaterial

Das untersuchte Probenmaterial wurde in einem pulvermetallurgischen Sinterprozess hergestellt. Neben der technisch reinen Probensorte (Mo) wurden zusätzlich mit Kohlenstoff (Mo-C) beziehungsweise Bor (Mo-B) dotierte Vergleichsmaterialien untersucht. Zusätzlich zu diesen drei Probensorten wurde eine weitere kohlenstoffdotierte Probe hergestellt, welche in einer separaten Sinterfahrt ohne Bor dotiertem Material gesintert wurde (Mo-C Ref.). Die anderen drei Probensorten wurden alle in derselben Sinterfahrt gefahren. Das Einbringen der Legierungselemente erfolgte am Beginn des pulvermetallurgischen Prozesses. Nach dem Mischen der Ausgangsmaterialien erfolgte ein kaltisostatisches Pressen gefolgt von einem Sinterprozess bei Temperaturen über 1800 °C. Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben. Die Werte wurden mittels Verbrennungsanalyse, Induktiv gekoppelter Plasma-Atomemissionsspektrometrie, Trägergasanalyse beziehungsweise Atomadsorptionsspektrometrie von Plansee SE ermittelt. Die Bestimmungsgrenze (= Grenze für hohe Messgenauigkeiten) für die Elemente in Tabelle 2 ist mit Ausnahme von Phosphor 5 µg/g. Bei geringeren Gehalten sind keine genauen quantitativen Aussagen mehr möglich.

**Tabelle 2:** Chemische Analyse der untersuchten Probensorten Mo-B, Mo-C, Mo-C Ref. und Mo in [µg/g]. Die Untersuchungen wurden von Plansee SE durchgeführt.

	B	C	O	N	P	S
Mo-B	63	7	5	3	3	1
Mo-C	2	61	4	3	2	1
Mo-C Ref.	<5	63	<5	<5	<10	<5
Mo	2	3	9	4	3	0

Nach dem Sintern erfolgte kein weiterer Umform- oder Wärmebehandlungsprozess. Die nachfolgenden Gefügebilder (Abbildung 3.1) zeigen deutlich die Restporosität des Materials bei einer einheitlichen Korngröße von zirka 30 µm. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Dichtemessung laut Auftriebsmethode. Verglichen mit der Dichte von reinem Molybdän (10,28 g/cm<sup>3</sup>) ergeben sich die in Tabelle 3 berechneten Werte.



**Abbildung 3.1:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von technisch reinem Mo, Mo-C, Mo-B.

**Tabelle 3:** Die Dichte der verschiedenen dotierten Proben gemessen von Plansee SE mit der archimedischen Auftriebsmethode. Die relative Dichte wurde durch den Vergleich der Dichte von reinem, porenfreiem Molybdän ( $10,28 \text{ g/cm}^3$ ) berechnet.

	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	Relative Dichte [%]
Mo-B	9,505	92,5
Mo-C	9,615	93,5
Mo	9,74	94,8

### 3.2 EBSD-Untersuchungen

Die Charakterisierung der Mikrostruktur wurde durch EBSD in einem FEI Versa 3D DualBeam Elektronenmikroskop durchgeführt. Die Aufnahmen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV mit einer EDAX Hikari XP Kamera im Analytikmodus erstellt. Dabei wurde eine Schrittweite von  $1 \mu\text{m}$  und ein Strom von 11 nA bei einem Arbeitsabstand von 10 mm gewählt. Um eine gute Oberflächenqualität zu erzielen, wurden die Proben mechanisch und anschließend in 12,5 % Schwefelsäure in Ethanol elektrolytisch poliert. Der Poliervorgang erfolgte mit einem LectroPol-5 von Struers [39,40]. Die Datenauswertung erfolgte mit der EDAX OIM 7 Software.

### 3.3 Mechanische Prüfverfahren

Die mechanischen Kennwerte wurden in einem 3-Punkt- Biegeversuch von der Firma Plansee SE ermittelt. Die Versuche wurden an 30 mm langen Proben mit quadratischem Querschnitt ( $6 \times 6 \text{ mm}^2$ ) durchgeführt. Die Prüfung erfolgte im gesinterten Zustand nach einer 2- stündigen Spannungsarmglühung bei  $760 \text{ }^\circ\text{C}$  in Wasserstoffatmosphäre und bei geschliffener Probenoberfläche. Der Auflagerabstand betrug dabei 20 mm, der Biegerollenradius 1,5 mm. Die

Prüfgeschwindigkeit wurde mit 10 mm/min festgelegt. Für die Bestimmung des SDÜ wurden die maximalen Biegewinkel für alle Probensorten bei Temperaturen von -60°C bis 180°C gemessen. Aus dem Verlauf dieses Biegewinkels über der Temperatur wurde der SDÜ ermittelt.

Zusätzlich zu den 3-Punkt-Biegeversuchen wurden Zugversuche bei Raumtemperatur von Plansee SE an RRS 4x20mm-Proben mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Messlänge von 20 mm durchgeführt. Die Proben wurden aus Sinterstäben der gleichen Geometrie und mit derselben Spannungsarmglühung wie die Biegeproben gefertigt. Die Belastungserhöhung erfolgte im elastischen Bereich mit 30 MPa/s, danach wurde die Geschwindigkeit auf 5 mm/min bis zum Versagen der Probe erhöht.

### 3.4 Transmissionselektronenmikroskopie

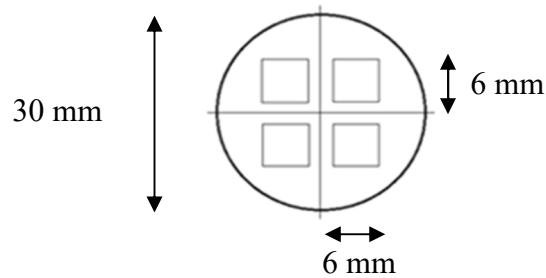
Für Gefügeaufnahmen bei höheren Vergrößerungen wurden scheibenförmige Proben mit einem Accutom-5 Trenngerät von Struers mit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Trennscheibe normal zur Längsachse aus Bruchstücken der Biegeproben gefertigt. Aus dem Zentrum dieser Platten wurden kreisrunde Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm gestanzt, welche mit Siliziumkarbid Schleifpapier auf eine Dicke von 100 µm nass geschliffen wurden. Zur Erzielung einer glatten Oberfläche wurde die Körnung der Schleifpapiere schrittweise von 800 auf 1200, 2400 und 4000 reduziert. In der Mitte der Probe erfolgte eine weitere Dünnung mittels 12,5 % Schwefelsäure in Ethanol in einem TenuPol-5 von Struers [41]. Der Elektrolyt wurde dabei auf -5 °C bis 10 °C gekühlt. Bei Überschreiten des einheitslosen Lichtschwellwertes von 140 wurde der Vorgang beendet. Die dadurch entstandenen durchstrahlbaren Bereiche wurden in einem Philips CM12 mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV analysiert. Besonderes Hauptaugenmerk wurde auf korngrenzennahe Bereiche gelegt, welche auf mögliche Karbide beziehungsweise Boride untersucht wurden.

Die Auswertung der TEM- Aufnahmen wurde durch die Software Digital Micrograph™ 3.7.1.6 von Gatan durchgeführt.

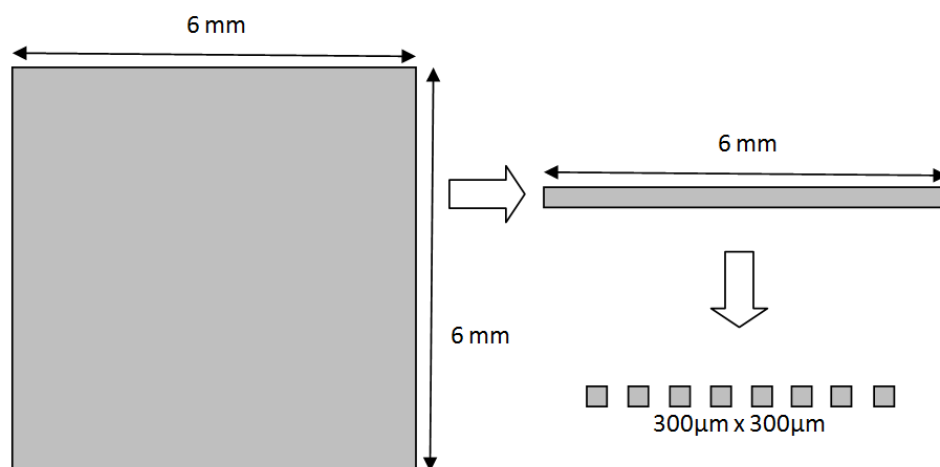
### 3.5 Atomsondenuntersuchungen

#### 3.5.1 Probenentnahme

Für alle Atomsondenuntersuchungen wurden Stäbe aus den 3-Punkt-Biegeproben mit einer Accutom-5 Präzisionssäge von Struers auf einen Querschnitt von 300x300 µm<sup>2</sup> und einer Länge von zirka 15 mm geschnitten (Abbildung 3.2). Diese Biegeproben wurden aus Sinterstäben mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 300 mm entnommen. Die folgenden Grafiken, Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3, zeigen die Auswahl der Biegeproben aus den Sinterstäben beziehungsweise den Zuschnitt der Stäbe für die Atomsonden-spitzenherstellung.



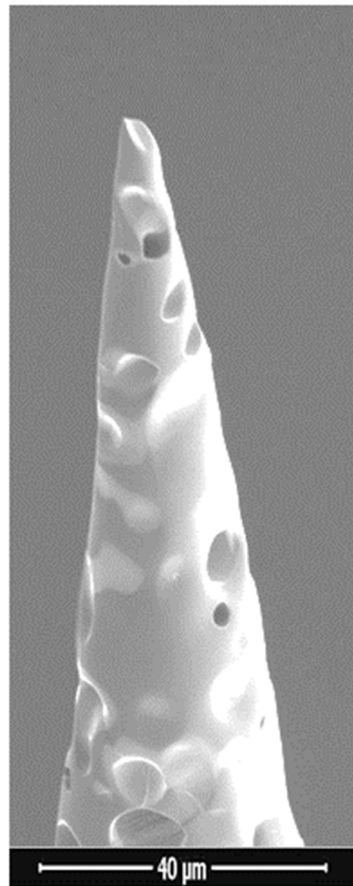
**Abbildung 3.2:** Die 6x6 mm<sup>2</sup> großen Biegeproben wurden aus Sinterstäben mit einem Durchmesser von 30 mm entnommen.



**Abbildung 3.3:** Eine Skizze des Probenschnittes aus dem links abgebildeten Bruchstück der Biegeprobe. Alle Skizzen in dieser Abbildung sind Querschnittsaufnahmen, die Länge beträgt zirka 15 mm.

### 3.5.2 Probenpräparation

Diese herausgeschnittenen Stäbe wurden durch elektrolytischen Abtrag in 12,5 % Schwefelsäure in Ethanol gedünnt (siehe Kapitel 2.3.2). Abbildung 3.4 zeigt eine Mo-C Spitze, welche aufgrund der Porosität im gesinterten Zustand auch nach einem 2-stufigen elektrolytischen Polierverfahren einen Spitzenradius von zirka 10 µm aufweist. Da für die Atomsondenmessung Spitzenradien von maximal 100 nm benötigt wurden, musste der Querschnitt der vorbehandelten Proben weiter mittels FIB verkleinert werden. Dies erfolgte an einem Versa 3D DualBeam™ Mikroskop, ausgestattet mit einem Gasinjektionssystem (GIS) und einem Mikromanipulator (Omniprobe™ 100-1).



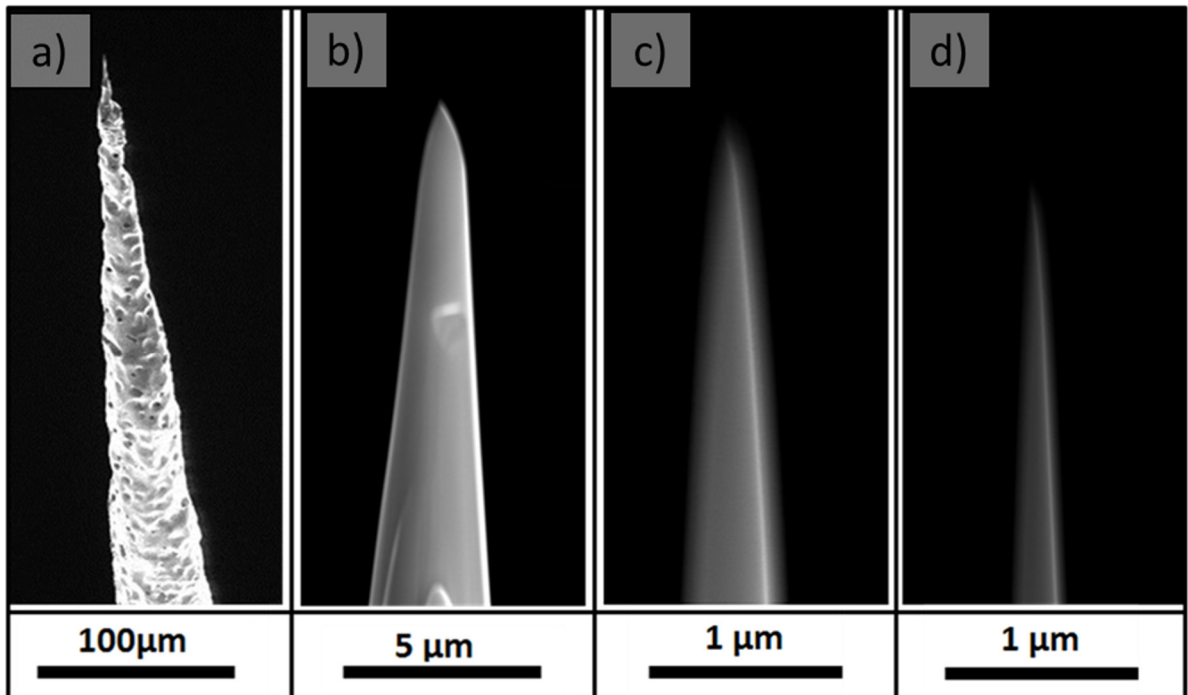
**Abbildung 3.4:** Die APT-Probe, die nach einem zweistufigen elektrolytischen Präparationsverfahren einen Durchmesser im  $\mu\text{m}$ -Bereich aufweist. Die hohe Porosität ist deutlich zu erkennen.

### 3.5.2.1 Zielpräparation

Durch Abtragen konnten Korngrenzen in den ersten 100 nm einer Atomsondenspitze positioniert werden. In Abbildung 3.5 sind die typischen FIB-unterstützten Präparationschritte sichtbar.

