

Verfestigung und Rekristallisation der Molybdänbasislegierung MHC bei ein- und mehrstufigen Umformprozessen

Diplomarbeit

Maximilian Siller

Leoben, November 2016

Diese Diplomarbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der Plansee SE durchgeführt.

Eidesstattliche Erklärung

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

Leoben, im November 2016

Maximilian Siller

Danksagung

Während meines gesamten Studiums konnte ich auf die Unterstützung zahlreicher Personen zählen, von denen ich nachfolgend einige anführen möchte. Zuerst möchte ich Herrn Prof. Helmut Clemens für die Möglichkeit danken, meine Abschlussarbeit am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung verfassen zu können. Auch für die Organisation hinsichtlich meiner nachfolgenden Dissertation bin ich überaus dankbar. Ein weiterer Dank gilt meinen Betreuern Dr. in spe David Lang und Dr. Jürgen Schatte. Vielen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen und das Lenken und Steuern der Diplomarbeit in die richtige Richtung. Ich konnte von Euch viel lernen und freue mich schon sehr auf die Zusammenarbeit in den nächsten Jahren.

Des Weiteren möchte ich mich für die unglaublich konstruktive und unterhaltsame Zeit mit meinen Diplomandenkollegen Johann Kappacher, Dominik Lutz und Michael Jungbauer herzlich bedanken.

Bei der Durchführung der Untersuchungen konnte ich auf den Erfahrungsschatz zahlreicher Personen zurückgreifen, ohne jene diese Arbeit niemals in diesem Umfang realisiert hätte werden können. Ein herzlicher Dank geht an Roland Jörg (Dilatometer Versuche, Plansee SE), Stefan Schönauer (Versuchsplanung, Plansee SE), Karoline Kormout (TEM), Gerhard Havraneck (REM), Katharina Leitner (APT) und Silvia Pölzl (Metallographie). Außerdem möchte ich mich bei Alfonz Lontschar, Eva-Maria Riedler, Reinhilde Stopar und Angelika Tremmel für den reibungslosen organisatorischen Ablauf in der Zeit als Diplomand bedanken.

Ganz besonders möchte ich meiner Familie danken, deren finanzielle Unterstützung mir das Studium erst ermöglichte. Zu guter Letzt geht ein Dankeschön an meine wunderbare Freundin Julia, die mich scheinbar in jeder Lebenslage unterstützt und dabei über meine zahlreichen „schwachen Momente“ hinwegsieht.

Vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Kurzfassung	VI
Abstract	VII
1 Einleitung und Motivation	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Legierungskonzept MHC	3
2.2 Wechselwirkung der Ausscheidungshärtung mit der thermomechanischen Prozessführung (TMP)	6
2.2.1 Einfluss der Ausscheidungen auf den umgeformten Zustand	8
2.2.2 Partikel stimulierte Nukleation (PSN)	10
2.2.3 Einfluss von feinen Partikeln auf die Beweglichkeit von Klein- und Großwinkelkorngrenzen (Zenerdruck)	12
2.3 Auswertemethoden der zwei- und mehrstufigen Deformationsversuche	16
3 Experimentelles	20
3.1 Probenvorbereitung	20
3.2 Mikroskopie	21
3.2.1 Lichtmikroskopie	21
3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie	22
3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie	23
3.2.4 Quantitative Gefügeanalyse	23
3.3 Mechanische Untersuchungen	24
3.3.1 Härtemessung	24
3.3.2 Umformdilatometrie	24
3.3.3 Zugversuche	25
3.4 Sonstige Untersuchungen	26
3.4.1 Elektronenstrahlmikrosanalyse	26
3.4.2 Atomsondentomographie	26
3.4.3 Chemische Analytik	27
4 Ergebnisse und Diskussion	28
4.1 Charakterisierung des Ausgangszustandes	28
4.1.1 Härte	28
4.1.2 Mikrostruktur	28
4.1.3 Chemische Analyse	29

4.2	Teil I: Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit des Umformgrades bei einstufigen Prozessen	31
4.2.1	Entwicklung des HR bei T_1	32
4.2.2	Entwicklung des HR bei T_2	33
4.2.3	Entwicklung der HR bei T_3	34
4.2.4	Diskussion der Festigkeitsentwicklung bei einstufigen Umformprozessen	34
4.3	Teil II: Entwicklung der Rekristallisation bei einstufigen Prozessen . . .	39
4.3.1	Entwicklung der Mikrostruktur bei 60 % Umformung	39
4.3.2	Entwicklung der Mikrostruktur bei 40 % Umformung	40
4.3.3	Entwicklung der Mikrostruktur bei 20 % Umformung	41
4.3.4	Diskussion der Entwicklung der Rekristallisation bei einstufigen Prozessen	42
4.4	Teil III: Einfluss von mehrstufigen Prozessen auf die Entwicklung der Mikrostruktur	50
4.4.1	Einfluss auf die Mikrostruktur	52
4.4.2	Einfluss auf das mechanische Verhalten	56
4.4.3	Diskussion der Auswirkungen von mehrstufigen Prozessen . . .	57
5	Zusammenfassung und Ausblick	60
	Literaturverzeichnis	62
	Anhang	69

Abkürzungsverzeichniss

$\frac{a}{b}$	Breiten/Längenverhältnis eines Partikels
A_1	Fläche unter der σ_w, φ -Kurve der ersten Deformation bis φ_{ref}
A_2	Fläche unter der σ_w, φ -Kurve der zweiten Deformation bis φ_{ref}
A_3	Fläche unter der σ_w, φ -Kurve der einstufigen Deformation bis φ_{ref}
APT	Atomsondentomographie (atom probe tomography)
b	Burgersvektor
BSE	Rückstreuелеktronen (back-scattered electrons)
ECCI	Versetzungskontrastbild (electron channeling contrast imaging)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
F	Kraft
F_{max}	maximale Zenerkraft
F_S	Zenerkraft eines sphärischen Partikels
f_V	Volumensanteil der Partikel
F_Z	Zenerkraft
G	Schubmodul
hex	hexagonal
HfC _{Si}	Hafniumkarbide aus dem Sinterprozess
HfC _{vi}	verformungsinduzierte Hafniumkarbide aus der thermomechanischen Prozessführung
HR	Aufhärtungsgrad (hardening ratio)
HR _{max}	Maximum des hardening ratios
kfz	kubisch-flächenzentriert

krz	kubisch-raumzentriert
MHC	Molybdänlegierung mit nominell 0.65 at.% Hf und 0.65 at.% C
P_C	Druck aufgrund der Radiusvergrößerung des Keims
P_D	Druck aufgrund der gespeicherten Energie der Verformung
PDZ	Partikeldeformationszone
PSN	Partikel stimulierte Nukleation
P_Z	Zenerdruck
R	Keimradius
r	Partikelradius
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
SR	Erweichungsgrad (softening ratio)
T	Temperatur
$T_0, T_{0.5}, T_1, T_2, T_3, T_4$	Prozesstemperaturen der Verfestigungs- und Rekristallisationsuntersuchungen mit $T_0 < T_{0.5} < T_1 < T_2 < T_3 < T_4$
T_m	Schmelztemperatur
T_{Rxx}	Temperatur der Rekristallisationsglühung
T_{WBH}	Auslagerungstemperatur
t	Zeit
T_{Def}	Deformationstemperatur
t_{Rxx}	Auslagerungszeit der Rekristallisationsglühung
t_{WBH}	Auslagerungszeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMP	thermomechanische Prozessführung
WBH1, WBH2	Wärmebehandlungen der Rekristallisationsuntersuchungen

WBH3, WBH4	Wärmebehandlungen der Rekristallisationsuntersuchungen
α	Grenzwinkel zwischen Partikel und Korngrenze
ϵ	Dehnung
ϵ_{vor}	Umformgrad der ersten Deformation bei mehrstufigen Umformprozessen
φ	Umformgrad (wahre Dehnung)
$\dot{\varphi}$	Deformationsgeschwindigkeit
φ_{ref}	Referenzumformgrad
γ_{AB}	Korngrenzspannung zwischen Korn A und Korn B
γ_{AP}	Grenzflächenspannung zwischen Korn A und Partikel P
γ_{BP}	Grenzflächenspannung zwischen Korn B und Partikel P
ρ	Versetzungsdichte
σ_w	wahre Spannung
τ	Schubspannung
τ_O	Orowanspannung

Kurzfassung

Die pulvermetallurgisch hergestellte Molybdänbasislegierung MHC, mit einer nominalen Zusammensetzung von 0.65 at.% Hf und 0.65 at.% C, besitzt vielversprechende Hochtemperatureigenschaften. Die exzellente Warm- und Kriechfestigkeit sowie die hohe Rekristallisationstemperatur werden dabei durch das gezielte Ausscheiden von nanometergroßem Hafniumkarbiden im Zuge der thermomechanischen Prozessführung realisiert.

In dieser Arbeit wurde das Verfestigungs- und Rekristallisationsverhalten von MHC über einen großen Temperaturbereich und verschiedenen Umformgraden dieser thermomechanischen Prozessführung charakterisiert. Dazu erfolgten Untersuchungen mittels zwei- und dreistufiger Umformdilatometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Härtemessungen, Warmzugversuchen sowie einer chemischen Analyse, unter anderem durch Atomsondentomographie und Elektronenstrahlmikroanalyse.

Vor allem der Umformgrad beeinflusst die Wechselwirkung von Ausscheidungsbildung, Erholung und Rekristallisation während der thermomechanischen Prozessführung auf vielfältige Weise. Bei der aus diesen Wechselwirkungen resultierenden Ver- oder Entfestigung von MHC konnte festgestellt werden, dass ein Umformgrad von über 40 % zu einer Verringerung der Verfestigung führt. Durch die Untersuchung komplexer thermomechanischer Herstellungsprozesse, bestehend aus mehreren Umformungen und Wärmebehandlungen, zeigte sich, dass die Beeinflussung des umgeformten Zustandes durch eine vorangehende Ausscheidung von Hafniumkarbid nur gering ausfällt. Ferner konnte durch eine Rekristallisation zwischen den einzelnen Umformstufen die Duktilität im Zugversuch bei Raumtemperatur gesteigert werden. Das erlangte Wissen ermöglicht, die Prozessführung hinsichtlich der gewünschten Eigenschaften zu optimieren und innovative thermomechanische Prozesse von pulvermetallurgischem MHC zu realisieren.

Schlagwörter: Molybdän-Hafnium-Kohlenstofflegierung (MHC); verformungsinduzierte Ausscheidungsbildung; Mehrstufige Deformation, Erholung, Rekristallisation, Zenerdruck, thermomechanische Prozessführung

Abstract

The molybdenum-based alloy MHC, produced by powder metallurgy and exhibiting nominally 0.65 at.% Hf and 0.65 at.% C, shows promising high temperature properties. The excellent strength and creep resistance at elevated temperatures as well as the high recrystallization temperature are realized by the precipitation of nanometer-sized hafnium carbide in the course of a thermomechanical treatment. In this thesis the hardening and recrystallization behavior of MHC was characterized over a wide deformation and temperature range. For this purpose, two- and three-step deformation tests as well as scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, hardness measurements, hot tensile tests and a chemical analysis, including atom probe tomography and electron beam microanalysis, were performed.

The degree of deformation influences the interaction of precipitation, recovery and recrystallization during the thermomechanical treatment in various ways. The outcome of these interactions result in hardening or softening and it was shown that a strain higher than 40 % leads to a lower hardening of the material. The analysis of complex thermomechanical processes, consisting of multiple deformations and heat treatments, showed that there is little influence of the precipitates on the deformed state of the material. Furthermore, the ductility in the room temperature tensile test was increased by recrystallization between the individual deformation steps. The outcome of this work provides relevant information for the thermomechanical processing of MHC and helps to implement innovative ways of thermomechanical processing.

Keywords: molybdenum-hafnium-carbon alloy (MHC); strain-induced precipitation, multi-stage deformation tests, recovery, recrystallization, zener pinnig, thermomechanical treatment

1 Einleitung und Motivation

Molybdän ist ein Übergangsmetall der sechsten Nebengruppe und wird hauptsächlich als Legierungselement in Stahl (71 %) sowie in der chemischen Industrie (13 %) verwendet. Bei dem weltweiten Gesamtbedarf an Molybdän im Jahr 2015 von 230 Millionen Tonnen, beanspruchten die Molybdän-Legierungen lediglich einen Anteil von 5 % [1, 2]. Reines Molybdän eignet sich durch seinen hohen Schmelzpunkt von 2620 °C, einem hohen E-Modul bei Raumtemperatur (RT) von 310 GPa, einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie einer hohen Wärmeleitfähigkeit, gut für Hochtemperaturanwendungen. Dem gegenüber steht eine geringe Oxidationsbeständigkeit an Luft ab Temperaturen von 400 °C, wodurch die Verwendung von Beschichtungen, Schutzgasatmosphären oder Vakuum im Einsatz bei erhöhten Temperaturen unabdingbar ist [3].

Durch die Einbringung von feinen Partikeln lassen sich die Hochtemperatureigenschaften wie Warmfestigkeit und Rekristallisationstemperatur von Molybdän effizient steigern [4–6]. MHC ist solch eine partikelverstärkte Molybdänbasislegierung mit einer nominellen Zusammensetzung von 0.65 at.% Hf sowie 0.65 at.% C und erhält seine verbesserten Hochtemperatureigenschaften gegenüber reinem Molybdän durch die Ausscheidung nanometergroßer Hafniumkarbide (HfC). Diese beeinflussen einerseits die Warmfestigkeit als direkte Barriere der Versetzungsbewegung und andererseits indirekt durch die Stabilisierung der Subzellstruktur bei erhöhten Temperaturen [7]. MHC ist dadurch extrem warm- und kriechfest und besitzt eine maximale Einsatztemperatur von 1550 °C [3]. Anwendung findet MHC bei Hochleistungsdrehanoden, Strangpressmatrizen für Kupferlegierungen oder Schmiedegesenken für Nickelbasis- und Titanlegierungen. Hierbei stellt die Anforderung nach gesteigerten Einsatztemperaturen eine immense Herausforderung an Forschung, Material und Konstruktion dar.

Die zuvor erwähnte ausgeprägte Subzellstruktur geht bei der Rekristallisation des Materials verloren, wodurch es zu einer signifikanten Entfestigung kommt. Der Widerstand gegen die Rekristallisation lässt sich mit den HfC Ausscheidungen beeinflussen und ist das entscheidende Kriterium für den Einsatzbereich der Legierung. Die Wechselwirkungen der Ausscheidungen mit der Substruktur und die daraus resultierende Entfestigung oder Verfestigung bei unterschiedlichen thermomechanischen Herstellungsprozessen (TMP) ist daher von großem Interesse und das zentrale Thema dieser Arbeit.

Zur Charakterisierung dieser Wechselwirkungen sollen unterschiedliche mechanische, optische und chemische Analysemethoden verwendet werden. Um die Bedingungen im Material während des Produktionsprozesses im kleinen Maßstab simulieren zu können und gleichzeitig deren Einfluss auf die Warmfestigkeit des Materials zu

untersuchen, wird auf Umformdilatometerversuche zurückgegriffen. Das Rekristallisationsverhalten wiederum wird, nach unterschiedlichen vorhergehenden thermomechanischen Prozessen, optisch über die Analyse der rekristallisierten Fläche ermittelt. Der bedeutende Unterschied zu den kürzlich veröffentlichten Arbeiten besteht darin, dass in dieser Arbeit einerseits unterschiedliche Umformgrade und andererseits auch der Einfluss von mehrstufigen Umformungen auf die Eigenschaften von MHC untersucht wird.

Mit Hilfe des erlangten Wissens soll durch gezielte Steuerung der Prozessparameter, wie beispielsweise der Auslagerungstemperatur, der Auslagerungszeit, des Umformgrades und der Anzahl der Umformungen, die Einstellung der geforderten Eigenschaften des Materials ermöglicht werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Legierungskonzept MHC

Um die Eigenschaften von Molybdän gezielt beeinflussen zu können, gibt es diverse Ansätze und Legierungskonzepte. Bereits seit den 60ern des vorherigen Jahrhunderts gab es großes Forschungsinteresse an der Entwicklung leistungsfähiger Legierungen auf Molybdänbasis für Hochtemperaturanwendungen. Dabei wurden umfangreiche Studien mit diversen Mo-Hf-C Legierungen durchgeführt [4–6,8–12]. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten wird MHC heute im großindustriellen Stil pulvermetallurgisch hergestellt. Dieser Umstand führt zu fundamentalen Unterschieden hinsichtlich Ausscheidungspotential und Ausscheidungsmechanismus [7,13,14].

Bei den Untersuchungen im Versuchsmaßstab, wie sie in der älteren Literatur durchgeführt wurden, kann durch Kombination von Umschmelzen, Lösungsglühen bzw. Abschrecken der Großteil des eingebrachten Hf in der Matrix zwangsgelöst werden. In weitere Folge steht dieses zur Ausscheidungsbildung von HfC zur Verfügung, wodurch ein enormes Verfestigungspotential ermöglicht wird. Im Gegensatz dazu kommt es bei der industriellen Herstellung über die Pulvermetallurgie zur Verringerung des Ausscheidungspotentials durch technologisch bedingte Effekte.

Nach dem Sintern liegen neben der Molybdänmatrix auch Molybdänkarbid (Mo_2C), HfC und Hafnium(IV)-oxid (HfO_2) vor. Diese Phasen werden in Abbildung 2.1a dargestellt bzw. zeigt Abbildung 2.1b die HfC Ausscheidungen vom Sintern (HfC_{Si}) im Detail in einer Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Aufnahme. Auf die Charakteristika dieser Phasen und deren Wechselwirkungen im Zuge der Herstellung wird im Folgenden eingegangen.

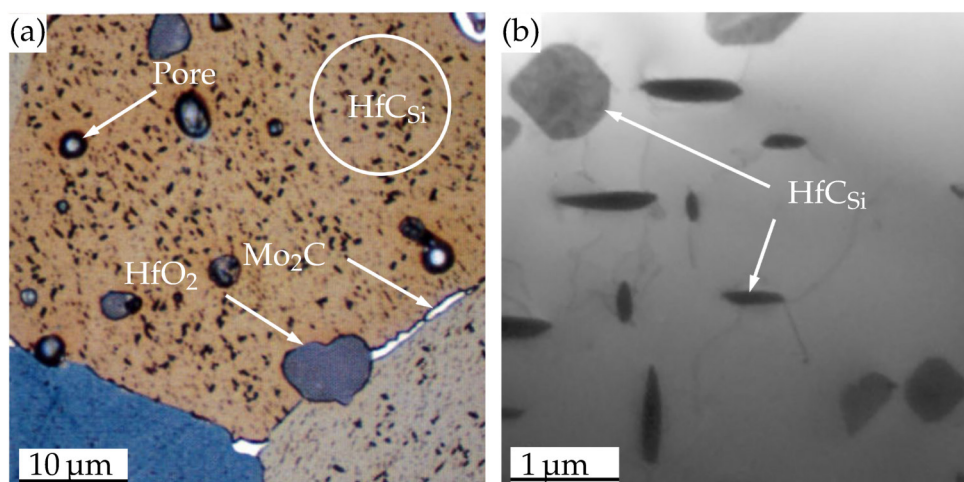


Abbildung 2.1: Die Mikrostruktur von MHC nach dem Sintern. a) Lichtmikroskopische (LMI) Aufnahme von MHC, geätzt mit Hasson Lösung nach [7]. b) TEM Aufnahme der HfC_{Si} nach [15].

Molybdän besitzt eine kubisch-raumzentrierte (krz) Kristallstruktur. Die Löslichkeit von Hf in Mo ist mit ca. 25 m.% bei 1000 °C hoch und die Löslichkeit von C mit ca. 0.2 m.% bei 1500 °C äußerst gering [16, 17]. Einer der zuvor genannten technologisch bedingte Effekte ist, dass, im Gegensatz zu kleinen Laborproben, große Halbzeuge in wirtschaftlichen Produktionsprozessen nicht beliebig abgeschreckt werden können. Während der Abkühlung aus der Sinterhitze kommt es, in Folge der Abnahme der C Löslichkeit, zur Bildung von hexagonalem (hex) Mo₂C, welches vermehrt an den Korngrenzen vorliegt und in Abbildung 2.1a als weiße Phase zu erkennen ist.

Zusätzlich führt der Sinterprozess zur Ausscheidung von mikrometergroßem HfC, welches nachfolgend als HfC_{Si} bezeichnet wird [7]. HfC besitzt eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur (kfz) und ist das stabilste Gruppe IV Karbid bei hohen Temperaturen [9, 18]. In den durchgeführten Studien konnte gezeigt werden, dass HfC aufgrund der damit einhergehenden verringerten Neigung zur Vergrößerung, den effektivsten Ausscheidungshärter von Molybdän darstellt [6, 9].

Im Sinterzustand besitzen die HfC_{Si} eine charakteristische plättchenförmige Gestalt. Der Durchmesser beträgt dabei ca. 1 µm und die Dicke ca. 50 nm. In Abbildung 2.1b sind diese Ausscheidungen im Detail gezeigt und es wird die für MHC im Sinterzustand typische Orientierungsbeziehung der HfC_{Si} zur Matrix erkennbar [19, 20]. Im Unterschied dazu werden nanometergroße HfC Ausscheidungen, die sich erst im Zuge der thermomechanischen Prozessführung verformungsinduziert bilden, nachfolgend als HfC_{vi} bezeichnet.

Durch den eingebrachten Sauerstoff, der in der Pulvermetallurgie kaum vermeidbar ist, bildet sich monoklines HfO₂, welches meist kugelförmig an Poren oder Korngrenzen anzutreffen ist. Die Größe beträgt dabei typisch 10 µm. HfO₂ besitzt mit einer Bildungsenergie von -1126 kJ/mol bei RT, eine außerordentliche thermodynamische Stabilität, die jene von HfC (-209.4 kJ/mol) sowie Mo₂C (-53 kJ/mol) bei weitem übersteigt [21–25].

Durch die thermomechanische Prozessführung (TMP) wird die Mikrostruktur des Materials umfangreich verändert. Die einfachste Form einer solchen TMP ist in Abbildung 2.2 dargestellt und besteht aus zumindest einem Umformschritt und einer nachfolgenden Wärmebehandlung (WBH). Die Parameter der Umformung sind der Umformgrad (wahre Dehnung) φ , die Umformgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ und die Umformtemperatur T_{Def} . Die Wärmebehandlung wird beschrieben durch die Temperatur der WBH T_{WBH} sowie der Dauer der WBH t_{WBH} . Dabei übernimmt die Verformung drei entscheidende Aufgaben [15, 26]:

- i. Aufgrund der Erhöhung der Löslichkeit von C durch zusätzlich generierte Versetzungen und Subkorngrenzen kommt es zur Auflösung von Mo₂C. Als Konsequenz wird C für die Ausscheidung von HfC_{vi} bereitgestellt.