Abbildung 3.5 a) zeigt den hohen Anteil an Poren im elektrolytisch gedünnten Zustand. Der Querschnitt dieses porösen Ausgangszustandes wurde mittels parallel zur Spitze eintreffenden Galliumionen von außen nach innen weiter verjüngt. Um ausreichend mechanische Stabilität zu gewährleisten wurde darauf geachtet, dass keine Poren unmittelbar im vorderen Teil der Spitze liegen. Abbildung 3.5 b) – d) zeigen Aufnahmen bei der Präparation mit immer kleiner werdendem Spitzenradius. Bei zunehmender Vergrößerung war die Korngrenze im Sekundärelektronenbild nicht mehr zu erkennen und TKD wurde verwendet, um die Position der Korngrenze nachzuweisen. Dieses Verfahren wird im nächsten Absatz beschrieben. Durch weiteren, kreisförmig von außen nach innen verlaufenden Abtrag wurde Material entfernt, bis die Korngrenze in den ersten 200 nm der Spitze lag. Dabei war zu jeder Zeit die richtige Wahl der Parameter des Ionenstrahles notwendig, um die Abtragsrate zu kontrollieren. Im letzten Schritt des Abtragens wurde die Beschleunigungsspannung von 30 kV auf 5 kV herabgesetzt, um den Einfluss von Galliumionenimplantation zu vermindern [42]. Der Strom wurde mit abnehmender Querschnittsfläche der Spitze von zirka 100 pA auf 16 pA reduziert. Für den groben Zuschnitt am Beginn der Präparation (Abbildung 3.5 a)) wurde ein Strom von bis zu 5 nA verwendet. Diese Präparationstechnik war besonders bei kleinen

Korngrößen und elektrolytisch vorbereiteten Spitzen mit einem kleinen Schaftwinkel schnell zielführend.

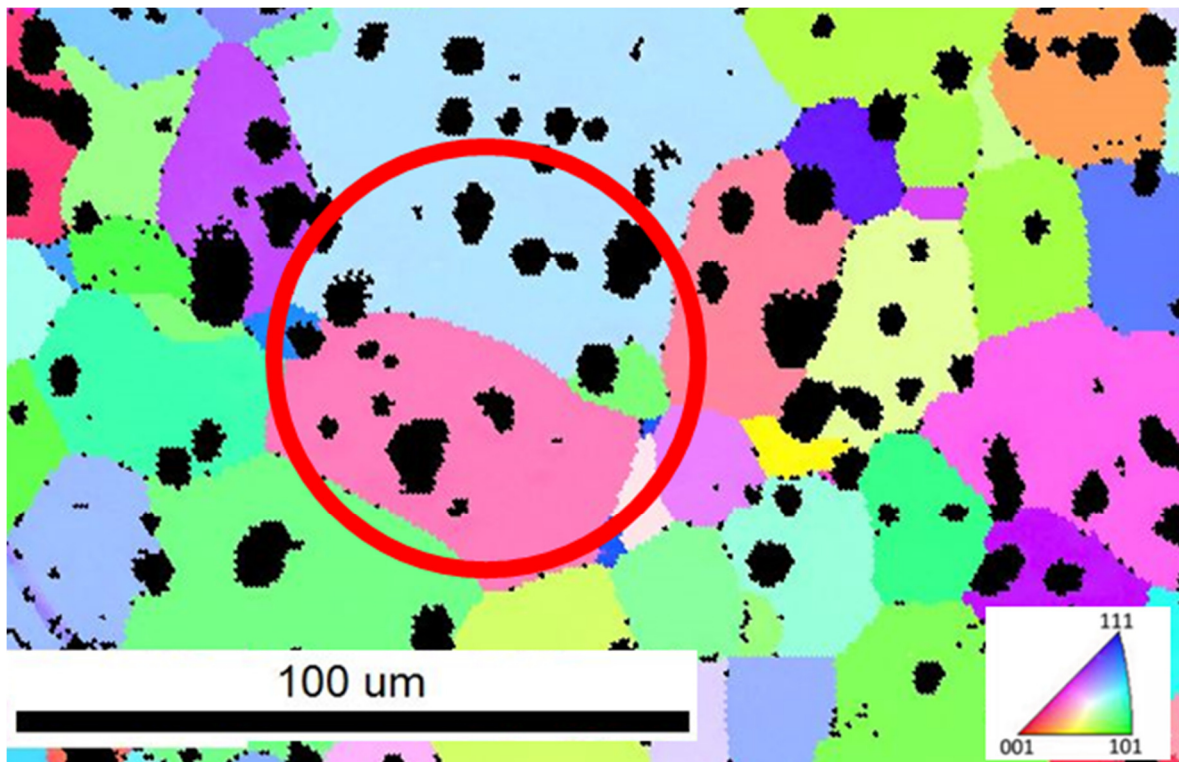


**Abbildung 3.5:** Verschiedene Präparationsschritte von der elektrolytisch gedünnten bis zur fertigen APT- Spitze (siehe Text).

### 3.5.2.2 Lift-Out Methode

Zur Präparation von Grenzflächen mit geringer Festigkeit wurde die Lift-Out Methode verwendet. Somit können möglichst senkrecht ins Probeninnere verlaufende Korngrenzen gezielt ausgewählt werden und parallel zum elektrischen Feld in der Atomsonde positioniert werden, was die Wahrscheinlichkeit auf einen Bruch bei der Messung an der spröden Korngrenzfläche minimiert. Trotzdem kann eine oberflächlich gerade verlaufende Korngrenze sich in zunehmender Tiefe rasch krümmen, was durch die fehlende Tiefeninformation während der Präparation nicht im Vorhinein erkannt werden kann. Abbildung 3.6 zeigt die Auswahl einer Korngrenze aus einer elektrolytisch polierten EBSD- Probe. Als Auswahlkriterien wurden ein möglichst gerader Verlauf der Grenzfläche, eine ähnliche Korngröße der beiden umgebenden Körner, und eine Korngrenzlänge von mehr als 20 µm herangezogen. Die großen schwarzen Bereiche zeigen deutlich die Poren an der elektrolytisch präparierten Oberfläche.



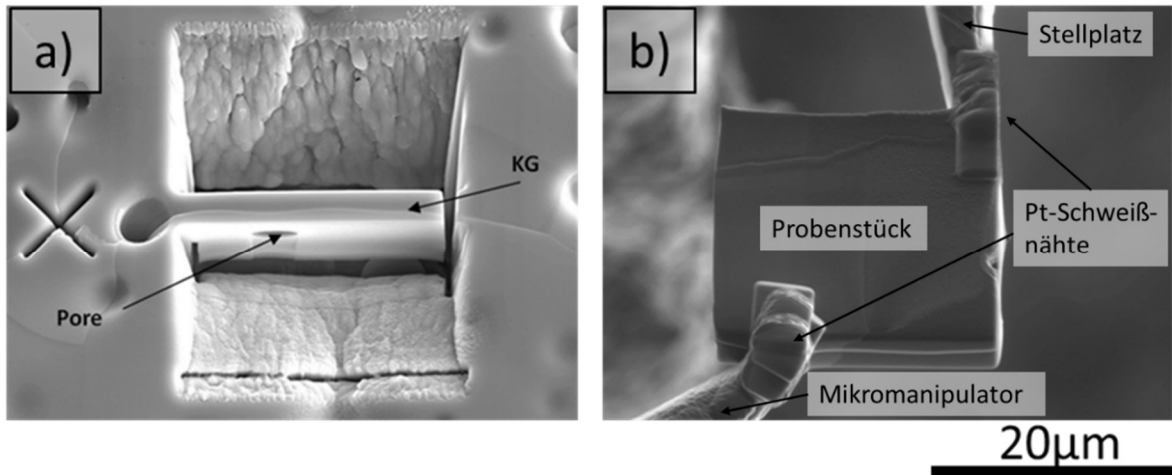


**Abbildung 3.6:** Die Auswahl einer geeigneten Korngrenze erfolgt nach den im Text genannten Kriterien in einer EBSD- Aufnahme. Die schwarzen Bereiche zeigen Messpositionen mit einem Konfidenzindex von kleiner als 0,1. Die eingekreiste Korngrenze wurde in dem nachfolgend beschriebenen Verfahren herausgehoben.

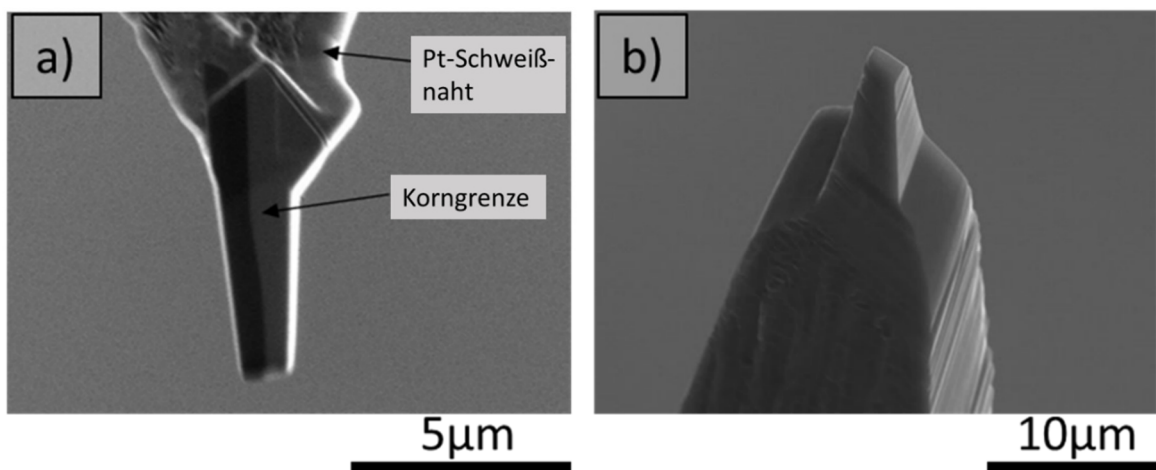
Auf beiden Seiten der Korngrenze wurde das Material im Korninneren entfernt, um einen Balken an der Korngrenze freizuschneiden (Abbildung 3.7). Die Tiefe der freigeschnittenen Bereiche beträgt mindestens  $8\ \mu\text{m}$ . Auf der vorderen Seite der Lift-Out Probe ist in Abbildung 3.7 a) eine Pore zu erkennen. Die Porosität des gesinterten Zustandes erschwerte die Präparation und senkte die Erfolgsquote, da versteckte Poren während der Präparation und bei der Messung zum Bruch der Probenspitze führen können.

Nach dem Freischneiden wurde das Probenstück mit Hilfe eines Mikromanipulators herausgehoben (Abbildung 3.7 b). Für diesen und einige weitere Präparationsschritte der Lift- Out Technik war ein Fixieren der Probenstücke auf dem Mikromanipulator beziehungsweise dem Probenhalter nötig. Dies wurde durch die gezielte Abscheidung von Platin aus einer gasförmigen Verbindung erreicht. Für Verbindungsschichten, welche die Probe auf dem Halter bei der Atomsondenmessung befestigten, wurde die Platinabscheidung durch den Elektronenstrahl ausgelöst. Dafür wurde eine geringe Beschleunigungsspannung der Elektronensäule verwendet, wodurch viele Sekundärelektronen entstanden sind, welche die Bindung der Gasmoleküle brachen und so für eine hohe Abscheidungsrate verantwortlich waren [43]. Für schnelles Fixieren der Probenstücke auf dem Mikromanipulator wurde der Ionenstrahl für die Schichtabscheidung verwendet. Die Parameter des Elektronen- und Ionenstrahls sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Das herausgeschnittene Probenstück wird daraufhin auf mehrere Stellplätze eines Probenhalters aufgeteilt und aufgeschweißt (Abbildung 3.7 b), Abbildung 3.8 a)). In dieser Arbeit wurde ein Probenhalter mit fünf Stellplätzen (Abb.3.8 b)) verwendet. Nach dem Positionieren und Fixieren der Proben auf dem Halter werden die Probenstücke wiederum mittels FIB-Zielpräparation zu einer Spitze gefertigt. Die kreuzförmige Markierung im linken Bereich der Abbildung 3.7 a) wurde zur Driftkorrektur während des Freischneidens verwendet.



**Abbildung 3.7:** a) Der Bereich um eine ausgewählte Korngrenze wird freigeschnitten und zum Herausheben vorbereitet. b) Dieses freigeschnittene Probenstück wird mittels eines Mikromanipulators herausgehoben und auf den Probenhalter geschweißt.



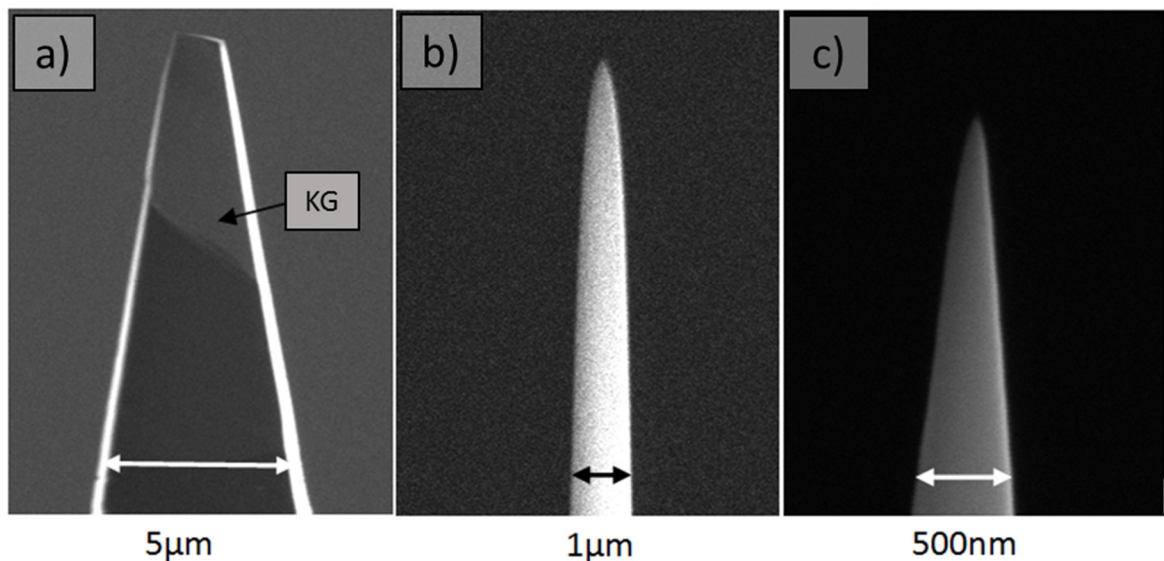
**Abbildung 3.8:** a) Das Probenstück wird durch eine Pt-Schweißnaht am Probenhalter fixiert und auf fünf Stellplätze aufgeteilt. b) Die rechte Abbildung zeigt einen fertig präparierten Stellplatz des Probenhalters.

**Tabelle 4:** Parameter der Platinabscheidung zur Fixierung der Proben am Mikromanipulator und am Probenhalter bei der Lift-Out Methode.

	Beschleunigungsspannung [kV]	Strom [pA]
Elektronenstrahl	2	4000
Ionenstrahl	30	30

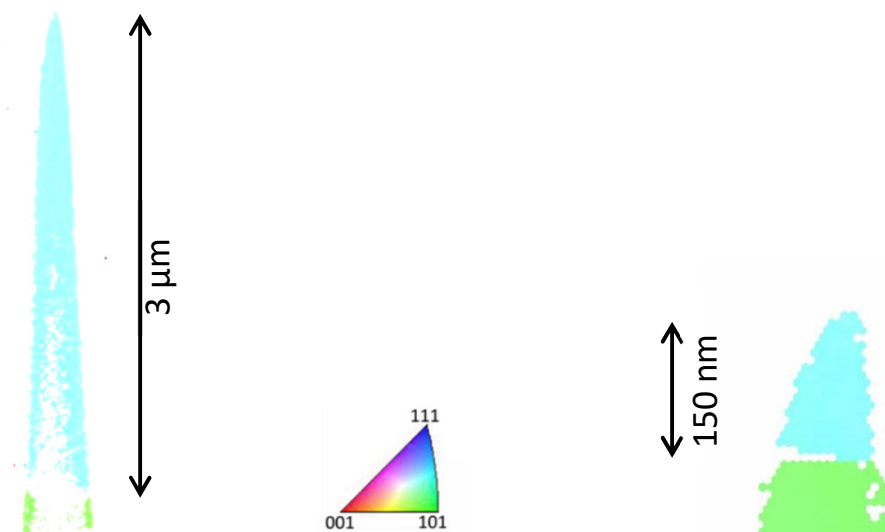
### 3.5.2.3 Transmission Kikuchi Diffraction

Mit der Zielpreparation und der Lift-Out Methode können interessante Bereiche in der Messspitze positioniert werden. Bei kleiner werdendem Spitzenradius wird es immer schwieriger diese Positionen auf der Probe zu erkennen, weshalb hochauflösendere Verfahren zur Bildgebung, wie die Durchstrahlungselektronenmikroskopie zu verwenden sind. Abbildung 3.9 zeigt die zunehmend schwieriger zu erkennende Korngrenze bei der Präparation. Abhilfe bietet dabei das TKD Verfahren. Durch eine spezielle Anordnung des EBSD- Detektors ist es in dem in dieser Arbeit gewählten Messaufbau möglich die Bildgebung parallel zu der Präparation in der Kammer des FIB durchführen zu können (Abbildung 3.10).



**Abbildung 3.9:** a) Die Korngrenze ist nach dem pyramidalen Rundschneiden gut zu erkennen. b) und c) Bei zunehmender Vergrößerung wird diese immer schlechter sichtbar.

Elektronen mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV können die Spitze bis zu einer Dicke von wenigen 100 nm durchstrahlen. Durch eine spezielle Anordnung der Elektronensäule, der Ionensäule, der Probe und des EBSD-Detektors in der Kammer des FIB mit einem Winkel von 52° zwischen Messspitze und dem Elektronenstrahl kann die Bildgebung parallel zur Präparation erfolgen. Schrittweiten von 100 bis 10 nm mit einem 4 mal 4 Binning ermöglichen eine bestmögliche Abbildung der Atomsondenspitzen (Abbildung 3.10).



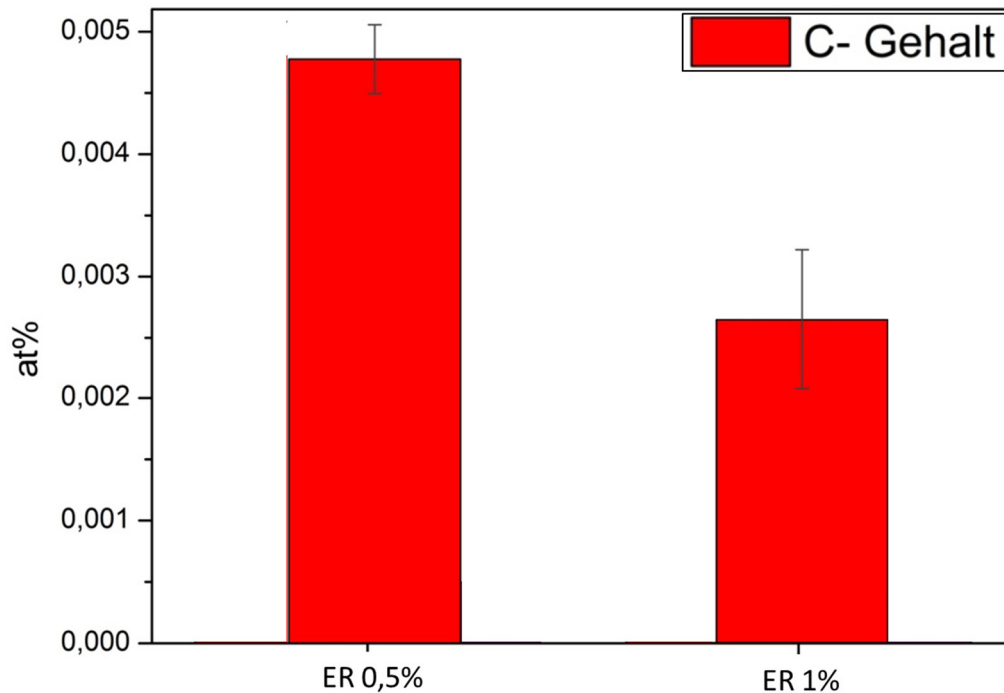
**Abbildung 3.10:** TKD-Aufnahmen zu 2 verschiedenen Zeitpunkten der Präparation. Die Korngrenze ist durch die Orientierungsunterschiede der beiden Körner deutlich zu erkennen.

Für die Herstellung der Atomsondenspitzen für die Bulkchemiemessung wurde das elektrolytische Präparationsverfahren mit anschließendem ringförmigen Schneiden verwendet. Proben für die Korngrenzmessungen der Mo-C, der Mo-B und der Mo-C Ref. Probe wurden ebenfalls elektrolytisch vorbereitet. Aus dieser Ausgangsprobe wurde eine Korngrenze mittels Zielpräparation im Messvolumen positioniert. Aufgrund der spröden Grenzflächen wurde bei der Mo-Probensorte die Lift-Out Methode für die Korngrenzanalyse herangezogen, damit die Korngrenze möglichst parallel zum elektrischen Feld bei der Messung in der Atomsonde ausgerichtet ist.

### 3.5.3 Parameter für die Atomsondenmessungen

Die Atomsondenmessungen wurden an einer LEAP® 3000X HR von Cameca durchgeführt. Für die Messungen wurden sowohl Einzelspitzen, als auch Probenhalter mit 5 Stellplätzen für Lift- Out Proben verwendet.

Die ER für die Korngrenzmessungen wurde nach folgender Parameterstudie (Abbildung 3.11) gewählt. Dabei wurde diese Rate, welche den Prozentsatz an Impulsen angibt durch die Evaporation von Atomen der Messspitze ausgelöst wird, zwischen 0,5 % und 1 % variiert.



**Abbildung 3.11:** Der Vergleich der Evaporationsraten (ER) 0,5 % beziehungsweise 1 % auf die Detektion von Kohlenstoff in einer Mo-B Messspitze. Es zeigt sich eine signifikant höhere Detektionsrate bei einer ER von 0,5 %.

Aufgrund der höheren Detektionsrate für das leichte Dotierelement Kohlenstoff wurde für die Messung der Korngrenzen eine ER von 0,5 % gewählt. Bei einer zu hohen ER kann es zur Ionisation von mehreren Kohlenstoffatomen pro Impuls kommen. Dadurch können nicht alle Ionen vom Detektor einzeln erfasst werden und so wird ein geringerer Gehalt gemessen (Abbildung 3.11). Zusätzlich wird die Probenspitze bei einer ER von 0,5 % bei der Messung weniger mechanisch belastet. Aus diesen Gründen wurde diese Rate auf 0,5 % angepasst. Für Bor wird ähnliches Verhalten wie für Kohlenstoff erwartet.

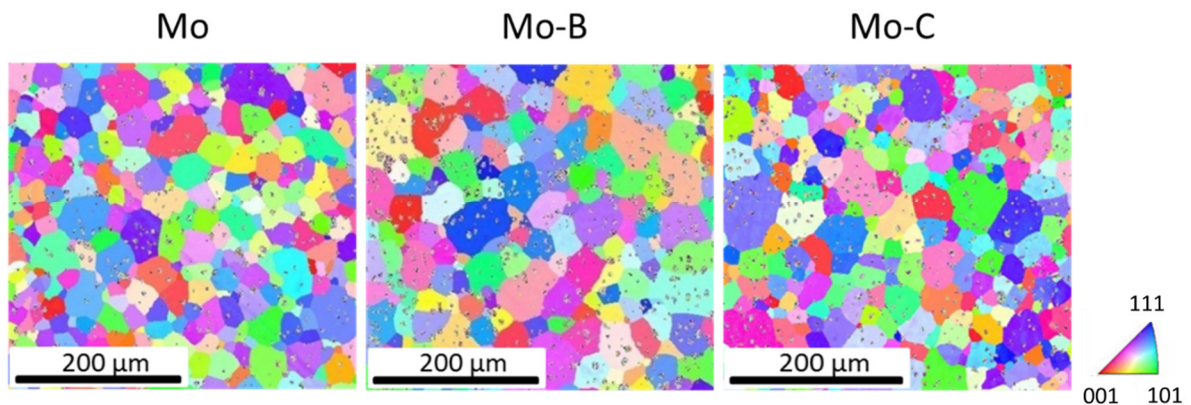
Für die Korngrenzmessung wurde der Laser Modus mit einer Pulsrate von 250 kHz und einer Pulsenergie von 0,6 nJ verwendet. Die Messungen wurden bei einer maximalen elektrischen Spannung von 12500 V und einem Vakuum von zirka  $3 \cdot 10^{-11}$  mbar durchgeführt, wobei die Spitzen konstant auf 60 K gekühlt wurden. Der Laser Modus beansprucht die Probe weniger stark, wodurch die Erfolgsquote steigt.

Für die Rückkonstruktion der Daten der Atomsondenmessungen wurde die Software IVAS™ 3.6.8 Software von Cameca verwendet.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 EBSD Untersuchungen

Die Analyse der EBSD Aufnahmen zeigt ein homogenes Gefüge. Die Korngröße ist für alle Probensorten gleich und liegt einheitlich bei zirka 30  $\mu\text{m}$ . Es zeigt sich keine Vorzugsorientierungsrichtung der Gefügestruktur. Sowohl im Korninneren, als auch an den Korngrenzen, ist die Porosität an den schlecht indizierten Bereichen deutlich zu erkennen (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1:** EBSD Aufnahmen aller Probensorten zeigen ein einheitliches homogenes Gefüge mit einer Korngröße von zirka 30  $\mu\text{m}$ . Die schlecht indizierten Bereiche weisen auf die Poren des gesinterten Zustandes hin.

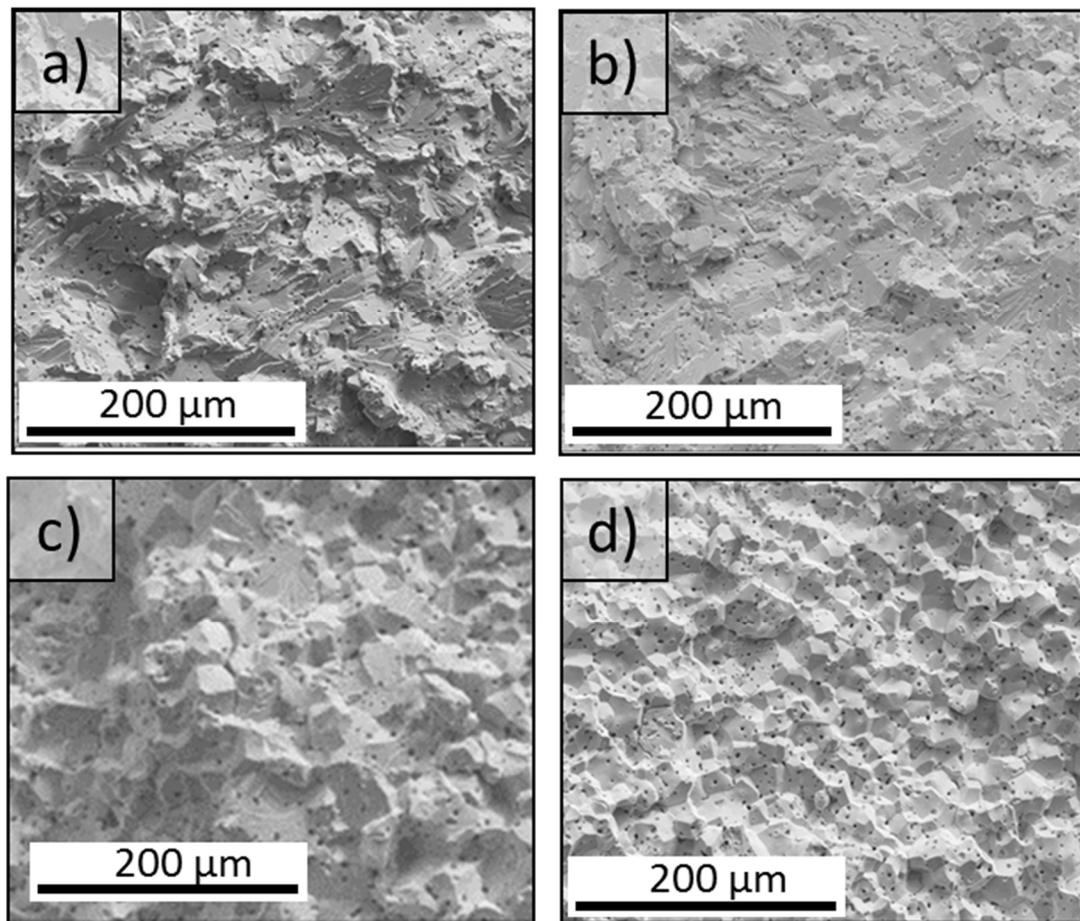
### 4.2 Mechanische Prüfverfahren

#### 4.2.1 3-Punkt-Biegeversuch

Durch die Zugabe von Kohlenstoff als auch Bor konnte eine Änderung des Bruchverhaltens im 3-Punkt-Biegeversuch von interkristallin zu transkristallin beobachtet werden. In Abbildung 4.2 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen der Biegeproben zu sehen. Abbildung 4.2 a) (Mo-C) und Abbildung 4.2 b) (Mo-B) zeigen transkristallines Bruchversagen. Die Mo-Probe in Abbildung 4.2 d) hingegen weist eine interkristalline Bruchfläche auf. Abbildung 4.2 c) zeigt sowohl den interkristallinen als auch den transkristallinen Anteil der Bruchfläche der Mo-C Ref. Probe. Alle Aufnahmen in Abbildung 4.2 sind von Biegeproben entstanden, welche bei der jeweils tiefsten Prüftemperatur geprüft worden sind. Diese Temperatur betrug  $-60^{\circ}\text{C}$  für Mo-C und Mo-B,  $0^{\circ}\text{C}$  für Mo und  $20^{\circ}\text{C}$  für Mo-C Ref. Bei zirka  $100^{\circ}$  ist der maximale Biegewinkel erreicht.