- ii. Aus dem Größenunterschied von Hf und Mo Atomen resultieren Spannungsfelder. Durch deren Wechselwirkung mit den Versetzungen, kommt es zu einer spannungsinduzierten Diffusion von Hf an Versetzungen.
- iii. Durch die Ausscheidung von HfC_{vi} an Versetzungen wird die elastische Verformungsenergie reduziert und die heterogene Ausscheidung begünstigt.

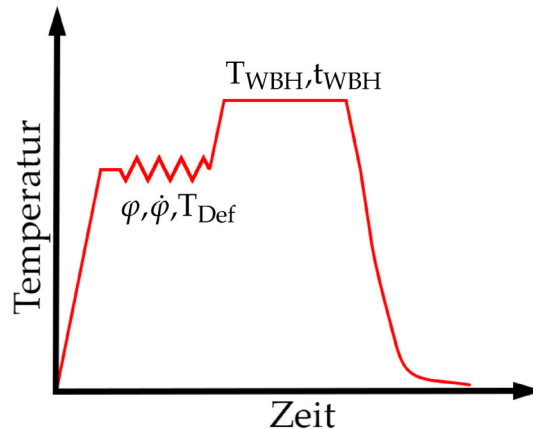


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines einstufigen T,t-Verlaufs bestehend aus einer Umformung und einer Wärmebehandlung.

Die aus der thermomechanischen Prozessführung, bei einem Umformgrad von $\varphi = 0.35$ und einer Wärmebehandlung von 1600 °C für 1 min, resultierende Mikrostruktur von MHC wird in Abbildung 2.3a dargestellt. Durch die hohe Stapelfehlerenergie von Molybdän können Versetzungen während der Deformation bei erhöhten Temperaturen leicht klettern und quergleiten. Dies führt zur Bildung einer ausgeprägten Subzellstruktur durch die energetisch günstigere Anordnung sowie gegenseitige Auslöschung von Versetzungen. Dieser Vorgang wird als dynamische Erholung bezeichnet [27–29]. In Abbildung 2.3b sind die verformungsinduziert gebildeten, nanometergroßen HfC_{vi} erkennbar, welche vorwiegend an Versetzungen vorzufinden sind. Im Gegensatz zu Mo_2C bleiben HfO_2 und HfC_{Si} auch nach der thermomechanischen Prozessführung weiter in der Mikrostruktur erhalten. Während HfC_{Si} noch zu einer sehr geringen Festigkeitssteigerung führt, kommt es bei HfO_2 aufgrund der Größe der Partikel zu keiner Festigkeitssteigerung. Allerdings wird in diesen Phasen ein großer Teil an Hf, welches nicht mehr zur Ausscheidung von HfC_{vi} zur Verfügung steht, abgebunden. Durch diesen Umstand wird das Ausscheidungs- und somit Verfestigungspotential der Legierung stark reduziert [7, 26, 30].

Wie zuvor erwähnt, konnte bei den Untersuchungen im Versuchsmaßstab der früheren Literatur, das gesamte eingebrachte Hf und beinahe der gesamte eingebrachte C zwangsgelöst werden. Die Ausscheidung von HfC im übersättigten Mischkristall erfolgte dadurch über homogene Keimbildung [4].

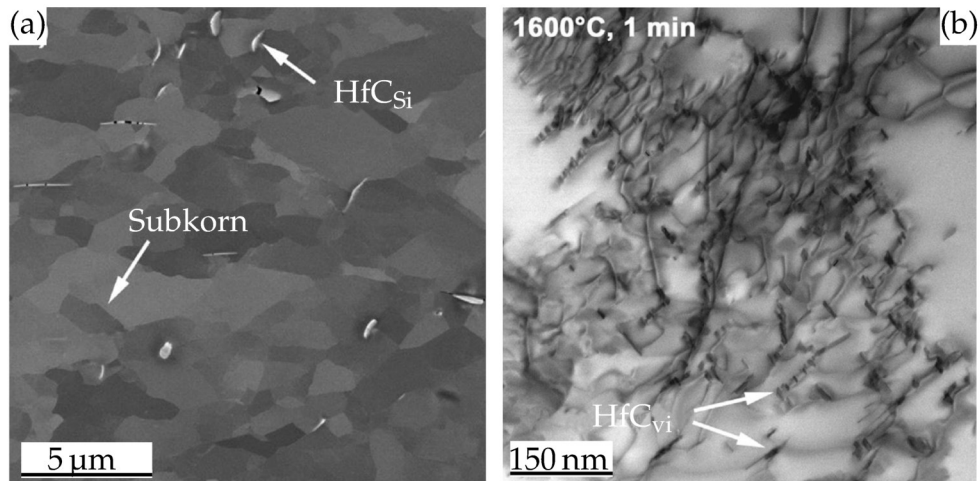


Abbildung 2.3: Mikrostruktur von MHC nach einer Umformung von $\varphi = 0.35$ und einer Wärmebehandlung von 1600 °C für 1 min . (a) Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahme; (b) TEM Aufnahme mit nanometergroßen HfC_{vi} [30].

Ein weiterer Unterschied der Ausscheidungsvarianten besteht in der Verteilung der HfC_{vi} . Die Matrix des Sintermaterials verarmt rund um die HfC_{Si} an Hf, wodurch es in diesen Bereichen zu einer verringerten verformungsinduzierten Ausscheidungsbildung kommt. Des Weiteren führt die TMP nicht zwangsläufig zur Ausbildung einer homogenen Versetzungsstruktur und es treten, aufgrund der vorherrschenden Erholung bei hohen Auslagerungstemperaturen, Bereiche mit stark verringerter Versetzungsdichte auf. Hier findet ebenso nur eine verringerte Ausscheidung statt [7].

Die aus der TMP resultierende Verfestigung von pulvermetallurgisch hergestelltem MHC kann auf drei Komponenten reduziert werden [7, 26]:

- i. Die Einbringung von Versetzungen und der Bildung einer Subzellstruktur.
- ii. Den direkten Einfluss der HfC_{vi} auf die Versetzungsbewegung.
- iii. Den indirekten Einfluss der HfC_{vi} auf die Ausbildung und Stabilisierung der Subzellstruktur bei hohen Temperaturen.

2.2 Wechselwirkung der Ausscheidungshärtung mit der thermomechanischen Prozessführung (TMP)

Die Ausscheidungshärtung beeinflusst einen komplexen thermomechanischen Prozess, bestehend aus mehreren Umformungen und Auslagerungen, in vielfältiger Weise. Zunächst ist es wichtig den Zeitpunkt des Beginns der Ausscheidung in Relation zum Eintritt der Erholung und der Rekristallisation zu betrachten. Je nachdem, ob die Ausscheidung vor, nach oder während der Erholung und Rekristallisation geschieht, ergeben sich unterschiedliche, folgenreiche Wechselwirkungen der Mechanismen. Die

klassische Theorie teilt diesen Umstand in drei Regime, welche in Abbildung 2.4 dargestellt sind. Die Voraussetzung für ein solches Verhalten ist eine hohe Heizrate [28].

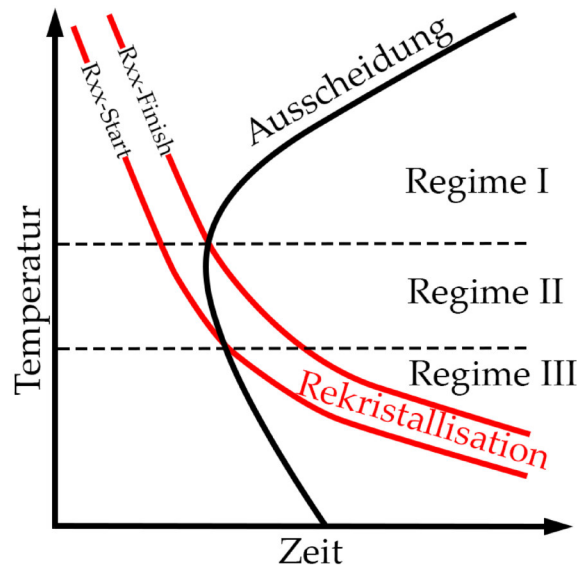


Abbildung 2.4: Wechselwirkung von Ausscheidungen mit der Rekristallisation bei hoher Heizrate [28].

Regime I: Die Rekristallisation geschieht vor der Ausscheidung und bleibt unbeeinflusst von dieser. Eine Ausscheidung im rekristallisierten Material ist jedoch möglich.

Regime II: Die Rekristallisation beginnt vor der Ausscheidung, wobei die vollständige Rekristallisation durch die Ausscheidungen verzögert wird.

Regime III: Die Ausscheidung geschieht vor der Rekristallisation und führt zur Verzögerung oder vollständigen Unterdrückung derselben.

Des Weiteren ist der Zeitpunkt der Ausscheidung vor allem im Bezug auf die Umformung während der TMP von großer Bedeutung, da sich dadurch der Ausgangszustand zur eventuell nachfolgenden Erholung und Rekristallisation wesentlich verändern kann. Die einflussreichsten Wechselwirkungen der Ausscheidungshärtung mit der Erholung und Rekristallisation während der thermomechanischen Prozessführung, können folgendermaßen zusammengefasst werden [28]:

- i. Einfluss der Ausscheidungen auf den umgeformten Zustand hinsichtlich treibender Kraft zur Erholung und Rekristallisation.
- ii. Einfluss der Ausscheidungen auf den Beginn der Rekristallisation durch die Bildung von Rekristallisationskeimen an großen Partikeln. Dies wird als Partikel stimulierte Nukleation bezeichnet.

- iii. Einfluss der Ausscheidungen auf die Bewegung von Versetzungen sowie Klein- und Großwinkelkorngrenzen während der Erholung bzw. Rekristallisation. Dies wird als Zenerdruck bezeichnet.

Punkt i. und ii. führen jeweils zu einer Begünstigung der Rekristallisation, wohingegen Punkt iii. der Rekristallisation entgegenwirkt. Im Folgenden wird auf diese drei Punkte genauer eingegangen.

2.2.1 Einfluss der Ausscheidungen auf den umgeformten Zustand

Der Einfluss von Ausscheidungen auf den umgeformten Zustand und somit dem Ausgangszustand der Erholung und Rekristallisation ist von großer Bedeutung. Hinsichtlich der thermomechanischen Prozessführung von MHC ist dies vor allem bei mehrstufigen Prozessen wichtig, da es hier zwischen den einzelnen Umformschritten zur Ausscheidung kommen kann.

Während der plastischen Verformung eines partikelverfestigten Werkstoffs kommt es zur Wechselwirkung der sich bewegenden Versetzungen mit den Partikeln. Dieser Umstand ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

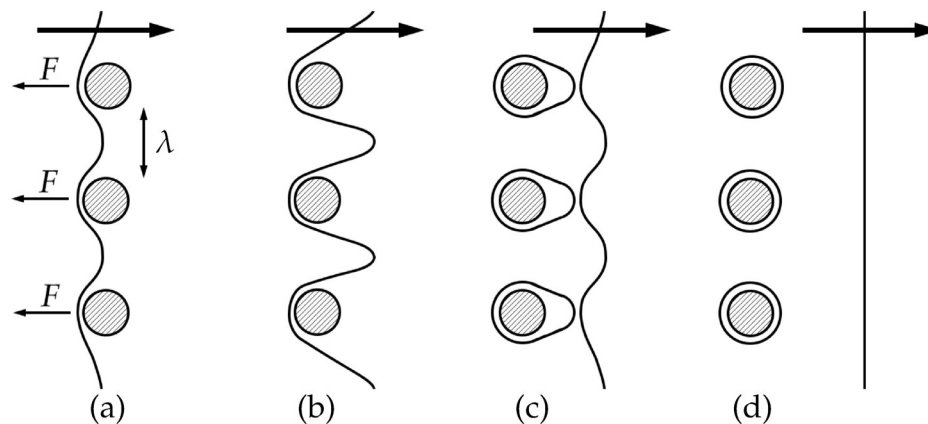


Abbildung 2.5: Die Wechselwirkung einer Versetzung mit nicht schneidbaren Partikeln führt zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte durch zusätzlich gebildete Versetzungsringe an den Partikeln. Der schwarze Pfeil stellt die Bewegungsrichtung der Versetzung dar [31].

Die Kraft F , welche dabei auf ein einzelnes Partikel wirkt (Abbildung 2.5a), ist gegeben durch:

$$F = \tau b \lambda \quad (1)$$

Wobei τ die angelegte Schubspannung, b der Burgersvektor und λ die freie Versetzungslänge ist. Wird das Partikel unter der Kraft F nicht von der Versetzung geschnit-

ten, kommt es zu einer Ausbauchung der Versetzung, welche in Abbildung 2.5b dargestellt wird. Die Spannung dabei wird zu:

$$\tau_0 = \frac{Gb}{\lambda} \quad (2)$$

Wobei G den Schubmodul bezeichnet. Diese maximale Spannung τ_0 ist in der Literatur weithin bekannt als Orowanspannung. Ab dieser Konfiguration ist keine weitere Spannungserhöhung zur Weiterbewegung der Versetzung nötig und es kommt schlussendlich zur Vereinigung der antiparallelen Versetzungsteile hinter dem Partikel (Abbildung 2.5c). Nun kann sich die Versetzung im Kristall frei weiterbewegen, allerdings bleibt der gebildete Versetzungsring dabei zurück und durch die Interaktion wurde eine zusätzliche Versetzung gebildet (Abbildung 2.5d). Damit wird ersichtlich, dass eine zusätzliche Erhöhung der Versetzungsdichte durch die Partikel davon abhängt, ob diese während der Interaktion mit den Versetzungen geschnitten werden [31, 32].

Hinsichtlich MHC ist die Situation nicht trivial, da sich im Material durch HfC_{Si} , HfC_{vi} , HfO_2 und Poren eine Vielzahl an Wechselwirkungsmöglichkeiten mit Versetzungen ergibt. Von Interesse ist hierbei vor allem die Fragestellung, ob die durch die TMP entstehenden HfC_{vi} bei einer darauffolgenden Deformation zu einer starken Erhöhung der Versetzungsdichte führen. Es sollte dabei erwähnt werden, dass der Einfluss von Partikeln auf die Versetzungsdichte vor allem bei geringen Umformgraden signifikant ausfällt. Bei hohen Umformgraden wird die Versetzungsdichte durch die üblicherweise vorherrschende dynamische Erholung nicht sonderlich stärker erhöht, als im umgeformten Grundwerkstoff ohne Partikel [28].

Wenn die Partikel zu einer zusätzlichen Erhöhung der Versetzungsdichte führen, resultiert dies wiederum in einer Erhöhung der treibenden Kraft zur Rekristallisation. Dies kann soweit führen, dass ein partikelverstärkter Werkstoff schneller zu rekristallisieren beginnt, als der unverstärkte Grundwerkstoff [28]. In Abbildung 2.6 ist diese Situation dargestellt. Durch den Volumsanteil der Al_2O_3 Partikel von $f_V = 1.5\%$ in der Cu- Al_2O_3 Legierung steigt die gespeicherte Energie aufgrund der Deformation viel stärker an als in reinem Cu (Abbildung 2.6a). Wie in Abbildung 2.6b ersichtlich, fällt in weiterer Folge die Rekristallisationstemperatur ab einer Deformation von $\varphi = 0.5$ unter jene von reinem Cu. Bei hohen Umformgraden wird dieser Unterschied jedoch aufgrund der hier vorherrschenden dynamischen Erholung sehr gering [28].

Ferner hat die Generierung und Behinderung der Versetzung einen Einfluss auf die Subzellstruktur hinsichtlich Subkorngröße und Missorientierung. Hierbei zeigt sich, dass es bei einem Partikelabstand kleiner oder gleich der typischen Subzellgröße von $0.5 - 1 \mu\text{m}$, zu einer Homogenisierung der Subzellstruktur kommt [28].

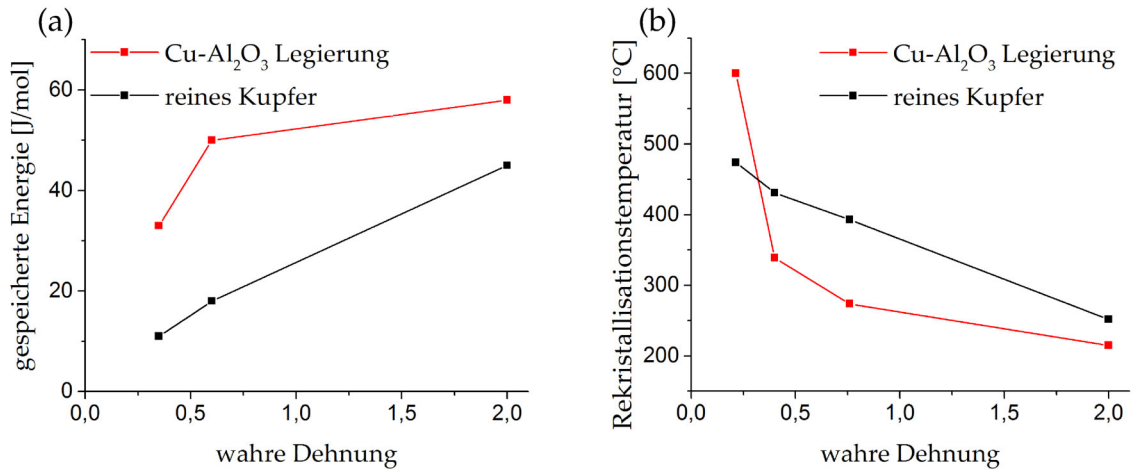


Abbildung 2.6: Einfluss von Al₂O₃ Partikeln auf den umgeformten Zustand bei Kupferlegierungen. (a) Einfluss der Partikel auf die gespeicherte Energie. (b) Einfluss der Partikel auf die Rekristallisationstemperatur. Volumensanteil der Partikel in der Cu-Al₂O₃ Legierung: $f_V = 1.5\%$; durchschnittliche Größe der Partikel 46 nm [33].

2.2.2 Partikel stimulierte Nukleation (PSN)

Die Partikel stimulierte Nukleation (PSN) ist ein Nukleationsmechanismus der Rekristallisation. An Mikrometergroßen Partikeln erfolgt während der Umformung eine Aufstauung von Versetzungen. Hierbei entstehen im Werkstoff Bereiche mit hoher lokaler Versetzungsdichte und Missorientierung sowie kleiner Subzellgröße. In Abbildung 2.7a ist diese Situation schematisch dargestellt. In diesen sogenannten Partikeldeformationszonen (PDZ) kann es zur PSN kommen, welche in Keimbildung und Keimwachstum unterteilt wird [28].

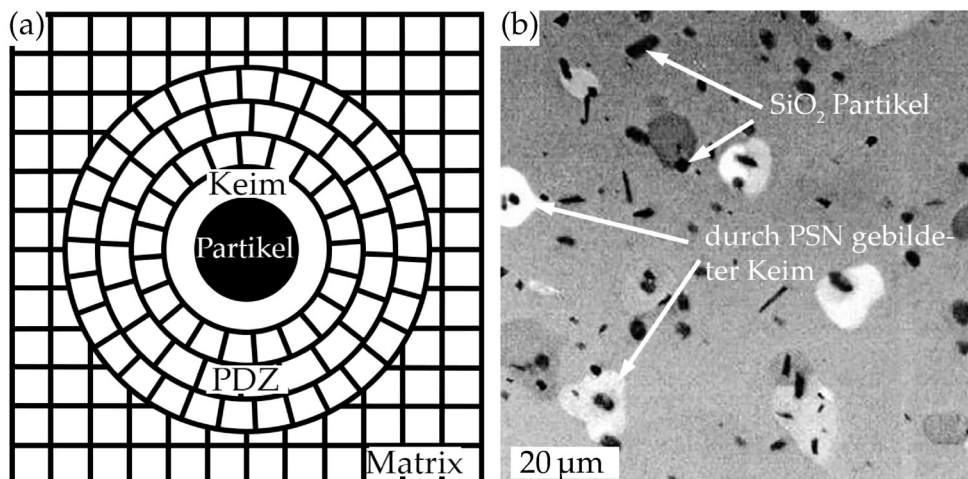


Abbildung 2.7: Partikel stimulierte Nukleation: (a) Schematische Skizze der Deformationszone und Bildung eines Keims; (b) Mehrfache PSN an einzelnen SiO₂ Partikeln in Aluminium ($\varphi = 1.2$). Die Größe der Partikel beträgt circa 3 μm [28].

Damit sich ein Keim innerhalb der Deformationszone bilden kann, muss die zuvor angesprochene Missorientierung ausreichen um eine Großwinkelkorngrenze zu bilden. Die maximale Missorientierung innerhalb der PDZ hängt hauptsächlich von der Partikelgröße und dem aufgebrauchten Umformgrad ab. Während der Keim wächst, erhöht sich die Missorientierung zu den umgebenden Subkörnern. Sobald die Missorientierung des Keims die Größe einer Großwinkelkorngrenze ($10 - 15^\circ$) erreicht, wird dieser als vollständig gebildeter Keim bezeichnet. Abbildung 2.7b zeigt durch PSN gebildete Keime an SiO_2 Partikeln in Aluminium bei einem Umformgrad von $\varphi = 1.2$ [28].

Der in der PDZ gebildete Keim besitzt eine Großwinkelkorngrenze mit der zugehörigen Korngrenzenergie γ_{AB} . Das Wachstum des durch PSN gebildeten Keims basiert auf der gleichen Theorie des Keimwachstums wie auch in einphasigen Werkstoffen. Hier konkurriert der treibende Druck, bedingt durch die gespeicherte Energie der Verformung (P_D), mit dem rückhaltenden Druck, bedingt durch die Radiusvergrößerung des Keims (P_C). Solange die Summe dieser Drücke (P) nicht positiv ist, kommt es zu keiner Rekristallisation, siehe Gleichung 3 [28].

$$P = P_d - P_c = \alpha\rho Gb^2 - \frac{2\gamma_{AB}}{R} \quad (3)$$

Dabei ist α eine Konstante der Größe 0.5, ρ die Versetzungsdichte und R der Radius des Keims.

Die kritische Größe der Partikel, um mögliche Effekte durch PSN beobachten zu können, wird üblicherweise mit $1 \mu\text{m}$ angegeben [32,34,35]. Eine weitere wichtige Einflussgröße auf den Mechanismus ist die Umformtemperatur. Bei erhöhter Umformtemperatur ist aufgrund der dynamischen Erholung die Missorientierung nicht ausreichend einen Keim zu bilden. Überdies ist die treibende Kraft durch die Versetzungsdichte zu gering, damit der Keim wächst. Infolgedessen kann PSN üblicherweise nur nach Verformungen bei niedrigen und moderaten Temperaturen beobachtet werden [28].

Mithilfe der PSN lässt sich die Anzahl der Nukleationsstellen im Werkstoff gezielt beeinflussen. Die PSN ist einer der wenigen Rekristallisationsmechanismen welcher zu einer wenig ausgeprägten Rekristallisationstextur führen kann [34]. Aufgrund dieser Tatsache kann über die PSN die Korngröße und die Textur des Werkstoffs im rekristallisierten Zustand gezielt gesteuert werden. Diese Erkenntnisse werden bei zahlreichen Stählen und Aluminiumlegierungen angewandt, um über die thermomechanische Prozessführung die gewünschte Mikrostruktur einzustellen [28].

2.2.3 Einfluss von feinen Partikeln auf die Beweglichkeit von Klein- und Großwinkelkorngrenzen (Zenerdruck)

Die Beeinflussung der Beweglichkeit von Klein- und Großwinkelkorngrenzen durch eine Verteilung von feinen Partikeln wird Zenerdruck genannt. Diese Bezeichnung geht auf ein Paper von Smith [36,37] zurück, welches er 1948 in Folge eines Gesprächs mit Zener veröffentlichte [28].

Um den Mechanismus zu veranschaulichen, wird im Folgenden die Wechselwirkung eines einzelnen Partikels (P) mit dem Radius r mit einer sich bewegenden planaren Korngrenze zwischen Korn A und Korn B betrachtet. Diese Situation ist in Abbildung 2.8a vor und in 2.8b während der Interaktion dargestellt.

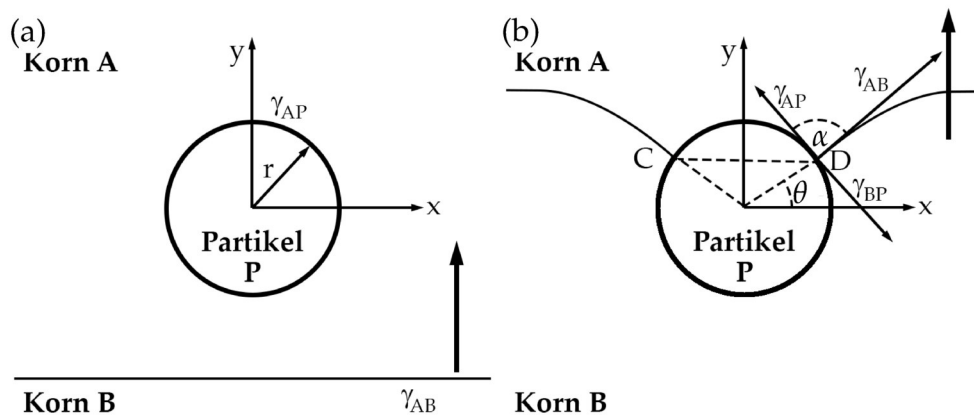


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines einzelnen Partikels mit einer sich bewegenden Korngrenze: (a) Ausgangssituation; (b) während der Wechselwirkung [38].

An den Punkten C und D interagieren hierbei drei Oberflächenspannungen. Die Korngrenzspannung γ_{AB} sowie die zwei Grenzflächenspannungen γ_{AP} und γ_{BP} . Wird von einem inkohärenten Partikel ausgegangen ($\gamma_{AP} = \gamma_{BP}$), ergibt sich ein Grenzwinkel von $\alpha = 90^\circ$ und die rückhaltende Kraft wird zu:

$$F_Z = 2\pi r \cos \theta \cdot \gamma_{AB} \cdot \sin \theta \quad (4)$$

Hier stellt $2\pi r \cos \theta$ die projizierte Interaktionsfläche dar. Mit dem Term $\sin \theta$ wird nur der Betrag der Kraft in y-Richtung berücksichtigt. Das Maximum der rückhaltenden Kraft ergibt sich bei $\theta = 45^\circ$ zu [36]:

$$F_{max} = \pi r \gamma_{AB} \quad (5)$$

Werden nun alle Partikel an der Korngrenze betrachtet und angenommen, dass alle mit der maximalen rückhaltenden Kraft wirken, führt dies schlussendlich zu der in

der Literatur oftmals angegebenen Formel für den Zenerdruck (P_Z) [38]:

$$P_Z = \frac{3f_V\gamma_{AB}}{2r} \quad (6)$$

Hier bezeichnet f_V den Volumensanteil der Partikel, beziehungsweise stellt $(\frac{f_V}{r})$ den sogenannten Dispersionsparameter dar. Der Vorfaktor $\frac{3}{2}$ variiert dabei je nach Literatur zwischen 0.17 und 1.5 [39].

Wie in Abbildung 2.8 veranschaulicht, bildet die Grundlage der Wechselwirkung die Verringerung der Fläche der Korngrenze und somit der Energie des Gesamtsystems. Gleichung 6 gilt dabei nur, wenn alle folgenden Kriterien erfüllt werden [38]:

- i. Die Partikel sind kugelförmig
- ii. Die Partikel sind inkohärent
- iii. Die Partikel sind zufällig verteilt
- iv. Die Partikel sind alle gleich groß
- v. Die Partikel wirken alle mit der maximalen Kraft

Es ist leicht ersichtlich, dass dieser Fall in realen Werkstoffen äußerst selten vorkommt. Seit 1948 wurde stetig versucht die Zenerdrucktheorie zu erweitern und in dem folgenden Abschnitt werden einige dieser versuchten Verbesserungen sowie deren zugrundeliegenden Überlegungen, erläutert.

Vor allem der Einfluss unterschiedlicher Partikelformen wurde intensiv untersucht [40, 41]. Bei der Wechselwirkung des Partikels mit der sich bewegenden Korngrenze wird, je nach Lage des Partikels, in zwei Fälle unterschieden. Diese werden in Abbildung 2.9a veranschaulicht.

Abbildung 2.9b zeigt die aus der Interaktion, Grenzfläche zu Partikel, resultierende Kraft, in Abhängigkeit der Form des Partikels ($\frac{a}{b}$) und dessen Lage zur Korngrenze. Diese zeigt, dass aus nadel- ($\frac{a}{b} \ll 1$) und plattenförmigen ($\frac{a}{b} \gg 1$) Partikeln bedeutend höhere rückhaltende Kräfte resultieren, als aus ihren kugelförmigen Pendants [40].

Aktuelle Untersuchungen legen jedoch nahe, dass der Einfluss der Partikelform teilweise nur gering ausfällt [42]. Dies könnte durch die im konkreten Fall vorliegenden zufälligen Orientierungen der Partikel zur Matrix begründet sein [38].

Ist die Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix kohärent, verdoppelt sich die maximale rückhaltende Kraft. Dies begründet sich dadurch, dass beim Vorbeiwandern der Korngrenze am Partikel ein zusätzlicher Beitrag durch die resultierende erzwungene Inkohärenz der Grenzfläche geleistet werden muss [40, 43].

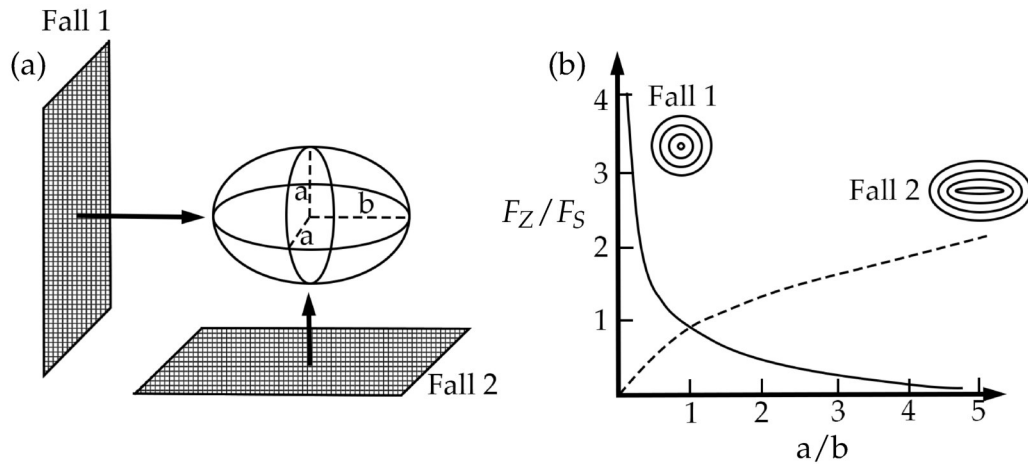


Abbildung 2.9: Einfluss der Partikelform auf den Zenerdruck. (a) Wechselwirkung des Partikels je nach dessen Lage zur sich bewegenden Korngrenze. (b) Abhängigkeit der rückhaltenden Kraft des Partikels (F_Z) von der Form des Partikels ($\frac{a}{b}$ -Verhältnis). F_S repräsentiert die entsprechende rückhaltende Kraft eines sphärischen Partikels [40].

Üblicherweise besitzen nicht alle Partikel die gleiche Größe und es liegt eine gewisse Partikelgrößenverteilung vor. Die ursprüngliche Gleichung 6 lässt sich folgendermaßen anpassen [44]:

$$P_Z = \frac{3\gamma_{AB}}{2} \sum_{i=1}^n \frac{f_{Vi}}{r_i} \quad (7)$$

Anstatt mit dem mittleren Partikeldurchmesser r und der Volumsfraktion f_V zu rechnen, werden diese in n Klassen geteilt, welche jeweils mit r_i und f_{Vi} beschrieben werden.

Hierbei wird ersichtlich, dass durch eine breitere Partikelgrößenverteilung, bei gleicher Durchschnittspartikelgröße, der Zenerdruck rechnerisch steigt. An Aluminiumlegierungen konnte der Effekt des steigenden Zenerdrucks bei breiterer Partikelgrößenverteilung experimentell bestätigt werden [45]. Bei Untersuchungen mittels der Phasenfeldmethode konnte hingegen kein besonderer Einfluss der Partikelgrößenverteilung festgestellt werden [41]. Die neuesten Untersuchungen durch diese Methode zeigen sogar einen grundsätzlich komplementären Effekt und es kommt zu einer Reduzierung des Zenerdrucks mit breiterer Partikelgrößenverteilung [46]. Aus diesen wenigen durchgeführten Arbeiten wird ersichtlich, dass in der Literatur weiterhin Uneinigkeit über den Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf den Zenerdruck herrscht [38].

Im Folgenden wird auf den Einfluss des Zenerdrucks auf die Erholung und Rekristallisation sowie den daraus resultierenden Anwendungen eingegangen.

Der durch die Partikel verursachte Zenerdruck führt aufgrund der Behinderung der Bewegung von Subkorn Grenzen sowie einzelner Versetzungen zur Verringerung der Erholung und zur Hemmung des Subkornwachstums [39].

Auch bei der Rekristallisation spielt der Zenerdruck eine wesentliche Rolle und es wird die Nukleation sowie das Wachstum der rekristallisierten Körner behindert [39]. Dies führt zur folgenden Erweiterung von Gleichung 3, der Beschreibung der Nukleation [28]:

$$P = P_d - P_Z - P_c = \alpha \rho G b^2 - \frac{3 f_V \gamma_{AB}}{2r} - \frac{2 \gamma_{AB}}{R} \quad (8)$$

Durch den Zenerdruck kommt eine neue rücktreibende Komponente der Keimvergrößerung hinzu. Dementsprechend muss die treibende Kraft (P_d) erhöht werden, um die Rekristallisation zu ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass ab einem Dispersionsparameter ($\frac{f_V}{r}$) größer $0.15 \mu\text{m}^{-1}$ die Nukleation stark behindert wird. Bei Werten von ($\frac{f_V}{r}$) zwischen 0.2 und $0.6 \mu\text{m}^{-1}$ wird das Wachstum des Nukleus vollständig unterdrückt [28].

Aus diesen Wechselwirkungen ergeben sich zahlreiche Anwendungsgebiete. Der aus einer fein verteilten Phase resultierende Zenerdruck ist die Basis vieler Hochtemperaturwerkstoffe. Allein, wie auch in Verbindung mit PSN, wird der resultierende Zenerdruck in der Prozessführung diverser Materialien verwendet, um die Mikrostruktur gezielt zu beeinflussen [28].

Seit Ende der 90er wurden auf dem Gebiet des Zenerdrucks zahlreiche numerische Simulationen durchgeführt. Dabei kamen unterschiedliche Ansätze wie *Monte Carlo* [47, 48], *phase field*- [41, 46], *level set*- [42], und *mean field-method* [49] zur Anwendung, welche teilweise gute Übereinstimmungen mit ebenfalls durchgeführten Experimenten zeigen [38].

Abschließend sei erwähnt, dass es zurzeit noch keine Theorie gibt, die den Zenerdruck in komplexen Werkstoffen zufriedenstellend beschreibt. Diese Tatsache ist mit der Komplexität und dem Umfang des Themas bezüglich der notwendigen multiskalaren Betrachtungen zu erklären. Korngrenzen sind komplex geformte dreidimensionale Oberflächen mit anisotropen Energien und Beweglichkeiten, welche durch ein Netzwerk von Tripel und Quadrupelpunkten verbunden sind. Auch die Kornstruktur selbst besteht aus unsymmetrischen Kornformen mit unterschiedlichsten Größen und kristallografischen Orientierungen. Die Beschreibung eines solchen Systems gestaltet sich als äußerst schwierig. Die in letzter Zeit getätigten numerischen Simulationen führen jedoch, trotz vieler vereinfachender Annahmen, zu einem immer größeren Verständnis bezüglich des Zenerdrucks [38, 47].

2.3 Auswertemethoden der zwei- und mehrstufigen Deformationsversuche

Die Änderungen der mechanischen Eigenschaften im Zuge der TMP lassen sich mithilfe von mehrstufigen Deformationsversuchen effizient feststellen. Grundsätzlich wird hier der Verlauf einer mechanischen Kenngröße einer ersten Deformation, mit jenem einer oder mehreren nachfolgenden Deformationen verglichen. Zwischen den Umformschritten wird das Material einer Wärmebehandlung unterzogen und somit deren Auswirkung auf die folgende Deformation untersucht. Hierfür gibt es kein genormtes Verfahren, aber mehrere Methoden. Zum einen kann die Belastung durch Druck [50–60] sowie Torsion [61–64] erfolgen und zum anderen können verschiedene, daraus resultierende mechanische Kenngrößen miteinander verglichen werden.

In der Literatur wird bei Druckbelastung bzw. Stauchung üblicherweise die wahre Spannungs/Dehnungs-Kurve, im folgenden σ_w, φ -Kurve genannt, zur Auswertung herangezogen. Die Relationen zwischen konventioneller Spannungs-Dehnungskurve (σ, ϵ) und σ_w, φ -Kurven leiten sich von der Volumskonstanz ab und lauten bei Stauchversuchen [65]:

$$\varphi = \ln(1 - \epsilon) \quad (9)$$

$$\sigma_w = \sigma \cdot e^\varphi \quad (10)$$

Auch die Bestimmung der Vergleichsgröße aus den σ_w, φ -Kurven ist nicht vereinheitlicht und wurde in der Literatur bereits diskutiert [64]. Grundsätzlich wurde dabei untersucht, welche Methode der Kennwertermittlung sich am besten zur Charakterisierung des Rekristallisationsverhaltens eignet. Dabei wird entweder die wahre Spannung oder die Fläche unter der Kurve an unterschiedlichen Zeitpunkten des Versuchs miteinander verglichen. Unabhängig von der gewählten Belastungsart sowie der Methode zur Kennwertermittlung wird der schlussendlich bestimmte Kennwert bei Erweichung als softening ratio (SR) bzw. bei Aufhärtung als hardening ratio (HR) bezeichnet [14,51]. In vielen kürzlich veröffentlichten Arbeiten wird dabei die sogenannte *mean flow stress method* angewandt [51, 53, 56, 58, 59]. Mithilfe von Abbildung 2.10 wird das Vorgehen bei dieser Methode schematisch erklärt.

Wie bereits erwähnt, beruht die Berechnung des SR/HR auf dem Vergleich von mindestens zwei Deformation. Die zur Berechnung benötigten Flächen sind die Fläche unter der Kurve der ersten Umformung A_1 , der zweiten Umformung A_2 und einer durchgehenden einstufigen Umformung A_3 . Dabei ist der Bereich der wahren Deh-

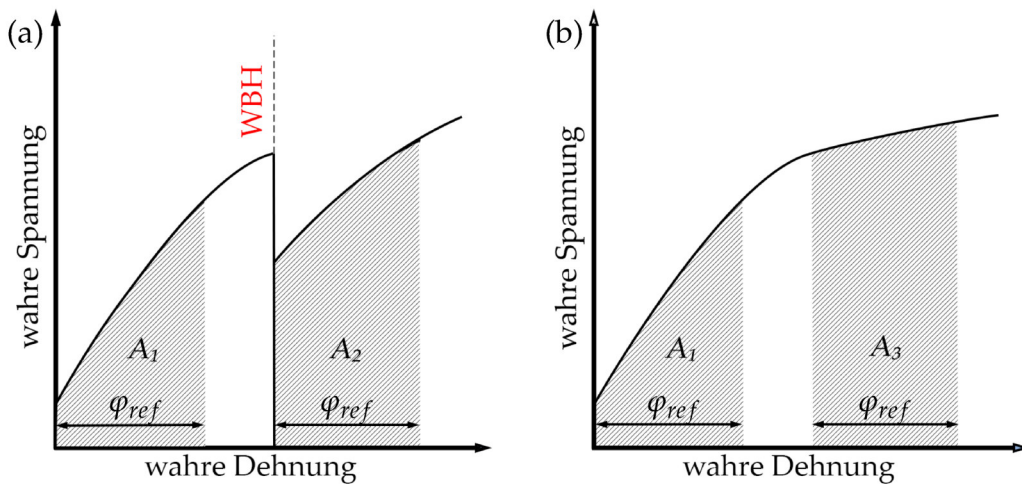


Abbildung 2.10: Bestimmung des SR und HR. (a) Schematische σ_w, φ -Kurve eines zweistufigen Deformationsversuchs. Zwischen den Deformationschritten wird eine Wärmebehandlung durchgeführt. (b) Schematische σ_w, φ -Kurve eines einstufigen Deformationsversuchs.

nung, über den die Flächen bestimmt werden, bei beiden Deformationen gleich groß (φ_{ref}). Danach wird wie in Formel 11 dargestellt, der Quotient aus den Differenzen der durch die Versuche ermittelten Flächen, gebildet.

$$\text{SR} = \frac{A_3 - A_2}{A_3 - A_1} \quad \text{bzw.} \quad \text{HR} = \frac{A_3 - A_2}{A_3 - A_1} \cdot (-1) \quad (11)$$

Ein Vorteil dieser Methode liegt in einer größeren Sensibilität hinsichtlich geringfügiger Änderung des Ausscheidungsverhaltens [56, 58]. Des Weiteren lassen sich mit dieser Methode effizient unterschiedlich große Umformgrade der ersten Deformation miteinander vergleichen und es kann der Einfluss der ersten Umformstufe auf das Werkstoffverhalten festgestellt werden [53].

Je nach Spannungsverlauf der zweiten Deformation A_2 ergeben sich bezüglich des hardening ratios zwei Bereiche [64]:

- i. **Das hardening ratio ist kleiner als 0:** Bei der Wärmebehandlung kommt es insgesamt zu einer Entfestigung, zum Beispiel durch Rekristallisation des Werkstoffs.
- ii. **Das hardening ratio ist größer als 0:** Bei der Wärmebehandlung kommt es insgesamt zu einer Verfestigung, zum Beispiel durch Ausscheidungshärtung.

In Abbildung 2.11a sind beide Fälle schematisch für MHC genauer beschrieben. In Abbildung 2.11b und 2.11c sind die dazugehörigen T,t-Verläufe der thermomechanischen Prozessführung dargestellt.

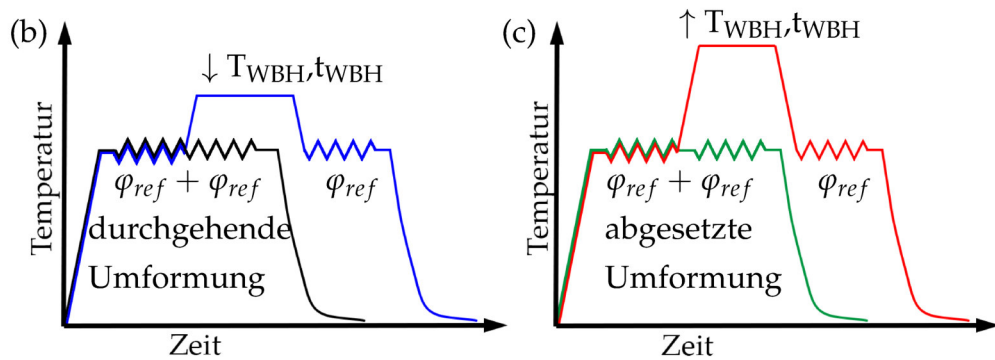
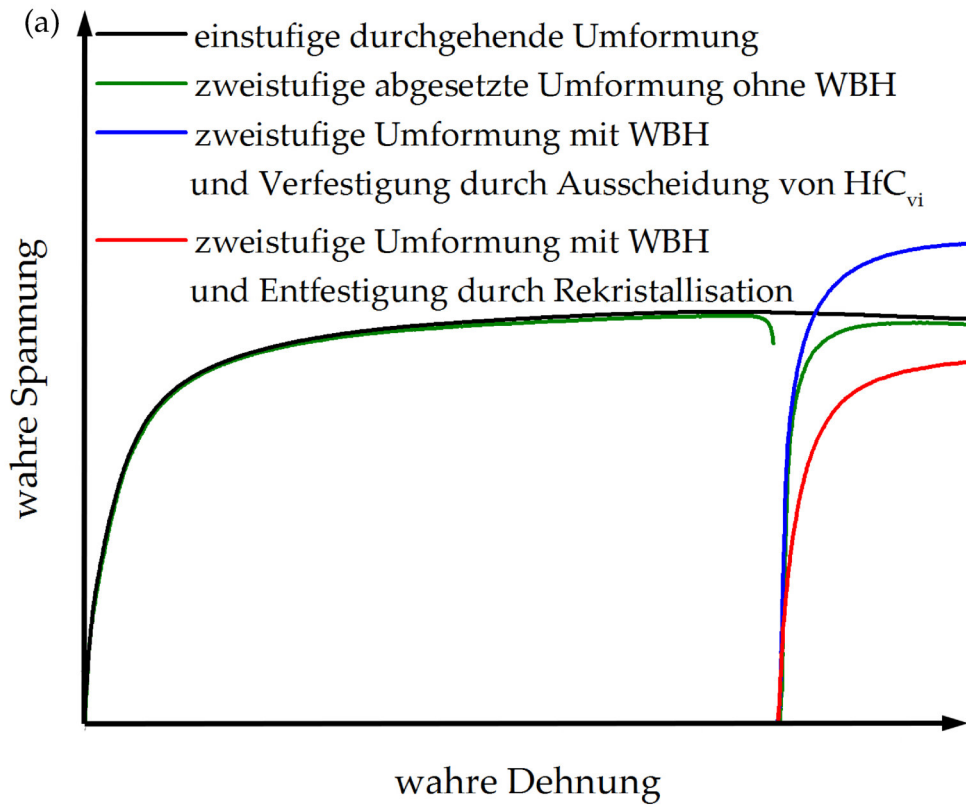


Abbildung 2.11: Zweistufendeformation. (a) σ_w, φ -Kurven für MHC bei unterschiedlicher thermomechanischer Prozessführung, resultierend aus (b) und (c); (b) und (c) schematische T, t -Verläufe thermomechanischer Prozesse.