Zusätzlich zur Bruchmodusänderung wurde bei den dotierten Proben eine Erhöhung der Duktilität durch höhere, maximal erreichbare Biegewinkel festgestellt. Die SDÜ-Temperatur der Proben im gesinterten Zustand ändert sich durch die Legierungselemente von  $130^{\circ}\text{C}$  auf  $0^{\circ}\text{C}$  (Abbildung 4.3). Durch die Ergebnisse der Biegeversuche an Mo-C Ref. Proben bei Prüftemperaturen von  $20^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$  konnte festgestellt werden, dass die SDÜ-Temperatur

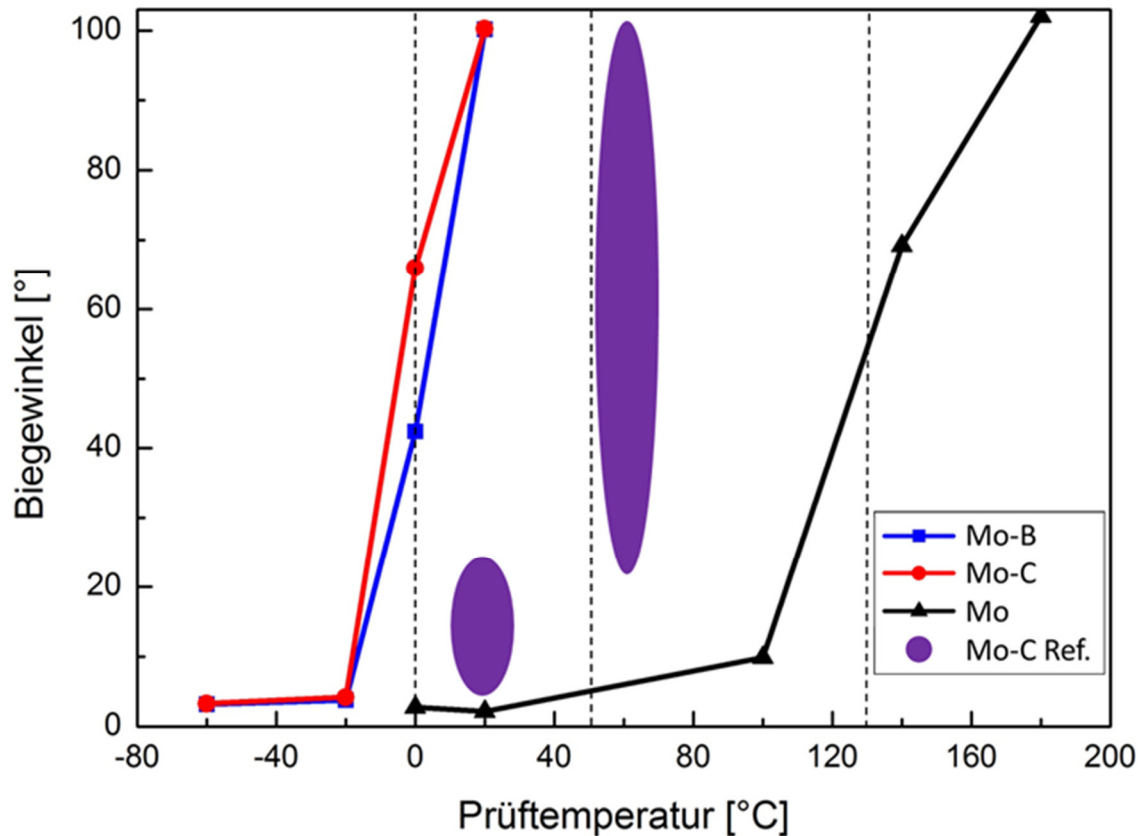
bei dieser Probensorte im Bereich von zirka 50°C liegt. Eine Übersicht über die im Biegeversuch ermittelten SDÜ-Temperaturen ist in Tabelle 5 aufgelistet.



**Abbildung 4.2:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchflächen aus dem 3-Punkt-Biegeversuch bei der jeweils tiefsten gemessenen Temperatur (siehe Text). Durch die Zugabe von Kohlenstoff beziehungsweise Bor ändert sich das Bruchverhalten von inter- zu transkristallin. a) Mo-C, b) Mo-B, c) Mo-C Ref. und d) Mo.

**Tabelle 5:** Übersicht der aus dem 3-Punkt-Biegeversuch ermittelten SDÜ-Temperatur für die Proben Mo, Mo-C Ref., Mo-B und Mo-C.

	SDÜ Temperatur [°C]
Mo	0
Mo-C Ref.	50
Mo-B	130
Mo-C	130



**Abbildung 4.3:** Verlauf des Biegewinkels in einem 3-Punkt-Biegeversuch in Abhängigkeit der Prüf­temperatur. Die strichlierten Linien zeigen die graphisch ermittelten SDÜ-Temperaturen.

#### 4.2.2 Zugversuch

Die Ergebnisse des Zugversuchs bei Raumtemperatur sind in Tabelle 6 aufgelistet. Dabei zeigt die mit Kohlenstoff dotierte Probe sowohl die höchste Zugfestigkeit, als auch die höchste Bruchdehnung. Bor erhöht ebenfalls beide Kennwerte, aber dabei konnte kein Anstieg der  $R_{p0,2}$ -Dehngrenze festgestellt werden.

Durch beide Dotierungselemente änderte sich das Bruchverhalten im Zugversuch von interkristallin zu transkristallin.

**Tabelle 6:** Kenn­daten des Zugversuchs bei Raumtemperatur.

	Mo-B	Mo-C	Mo
$R_{p0,2}$ [MPa]	394	434	406
$R_{eH}$ [MPa]	403	465	408
$R_{eL}$ [MPa]	369	409	375
$R_m$ [MPa]	520	534	462
Bruchdehnung [%]	30,2	41,0	2,7

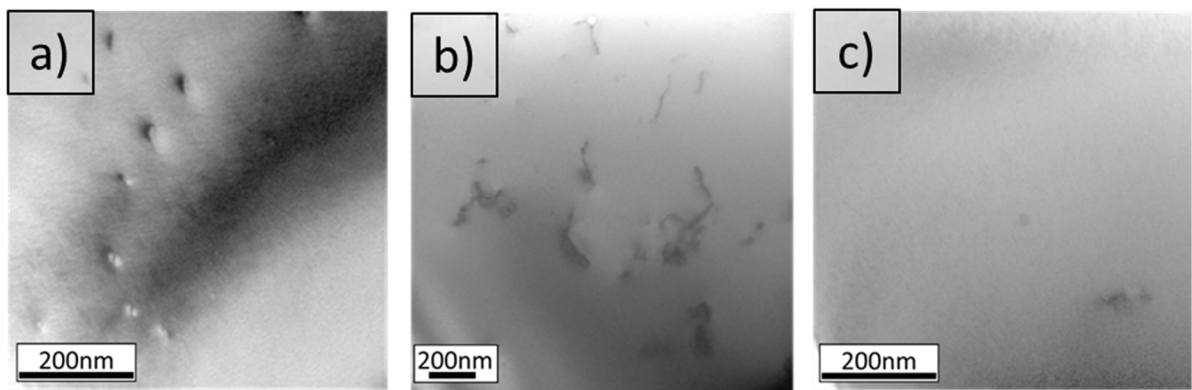


### 4.3 Hochauflösende Elektronenmikroskopie

Um auszuschließen, dass große Mengen des zugegebenen Bors und Kohlenstoffs in Boriden bzw. Karbiden abgebunden ist, wurde das Gefüge und speziell korngrenzennahe Bereiche auf Ausscheidungen untersucht. Dazu wurden großflächige Bereiche mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Es zeigte sich ein homogenes Gefüge frei von Ausscheidungen. Zusätzlich wurden einzelne Gefügebrauchstücke jeder Legierungsvariante transmissionselektronenmikroskopisch durchstrahlt (Abbildung 4.4).

In der Mo-B Probe wurde an einer einzelnen Probenposition nanometergroße Strukturen beobachtet, welche als Boridausscheidungen interpretiert wurden. Durch die geringe Teilchengröße konnte aber keine qualitative Analyse durchgeführt werden.

In der Mo-C Probe und der reinen Mo Probe konnten keine Ausscheidung detektiert werden. Die linienförmigen Strukturen in der Aufnahme der Mo-C Probe sind Versetzungen, welche durch die Probenpräparation eingebracht worden sein können.

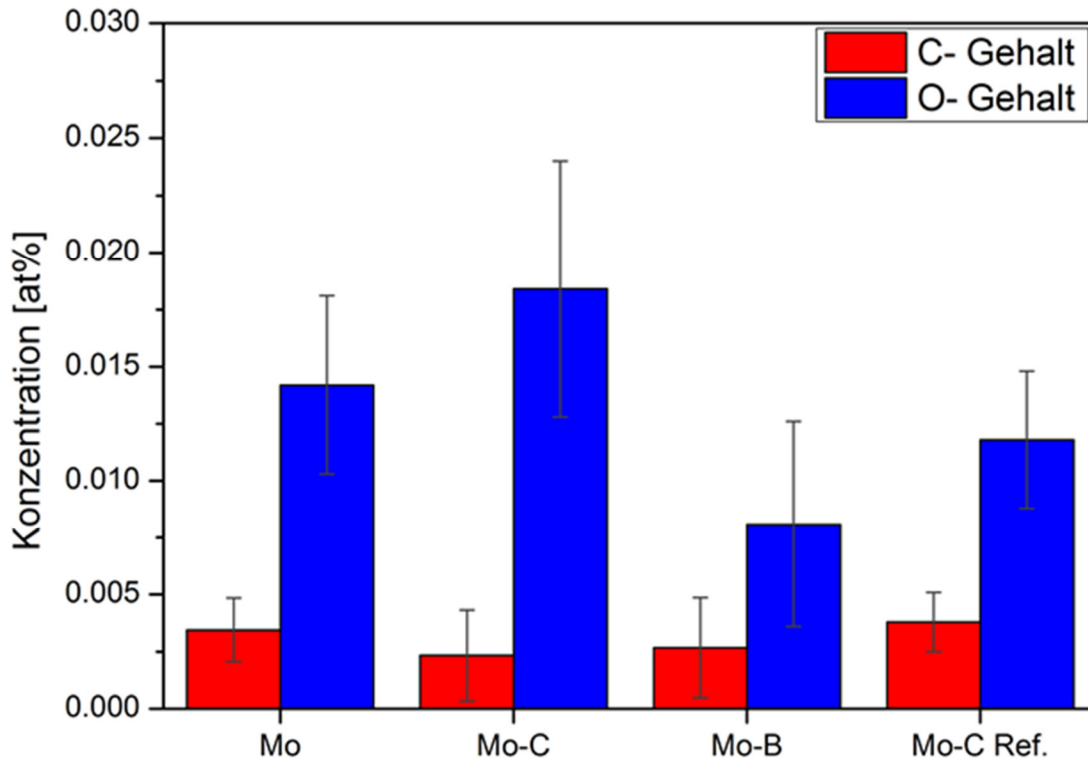


**Abbildung 4.4:** TEM Hellfeldaufnahmen von a) Mo-B, b) Mo-C und c) Mo. Nur an einer vereinzelt Position der Mo-B Probe wurden Ausscheidungen gefunden.

### 4.4 Atomsondenmessungen

#### 4.4.1 Bulkmessungen

Die Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte der Matrix in allen 4 Systemen (Mo, Mo-C, Mo-B und Mo-C Ref.) wurde mittels APT bestimmt. Abbildung 4.5 zeigt einen Überblick der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte der Matrix. Es wurde neben Molybdän nur Kohlenstoff und Sauerstoff detektiert. Dabei wurden keine signifikanten Unterschiede im Kohlenstoffgehalt im Korninneren zwischen den verschiedenen Probensorten gefunden. Im Sauerstoffgehalt zeigen sich geringe Differenzen, die Mo-B weist dabei die niedrigste und die Mo-C Probe die höchste Konzentration im Bulk auf.

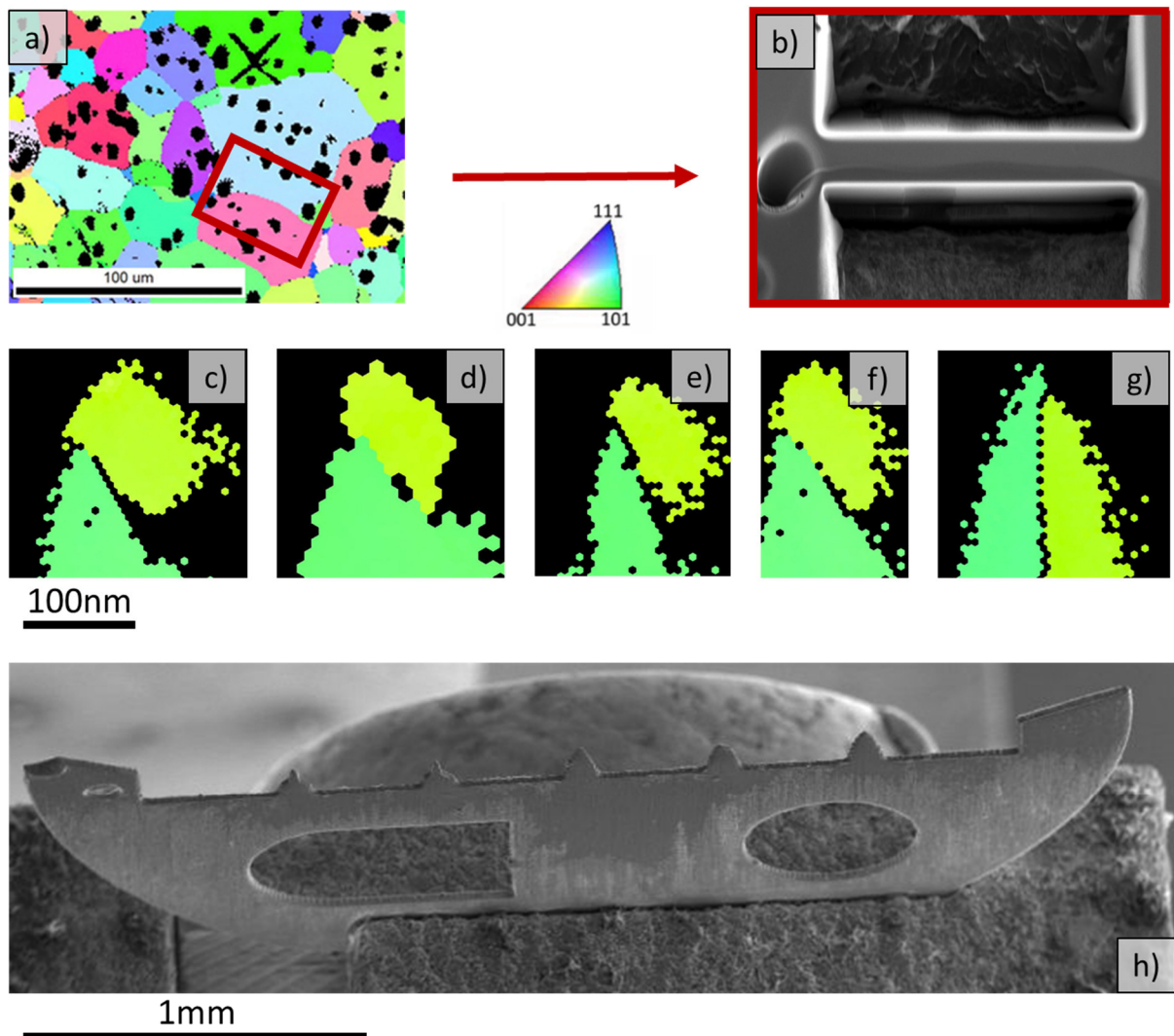


**Abbildung 4.5:** Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt im Korninneren von Molybdän für alle 4 Varianten (Mo, Mo-C, Mo-B und Mo-C Ref.).

#### 4.4.2 Korngrenzmessungen

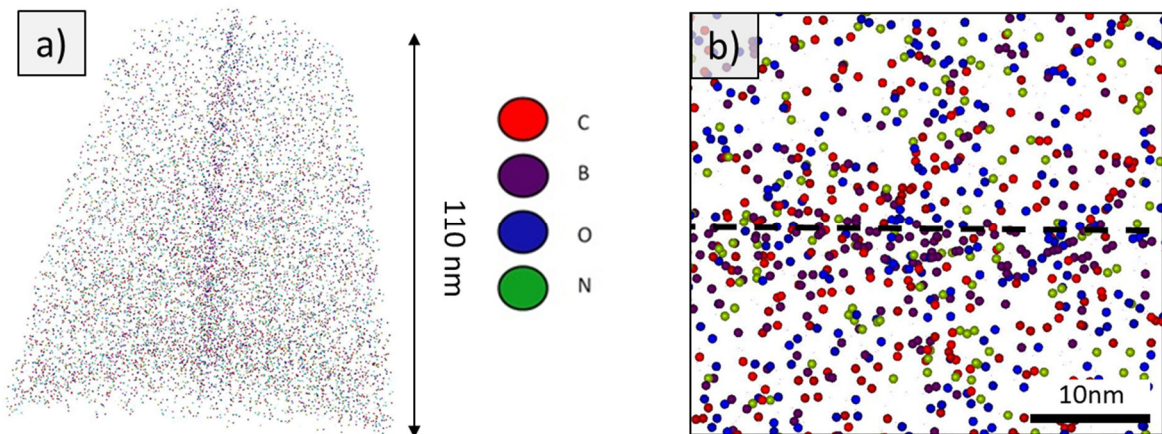
##### 4.4.2.1 Korngrenzmessungen an technisch reinem Molybdän

Für die Atomsondenuntersuchungen von Korngrenzen der technisch reinen Molybdänproben wurde die Lift-Out Methode verwendet, da sowohl der Biegeversuch, als auch der Zugversuch makroskopisch sprödes Korngrenzenverhalten dieser Probensorte zeigten. Durch die Wahl dieser Präparationsart kann die mechanische Belastung auf die Grenzfläche durch eine möglichst senkrechte Orientierung zum elektrischen Feld bei der Messung minimiert werden [44]. Abbildung 4.6 zeigt die Auswahl einer Korngrenze mit einer Missorientierung von  $49^\circ$  für die Lift-Out Methode aus einer EBSD Aufnahme und die 5 daraus gefertigten Messspitzen.



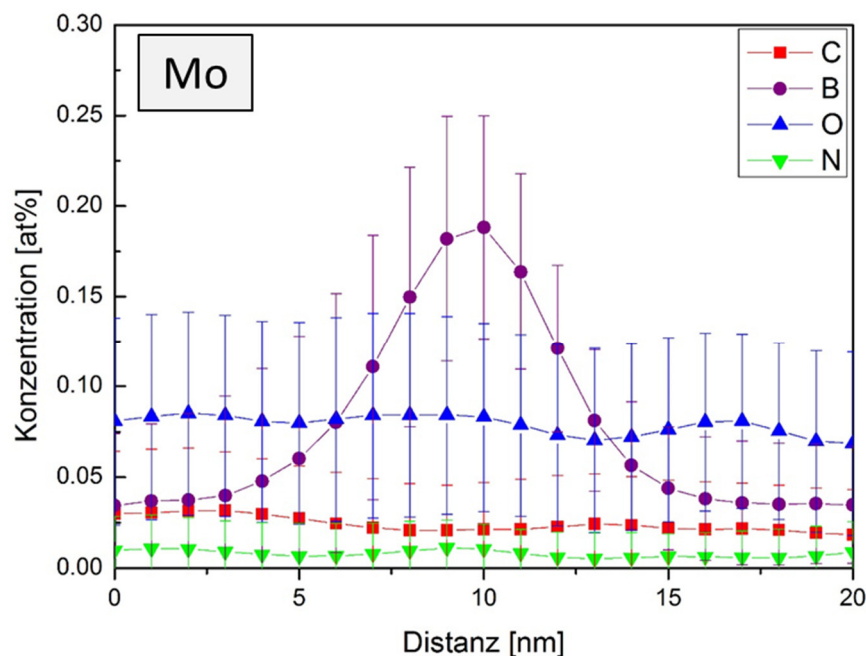
**Abbildung 4.6:** Aus der Mo-Probe wurde aus einer EBSD-Aufnahme die rot markierte Korngrenze für die Lift-Out Methode ausgewählt und freigeschnitten, a) und b). In der Mitte sind TKD-Aufnahmen der daraus gefertigten Messspitzen abgebildet, c)-g). Die Präparation und Messung der Lift-Out Proben erfolgte an einem Molybdänhalter mit 5 Stellplätzen h). Die Missorientierung der Korngrenze beträgt  $49^\circ$ .

Bei der technisch reinen Molybdänprobensorte führten schon geringe Abweichung der Korngrenzebene von der Richtung des elektrischen Feldes bei der Messung zu einem Bruch an der Grenzfläche. Von den mehreren gefertigten Korngrenzstücken hielt die Grenzfläche nur an zwei Messspitzen stand. TKD-Aufnahmen dieser Proben sind in Abbildung 4.6 d) und g) abgebildet. An zwei weiteren präparierten Probenhaltern mit jeweils 5 Spitzen konnten keine erfolgreichen Messungen verzeichnet werden. Abbildung 4.7 zeigt die dreidimensionale Rekonstruktion einer exakt senkrecht positionierten Korngrenze. Eine TKD-Aufnahme dieser Probe im final präparierten Zustand ist in Abbildung 4.6 g) zu sehen. In Abbildung 4.8 ist das dazugehörige eindimensionale Konzentrationsprofil zu sehen. Abbildung 4.9 zeigt die Messung eines Stückes der Grenzfläche, bis es zu einem Bruch der Messspitze gekommen ist. Diese Probe ist in der TKD-Aufnahme in Abbildung 4.6 d) zu sehen. Die Missorientierung der ausgewählten Mo-Korngrenze beträgt  $49^\circ$ .



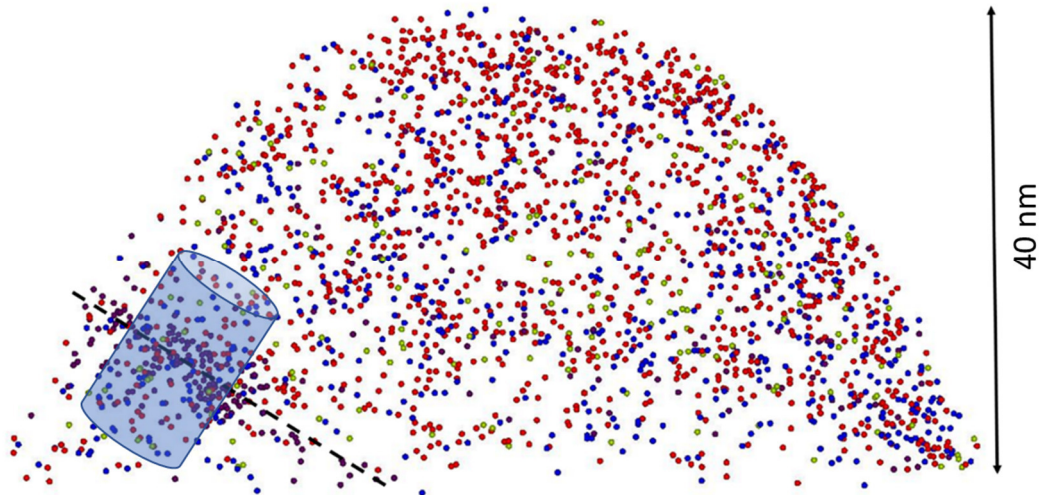
**Abbildung 4.7:** a) 3D-Rückkonstruktion des Messvolumens einer Mo-Korngrenzmessung. b) Zeigt eine um 90° gedrehte Detailaufnahme aus der Rückkonstruktion in a). Die TKD-Aufnahme dieser Messspitze ist in Abbildung 4.6 g) zu sehen. Zur besseren Übersicht sind nur die Elemente Kohlenstoff, Bor, Sauerstoff und Stickstoff eingeblendet. Die Missorientierung der abgebildeten Korngrenze beträgt 49°.

Bor konnte an der Korngrenze der Mo-Probe detektiert werden (Abbildungen 4.7 bis 4.10). Durch eine bestimmte kristallographische Orientierung von Polstrukturen der beiden Körner zum Feld bei der Messung in der Atomsonde zeigt sich eine Aufweitung der segregierten Elemente der Korngrenze durch Oberflächendiffusion. Dadurch können sich die Elemente an der Grenzfläche auf einen weiten Bereich aufteilen, was den Verlauf des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehaltes in Abbildung 4.8 erklärt.

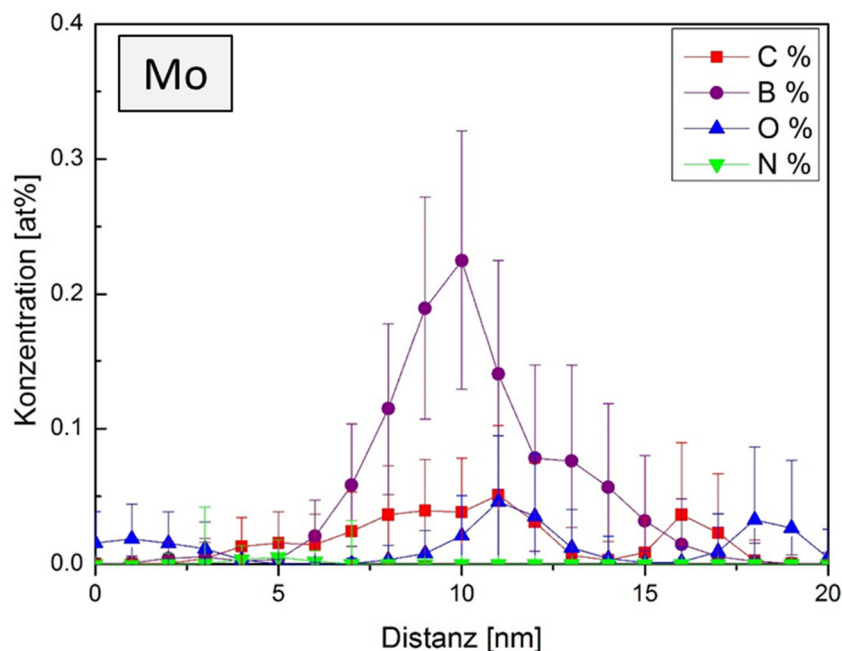


**Abbildung 4.8:** Das zu Abbildung 4.7 korrespondierende eindimensionale Konzentrationsprofil der segregierenden Elemente an einer Korngrenze der Mo-Probensorte. Die x-Achse (Distanz) verläuft normal auf die Korngrenzfläche.

Die Konzentrationsprofile in Abbildung 4.8 zeigen den selben Verlauf wie in einer zweiten Mo-Korngrenzmessung in Abbildung 4.10 für Bor. Zusätzlich ist ein erhöhter Gehalt von Kohlenstoff und Sauerstoff an der Grenzfläche zu erkennen. Durch den kleinen gemessenen Bereich fließen weniger Atome zur Messung ein. Der Durchmesser des zur Analyse herangezogenen Korngrenzstücks in Abbildung 4.9 beträgt 10 nm.



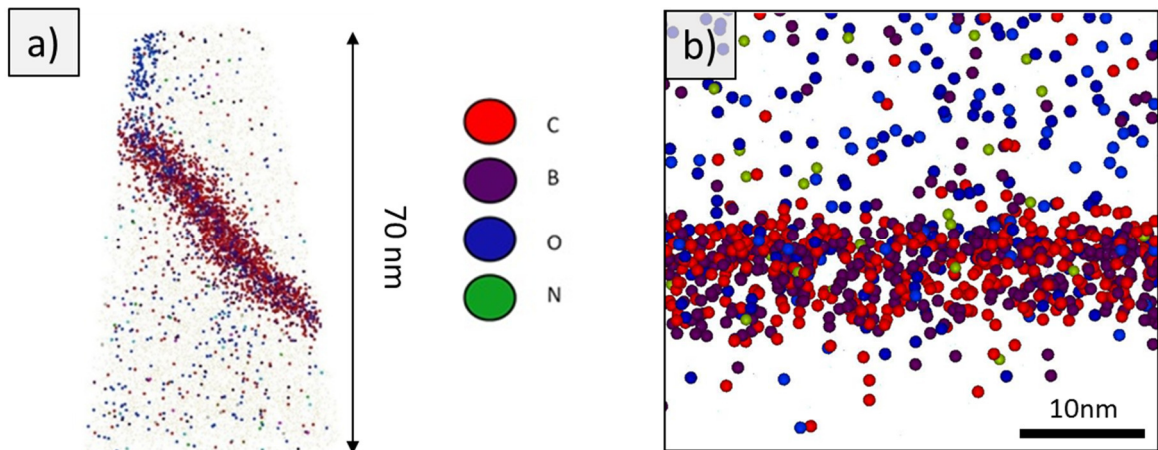
**Abbildung 4.9:** 3D-Rückkonstruktion der Verteilung der Elemente einer Atomsondenmessung eines Mo-Korngrenzstücks. Die TKD-Aufnahme dieser Messspitze ist in Abbildung 4.6 d) zu sehen. Alle Atome innerhalb des abgebildeten Zylinders werden in der Messung in Abbildung 4.10 berücksichtigt. Zur besseren Übersicht sind nur die Elemente Kohlenstoff, Bor, Sauerstoff und Stickstoff eingeblendet.



**Abbildung 4.10:** Das zu Abbildung 4.9 korrespondierende eindimensionale Konzentrationsprofil der segregierenden Elemente an einer Korngrenze der Mo- Probensorte. Die x-Achse (Distanz) verläuft normal auf die Korngrenzfläche.

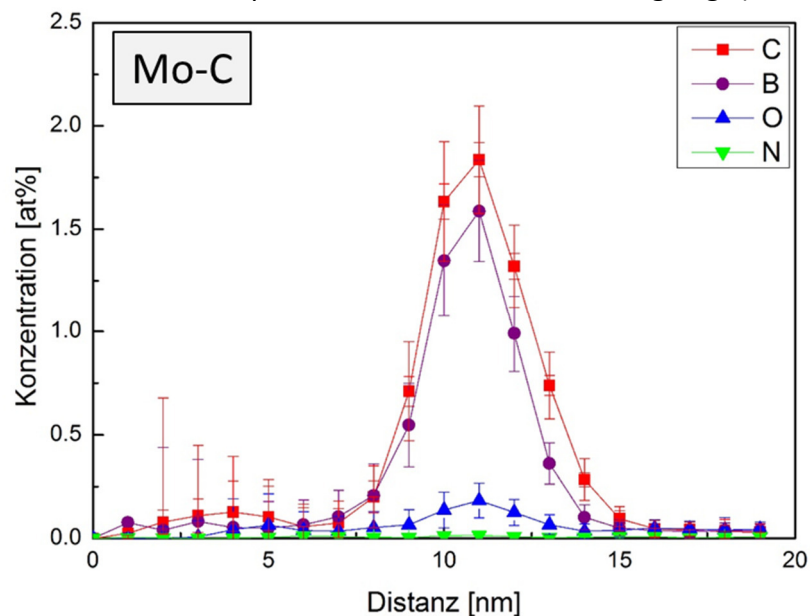
#### 4.4.2.2 Korngrenzmessungen Mo-C

Für die Analyse einer Mo-C Korngrenze durch APT wurde die Zielpräparation mittels FIB, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, verwendet. Die Länge des visualisierten Volumens des Ausschnittes in Abbildung 4.11 beträgt 70 nm und hat einen maximalen Durchmesser von 60 nm. Abbildung 4.12 zeigt das dazugehörige Konzentrationsprofil normal auf die Korngrenzfläche über eine Länge von 20 nm. Die Missorientierung zwischen den beiden Körnern dieser Messung beträgt  $24^\circ$ . Für diese Probensorte wurden 2 erfolgreiche Messungen in der Auswertung berücksichtigt.