Bei der blauen σ_w, φ -Kurve kommt es während der Wärmebehandlung bei moderaten Temperaturen zur Ausscheidung von HfC_{vi} , wodurch der Werkstoff verfestigt. Die hohe Temperatur während der Wärmebehandlung führt hingegen bei der roten σ_w, φ -Kurve zu einem hohen Grad an Rekristallisation und infolgedessen zur Entfestigung des Materials. Der σ_w, φ -Verlauf der einstufigen Umformung ist in schwarz dargestellt, welcher, wie zuvor erwähnt, zur Berechnung des SR/HR benötigt wird. Zusätzlich ist in grün der σ_w, φ -Verlauf einer zweistufigen Deformation ohne WBH und mit Entlastung der Probe zwischen den Deformationen veranschaulicht.

Warum das SR/HR hilfreich zur Untersuchung der Rekristallisation ist, ergibt sich bei der Betrachtung eines theoretischen SR von 1 (HR = -1). Dies würde bedeuten, dass die zweite Umformung sich bezüglich der Umformenergie exakt gleich wie die erste Umformung verhält ($A_1 = A_2$) und weder Kaltverfestigung noch andere Verfestigungsmechanismen vorliegen. Daraus kann auf eine vollständige Rekristallisation des Materials während der Wärmebehandlung geschlossen werden [64].

Bei aushärtbaren Legierungen ergibt sich neben der Erholung und Rekristallisation durch die Verfestigung aufgrund der Ausscheidungshärtung eine zusätzliche Komponente der Festigkeit. In Folge dessen kann der Grad an Rekristallisation nicht allein durch das SR/HR bestimmt werden, da der Wert des SR/HR stets eine kumulative Betrachtung aller Einflussgrößen darstellt [51]. Die überwiegende Anzahl der Arbeiten, welche an mikrolegierten Stählen durchgeführt wurden, zielt jedoch nicht auf die Untersuchung hinsichtlich des Verfestigungspotentials durch Ausscheidungen ab. Bei mikrolegierten Stählen werden Legierungselemente wie Nb, V und Ti verwendet, um während des TMP eine Kornfeinung herbeizuführen. Mithilfe der mehrstufigen Deformation wird der Einfluss dieser Elemente auf das Rekristallisationsverhalten untersucht und dabei über das SR/HR teilweise direkt auf den rekristallisierten Anteil geschlossen [61–63]. Dies ist nur sinnvoll, wenn die durch die Ausscheidung bedingte Verfestigung eine untergeordnete Rolle spielt. Neben den Arbeiten an mikrolegierten Stählen existieren auch Arbeiten an Cu und Al [50].

3 Experimentelles

Dieser Teil der Arbeit erläutert die Probenherstellung sowie die Methoden die im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendet wurden.

3.1 Probenvorbereitung

Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Probenfertigung sowie die durchgeführten Untersuchungen mittels LIMi, REM, TEM, HV10 Härtemessung, Umformdilatometrie, Zugversuchen, Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), Atomsondentomographie (APT) und chemischer Analytik. Das Probenausgangsmaterial bestand aus kaltisostatisch gepressten und gesintertem MHC. Dieses wurde von der Firma Plansee SE bereitgestellt und entstammte dem Produktionsprozess. Grundsätzlich lässt sich die Probenvorbereitung je nach Probenausgangsgeometrie in Dilatometerproben ($\varnothing 4 \times 9 \text{ mm}^3$) sowie Schmiederohrlinge ($\varnothing 60 \times 60 \text{ mm}^3$) einteilen.

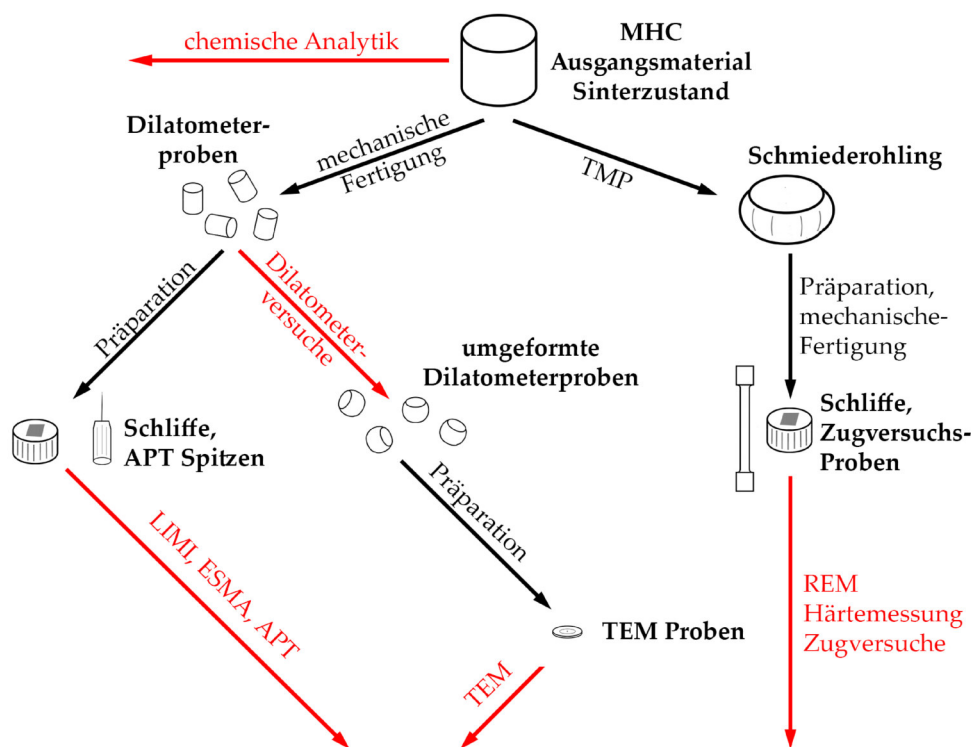


Abbildung 3.1: Übersicht der durchgeführten Untersuchungsmethoden und der jeweiligen Probenvorbereitung.

Die Dilatometerproben dienen als Ausgangsprobengeometrie für den Großteil der mechanischen Untersuchungen. Diese wurden aus dem gesintertem Ausgangsmaterial herausgearbeitet. Durch die relativ geringe Größe besitzen diese Proben im gestauchten Zustand nur einen sehr kleinen Bereich homogenen Umformgrades im Zentrum. Eine optische Beurteilung des Rekristallisationsverhaltens wird hierdurch er-

schwert, da bereits kleine Schwankungen des Umformgrades signifikante Auswirkungen auf das Rekristallisationsverhalten haben [28].

Schmiederohlinge wurden bei den Untersuchungen des Rekristallisationsverhaltens und für die Herstellung der Zugversuchsproben verwendet. Die größere Probengeometrie stellt einen größeren Bereich homogenen Umformgrades sicher und verringert die zuvor genannten Probleme bei der Auswertung.

3.2 Mikroskopie

Im Folgenden wird auf die einzelnen optischen Untersuchungsmethoden eingegangen. Abgesehen von der Präparation für die TEM Untersuchungen wurden für die optischen Untersuchungen das Präparationsverfahren angelehnt an Pöhl et al. [66] als Basis verwendet. Dieses wird in Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1: Schliffpräparation angelehnt an Pöhl et al. [66].

	Körnung	Dauer [min]	Kraft [N]	Drehrichtung	Drehzahl [min ⁻¹]
Schleifen	320	1	25	Gleichlauf	300
	500	1	25	Gleichlauf	300
	800	1	25	Gleichlauf	300
	1200	1	25	Gleichlauf	300
	Partikelgröße [µm]	Dauer [min]	Kraft [N]	Drehrichtung	Drehzahl [min ⁻¹]
Polieren	9	12	25	Gegenlauf	150
	3	8	25	Gegenlauf	150
	1	8	25	Gegenlauf	150

Diese Schleif- und Polierschritte wurden mit einem TegraPol-31 Schleif- und Polierautomaten von Struers durchgeführt.

3.2.1 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen dienen der Charakterisierung des Ausgangszustandes. Dazu wurden die Proben mit einer Cito-20 Einbettpresse von Struers in das Einbettmittel Polyfast eingebettet und, wie in Tabelle 1 beschrieben, präpariert. Nachfolgend wurde eine Ätzung nach Hasson durchgeführt, um einen Phasen- und Orientierungskontrast sicherzustellen [66].

Die Aufnahme der Mikrostruktur erfolgte auf einem Zeiss AxiolmagerM1m Mikroskop. Zur Charakterisierung des Ausgangszustands wurden jeweils drei Bilder bei den Vergrößerungen 200×, 500× und 1000× aufgenommen.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchungen im REM, welche einen großen experimentellen Teil dieser Arbeit ausmachen, wurden zur Ermittlung des Rekristallisationsanteils verwendet. Wie im Kapitel 3.1 bereits erwähnt, wurden dafür größere Ausgangsprobengeometrien verwendet, welche bei der Plansee SE hergestellt wurden. Dazu wurden kaltisostatisch gepresste und gesinterte Zylinder aus MHC mit der Ausgangsgeometrie von $\text{Ø}60 \times 60 \text{ mm}^3$ auf 20 %, 40 % und 60 % umgeformt. Dies geschah an einer Schlagspindelpresse bei einer Schmiedetemperatur von T_{Def} . Die Proben wurden dabei 10 min vorgewärmt und nach dem Umformen frei an Luft abgekühlt. Danach wurde das Material, wie in Abbildung 3.2 ersichtlich, mehrmals getrennt und einzeln wärmebehandelt.

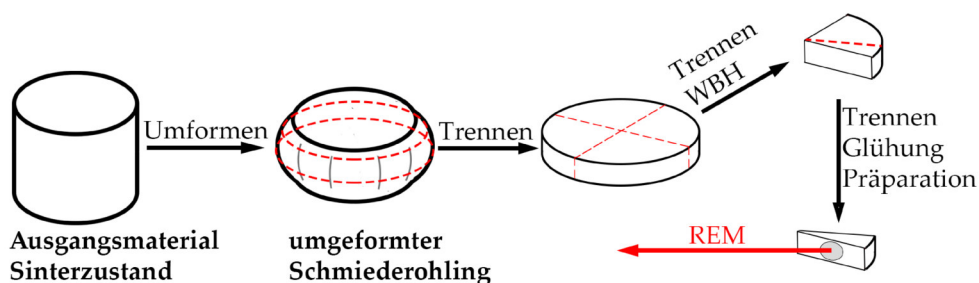


Abbildung 3.2: Probenpräparation der REM Proben aus dem Ausgangsmaterial.

Aus den umgeformten Proben wurden aus dem Zentrum Scheiben mit einer Dicke von 10 mm herausgetrennt. Diese Scheiben wurden geviertelt und unterschiedlich wärmebehandelt. Diese Viertel wurden nochmals geteilt und zwischen T_0 und T_4 für jeweils eine Stunde geglüht. Die Proben wurden innerhalb einer Stunde aufgeheizt und nach der Wärmebehandlung bzw. Glühung im ausgeschalteten Ofen abgekühlt (Kühlrate ca. 350 K min^{-1}). Eine übersichtliche grafische Darstellung der durchgeführten WBH und Glühungen wird im Rahmen der Diskussion in Kapitel 4.3 veranschaulicht.

Auf die Glühungen folgte zuerst eine Präparation, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, und abschließend eine elektrolytische Politur mittels 12.5%iger H_2SO_4 in Ethanol an einem LectroPol-5 von Struers. Die Spannung betrug dabei 19 V und die Polierdauer war 45 s mit einer Maske von 0.5 cm^2 . Die Flussrate des Elektrolyts lag bei 10 und die Temperatur zwischen 0°C und 10°C . Die REM Untersuchungen wurden an einem Zeiss EVO 50 mit einer LaB_6 - Kathode als Elektronenquelle durchgeführt. Die Aufnahmen erfolgten im Rückstreuелеktronen Kontrast (BSE) bei 15 kV. Die einfallenden Primärelektronen werden dabei von den positiv geladenen Atomrümpfen rückgestreut und besitzen eine hohe Energie. Bei einer höheren Kernladungszahl Z des Elements, werden mehr Elektronen rückgestreut, wodurch ein Materialkontrast (Z -Kontrast) im Bild

ermöglicht wird. Des Weiteren ergibt sich ein Orientierungskontrast durch die unterschiedliche Eindringtiefe der Elektronen je nach Anordnung der Gitternetzebenen zum Primärelektronenstrahl. Man spricht in diesem Fall von *electron channelling contrast imaging* (ECCI) womit einzelne Subkörner in unterschiedlichen Grauwerten dargestellt werden können [67, 68].

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Untersuchungen mittels TEM dienen der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung. Die Proben wurden, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, aus Dilatometerproben gefertigt.

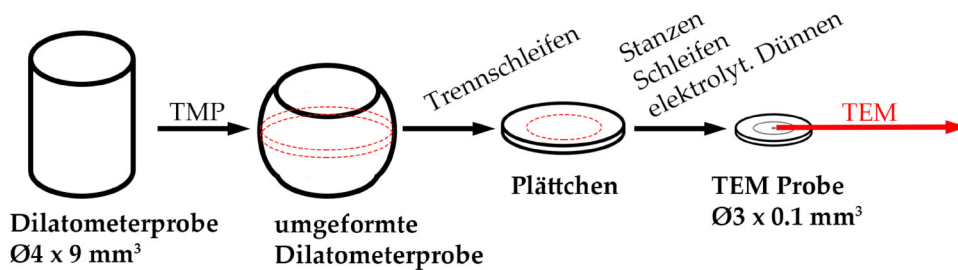


Abbildung 3.3: Probenpräparation der TEM Proben aus umgeformten Dilatometerproben.

Dazu wurden die Plättchen mit einer Dicke von 0.3 mm aus dem Zentrumsbereich der umgeformten Dilatometer Probe herausgetrennt. Dies geschah mit einem Accutom-5 Präzisionstrennschleifgerät von Struers. Im Anschluss wurde daraus eine Scheibe mit einem Durchmesser von 3 mm herausgestanzt, welche in weiterer Folge mit Schleifpapier der Körnung 2000 sowie 4000, auf eine Dicke von 0.1 mm geschliffen wurde. Nach einer Reinigung im Ultraschallbad, wurde die Probe in ein TenuPol-5 von Struers eingebaut und elektrolytisch gedünnt. Als Elektrolyt wurde wiederum 12.5 %ige H_2SO_4 in Ethanol verwendet und die Temperatur betrug zwischen -5°C und 5°C . Die Spannung betrug 19V und die Flussrate 15.

Die TEM Messungen erfolgten an einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop JEM-2100F von JEOL Ltd. am Erich Schmidt Institut in Leoben. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 200 kV und die Aufnahmen erfolgten im Rastermodus.

3.2.4 Quantitative Gefügeanalyse

Zur Bestimmung des rekristallisierten Anteils der thermomechanisch behandelten Proben wurden die REM Bilder immer an der selben Position, $\frac{1}{3}$ vom Zentrum der umge-

formten Probe, aufgenommen. Die Ermittlung der Fläche des rekristallisierten Anteils erfolgte mithilfe des Programms Adobe Photoshop CS5. Für jeden Zustand wurden jeweils 5 Bilder ausgewertet und deren Mittelwert berechnet. Für die Analyse der Partikelgrößenverteilung wurden die TEM Bilder mittels der Software ImageJ ausgewertet. Dabei wurden bei den 6 verschiedenen Zuständen, an 170 bis 400 plättchenförmigen Partikeln, jeweils die längste Seite vermessen.

3.3 Mechanische Untersuchungen

3.3.1 Härtemessung

Für die Vickers Härtemessungen nach DIN EN ISO 6507-1 wurden die Proben nach den optischen Untersuchungen mittels einer Einbettpresse Cito-20 von Struers in das Einbettmittel Durofast eingebettet und, wie in Tabelle 1 angeführt, bis zur Schleifstufe 1200 geschliffen. Die Härteprüfung erfolgte an einem Universalhärteprüfer des Typs Test M4C 025 G3M der Firma EMCO mit einer Prüfkraft von 10 kp (98.1 N). Die Eindrücke wurden dabei direkt am Gerät ausgemessen.

3.3.2 Umformdilatometrie

Um diverse thermomechanische Prozesse nachzustellen, wurde auf Umformdilatometerversuche zurückgegriffen. Im Zuge dessen wurden Versuche mit zwei als auch drei Umformstufen und verschiedensten Wärmebehandlungen durchgeführt. In Tabelle 2 wird eine Übersicht über die Versuchparameter gegeben. Die Parameter der WBH sowie der einzelnen Umformstufen werden im Rahmen der Ergebnisse und Diskussion grafisch veranschaulicht (Kapitel 4.2 und 4.4). Die Versuche wurden auf einem Umformdilatometer DIL805 D der Firma TA Instruments durchgeführt. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Typ B Thermoelement nach DIN EN 60584-1:1996, welches an die Probe angeschweißt wurde. Die Probe wurde zwischen zwei Si_3N_4 Stempel umgeformt. Zusätzlich wurden Molybdänplättchen mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 0.5 mm zwischen Stempel und Probe gelegt, um einen hohen Wärmeabfluss der Probe an die nicht beheizbaren Keramikstempel zu vermeiden. Die Messung der Längenänderung geschah über einen induktiven Wegaufnehmer.

Die Forderung nach größeren Umformgraden als bei bisherigen Arbeiten am gleichen Material stellte geänderte Ansprüche an die Umformdilatometrie. Um der mechanischen Beanspruchung hinsichtlich der steigenden Spannung am Stempel und der geometrischen Anforderung hinsichtlich der minimalen Restlänge gerecht zu werden, wurde die Probengeometrie mit $\text{Ø}4 \times 9 \text{ mm}^3$ festgelegt. Dies brachte Stabilitätsprobleme mit sich. Die Proben zeigten, verglichen mit den bisher verwendeten $\text{Ø}5 \times 10 \text{ mm}^3$ Proben, eine erhöhte Tendenz zum Ausknicken beziehungsweise zur Verschiebung der

Stirnflächen während des Versuchs. In beiden Fällen wurden die Versuche als ungünstig gewertet und wiederholt. Die Auswertung der Dilatometerversuche, insbesondere die Bestimmung des Hardening Ratios, wurde bereits in Kapitel 2.3 ausführlich beschrieben und kann dort nachgelesen werden.

Tabelle 2: Versuchsparameter der Dilatometerversuche mit $T_0 < T_{Def} < T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

	Parameter	Wert
fixierte Parameter	Heiz/Kühlrate	100 K s^{-1}
	Umformgeschwindigkeit	10 s^{-1}
	Umformtemperatur	T_{Def}
	Endumformgrad	66 %
	Parameter	Bereich
variable Parameter	Temperatur der WBH	$T_0 - T_4$
	Vorumformgrad	10 % - 60 %
	Dauer der WBH	0.5 min - 300 min

3.3.3 Zugversuche

Zur Untersuchung der Auswirkung mehrstufiger TMPs auf die Warmfestigkeit sowie Raumtemperaturduktilität, wurden Kalt- und Warmzugversuche nach DIN EN ISO 6892-1 (2) bei der Firma Plansee SE durchgeführt. Dazu wurde das Ausgangsmaterial zuvor zwei thermomechanischen Prozessen unterzogen (TMP1, TMP2) und danach aus dem umgeformten Material die Zugversuchsproben herausgearbeitet. In Abbildung 3.4 ist die Herangehensweise der Probenfertigung dargestellt. Die Parameter der thermomechanischen Prozesse sind in Tabelle 3 angeführt, wobei eine genaue Darstellung dieser und die zugrundeliegenden Überlegungen in Kapitel 4.4.2 zu finden sind.

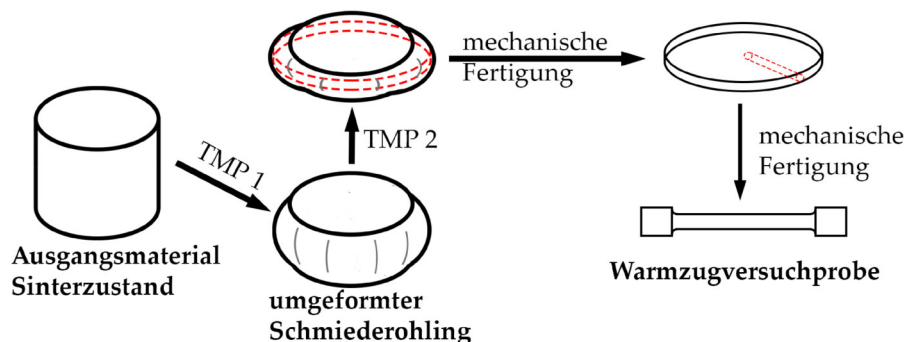


Abbildung 3.4: Fertigung und Entnahme der Warmzugversuchsproben.