**Abbildung 4.11:** a) 3D-Rückkonstruktion des Messvolumens einer Mo-C Korngrenzmessung. b) Zeigt eine in die Horizontale gedrehte Detailaufnahme aus der Rückkonstruktion in a). Die Missorientierung der Korngrenze beträgt  $24^\circ$ . Zur besseren Übersicht sind nur die Elemente Kohlenstoff, Bor, Sauerstoff und Stickstoff eingeblendet.

Für die Darstellung der Gehalte der segregierenden Elemente an der Korngrenze wurde ein eindimensionales Konzentrationsprofil durch das Messvolumen gelegt (Abbildung 4.12).



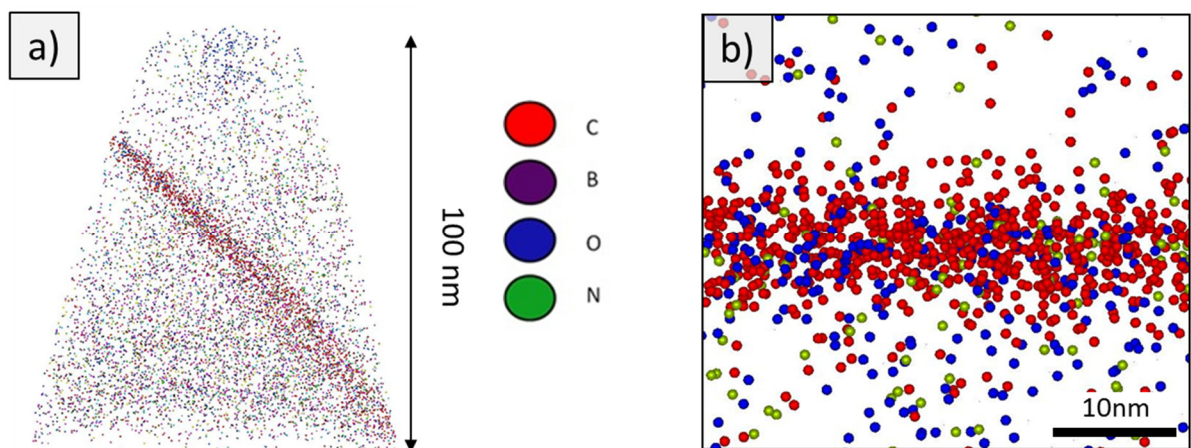
**Abbildung 4.12:** Das zu Abbildung 4.11 korrespondierende eindimensionale Konzentrationsprofil der segregierenden Elemente an einer Mo-C Korngrenze. Die x-Achse (Distanz) des Diagramms verläuft normal auf die Korngrenzfläche.

An den Korngrenzen der Mo-C Probe konnte der dotierte Kohlenstoff detektiert werden. In einer ähnlichen Konzentration wurde Bor gemessen. Dieser gelangte aufgrund von Querkontamination im Sinterofen von Bor-dotiertem Molybdän zu anderen Proben und diffundierte dort ins Material ein. Sauerstoff wurde in geringen Gehalten an der Grenzfläche detektiert. Stickstoff zeigt keine Segregation zur Korngrenze. Zur qualitativen Abschätzung der Menge der Elemente an der Grenzfläche wurde der IFEV (Abbildung 4.18) ermittelt.

#### 4.4.2.3 Korngrenzmessungen Mo-C aus Referenzsinterfahrt

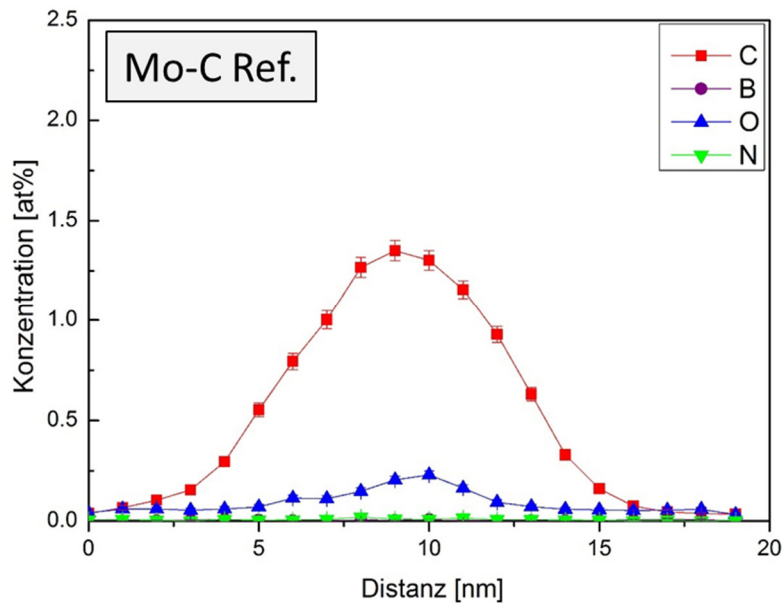
Für die Analyse einer Mo-C Ref. Korngrenze durch APT wurde die Zielpräparation mittels FIB, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, verwendet. In dieser Sinterfahrt waren keine bordotierten Materialien enthalten. Das visualisierte Volumen des Ausschnittes in Abbildung 4.13 hat eine Länge von zirka 100 nm und einen maximalen Durchmesser von 80 nm.

Abbildung 4.14 zeigt das korrespondierende Konzentrationsprofil normal auf die Korngrenzfläche über eine Länge von 20 nm. Die Missorientierung zwischen den beiden Körnern beträgt  $44^\circ$ . Für diese Probensorte wurden 2 erfolgreiche Messungen in der Auswertung berücksichtigt.



**Abbildung 4.13:** a) 3D-Rückkonstruktion des Messvolumens einer Mo-C Ref. Korngrenzmessung. b) Zeigt eine in die Horizontale gedrehte Detailaufnahme aus der Rückkonstruktion in a). Die Missorientierung der Korngrenze beträgt  $44^\circ$ . Zur besseren Übersicht sind nur die Elemente Kohlenstoff, Bor, Sauerstoff und Stickstoff eingeblendet.

An den Korngrenzen der Mo-C Ref. Probe wurde der dotierte Kohlenstoff detektiert. In den Korngrenzmessungen dieser Sinterfahrt wurde kein Bor nachgewiesen. Der Sauerstoffgehalt an der Grenzfläche ist höher wie in allen Messungen der Proben der ersten Sinterfahrt, in der Bor dotiertes Molybdän enthalten war. Durch die breite Verteilung der Konzentration der Elemente in Abbildung 4.14 verringert sich die maximale Konzentrationshöhe im Diagramm. Zur quantitativen Betrachtung der Korngrenzbelegung wurde der IFEV (Abbildung 4.18) ermittelt.

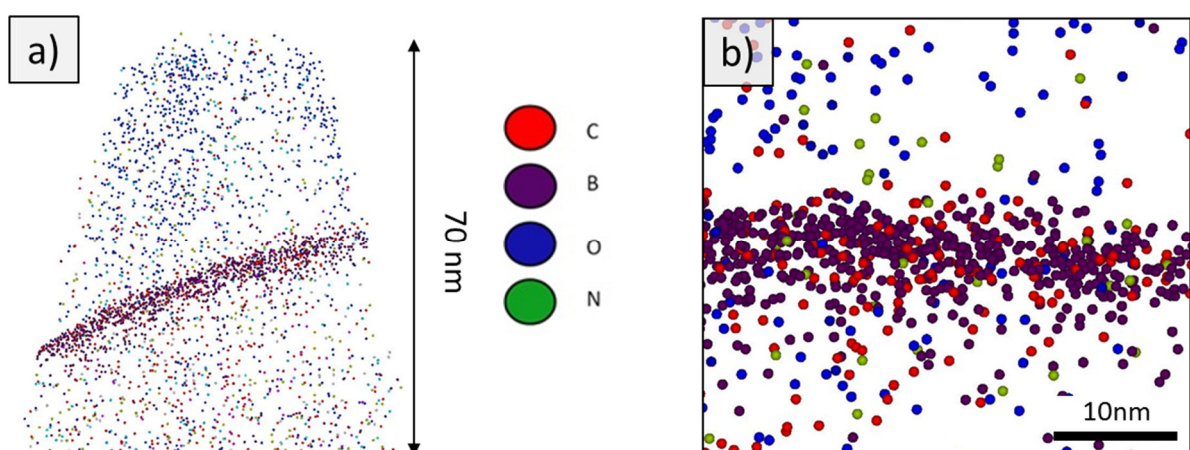


**Abbildung 4.14:** Das zu Abbildung 4.13 korrespondierende eindimensionale Konzentrationsprofil der segregierenden Elemente an einer Mo-C Ref. Korngrenze. Die x- Achse (Distanz) des Diagramms verläuft normal auf die Korngrenzfläche.

#### 4.4.2.4 Korngrenzmessungen Mo-B

Für die Analyse einer Mo-B Korngrenze durch APT wurde die Zielpräparation mittels FIB, wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben, verwendet. Die Länge des visualisierten Volumens des Ausschnittes in Abbildung 4.15 hat eine Länge von zirka 70 nm und hat einen maximalen Durchmesser von 50 nm.

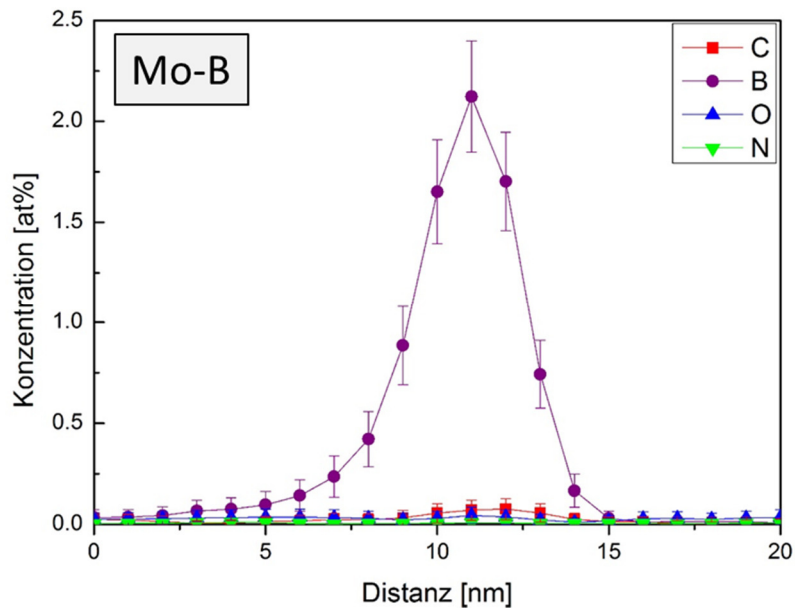
Abbildung 4.16 zeigt das dazugehörige Konzentrationstiefenprofil normal auf die Korngrenzfläche über eine Länge von 20 nm. Die Missorientierung zwischen den beiden Körnern beträgt  $50^\circ$ . Für diese Probensorte wurden 4 erfolgreiche Messungen in der Auswertung berücksichtigt.



**Abbildung 4.15:** a) 3D-Rückkonstruktion des Messvolumens einer Mo-B Korngrenzmessung. b) Zeigt eine in die Horizontale gedrehte Detailaufnahme aus der Rückkonstruktion in a). Die Missorientierung der Korngrenze beträgt  $50^\circ$ . Zur besseren Übersicht sind nur die Elemente Kohlenstoff, Bor, Sauerstoff und Stickstoff eingeblendet.



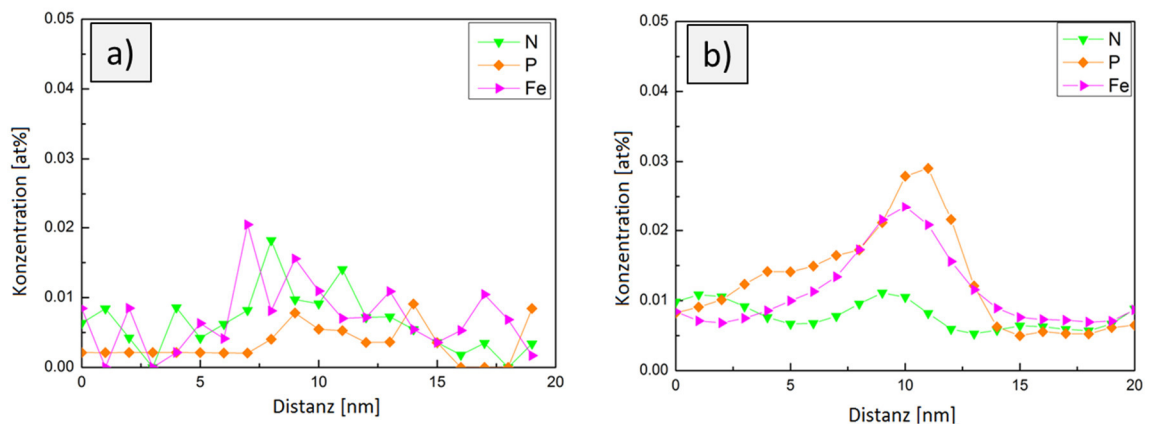
An den Korngrenzen der Mo-B Probe wurde das dotierte Bor detektiert. In viel geringerer Menge konnte Kohlenstoff an der Grenzfläche gemessen werden. Die quantitative Menge ist aus dem IFEV in Abbildung 4.18 zu entnehmen. Sauerstoff und Stickstoff liegen nicht an der Korngrenze der Mo-B Proben vor (Abbildung 4.16).



**Abbildung 4.16:** Das zu Abbildung 4.15 korrespondierende eindimensionale Konzentrationsprofil der segregierenden Elemente an einer Mo-B Korngrenze. Die x-Achse (Distanz) des Diagramms verläuft normal auf die Korngrenzfläche.

#### 4.4.2.5 Weitere Elemente an der Korngrenze

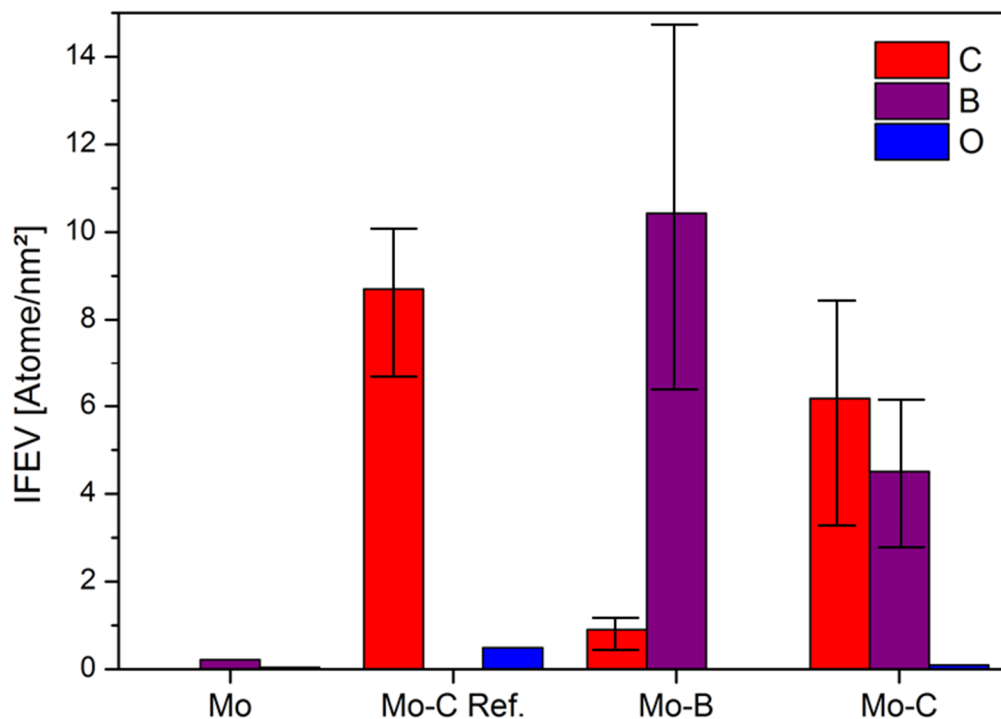
Abbildung 4.17 zeigt weitere segregierende Elemente, welche an der Korngrenze detektiert werden konnten. Phosphor, Eisen und Stickstoff zeigen ein Segregationsverhalten zur Grenzfläche und kommen in geringen Gehalten an der Korngrenze vor. An den Korngrenzen der technisch reinen Molybdänprobe wurden diese Elemente in höheren Konzentrationen wie in den kohlenstoffdotierten Proben gefunden. In den Grenzflächen der bordotierten Probe konnten diese Elemente ebenfalls nur in sehr geringen Konzentrationen, ähnlich wie bei Mo-C, detektiert werden.



**Abbildung 4.17:** Detailausschnitte aus den Konzentrationsprofilen einer Mo-C Ref. Korngrenze a) und einer Korngrenze von Mo b). Alle anderen in einer viel höheren Konzentration vorliegenden Elemente (C, B, O) sind hier ausgeblendet.

#### 4.4.2.6 Berechnung Interfacial Excess Wert

Um die Korngrenzbelegungen quantitativ miteinander vergleichen zu können wurde der IFEV ermittelt (Abbildung 4.18). Dieser gibt die Anzahl an zusätzlichen Atomen pro Volumen an der Korngrenze an und entspricht somit der Fläche unter den Konzentrationsprofilen der eindimensionalen Darstellung. Kapitel 2.3.3 gibt einen Überblick über die Berechnung des IFEV. In allen Proben der Sinterfahrt, in der Bor-dotierte Materialien enthalten waren (Mo-C, Mo-B und Mo), wurde Bor an der Korngrenze detektiert. Die Proben der Kohlenstoff-dotierten Referenzsinterfahrt (Mo-C Ref.) waren frei von Bor. An deren Korngrenzen konnte ein erhöhter Sauerstoffgehalt gemessen werden. Kohlenstoff konnte an allen gemessenen Korngrenzen der Mo-C und Mo-C Ref. Probensorte nachgewiesen werden. Auch die analysierten Grenzflächen der Mo-B Proben zeigten Kohlenstoffsegregationen, wenn auch in sehr geringen Gehalten. Die Werte in Abbildung 4.18 sind Mittelwerte aus mehreren (2-4) Messungen.



**Abbildung 4.18:** Vergleich des IFEV für alle analysierten Probensorten. Die Balken zeigen die maximale Abweichung vom Mittelwert aus einer Anzahl von 2-4 Einzelmessungen.

## 5 Diskussion

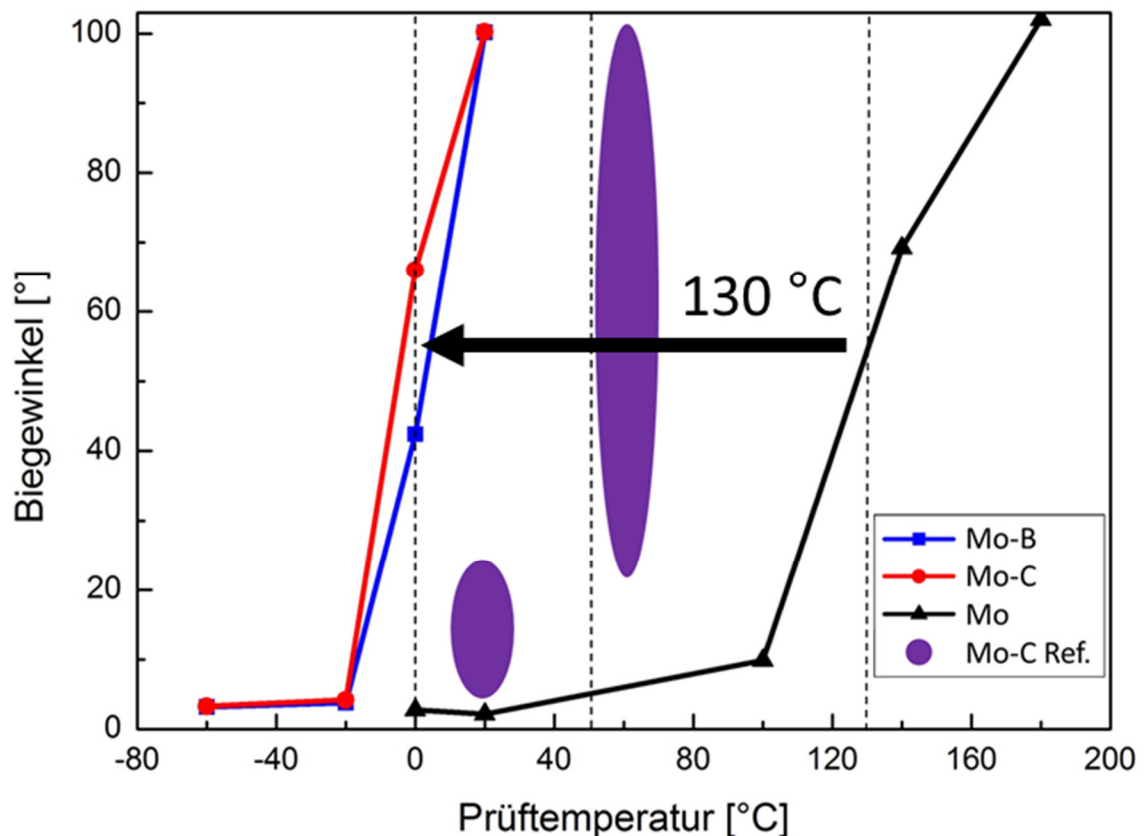
Vorangehende Studien gaben Aufschluss über die Korngrenzchemie von technisch reinem Molybdän im gewalzten und rekristallisierten Zustand [9,35,36]. Für weiteres Verständnis über das Verhalten der Fremdatome im ganzen Herstellprozess wurden in dieser Arbeit mit Kohlenstoff und Bor dotierte Mo-Proben im gesinterten Zustand, frei von Umformungs- und Wärmebehandlungseinflüssen, untersucht. Die Wahl dieser Legierungselemente erfolgte durch deren aus der Literatur bekanntem positiven Einfluss. Duktilitätssteigerungen durch Kohlenstoff in Molybdän konnte bereits in den 1980er Jahren nachgewiesen werden [45]. Ähnliches Verhalten konnte auch von Bor beobachtet werden [7,16]. Derselbe Trend konnte in dieser Arbeit an Molybdän im gesinterten Zustand durch 3-Punkt-Biegeversuche und Zugversuche bestätigt werden (Abbildung 5.1). Neben der erhöhten Duktilität wurde eine Änderung des Bruchmodus von intergranular zu transgranular festgestellt, weshalb die Korngrenzen im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit stehen.

In der vorliegenden Studie wurden mittels APT Korngrenzsegregationen an verschiedenen Molybdänlegierungen untersucht und mit den mechanischen Kennwerten korreliert, wodurch der mittels hochaufgelöster lokalen Analytik bestimmte Einfluss der Chemie an der Grenzfläche charakterisiert werden kann. Durch vorangehende Untersuchungen ist es möglich mittels FIB-Präparation Korngrenzen im Messvolumen von Atomsondenspitzen zu präparieren [9,36]. Die finale Positionierung der Korngrenzen in den APT-Proben kann mittels TKD unterstützt und abgebildet werden [35]. Ein wichtiger Parameter bei der Messung ist die Korngrenzfestigkeit. Durch das hohe elektrische Feld und die zusätzlichen thermischen Impulse des Lasers wird die Grenzschicht in der Atomsonde stark mechanisch belastet. Dies führte dazu, dass es während der Messungen zu Bruchversagen an der Grenzschicht kam. Besonders die technisch reine Molybdänprobensorte, welche auch in makroskopischen Prüfverfahren eine geringe Korngrenzfestigkeit zeigte, versagte bei allen Messungen die durch die Zielpräparation mittels FIB hergestellt worden sind, frühzeitig. Messspitzen, deren Korngrenzebene möglichst parallel zum elektrischen Feld sind, zeigten dabei das stabilste mechanische Verhalten. Deshalb wurde für diese Probensorte die Lift-Out Methode verwendet, da dabei möglichst senkrechte Korngrenzen ausgewählt werden können. Abbildungen 4.6 c)-g) verdeutlichen, dass sich die Orientierung der Grenzfläche über Bereiche von wenigen Mikrometern ändert und so keine gezielte Auswahl perfekt senkrechter Orientierung möglich ist.

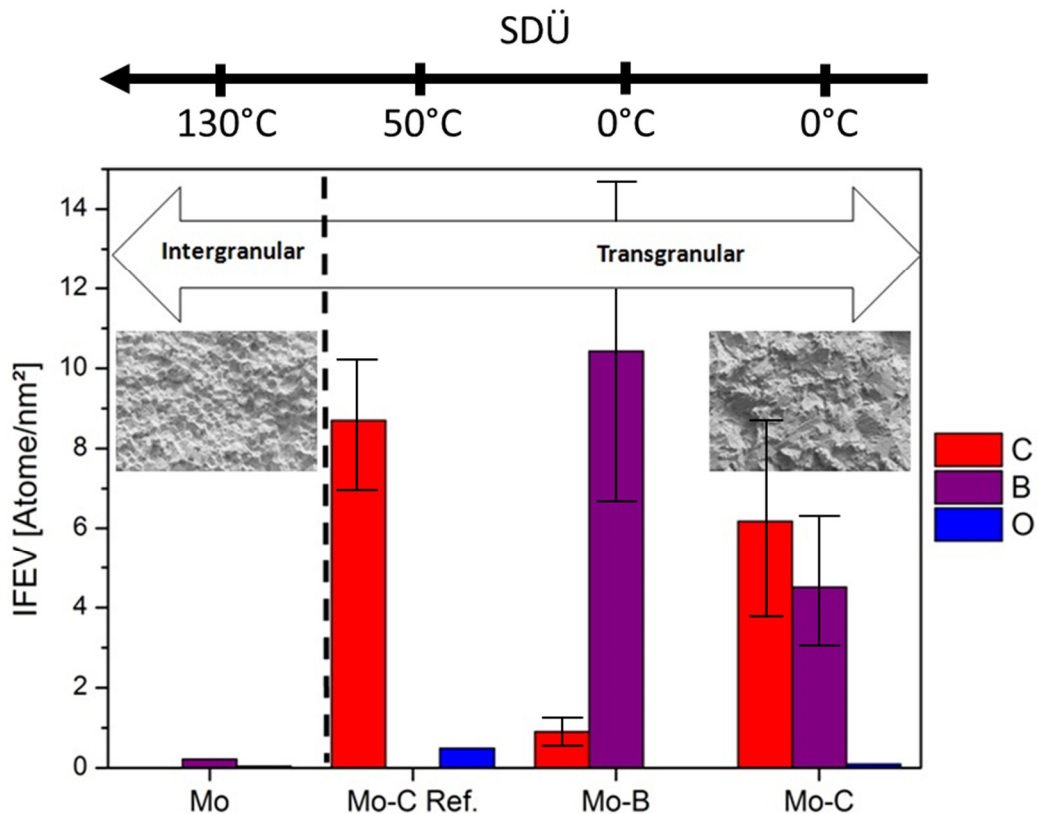
Bor wurde in jeder Korngrenzmessung der ersten Sinterfahrt, aber in keiner Messung der Referenzsinterfahrt durch Atomsondentomographie nachgewiesen (Abbildung 5.2). Dadurch konnte bewiesen werden, dass Bor einerseits während des Sinterns abdampft und zugleich an die übrigen Proben im Sinterofen durch Eindiffundieren aufgenommen wird. Der Sauerstoffgehalt der technisch reinen Molybdänprobe konnte nicht quantitativ exakt erfasst werden, aber als Zusammenfassung über das Zusammenspiel der Elemente an der Korngrenzen lässt sich sagen, dass Bor den größten Einfluss auf die Senkung des Sauerstoffgehaltes hat. Kohlenstoff erzielt hierbei weniger Wirkung, aber die Festigkeit steigt durch Legieren mit diesem Element stärker.

Die im Biegeversuch festgestellte Senkung der SDÜ-Temperatur um 130°C zeigt die deutliche Zunahme der Duktilität. Die Mo-C Proben zeigen bei einer Prüftemperatur von 0°C einen im Mittel geringfügig höheren Biegewinkel wie Mo-B. Bereits bei 20°C befinden sich beide

Probensorten in der Hochlage. Für die Mo-C Proben der Referenzsinterfahrt wurden Biegeversuche bei Raumtemperatur und bei 60°C durchgeführt. Aus den dabei gemessenen Werten wurde ein SDÜ von zirka 50°C ermittelt. Die positive Wirkung von Bor und Kohlenstoff zeigt sich somit deutlich durch ein Absenken des SDÜ, wodurch duktiler Verhalten bei niedrigeren Temperaturen wie für technisch reines Molybdän ermöglicht wird. Betrachtet man den SDÜ der borfreien Mo-C Ref. Probe, der 50°C über der Übergangstemperatur der borhaltigen Molybdänsorten Mo-C und Mo-B liegt, verdeutlicht sich die entscheidende Wirkung von Bor.



**Abbildung 5.1:** Die Ergebnisse des 3-Punkt Biegeversuchs zeigen eine Verschiebung der SDÜ- Temperatur um zirka 130°C zu 0°C durch Legieren mit Kohlenstoff bzw. Bor. Für Mo-C Proben der Referenzsinterfahrt wurde ein SDÜ von ungefähr 50°C ermittelt.