Tabelle 3: Versuchsparameter der Zugversuche mit $T_0 < T_{Def} < T_1 < T_4$

	Parameter	Wert
fixierte Parameter	Prüfgeschwindigkeit	5 mm/min
	Umformtemperatur TMP1 und TMP2	T_{Def}
	Umformgrad bei TMP1 und TMP2	20 %
	Auslagerungstemperatur TMP2	T_1
	Auslagerzeit TMP2	330 min
	Parameter	Bereich
variable Parameter	Auslagerungstemperatur TMP1	von T_0 bis T_4
	Auslagerzeit TMP1	30 - 120 min
	Prüftemperatur	RT - 1400 °C

3.4 Sonstige Untersuchungen

Die weiteren Untersuchungen befassten sich mit der Charakterisierung des Ausgangszustands und hatten hauptsächlich chemischen Charakter.

3.4.1 Elektronenstrahlmikroanalyse

Die ESMA Untersuchungen wurden am Department für Angewandte Geowissenschaften der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Die Probenfertigung erfolgte diesbezüglich wie in Tabelle 1 beschrieben. Mit einem JXA 8200 Super Probe der Firma JEOL Ltd. wurden 333 Messungen auf einer Strecke von 1 mm durchgeführt. Dabei betrug der Stahldurchmesser $3 \mu\text{m}$ und die Eindringtiefe $1 \mu\text{m}$. Die Beschleunigungsspannung wurde mit 20 kV und der Strom mit 1 nA gewählt. Die Ergebnisse der ESMA Untersuchungen wurden den Ergebnissen der Atomsonde gegenübergestellt und dabei der Hf-Gehalt in Lösung verglichen.

3.4.2 Atomsondentomographie

Die Präparation der Atomsondenspitzen erfolgte, wie in Abbildung 3.5 dargestellt, angelehnt an Referenz [69]. Dazu wurde aus den Dilatometerproben, Stäbchen mit einer Grundfläche von $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$ herausgetrennt. Nachfolgend wurden diese Stäbchen elektrolytisch gedünnt und danach im Zuge des Microloop Prozesses gespitzt. Der verwendete Elektrolyt für das elektrolytische Dünnen war 12.5% H_2SO_4 in Ethanol und die Spannung betrug 12 V. Beim Microloop Prozess wurde der gleiche Elektrolyt und eine Spannung von 8 V verwendet. Um einen Spitzenradius von ca. 50 nm zu erreichen und die nach der elektrolytischen Präparation herausstehenden Karbide zu glätten, wurde ein Rasterelektronenmikroskop mit integriertem Focused Ion Beam (FIB) verwendet [19]. Dies erfolgte an einem FEI Versa 3D Dual Beam REM/FIB in mehreren Schritten, wobei im letzten Schritt die Probe bei 2 kV und 41 pA gereinigt wurde um

den Ga^+ Ionen Eintrag gering zu halten [70]. Die Atomsondentomographie erfolgte auf einer LEAP 3000X HR von Cameca im Lasermodus. Die Temperatur lag bei 60 K und der Druck bei $< 8 \times 10^{-11}$ mbar. Die Pulsrate betrug 200 kHz und die Verdampfungsrate 1%. Die Auswertung erfolgte mit der Software IVAS 3.6.8 von Cameca. Es wurden 4 Messungen durchgeführt und die Werte gemittelt.

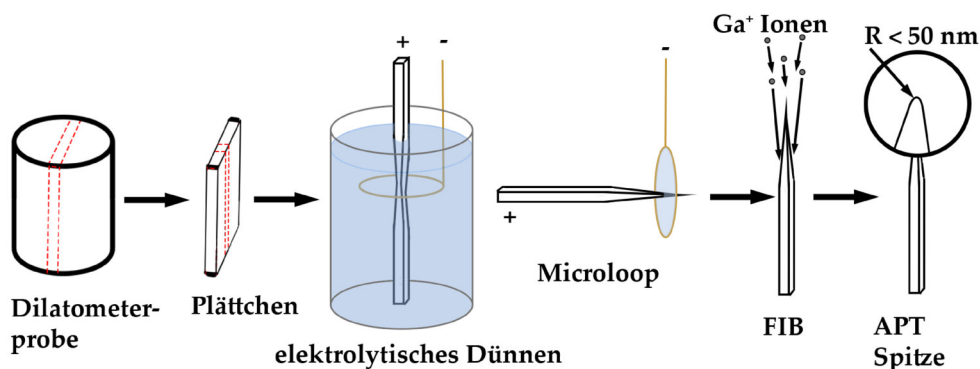


Abbildung 3.5: Probenpräparation der APT Proben. Nach dem Trennen der Stäbchen aus den Dilatometerproben wurden diese elektrolytisch gedünnt und nachfolgend im Zuge des Microloop Prozesses gespitzt [69]. Der finale Schritt der Präparation erfolgte mittels Gallium Ionenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops mit integriertem focused ion beam (FIB).

3.4.3 Chemische Analytik

Eine umfangreiche chemische Analyse des Ausgangsmaterials wurde bei der Firma Plansee SE durchgeführt. Die jeweiligen Verfahren für die Quantifizierung der unterschiedlichen Elemente werden in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Untersuchungsmethoden der chemischen Analyse

Elemente	Gerät	Verfahren
O, H, N	Leco TCH 600	Trägergasheißextraktion
C, S	Leco 230	Verbrennungsanalyse
Ta, Ti, W, Zr	iCAP 6500 DUO	Atomemissionsspektroskopie
Hf	Bruker AXS Tiger S8	Röntgenfluoreszenzanalyse

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung des Ausgangszustandes

Um den Ausgangszustand des Probenmaterials zu charakterisieren wurden neben LIM1 und REM Untersuchungen, APT, ESMA, eine chemische Analytik sowie Härtemessungen durchgeführt. Neben generellen Gesichtspunkten war vor allem der Hf-Gehalt der Mo Matrix im Sinterzustand von vorrangigem Interesse, welcher das Ausscheidungspotential an feinen HfC_{vi} der Legierung bestimmt.

4.1.1 Härte

Die Härte des Probenmaterials im gesinterten Zustand beträgt 173 ± 4 HV10 und dient als Referenz für die Aufhärtung im Zuge der thermomechanischen Prozessführung.

4.1.2 Mikrostruktur

Abbildung 4.1 zeigt die Mikrostruktur von MHC im gesinterten Zustand. Diese ist grundsätzlich ident mit der im Kapitel 2.1 beschriebenen Mikrostruktur der Literatur [7]. HfC_{Si} sind bis auf wenige Ausnahmen größtenteils homogen im Material verteilt. Des Weiteren sind Poren und HfO_2 erkennbar. Mo_2C ist hauptsächlich an den Korngrenzen vorzufinden.

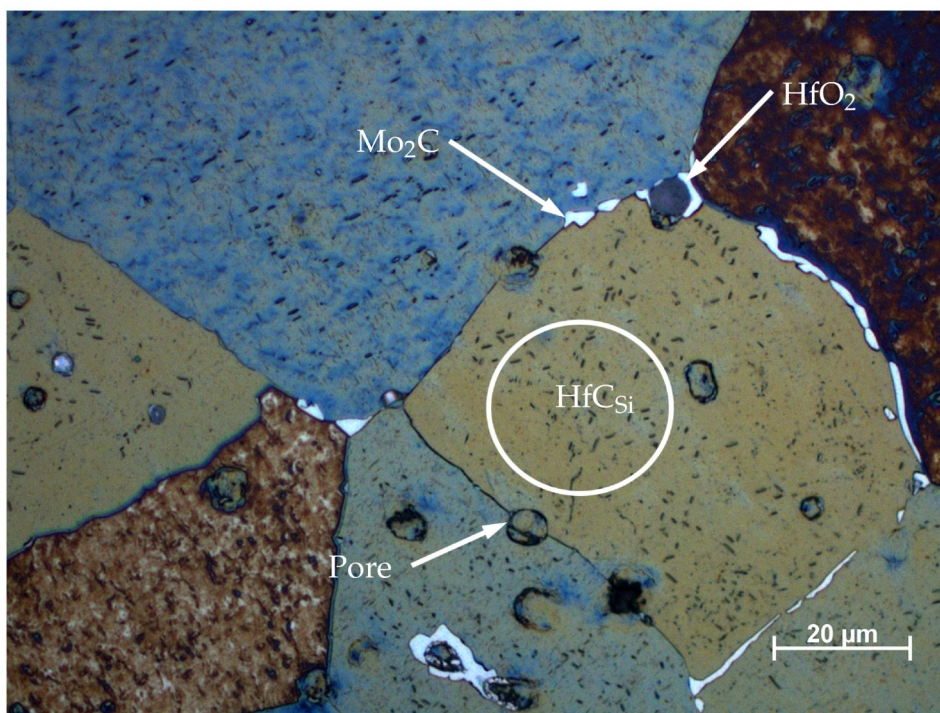


Abbildung 4.1: LIM1 Aufnahme von MHC im Sinterzustand.

4.1.3 Chemische Analyse

Um den Hafniumgehalt der Matrix zu ermitteln, wurden die Ergebnisse aus den Atomsondemessungen mit den ESMA Messungen korreliert. Dies ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Der untere Schwellwert der ESMA-Messung stimmt dabei mit den Atomsondenmessungen gut überein [14]. Trifft der Elektronenstrahl der ESMA im Zuge der 333 Messpunkte einen Bereich, welcher keine Hafniumkarbide oder -oxide enthält, dann wird der Hf-Gehalt der Mo-Matrix gemessen. Bei einem Durchmesser des Elektronenstrahls von ca. $3\ \mu\text{m}$, ist dies bei gesintertem MHC äußerst selten der Fall, wodurch eine hohe Anzahl an Messpunkten nötig ist, um den Hf-Gehalt in Lösung akkurat abzubilden.

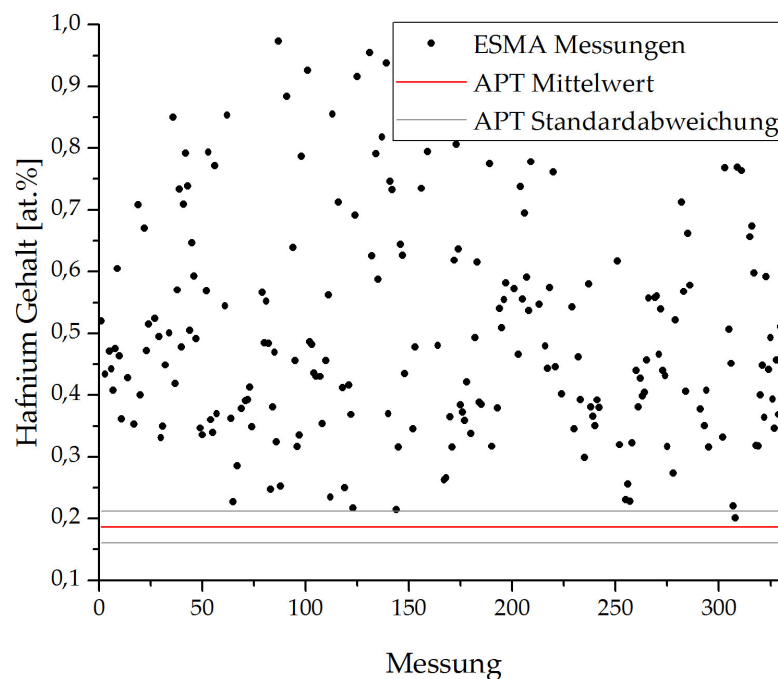


Abbildung 4.2: ESMA Messungen des Hf-Gehalts verglichen mit den Messungen mittels Atomsonde von MHC im Sinterzustand.

Mit der APT wurde ein Hf-Gehalt in Lösung von 0.18 at% ermittelt. In Tabelle 5 ist die bei der Plansee SE bestimmte Gesamtzusammensetzung der mithilfe von 4 APT-Messungen ermittelten Zusammensetzung der Matrix gegenübergestellt. Der Gesamtgehalt an Hf und C in der Legierung liegt bei 0.65 at.% bzw. 0.81 at.% und ist somit innerhalb der Spezifikation der Plansee SE. Durch die pulvermetallurgische Herstellungsrouten wird O in die Legierung eingeschleppt. Dieser befindet sich mit einem Gehalt von 0.32 at.% an der Gesamtchemie ebenfalls innerhalb der Spezifikation [71,72]. Die APT-Messungen belegen, dass sich mit einem Gehalt von 0.002 at% praktisch kein C in der Matrix befindet. Des Weiteren wird neben dem Begleitelement W vor allem ein erhöhter Ga Gehalt erkennbar. Dieser ist auf die Präparationsmethode mittels FIB zurückzuführen [70].

Tabelle 5: Die chemische Zusammensetzung des MHC-Sintermaterials. Gegenüberstellung der Gesamtchemie und der Matrixchemie.

Element	Gehalt Gesamt [at.%]	Gehalt Matrix	
		APT [at.%]	Std. Abw. [at.%]
Mo	98.23	99.52	0.03
Hf	0.65	0.18	0.02
C	0.81	0.002	0.001
O	0.32	-	
W	-	0.004	0.002
Ga	-	0.04	0.02

4.2 Teil I: Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit des Umformgrades bei einstufigen Prozessen

Zur Untersuchung der Festigkeitsentwicklung wurden zahlreiche Dilatometerversuche durchgeführt. Eine Veranschaulichung der diesbezüglichen T,t -Verläufe ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt. Die allgemeinen Parameter der Umformdilatometrie sind in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

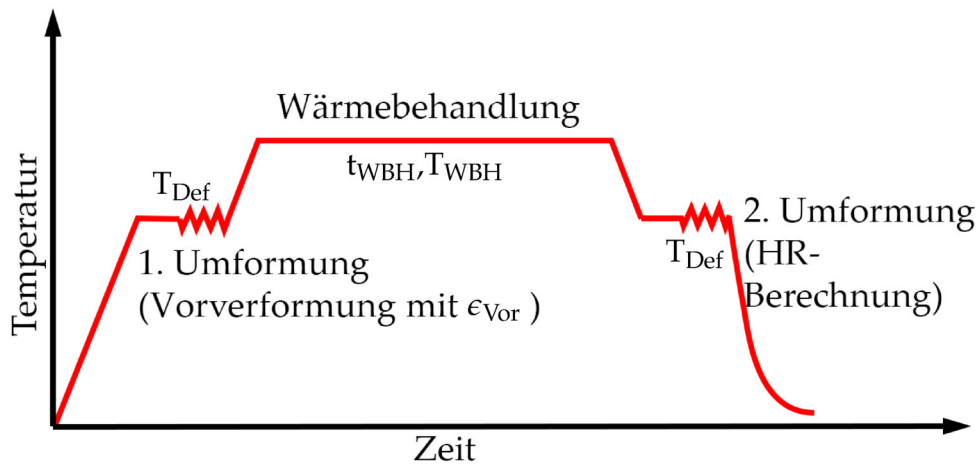


Abbildung 4.3: Skizzierte Darstellung des T,t -Verlaufs zur Charakterisierung der Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit vom Vorumformgrad.

Wie auch bei Dallinger [14] und anderen Autoren [50–60] bestanden die Dilatometerversuche aus zwei Umformschritten und einer dazwischenliegenden Wärmebehandlung mit t_{WBH} und T_{WBH} . Die erste Umformung ϵ_{Vor} in dieser Arbeit wurde mit 30 %, 40 % oder 60 % variiert und diente zusammen mit der anschließenden Wärmebehandlung zur Einstellung des zu untersuchenden Werkstoffzustandes. Über die aus der nachfolgenden Umformung, bis zu einem maximalen Umformgrad von 66 %, bestimmten hardening ratios wurde die Auswirkung der jeweiligen TMP auf das mechanische Verhalten bestimmt.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Versuche zuerst entsprechend ihrer Wärmebehandlung gegliedert, um den Einfluss des Umformgrades ϵ_{Vor} aufzuzeigen. Anschließend werden weitere Erkenntnisse in einer Gesamtübersicht veranschaulicht. Eine Auflistung der durchgeführten Wärmebehandlungen ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Übersicht der durchgeführten Wärmebehandlungen, mit $T_{\text{Def}} < T_1 < T_2 < T_3$.

Temperatur T_{WBH}	Zeit t_{WBH}
T_1	15 min - 300 min
T_2	2.5 min - 120 min
T_3	0.5 min - 60 min

4.2.1 Entwicklung des HR bei T_1

Die Entwicklung des hardening ratio bei T_1 wird in Abbildung 4.4 grafisch veranschaulicht. Bei den 20 % und 40 % vorverformten Proben zeigt sich im untersuchten Bereich ein Anstieg bis zu einem Maximum HR_{max} und ein nachfolgender Abfall der HRs aufgrund von Überalterung der HfC_{vi} Ausscheidungen und Erholungsprozessen.

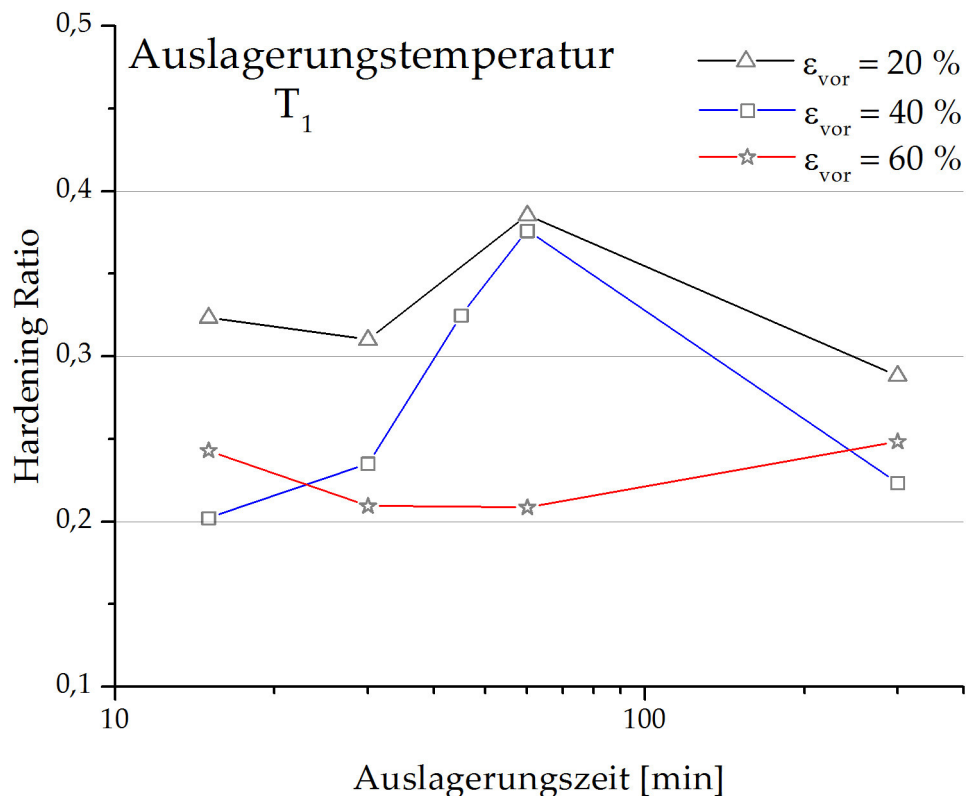


Abbildung 4.4: Entwicklung des hardening ratios von MHC bei Vorverformung von 20 %, 40 % und 60 % sowie einer Wärmebehandlung bei T_1 für ausgewählte Auslagerungszeiten.

HR_{max} verschiebt sich bei einer Vorverformung von 20 % zu 40 % weder zeitlich noch verändert sich der Betrag. Dabei nimmt es nach 60 min bei beiden Umformgraden einen Wert von 0.38 an. Nach einer Auslagerungszeit von 300 min fallen die HRs wieder auf ähnliche Werte wie zu Beginn bei 15 min zurück. Die Werte vor und nach HR_{max} unterscheiden sich jedoch zwischen den 20 % und 40 % vorverformten Proben.

Die 20 % Proben besitzen dabei ein höheres Grundniveau. Im Gegensatz dazu zeigen die Versuche bei 60 % Vorverformung kein ausgeprägtes Maximum und bleiben beständig auf einem Niveau von ca. 0.23.

4.2.2 Entwicklung des HR bei T_2

Der Verlauf der hardening ratios bei der Auslagerungstemperatur T_2 und 20 %, 40 % bzw. 60 % Vorverformung wird in Abbildung 4.5 dargestellt.

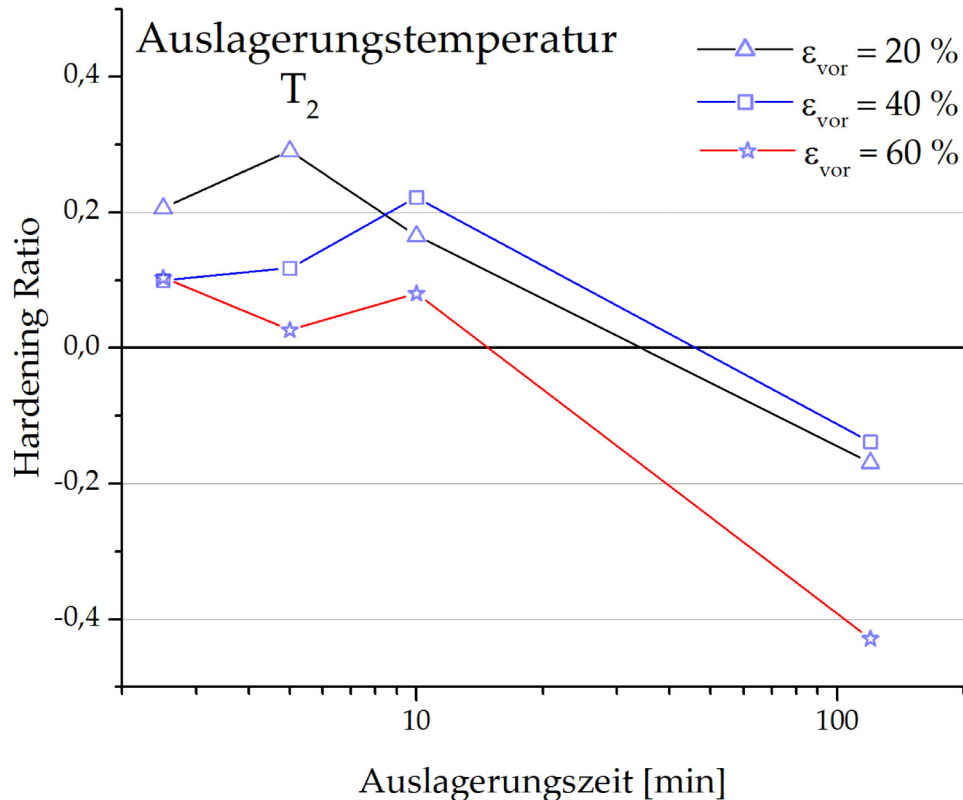


Abbildung 4.5: Entwicklung des hardening ratios von MHC bei Vorverformungen von 20 %, 40 % und 60 % sowie einer Wärmebehandlung bei T_2 für ausgewählte Auslagerungszeiten.