**Abbildung 5.2:** Der IFEV zeigt die Korngrenzbelegung pro Fläche für alle Probenvarianten. Die Materialien sind nach ihrem Bruchverhalten von interkristallin zu transkristallin von links nach rechts geordnet. Die Achse über dem Diagramm korreliert die makroskopisch ermittelte SDÜ mit den an den Korngrenzen mittels APT gemessenen Segregationsgehalten.

Die Ergebnisse aus Tabelle 6 zeigen eine Erhöhung der Zugfestigkeit im Raumtemperaturzugversuch von 462 MPa bei der technisch reinen Molybdänprobe auf 520 bzw. 534 MPa für Mo-B und Mo-C. Somit konnte zusätzlich zur Duktilitätssteigerung aus dem Biegeversuch eine Festigkeitszunahme beobachtet werden. Gleichzeitig nimmt die Bruchdehnung von 2,7 auf 30,2 bzw. 41 % zu, was direkt durch eine höhere Korngrenzfestigkeit zu erklären ist, da auch eine Änderung des Bruchmodus mit dieser Zunahme verbunden ist. Die  $R_{p0,2\%}$ -Dehngrenze steigt durch die Zugabe von Kohlenstoff. Durch Bor konnte hierbei keine Erhöhung erreicht werden. Die Löslichkeit von Kohlenstoff in Molybdän (Abbildung 4.5) erklärt diese Verfestigung der Matrix. Bor liegt nicht gelöst im Korninneren vor und kann daher keinen Beitrag zur Erhöhung der Dehngrenze leisten. A. Milner [17] zeigte bei einem Gehalt von 3100 ppm Kohlenstoff Karbidausscheidungen an den Korngrenzen von Molybdän im gesinterten Zustand. Diese führten zu einer Verringerung der Korngröße. In den REM- und TEM Untersuchungen dieser Arbeit konnten keine Karbide nachgewiesen werden (Abbildung 4.4 b)). In jedem Fall sind die zugegebenen Legierungsgehalte über der Löslichkeitsgrenze der Molybdänmatrix bei Raumtemperatur und können somit eine Tendenz zur Segregation an die Korngrenzen zeigen. Die Kohlenstoff- und Borgehalte, gemessen mittels chemischer Analyse bei der Plansee SE, betragen 61 bzw. 63  $\mu\text{g/g}$ . Dies ist deutlich weniger wie in der Studie von A. Milner et al., wodurch keine Karbidbildung stattgefunden hat. In den TEM Untersuchungen

zeigten sich an einer Probenposition der Mo-B Probe vereinzelt Ausscheidungen. Diese wurden als Boride interpretiert. Aufgrund der geringen Größe und Anzahl wurde auf weitergehende Untersuchungen verzichtet, da das darin gebundene Bor vernachlässigt werden kann. Zudem zeigen die EBSD-Aufnahmen in Abbildung 4.1 keinen Unterschied in der Korngröße zwischen der technisch reinen und den dotierten Molybdänprobensorten, was den weitgehend ausscheidungsfreien Zustand bestätigt.

An Korngrenzen von Mo-C wurden sowohl Bor als auch Kohlenstoff detektiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass Bor während des Sinterprozesses abdampft und in andere Proben eindiffundieren kann. Durch die dabei entstandene hohe Belegungsdichte an der Grenzfläche wurden die größten Biegewinkel aller Probensorten bei 0°C erreicht (Abbildung 5.1). Ähnliche Duktilität zeigen die Mo-B Proben, welche bei einer Prüftemperatur von 0°C bei nur geringfügig kleineren Winkeln brechen und bei 20°C ebenfalls in der Hochlage sind. An technisch reinem Molybdän mit geringen Mengen an Sauerstoff an den Korngrenzen wurde Duktilität im Biegeversuch erst ab einer Temperatur von 100°C festgestellt. Die Mo-C Proben der Referenzsinterfahrt unterscheiden sich in ihren mechanischen Eigenschaften vom Mo-C Material der ersten Sinterfahrt. Ohne das eindiffundierte Bor wurde ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes an der Korngrenze und eine deutliche Verringerung des Biegewinkels auf 5-25° bei Raumtemperatur beobachtet. Dennoch weisen die Korngrenzen dieser Probensorten durch den hohen Kohlenstoffgehalt im Mittelmaß liegende Duktilitätswerte auf. Demzufolge liegt dem spröden Verhalten an den Korngrenzen nicht nur der Sauerstoffgehalt allein zu Grunde. Vielmehr gilt es das Zusammenspiel aller Elemente an der Grenzfläche zu beachten.

Neben dem legierten Kohlenstoff und Bor konnten zusätzlich zu Sauerstoff weitere Elemente an der Korngrenze gefunden werden (Abbildung 4.17). Dabei wurden Phosphor, Eisen und Stickstoff detektiert, welche in der technisch reinen Molybdänprobe in einer höheren Konzentration wie in den legierten Probensorten vorliegen. Durch die höhere Triebkraft der legierten Elemente zur Segregation können diese Elemente von der Korngrenze verdrängt werden und so wurden diese verstärkt im technisch reinen Molybdän gefunden, da dort die geringste Belegung vorliegt. M. K. Miller [12] beobachtete ebenfalls die Verdrängung von Elementen von Korngrenzen in Molybdän.

Durch die Untersuchung verschiedener Molybdän Probensorten konnte gezeigt werden, dass pulvermetallurgisch eingebrachter Kohlenstoff und Bor nach dem Sintern an den Korngrenzen vorliegen. Dadurch kommt es zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften des Sinterlings, der SDÜ verschiebt sich zu tieferen Temperaturen im 3-Punkt-Biegeversuch und die Bruchdehnung im Raumtemperaturzugversuch steigt signifikant an. Die größte Veränderung zeigte dabei die Probensorte Mo-C mit eindiffundiertem Bor. Kohlenstoff-dotierte Proben ohne Bor zeigen diese Veränderungen in einem geringeren Ausmaß, verhalten sich aber dennoch duktiler wie technisch reines Molybdän.

## 6 Schlussfolgerung

Insgesamt konnten in 10 Korngrenzmessungen von allen 4 Probenvarianten (Mo, Mo-C, Mo-C Ref. und Mo-B) erfolgreich durchgeführt und ausgewertet werden. Dabei konnten Segregationen an den Grenzflächen detektiert und mit den Kennwerten aus makroskopischen, mechanischen Prüfungen korreliert werden. Durch APT ist die Auflösung der Korngrenzenchemie auch im gesinterten Zustand bis auf atomare Skala möglich, wodurch folgende Schlussfolgerungen gezogen werden können:

- Sowohl durch Dotieren mit Bor als auch mit Kohlenstoff konnte eine Änderung des Bruchmodus von interkristallin zu transkristallin festgestellt werden.
- Diese Legierungselemente bewirken neben der Änderung des Bruchmodus auch eine deutliche Absenkung des SDÜ.
- Bor beziehungsweise Kohlenstoff konnten an allen Proben, die im makroskopischen Prüfverfahren transkristallines Bruchverhalten zeigten, an den Korngrenzen nachgewiesen werden.
- Bor kann Sauerstoffgehalt an der Korngrenze effektiver reduzieren als Kohlenstoff.

## Literaturverzeichnis

1. J. H. Schneibel, M. P. Brady, J. J. Kruzic, R. O. Ritchie, On the improvement of the ductility of molybdenum by spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) particles, *Z. Metallkd.* 96 (2005), 632-637.
2. A. Kumar, B. L. Eyre, Grain boundary segregation and intergranular fracture in molybdenum, *Proc. R. Soc. Lond. A* 370 (1980), 431-458.
3. S. Suzuki, H. Matsui, H. Kimura, The effect of heat treatment on the grain boundary fracture of recrystallized molybdenum, *Materials Science and Engineering* 47 (1981) 209-216.
4. B. Gludovatz, S. Wurster, T. Weingärtner, A. Hoffmann, R. Pippan, Influence of impurities on the fracture behaviour of tungsten, *Philosophical Magazine* 91:22 (2011), 3006-3020.
5. J. A. Lemberg, M.R. Middlemas, T. Weingärtner, B. Gludovatz, J. K. Cochran, R. O. Ritchie, On the fracture toughness of fine-grained Mo-3Si-1B (wt%) alloys at ambient to elevated (1300°C) temperatures, *Intermetallics* 20 (2012) 141-154.
6. A. V. Krajinikov, A. S. Drachinskiy, V.N. Slyunyaev, Grain boundary segregation in recrystallized molybdenum alloys and its effect on brittle intergranular fracture, *Refractory Metals & Hard Materials* 11 (1992) 175-180.
7. H. Lutz, F. Benesovsky, R. Kiefer, Versuche zur Desoxidation von Sintermolybdän mit Kohlenstoff, Bor und Silizium, *Journal of the Less-Common Metals* 16 (1968) 249-264.
8. D. Scheiber, V. I. Razumovskiy, P. Puschnig, R. Pippan, L. Romaner, Ab initio description of segregation and cohesion of grain boundaries in W-25 at% Re alloys, *Acta Materialia* 88 (2015) 180-189.
9. K. Babinsky, J. Weidow, W. Knabl, A. Lorich, H. Leitner, S. Primig, Atom probe study of grain boundary segregation in technically pure molybdenum, *Materials Characterization* 87 (2014) 95-103.
10. W. Martienssen, H. Warlimont, "Springer handbook of condensed matter and materials data", Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg, New York, 2005, p. 91-116.
11. E. Pink, Rekristallisationsdiagramme von gesintertem Molybdän und Wolfram, *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* Bd. 13 (1965), 100-104.
12. M. K. Miller, E. A. Kenik, M. S. Mousa, K. F. Russell, A. J. Bryhan, Improvement in the ductility of molybdenum alloys due to grain boundary segregation, *Scripta Materialia* 46 (2002), 299-303.



13. S. Tsurekawa, S. Kokubun, T. Watanabe, Effect of grain boundary microstructures of brittle fracture in polycrystalline molybdenum, *Materials Science Forum* vols. 304-306 (1999) 687-692.
14. T. Watanabe, S. Tsurekawa, The control of brittleness and development of desirable mechanical properties in polycrystalline systems by grain boundary engineering, *Acta Materialia* 47 (1999) 4171-4185.
15. J. B. Brosse, R. Fillit, M. Biscondi, Intrinsic intergranular brittleness of molybdenum, *Scripta Metallurgica* 15 (1981) 619-623.
16. F. Morito, Intergranular fracture surface analysis of molybdenum, *Surface and Interface Analysis* 15 (1990) 427-432.
17. A. Milner, T. R. Bergstrom, Ductility of sintered unworked molybdenum-carbon alloy, *Journal of the less-common metals* 12 (1967) 253-257.
18. A. M. Tahir, R. Janisch, A. Hartmaier, Ab initio calculation of traction separation laws for a grain boundary in molybdenum with segregated C impurities, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 21 (2013) 075005 (16pp).
19. S. M. Tuominen, S. P. Clough, Grain boundary segregation of sulfur and nitrogen in sintered molybdenum, *Metallurgical Transactions A* vol. 10A (1979) 127-129.
20. P. Lejcek, "Grain boundary segregation in metals", Springer Science & Business Media, Berlin, Heidelberg, New York, 2010, p. 5-22.
21. G. Gottstein, "Physikalische Grundlagen der Materialkunde", Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, p. 65-106.
22. P. K. Lin, Evolution of Grain Boundary Character Distributions in FCC and BCC Materials, Doctoral dissertation, Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, 1997.
23. F. J. Humphreys, M. Hatherly, "Recrystallization and related annealing phenomena", Elsevier, New York, 2004, p. 91-168.
24. B. D. Fahlman, "Materials characterisation", Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, p. 357-432.
25. M. K. Miller, T. F. Kelly, K. Rajan, S. P. Ringer, The future of atom probe tomography, *Materials Today* 15-4 (2012).
26. T. F. Kelly, D. J. Larson, Local electrode atom probes, *Materials Characterization* 44 (2000) 59-85.

27. M. K. Miller, K. F. Russell, Atom probe specimen preparation with a dual beam SEM/FIB miller, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 761-766.
28. M. K. Miller, K. F. Russell, R. Alvis, D. Larson, Review of atom probe FIB- based specimen preparation methods, *Microscopy and Microanalysis* 13 (2007) 428-436.
29. E. W. Müller, T. T. Tsong, "Field ion microscopy: Principles and applications", Elsevier, New York, 1967.
30. K. F. Russell, M. K. Miller, R. M. Ulfing, T. Gribb, Performance of local electrodes in the local electrode atom probe, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 750-755.
31. J. M. Cairney, D. W. Saxey, D. McGrouther, S.P. Ringer, Site-specific specimen preparation for atom probe tomography of grain boundaries, *Physica B* 394 (2007) 267-269.
32. P. J. Felfer, T. Alam, S. P. Ringer, J. M. Cairney, A reproducible method for damage-free site-specific preparation of atom probe tips from interfaces, *Microscopy Research and Technique* 75 (2012) 484-491.
33. A. Cerezo, P. H. Clifton, M. J. Galtrey, C. J. Humphreys, T. F. Kelly, D. J. Larson, S. Lozano-Perez, E. A. Marquis, R. A. Oliver, G. Sha, K. Thompson, M. Zandbergen, R. L. Alvis, Atom probe tomography today, *Materials Today* 10-12 (2007).
34. G. Sneddon, P. Trimby, J. Cairney, Transmission Kikuchi diffraction in a scanning electron microscope: A review, *Materials Science and Engineering R: Reports* 110 (2016) 1-12.
35. 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.
36. K. Babinsky, W. Knabl, A. Lorich, R. De Kloe, H. Clemens, S. Priming, Grain boundary study of technically pure molybdenum by combining APT and TKD, *Ultramicroscopy* 159 (2015) 445-451.
37. Ametek, Inc- Cameca SAS, "Imago scientific instruments, product specification", <http://www.cameca.com/instruments-for-research/atom-probe.aspx>, Mai 2017.
38. P. J. Felfer, B. Scherrer, J. Demeulemeester, W. Vandervorst, J. M. Cairney, Mapping interfacial excess in atom probe data, *Ultramicroscopy* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2015.06.002>, Mai 2017.
39. M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith, "Atom probe field ion microscopy", Clarendon Press, Oxford, 1996.

40. S. Primig, H. Leitner, A. Lorch, W. Knabl, H. Clemens, R. Stickler, SEM and TEM investigations of recovery and recrystallization in technically pure molybdenum, *Praktische Metallographie Sonderband 42* (2010) 289-294.
41. H. A. Calderon, G. Kostorz, G. Ullrich, Microstructure and plasticity of two molybdenum-base alloys (TZM), *Materials Science and Engineering, A160* (1993) 189-199.
42. K. Thompson, D. Lawrence, D. J. Larson, J. D. Olson, T. F. Kelly, B. Gorman, In situ site-specific specimen preparation for atom probe tomography, *Ultramicroscopy* 107 (2007) 131-139.
43. R. M. Langford, M. Rogers, In situ lift-out: Steps to improve yield and comparison with other FIB TEM sample preparation techniques, *Micron* 39 (2008) 1325-1330.
44. P. J. Felfer, A. Ceguerra, S. Ringer, J. Cairney, Applying computational geometry techniques for advanced feature analysis in atom probe data, *Ultramicroscopy* 132 (2013) 100-106.