Bezüglich der Maxima der HRs lässt sich erkennen, dass diese nun bei 20 % und 40 % Vorverformung weder das gleiche Niveau besitzen, noch sich bei der gleichen Auslagerungszeit einstellen. Bei den 20 % vorverformten Proben wird das HR_{max} nach einer Zeit von 5 min erreicht und nimmt dabei einen Wert von 0.29 an. Hingegen kommt es bei den 40 % vorverformten Proben erst nach 10 min zu einem HR_{max} von 0.22. Bei den 60 % vorverformten Proben lässt sich wie zuvor kein ausgeprägtes HR_{max} erkennen. Bei einer Glühzeit von 2.5 min liegen die HRs der 40 % und 60 % Proben noch auf gleichem Niveau, ab 5 min unterscheiden sie diese bereits deutlich und bei 120 min ist das HR der 60 % Proben auf -0.43 abgefallen.

4.2.3 Entwicklung der HR bei T_3

Die hardening ratios der Versuche bei T_3 werden in Abbildung 4.6 dargestellt. Bei dieser Temperatur zeigen die 20 % und 40 % HR Verläufe im untersuchten Bereich kein ausgeprägtes HR_{\max} mehr. Die 40 % vorverformten Proben weisen bei der geringen Auslagerungszeit von 0.5 min noch ein hardening ratio von 0.25 auf, fallen aber mit fortschreitender Auslagerungszeit beständig ab. Die 20 % vorverformten Proben verhalten sich im Großen und Ganzen ähnlich wie die 40 % vorverformten Proben. Sie erreichen bei kurzen Glühzeiten zwar nicht das gleich hohe Niveau, können dieses niedrigere Niveau jedoch etwas länger halten. Die 60 % vorverformten Proben weisen

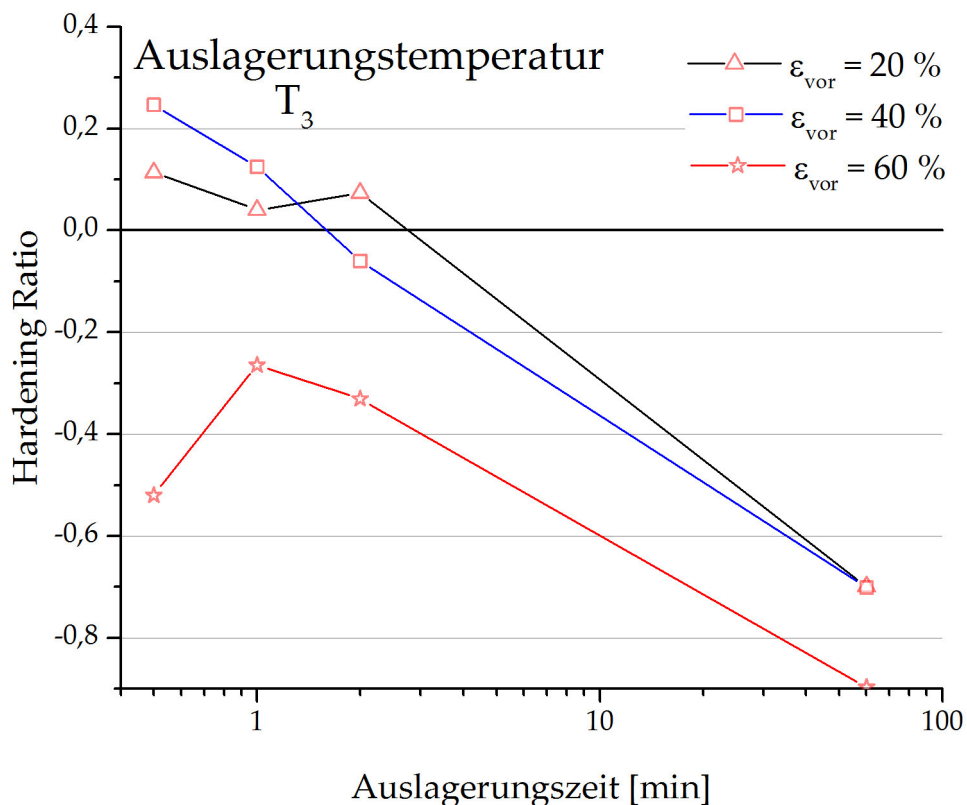


Abbildung 4.6: Entwicklung des hardening ratios von MHC bei Vorverformungen von 20 %, 40 % und 60 % sowie einer Wärmebehandlung bei T_3 für ausgewählte Auslagerungszeiten.

bei T_3 über den gesamten Untersuchungsbereich große negative HRs auf, wobei ein Härtepeak im Bereich von 1 min zu beobachten ist. Nach einer Auslagerungszeit von 60 min sind alle HRs stark negativ. Das HR der 60 % vorverformten Proben liegt mit -0.90 deutlich unter den Werten aller anderen Zustände.

4.2.4 Diskussion der Festigkeitsentwicklung bei einstufigen Umformprozessen

Prinzipiell lässt sich über den gesamten Bereich beobachten, dass bis auf wenige Ausnahmen der Betrag von HR_{\max} mit steigender Glüh Temperatur bei gleichbleibendem

Vorumformgrad sinkt. Dies wird durch den Vergleich der HR Entwicklung bei konstantem Vorumformgrad in Abbildung 4.7a grafisch veranschaulicht.

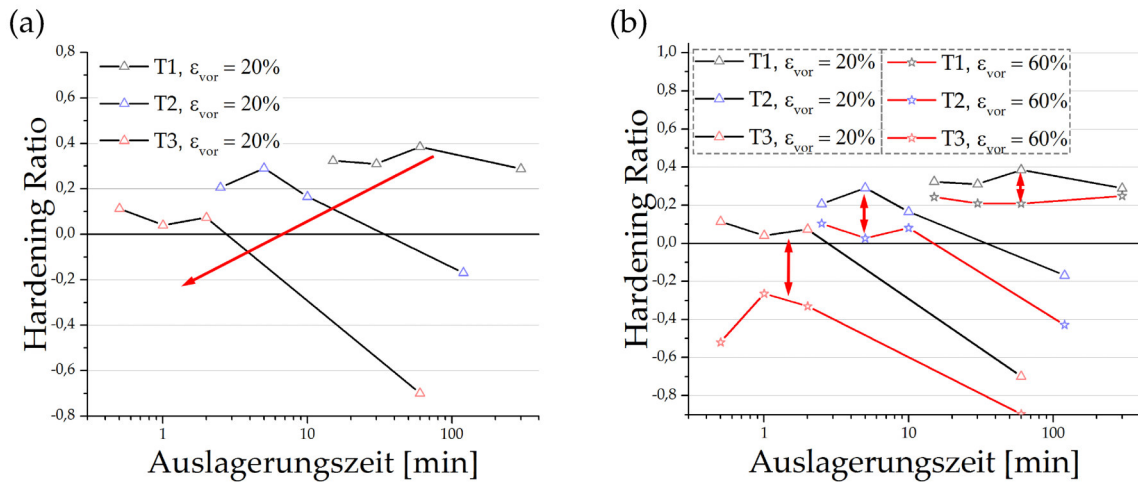


Abbildung 4.7: Auswirkung des Vorumformgrades ϵ_{vor} und der Wärmebehandlung auf das hardening ratio von MHC. a) Einfluss der Auslagerungstemperatur bei konstanter Vorumformung; b) Einfluss der Vorumformung bei konstanter Auslagerungstemperatur.

Bereits in vorhergehenden Untersuchungen konnten die negativen Auswirkungen einer hohen Auslagerungstemperatur auf das HR festgestellt werden. Erstens führt eine hohe T_{WBH} zur Vernichtung eines Großteils der Keimstellen durch Erholung und zweitens besteht bei höheren Temperaturen eine gesteigerte Löslichkeit der Legierungselemente in Mo. Wobei beide Effekte zu einer Reduzierung des Ausscheidungspotentials führen [14, 18].

Des Weiteren kann beobachtet werden, dass die 60 % umgeformten Zustände über den gesamten untersuchten Bereich signifikant niedrigere HRs aufweisen als die restlichen Zustände. In Abbildung 4.7b wird dies durch die Gegenüberstellung mit den 20 % vorverformten Proben dargestellt.

Grundsätzlich erhöht eine größere Deformation die Versetzungsdichte und somit die treibende Kraft zur Erholung und Rekristallisation. Allerdings kommt es im Zuge der Umformung bei erhöhter Temperatur zu ausgeprägten dynamischen Effekten. Bei vorhergehenden Untersuchungen konnte sowohl bei reinem Molybdän als auch an MHC bei einer Umformtemperatur von T_{Def} eine starke dynamische Erholung festgestellt werden [14, 27]. Durch die gegenseitige Auslöschung von Versetzungen während dieser sollte sich somit ab einem bestimmten Umformgrad ein Bereich konstant bleibender Versetzungsdichte einstellen. In der Literatur wird der Eintritt dieses *Steady-State* Bereichs, in welchem die Fließspannung konstant bleibt, üblicherweise mit einem Umformgrad von 40 % bis 60 % angegeben. Bei der Betrachtung der schwarzen σ_w, φ -Kurve in Abbildung 4.8 liegt im konkreten Fall ein Wert mit 36 % ($\varphi = 0.45$) vor. Bis zu einem Umformgrad von $\varphi = 0.45$ kommt es im Material zur Ausbil-

derung einer ausgeprägten Subzellstruktur und die Versetzungsdichte nimmt stark zu. Bei fortschreitender Verformung treten jedoch nur mehr geringfügige Änderungen in Form und Orientierung der Subzellen auf und die Versetzungsdichte bleibt durch Erholungseffekte annähernd konstant [28,73].

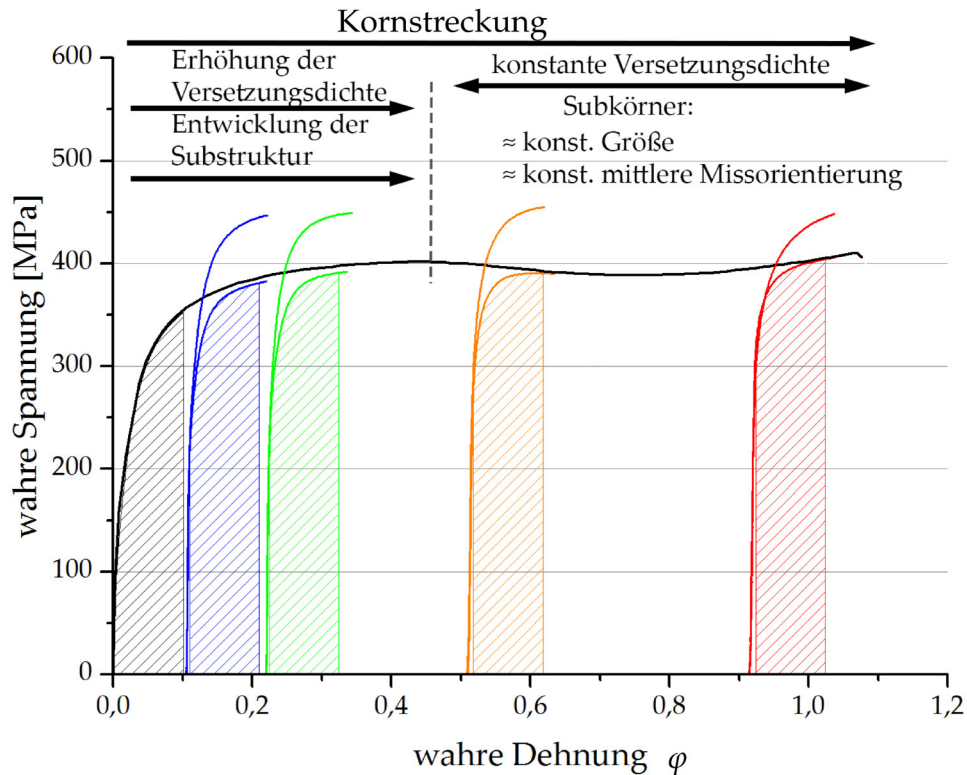


Abbildung 4.8: Steady-State Bereich von MHC. σ_w, φ -Kurven bei $\epsilon_{\text{Vor}} = 10\%$, 20 %, 40 % und 60 % ($\varphi = 0,11, 0,22, 0,51, 0,91$) sowie einer WBH von $T_{\text{WBH}} = T_2$ und $t_{\text{WBH}} = 10$ min. Die strichlierten Flächen repräsentieren die zwei-stufigen Deformationsversuche ohne Wärmebehandlung [73].

Obwohl die Versetzungsdichte und folglich die Kaltverfestigung ab $\varphi = 0,45$ konstant bleibt, ist die Form der Körner weiterhin großen Änderungen unterzogen. Die im Material gespeicherte Energie steigt durch die vergrößerte Korngrenzfläche aufgrund der Kornstreckung stark an. Möglicherweise ist auch der Einfluss der sich während der Deformation bildenden Textur hinsichtlich der treibenden Kraft zur Erholung und Rekristallisation von Bedeutung. Bei der Deformation von MHC und Mo bei gleicher T_{Def} konnte festgestellt werden, dass sich vor allem die $\langle 111 \rangle$ und die $\langle 001 \rangle$ Orientierungen parallel zur Stauchrichtung ausbilden. Bei fortschreitender Deformation bis 60 % ($\varphi = 0,92$) kommt es bei krz Metallen zu einer starken Zunahme der $\langle 111 \rangle$ Orientierungen. Diese besitzen eine wesentlich höhere gespeicherte Energie [27,74,75].

Durch die erhöhte treibende Kraft zur Rekristallisation, bedingt durch die sich ausbildende Kornform und Textur, wäre das Verhalten der 60 % vorverformten Zustände zufriedenstellend erklärt. Allerdings unterscheiden sich die Zustände bei T_1 ebenfalls, wobei hier aufgrund der niedrigen Temperatur keine Rekristallisation vorliegen

kann [13, 14]. Folglich muss sich also durch einen hohen Umformgrad auch ein Unterschied in der Ausscheidungsbildung ergeben, da allein durch die Erholung dieses Verhalten nicht erklärbar wäre.

Die Zunahme der Korngrenzflächen durch die Änderung der Kornform könnte dabei eine weitere wichtige Rolle spielen. An Korngrenzen übersteigt die Löslichkeit von Legierungselementen die theoretische Löslichkeit in der Matrix um ein Vielfaches. Dieser Zugewinn an Löslichkeit könnte bei den äußerst niedrigen Gehalten der Legierungselementen Hf und C in der Matrix eine kritische Rolle spielen. Durch eine erhöhte Löslichkeit würde die Triebkraft zur Ausscheidungsbildung gemindert und in Folge dessen die HfC_{vi} Ausscheidung verringert [13, 76].

Aktuelle Untersuchungen mittels Kleinwinkelneutronenstreuung zeigen ein ähnliches Bild und das Ausscheidungspotential von MHC nimmt mit zunehmender Verformung ab [13]. Bei Untersuchungen an mikrolegierten Stählen wurde ebenfalls beobachtet, dass eine Erhöhung der Vorverformung sowohl im rekristallisierten als auch im erholten Bereich eine Erniedrigung der HRs zur Folge hatte, wobei nicht näher auf die Gründe eingegangen wurde [51].

Durch die in Abbildung 4.4 bis 4.6 dargestellten Ergebnisse wird ersichtlich, dass 20 % Umformung genügen um eine effiziente spannungsinduzierte Ausscheidungsbildung einzuleiten. Dies führt im untersuchten Bereich zu den größten HRs. Zusätzlich sind in Abbildung 4.8 die σ_w , φ -Kurven einiger zweistufiger Deformationsversuche mit und ohne WBH dargestellt. Wobei die WBH bei $T_{WBH} = T_2$ und $t_{WBH} = 10$ min erfolgte. Dabei zeigt auch der Versuch mit 10 % Vorverformung eine deutliche Verfestigung. Es wurden einige Versuche mit 10 % Vorverformung durchgeführt, allerdings aufgrund von Problemen bei der Versuchsdurchführung, welche im Anhang beschrieben werden, nicht zur Diskussion der HR Entwicklung herangezogen. Da die Ergebnisse bei 10 % Vorverformung nicht verifiziert werden konnten, bleibt die Frage ob bereits 10 % Vorverformung zur effektiven verformungsinduzierten Ausscheidung ausreichen, ungeklärt.

Beim Vergleich der Positionen der HR_{max} bei T₁ mit den Arbeiten von Dallinger [14] fällt auf, dass diese nicht exakt die gleichen Ergebnisse liefern. Bei Dallinger [14] stellt sich das Maximum bei T₁ bereits nach einer Zeit von 30 Minuten ein und fällt nachfolgend wieder ab. In dieser Arbeit hingegen kommt es erst nach 60 Minuten zum HR_{max}. Der Einfluss des unterschiedlichen Vorumformgrades wird dabei ausgeschlossen, da sich zwischen 20 % und 40 % das Maxima nicht verschiebt und die Vorverformung von Dallinger mit 30% genau dazwischen liegt. Möglicherweise ist das geänderte Ausscheidungsverhalten mit geringfügigen Unterschieden in der Chemie des Versuchsmaterials zu begründen, welche in Tabelle 7 angeführt sind. Bei Dallinger [14] kommt es aufgrund des deutlich niedrigeren O-Gehalts zu einer Erhöhung des Hf-Gehalts in Lösung, da weniger Hf an O gebunden wird. Dies könnte im Vergleich mit dem im

Rahmen dieser Arbeit untersuchten Material zu einer Beschleunigung der HfC_{vi} Ausscheidungsbildung führen, im Zuge derer diese auch schneller vergrößern.

Tabelle 7: Chemische Analyse der Dilatometerproben.

	Hf [at.%]	C [at.%]	O [at.%]	$\text{Hf}_{\text{ungebunden an O}} / \text{C}$
MHC Siller	0.65	0.81	0.32	0.60
MHC Dallinger [14]	0.66	0.5	0.04	1.28

In Abbildung 4.9 werden alle HR-Verläufe gegenübergestellt. Hinsichtlich sehr langer Auslagerungszeiten bei Temperaturen im Bereich von T_2 und darüber zeigt sich, dass diese ausschließlich negative Auswirkungen auf das HR haben. Hierbei sollte darauf geachtet werden die Umformung gering zu halten, um schlussendlich zumindest eine gewisse Aufhärtung zu erhalten. In Aussicht auf ein hohes HR sollte daher bei Glühungen über T_2 der Umformgrad nicht größer als 40 % sein.

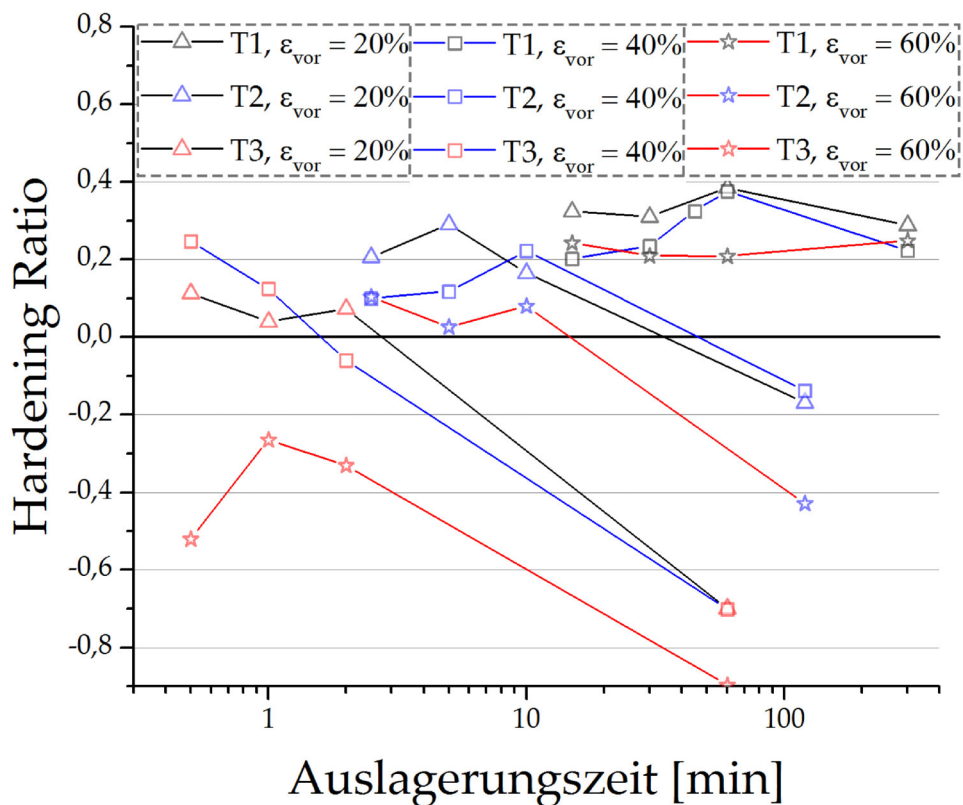


Abbildung 4.9: Übersicht der HR-Entwicklung bei 20 %, 40 % und 60 % Vorverformung.

4.3 Teil II: Entwicklung der Rekristallisation bei einstufigen Prozessen

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Rekristallisationsuntersuchungen mittels REM sowie Härtemessungen durchgeführt. Eine Veranschaulichung der Herangehensweise ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die allgemeinen Parameter der Versuchsdurchführung sind in Kapitel 3.2.2 angegeben.

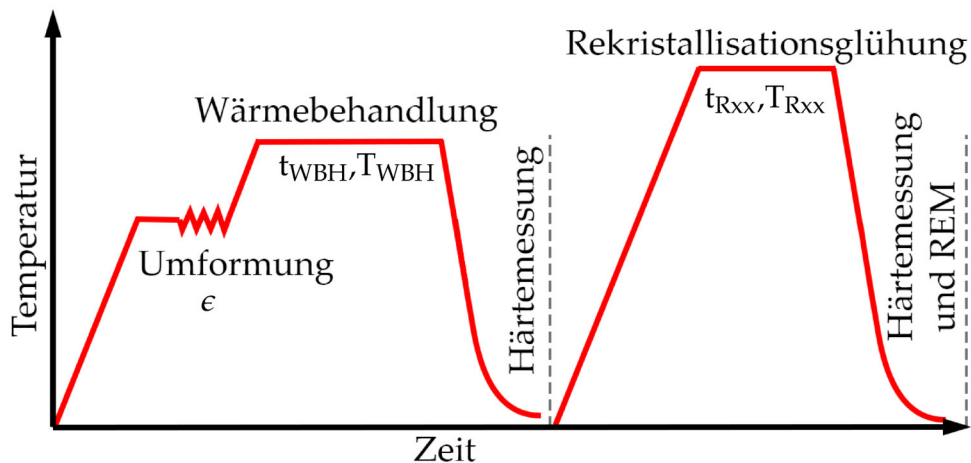


Abbildung 4.10: Skizzierte Darstellung des T,t-Verlaufs zur Charakterisierung der Härteentwicklung und des Rekristallisationsverhaltens bei einstufigen Prozessen.

Nach der Umformung mit einem Umformgrad von $\epsilon = 20\%$, 40% oder 60% folgte eine von vier möglichen Wärmebehandlungen, welche in Tabelle 8 angeführt sind. Anschließend wurden HV10 Härtemessungen sowie eine einstündige Rekristallisationsglühung zwischen $T_{Rxx} = 1400^\circ\text{C}$ und 1600°C durchgeführt. Nach der Glühung erfolgten weitere Härtemessungen und der Grad der Rekristallisation wurde optisch bestimmt.

Tabelle 8: Versuchsparameter der Härte- und Rekristallisationsuntersuchungen, wobei $T_1 > T_{0.5} > T_0$.

Bezeichnung	Auslagerungszeit t_{WBH}	Auslagerungstemperatur T_{WBH}
WBH1	120 min	T_0
WBH2	300 min	$T_{0.5}$
WBH3	30 min	T_1
WBH4	300 min	T_1

4.3.1 Entwicklung der Mikrostruktur bei 60 % Umformung

In Abbildung 4.11 sind die Ergebnisse der Härtemessungen und der Rekristallisationsuntersuchungen der 60 % verformten Proben dargestellt.

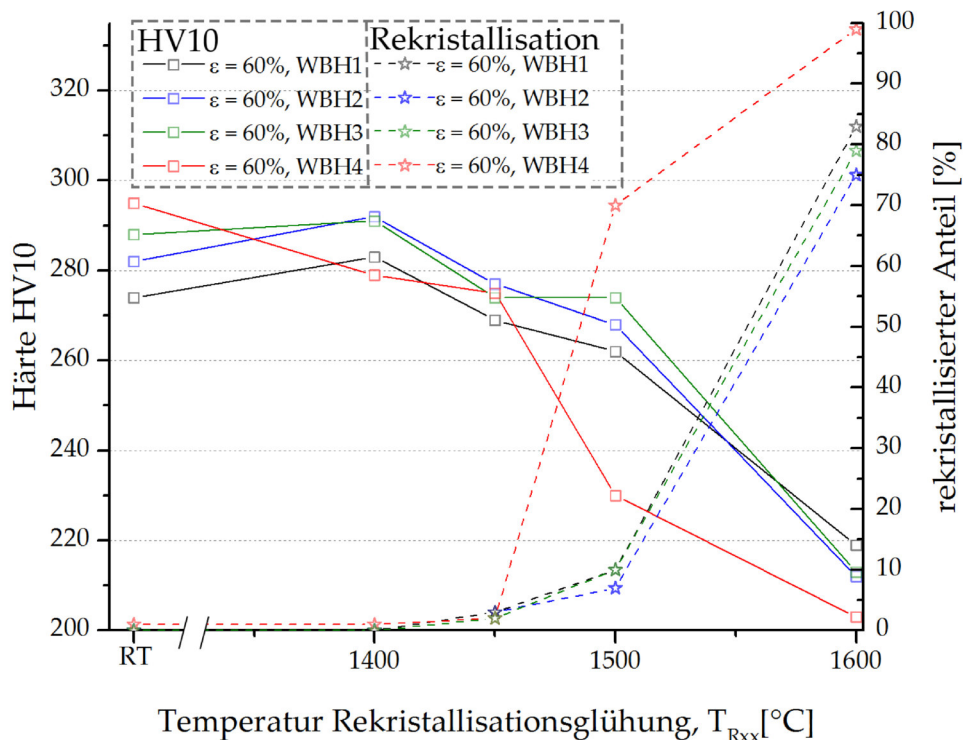


Abbildung 4.11: Entwicklung der Härte und des rekristallisierten Anteils der 60 % verformten Zustände in Abhängigkeit von T_{Rxx} und der vorangegangenen Wärmebehandlung.

Bei $T_{Rxx} = RT$ sind die einzelnen Härte- und Rekristallisationswerte der WBH von Tabelle 8 ohne Rekristallisationsglühung dargestellt. WBH4 weist hierbei den größten Wert mit 295 HV10 auf. Bei einer anschließenden Rekristallisationsglühung bei $T_{Rxx} = 1400\text{ °C}$ zeigt sich bei allen Zuständen eine geringfügige Härtesteigerung, mit Ausnahme von WBH4.

Mit zunehmender T_{Rxx} ab 1400 °C sinkt die Härte und der rekristallisierte Anteil nimmt zu. Die Zustände WBH1, WBH2 und WBH3 verhalten sich sowohl bei der Härteentwicklung als auch bei dem Rekristallisationsverhalten sehr ähnlich. Der Zustand WBH4 zeigt hingegen ab T_{Rxx} über 1450 °C ein gänzlich anderes Verhalten. Nennenswert ist ein starker Abfall der Härte beziehungsweise ein enormer Anstieg des rekristallisierten Anteils. Die anderen Zustände bleiben bis 1500 °C verhältnismäßig stabil.

4.3.2 Entwicklung der Mikrostruktur bei 40 % Umformung

In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse der Härte- und Rekristallisationsuntersuchungen für die 40 % verformten Proben dargestellt. Der generelle Trend ist hier der gleiche wie bei den 60 % verformten Proben. Es ergibt sich mit steigender Glüh-temperatur T_{Rxx} ab 1400 °C eine Verringerung der Härte und eine gesteigerte Neigung zur Rekristallisation.

Wie schon zuvor bei 60 % beobachtet, ist auch hier bei $T_{Rxx} = 1400\text{ °C}$ eine Aufhärtung

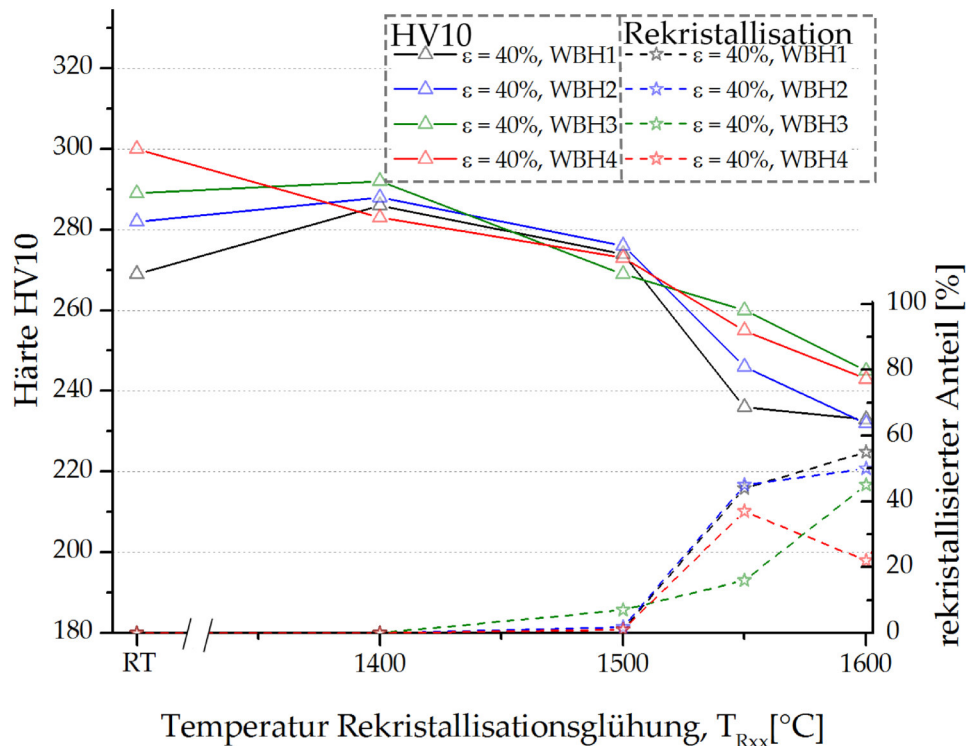


Abbildung 4.12: Entwicklung der Härte und des rekristallisierten Anteils der 40% verformten Zustände in Abhängigkeit von T_{Rxx} und der vorangegangenen Wärmebehandlung.

der Zustände WBH1, WBH2 und WBH3 zu beobachten. Wieder ist ein Abfall der Härte bei den WBH4 Proben zwischen dem Ausgangszustand und dem mit 1400 °C geglühten Zustand erkennbar. Von 1400 °C bis 1500 °C verhalten sich alle Zustände, sowohl bei der Härte als auch bei der Rekristallisation, annähernd gleich. Ab 1500 °C ist ein starker Abfall der Härte bei den Zuständen WBH1 und WBH2 zu beobachten.

4.3.3 Entwicklung der Mikrostruktur bei 20 % Umformung

In Abbildung 4.13 sind die Ergebnisse der Härtemessungen und der optischen Untersuchungen für die 20% verformten Proben dargestellt. Auch hier ist der generelle Trend zu niedrigerer Härte und höherem rekristallisiertem Anteil bei höherer T_{Rxx} ab 1400 °C ersichtlich. Wobei der Trend im Vergleich mit den 40% und 60% verformten Proben stark abgeschwächt ist.

Zwar ist nach wie vor bei $T_{Rxx} = 1400$ °C eine Aufhärtung der Zustände WBH1 und WBH2 zu erkennen, jedoch verhalten sich diese bei Erhöhung der Glüh-temperatur im weiteren Verlauf sowohl bei der Härte als auch beim rekristallisiertem Anteil sehr ähnlich.

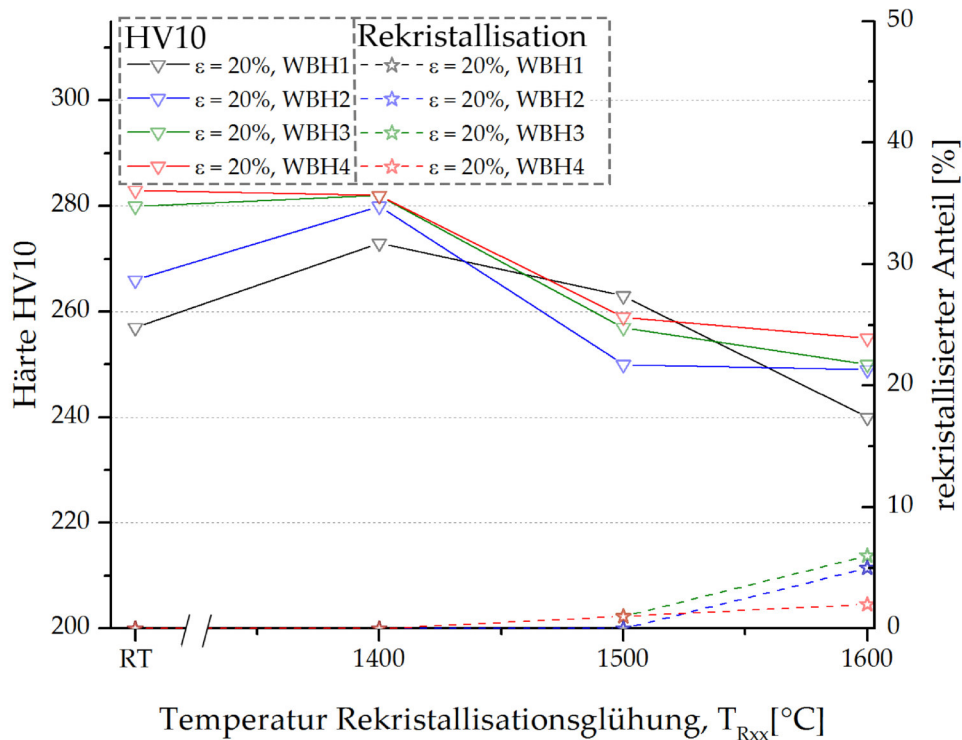


Abbildung 4.13: Entwicklung der Härte und des rekristallisierten Anteils der 20 % verformten Zustände in Abhängigkeit von T_{Rxx} und der vorangegangenen Wärmebehandlung.

4.3.4 Diskussion der Entwicklung der Rekristallisation bei einstufigen Prozessen

In diesem Kapitel wurden keine optischen Untersuchungen zu Größe und Verteilung der HfC_{vi} durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse aus Teil 1 und dem Vergleich mit der Literatur [14, 15] kann aber davon ausgegangen werden, dass nach den WBH folgende Zustände des Werkstoffs vorliegen, siehe Tabelle 9:

Tabelle 9: Auswirkung der Wärmebehandlung auf den Werkstoffzustand

Bezeichnung	Zustand
WBH1	keine HfC_{vi}
WBH2	HfC_{vi} vorhanden, sehr klein
WBH3	HfC_{vi} im HR_{max} nach Dallinger [14]
WBH4	Überalterung der HfC_{vi}

Bei Betrachtung des Härte- und Rekristallisationsverlaufs bei WBH3 und unterschiedlichen Umformgraden ergeben sich eindeutige Trends, welche in Abbildung 4.14 veranschaulicht werden.

Bei den Zuständen WBH3 erreicht die Härte bei den 40 % und 60 % umgeformten Proben bei $T_{Rxx} = 1400$ °C eine Härte von 290 HV10. Im Vergleich dazu ist die Härte bei T_{Rxx} bis 1400 °C der 20 % umgeformten Zustände stets 10 HV10 niedriger. Durch zu-

sätzlich eingebrachte Verformung verfestigen somit die 40 % und 60 % Zustände gegenüber dem 20 % Zustand mehr. Eine Verformung über 40 % führt aufgrund der dynamischen Erholung zu keiner Härtesteigerung durch zusätzliche Versetzungen.

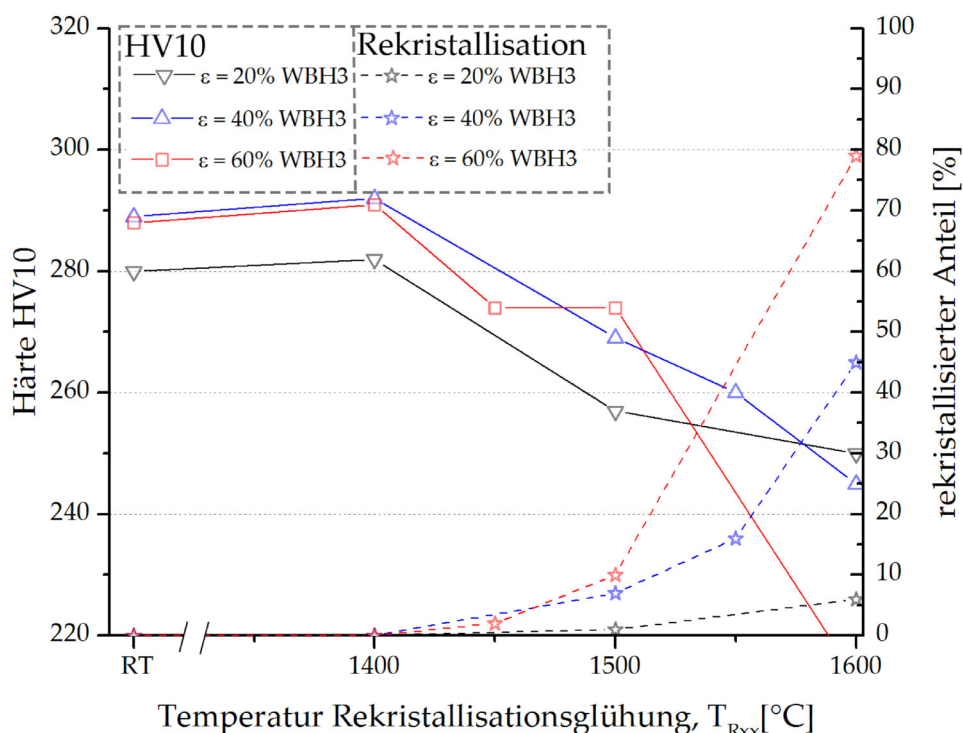


Abbildung 4.14: Entwicklung der Härte und des rekristallisierten Anteils bei Zustand WBH3 sowie 20 %, 40 % und 60 % Umformung.

Dieser Umstand wurde bereits in Teil I mithilfe von Abbildung 4.8 diskutiert und kann hiermit bestätigt werden. Primig et al. [77] konnten ein ähnliches Verhalten auch an technisch reinem Molybdän beobachten, wobei die Härte bei einer Deformation von 44 % zu 68 % um nur 10 HV10 stieg, während von 20 % zu 44 % um 35 HV10. Während ein Zugewinn an Härte von 40 % auf 60 % Umformung bei niedriger T_{Rxx} ausbleibt, wirkt sich die zusätzliche treibende Kraft durch die geänderte Kornform und der Textur bei höheren T_{Rxx} signifikant aus [28, 73]. Es lässt sich einwandfrei erkennen, dass sämtliche 60 % umgeformte Zustände ab $T_{Rxx} = 1500$ °C bei den Härten beachtlich abfallen. Der exakt gleichbedeutende Verlauf ist auch bei den rekristallisierten Anteilen ersichtlich.

Der Grund für die Aufhärtung der Zustände WBH1 und WBH2 über alle geprüften Umformgrade bei $T_{Rxx} = 1400$ °C liegt darin, dass bei diesen Zuständen die HfC_{vi} Ausscheidungen nicht vorhanden oder sehr fein sind und es während Glühung zur weiteren Ausscheidung dieser Karbide kommt. Auch die WBH3 Zustände zeigen eine geringfügige Aufhärtung bei $T_{Rxx} = 1400$ °C. Die Aufhärtung durch die Ausscheidung von HfC_{vi} und die Entfestigung durch die Erholung kompensieren sich aber bei allen Zuständen spätestens ab 1500 °C. Bei dem Vergleich der Härtewerte der Zustände

ohne Rekristallisationsglühung ($T_{\text{Rxx}} = \text{RT}$) mit den Daten von Dallinger [14], können teilweise große Unterschiede festgestellt werden. Die Zustände WBH1 und WBH3 liegen auf ähnlichem Niveau wie bei dem hier untersuchten Material. Die Härtewerte bei den überalterten Zuständen WBH3 unterscheiden sich dagegen deutlich voneinander und liegen bei Dallinger [14] ca. 30 HV10 niedriger. Die 30% vorverformten Zustände von Dallinger [14] lassen sich zwar nicht direkt mit den hier dargelegten Messungen vergleichen, jedoch wird bei dem Vergleich mit den 20% und 40% deutlich, dass bei Dallinger [14] die HfC_{vi} Ausscheidung und Vergrößerung scheinbar schneller abläuft. Neben der in Teil 1 bereits angesprochenen unterschiedlichen Chemie zu dem Material von Dallinger [14] könnte hier ein weiterer Einflussfaktor eine Rolle spielen. Für die HV10 Härtemessungen von Dallinger wurden Proben verwendet, die im Dilatometer umgeformt und wärmebehandelt wurden. Wie in Kapitel 3 beschrieben wurden in dieser Arbeit Härtemessungen an deutlich größerem Ausgangsmaterial vorgenommen. Deswegen wurden die WBH in einem industriellen Glühofen durchgeführt bei dem die Heizrate weit unter jener der Dilatometerversuche liegt. Die niedrige Heizrate könnte dazu führen, dass das Material vor der Ausscheidung stärker erholt und dadurch eine Verarmung an potentiellen Keimstellen für die Ausscheidungsbildung aufweist.

Der Einfluss der Ausscheidungen hinsichtlich Behinderung der Erholung und Rekristallisation lässt sich in Abbildung 4.12 gut erkennen. Zwischen $T_{\text{Rxx}} = 1400\text{ °C}$ und 1500 °C und somit noch vor jeglicher Rekristallisation zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den WBH und alle Zustände nehmen in der Härte leicht ab. Auch bei jenen Zuständen in denen sich anfänglich keine (WBH1) oder nur sehr kleine Ausscheidungen (WBH2) befinden, kommt es durch die Rekristallisationsglühung bei $t_{\text{Rxx}} = 1\text{ h}$ und $T_{\text{Rxx}} = 1400\text{ °C}$ bis 1500 °C zur Ausscheidung von HfC_{vi} . Dennoch ergibt sich durch die in WBH3 und WBH4 bereits zuvor vorhandenen HfC_{vi} Ausscheidungen keine stärkere Behinderung der Erholung in diesem Bereich. Ab 1500 °C wiederum zeigen die Zustände WBH3 und WBH4 eine eindeutig höhere Härte verglichen mit Zustand WBH1 und WBH2. Der aus den HfC_{vi} Ausscheidungen resultierende Zenerdruck führt in diesem Fall zu einem wesentlich höheren Widerstand gegen Rekristallisation.

In Abbildung 4.15a ist ein 60% verformter Zustand nach WBH4 und einer Rekristallisationsglühung von 1400 °C für 1h dargestellt. Auf den ersten Blick scheint das Gefüge nicht rekristallisiert. Bei genauer Betrachtung lassen sich mehrere, durch Partikel stimulierte Nukleation entstandene, Rekristallisationskeime an den sehr großen HfO_2 Partikeln erkennen (Abbildung 4.15b). Abbildung 4.16a zeigt einen 60% verformten Zustand bei dem die Rekristallisation nach einer Glühung von 1500 °C für 1h zu 10% fortgeschritten ist. Die HfO_2 Partikel sind dabei je nach vorhandenen Rekristallisationskeimen farblich markiert.

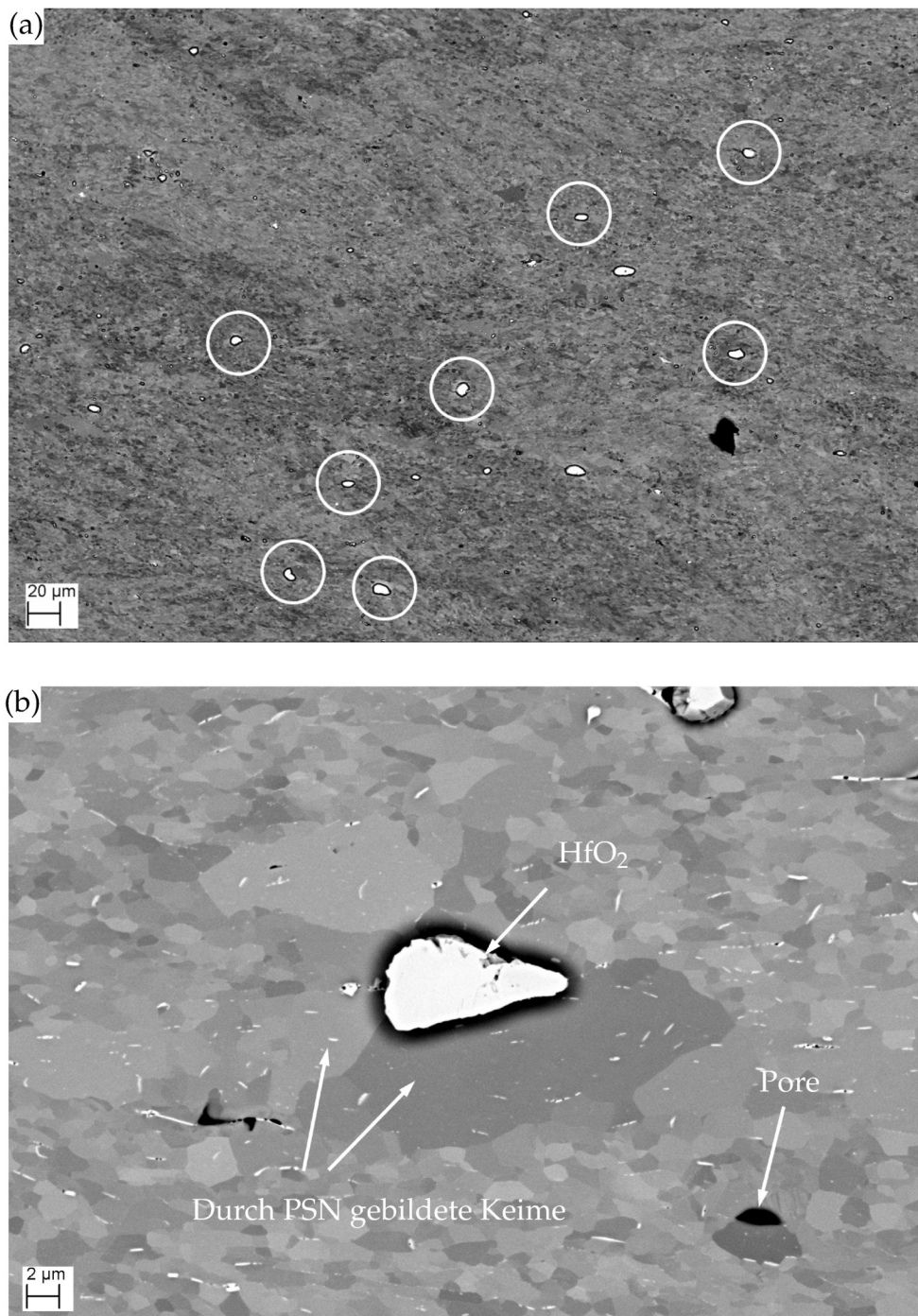


Abbildung 4.15: REM Aufnahme von MHC nach einem Umformgrad von 60 %, einer nachfolgenden WBH4 und einer Rekrystallisationsglühung bei $T_{Rxx} = 1400\text{ °C}$ und $t_{Rxx} = 1\text{ h}$. (a) An dem Großteil der HfO₂ lassen sich Rekrystallisationskeime erkennen; (b) Detail von (a).

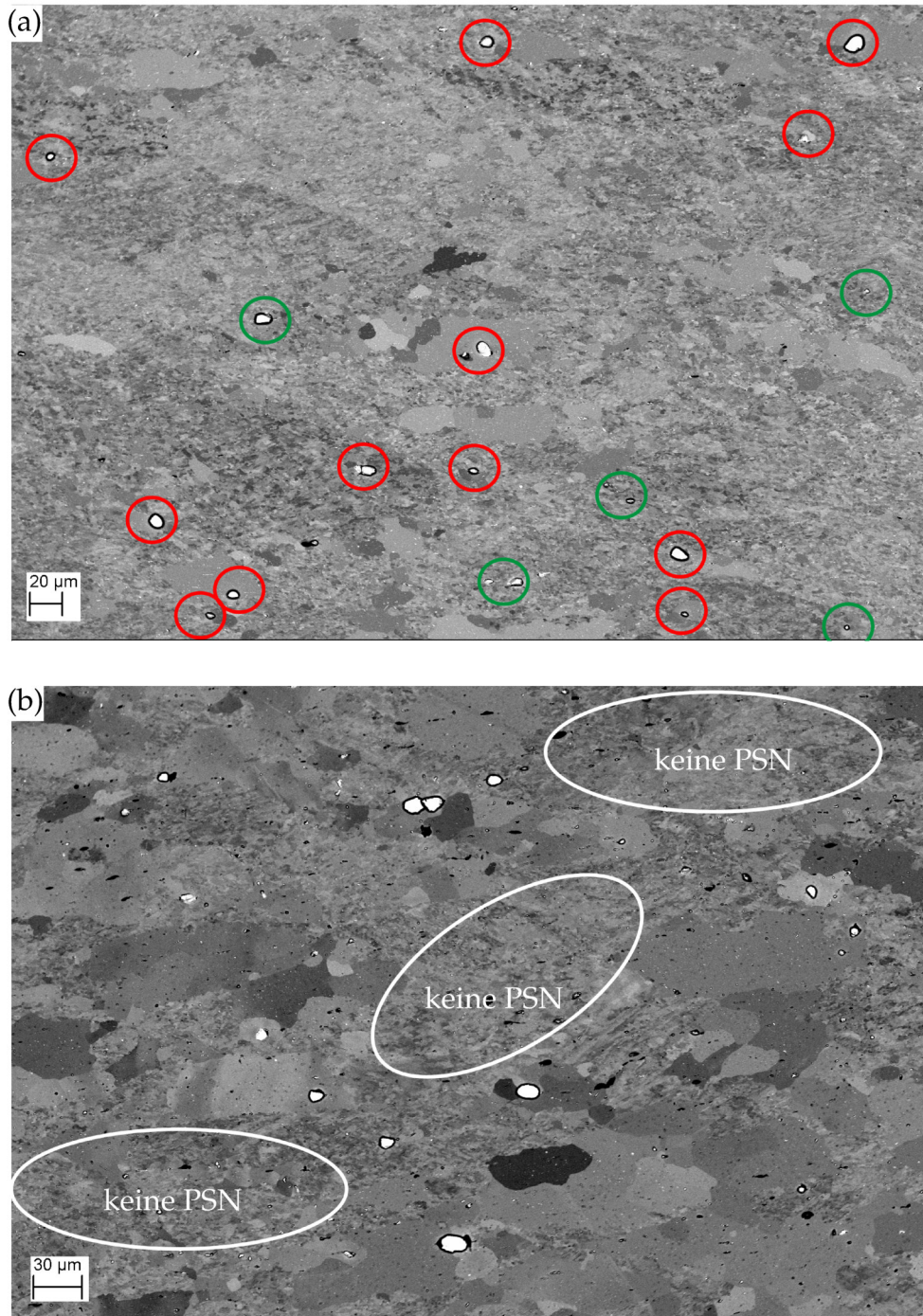


Abbildung 4.16: Partikel stimulierte Nukleation in MHC. REM Aufnahme von MHC bei fortgeschrittener Rekristallisation. a) $\epsilon = 60\%$, WBH3, $t_{Rxx} = 1$ h, $T_{Rxx} = 1500$ °C, rote Kreise markieren HfO₂ mit Rekristallisationskeime, grüne Kreise markieren HfO₂ ohne Rekristallisationskeime; b) $\epsilon = 40\%$, WBH3, $t_{Rxx} = 1$ h, $T_{Rxx} = 1600$ °C.

Abbildung 4.16b zeigt einen 40 % verformten Zustand bei dem die Rekristallisation zu 45 % fortgeschritten ist. An scheinbar jedem HfO_2 sind rekristallisierte Bereiche vorzufinden. Hingegen kommt es in den Bereichen ohne große HfO_2 zu weniger Rekristallisation. Dieses Verhalten wurde nur bei wenigen der 40 % und 60 % verformten Proben vorgefunden. Ob PSN der dominierende Rekristallisationsmechanismus bei manchen hochverformten Zuständen ist, konnte nicht geklärt werden. Üblicherweise tritt bei Verformung mit erhöhten Temperaturen aufgrund der dynamischen Erholung keine PSN auf, jedoch stellt dabei die Umformgeschwindigkeit einen weiteren Einflussparameter dar [28]. Ob die HfO_2 somit bei hohen Umformgraden und Umformgeschwindigkeiten einen entscheidenden Einfluss auf die Nukleation der Rekristallisation haben, bleibt offen und wurde nicht weiter verfolgt. In Abbildung 4.17 ist die aus den Rekristallisationsverläufen generierte *Processing Map* für WBH3 dargestellt. Durch die geeignete Wahl der Wärmebehandlung bzw. des Umformgrades im Zuge der thermomechanischen Prozessführung ist somit eine gezielte Einstellung der gewünschten Mikrostruktur möglich.

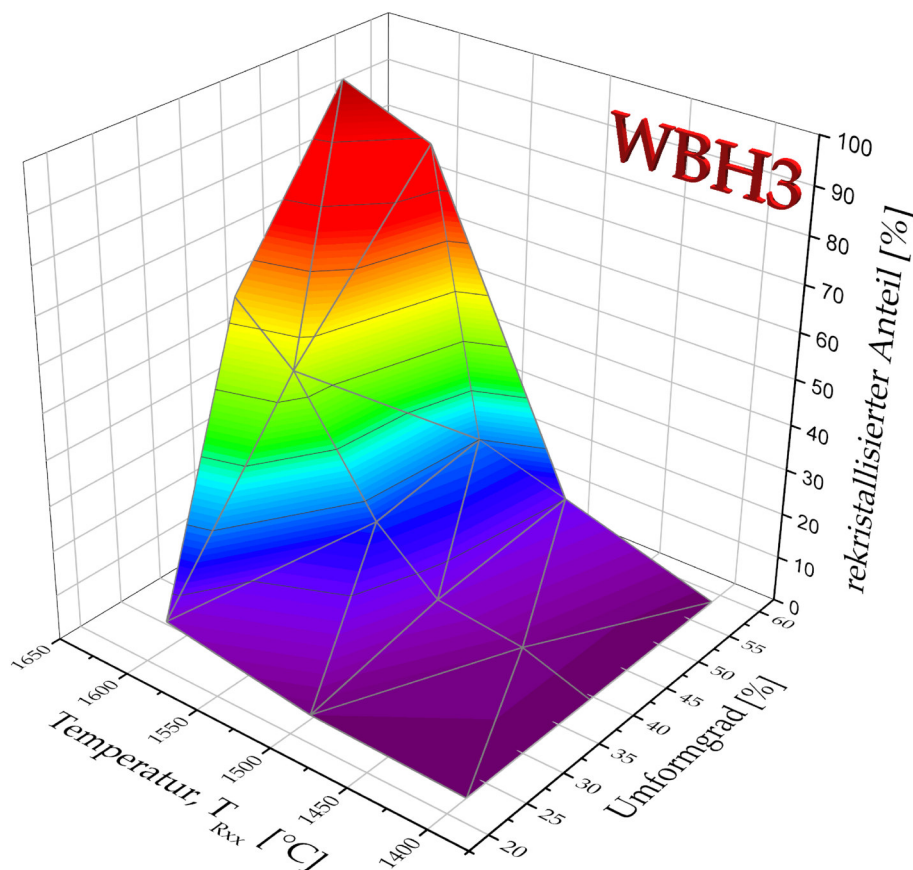


Abbildung 4.17: Entwicklung des rekristallisierten Anteils in Abhängigkeit von Umformgrad und Rekristallisationsglühung bei WBH3.

Die Processing Maps für WBH1, WBH2 und WBH 4 sind in den Abbildungen 4.18 und 4.19 dargestellt.

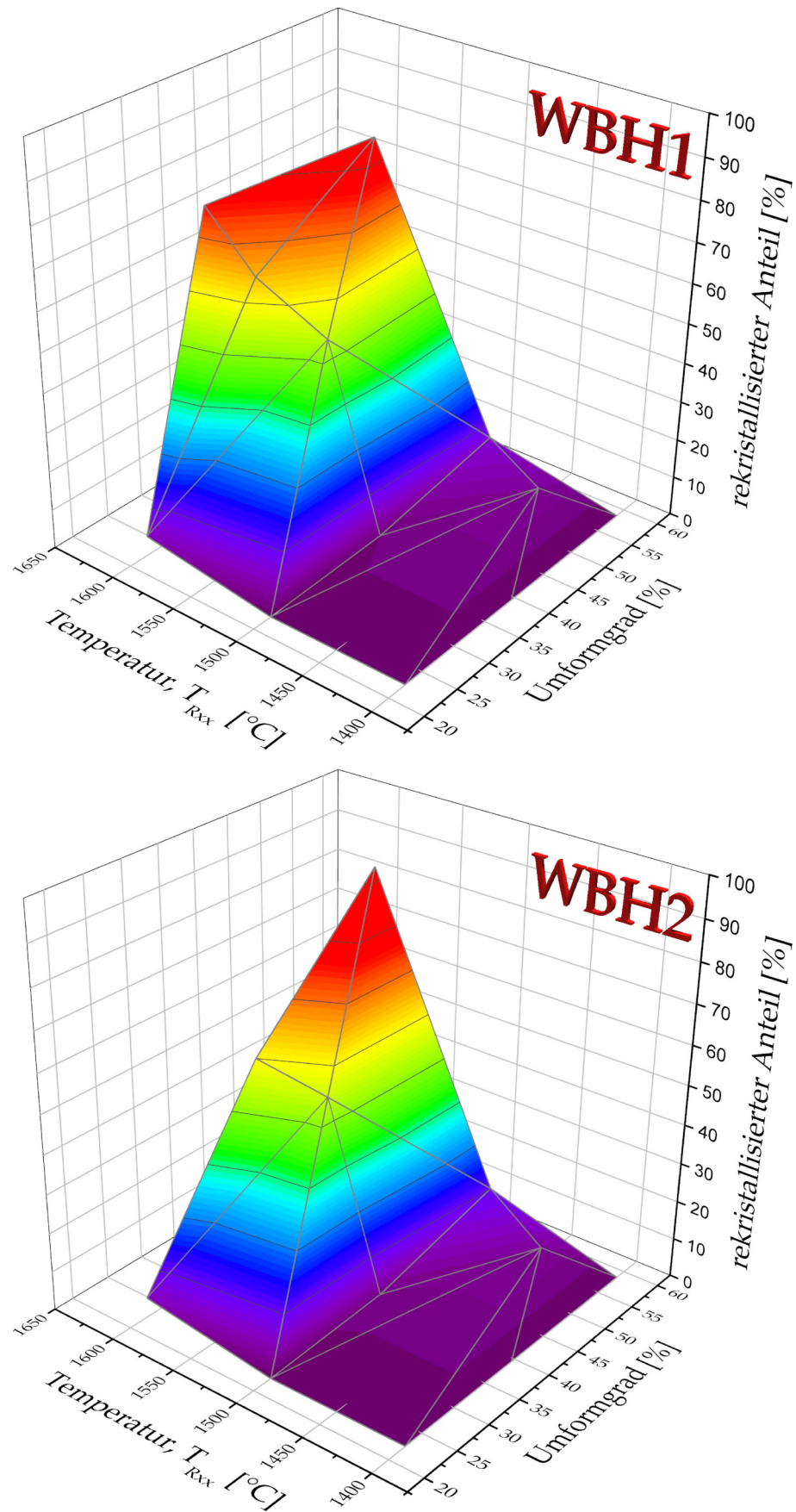


Abbildung 4.18: Entwicklung des rekristallisierten Anteils in Abhängigkeit von Umformgrad und Rekristallisationsglühung bei WBH1 und WBH2.

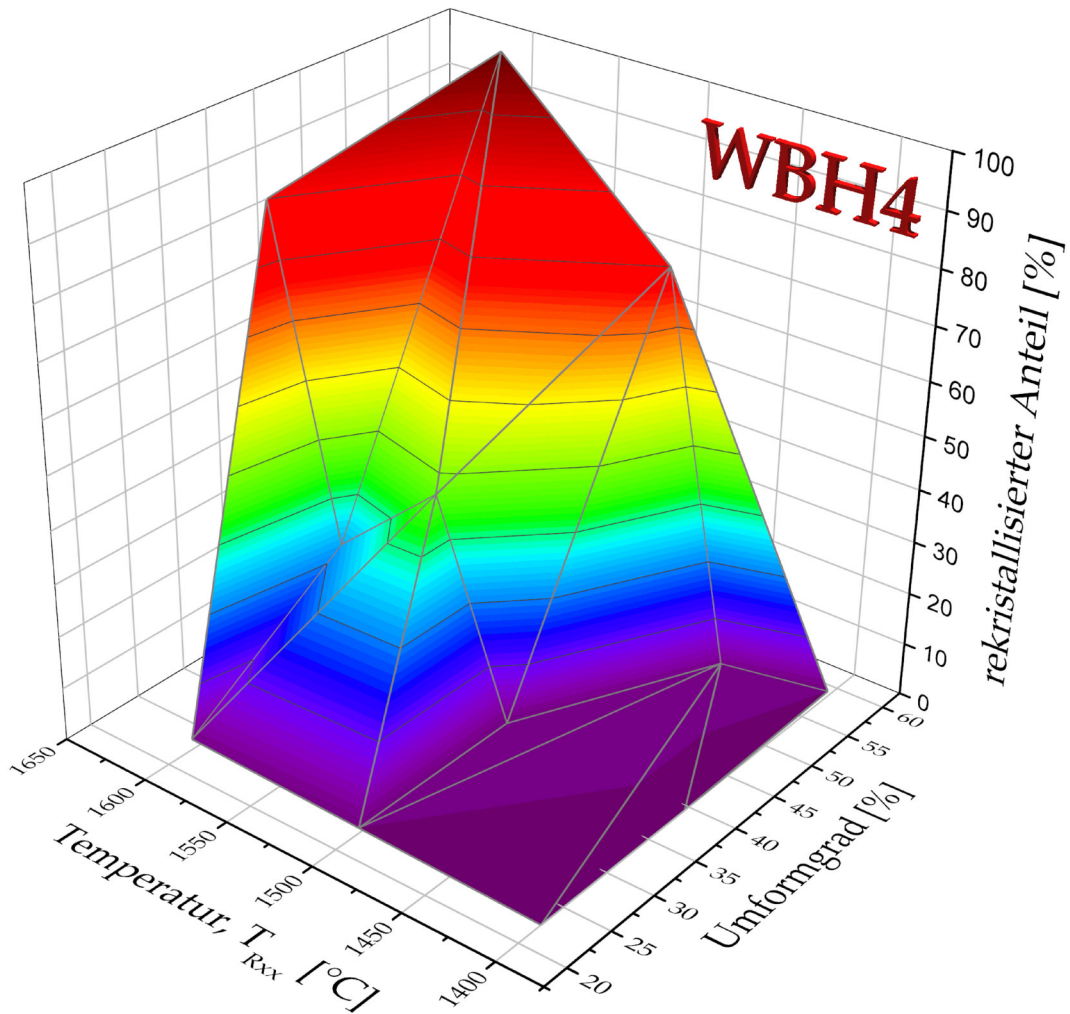


Abbildung 4.19: Entwicklung des rekristallisierten Anteils in Abhängigkeit von Umformgrad und Rekristallisationsglühung bei WBH4.

4.4 Teil III: Einfluss von mehrstufigen Prozessen auf die Entwicklung der Mikrostruktur

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss von mehrstufigen thermomechanischen Prozessen auf die Entwicklung der Mikrostruktur untersucht. Mithilfe der in Abbildung 4.20 schematisch dargestellten dreistufigen T,t-Verläufe wird die Herangehensweise dieser Untersuchung erläutert.

Der erste Bereich des T,t-Verlaufs dient zur Einstellung des Ausgangszustandes der zu untersuchenden Mikrostruktur. Dieser besteht aus zwei Umformungen, zwei Wärmebehandlungen und einer TEM Untersuchung (TEM 1). Im nächsten Abschnitt wurde das Erholungsverhalten des eingestellten Werkstoffzustands geprüft. Dazu wurde eine weitere Wärmebehandlung durchgeführt und anschließend die resultierende Mikrostruktur im TEM untersucht (TEM 2). Abschließend erfolgte eine dritte Umformung, um die mechanischen Eigenschaften des vorliegenden Zustands zu charakterisieren.

Es wurden drei Ausgangszustände untersucht, welche in Abbildung 4.20a-c dargestellt sind und anschließend erklärt werden. Dabei wurden nur die Parameter der ersten Wärmebehandlung variiert und die Deformationsparameter $\varphi = 0.22$, T_{Def} sowie die Parameter der zweiten und dritten Wärmebehandlung, $t_1 = 0.5 \text{ h}$, $t_2 = 5 \text{ h}$ und T_1 konstant beibehalten. Die Parameter der ersten Wärmebehandlung für den jeweiligen Zustand sind $t_0 = 2 \text{ h}$, $t_1 = 0.5 \text{ h}$, $t_4 = 1 \text{ h}$ mit $T_0 < T_{\text{Def}} < T_1 < T_4$.

Zustand 1: Nach der ersten Deformation bei φ und T_{Def} kommt es während der ersten Wärmebehandlung bei niedriger T_0 und t_0 , zu keiner verformungsinduzierten Ausscheidung [14]. Das Material erholt jedoch durch diese WBH zwischen den ersten zwei Deformationsschritten. Der Einfluss dieser Erholung auf die erstmalige Ausscheidung bei t_1 und T_1 hinsichtlich Größe der Ausscheidungen sowie nachfolgendem Erholungsverhalten wird dabei untersucht.

Zustand 2: Durch die erste Wärmebehandlung bei T_1 und $t_1 = 30 \text{ min}$ kommt es bereits vor der zweiten Deformation zur verformungsinduzierten Ausscheidung. Die anschließenden Wärmebehandlung bei T_1 und $t_1 = 30 \text{ min}$ könnte zur Besetzung der durch die zweite Deformation neu gebildeten Keimstellen führen und es sollte nach dieser Wärmebehandlung eine bimodale Partikelgrößenverteilung vorliegen. Der Einfluss der Ausscheidungen auf die zweite Deformation und der geänderten Partikelverteilung auf das Erholungsverhalten soll somit charakterisiert werden.

Zustand 3: Durch die WBH bei hoher T_4 und t_4 rekristallisiert ein Teil des Gefüges. Die Auswirkung dieser WBH auf die Ausscheidungsgröße sowie Verfestigung und Raumtemperaturduktilität werden untersucht.

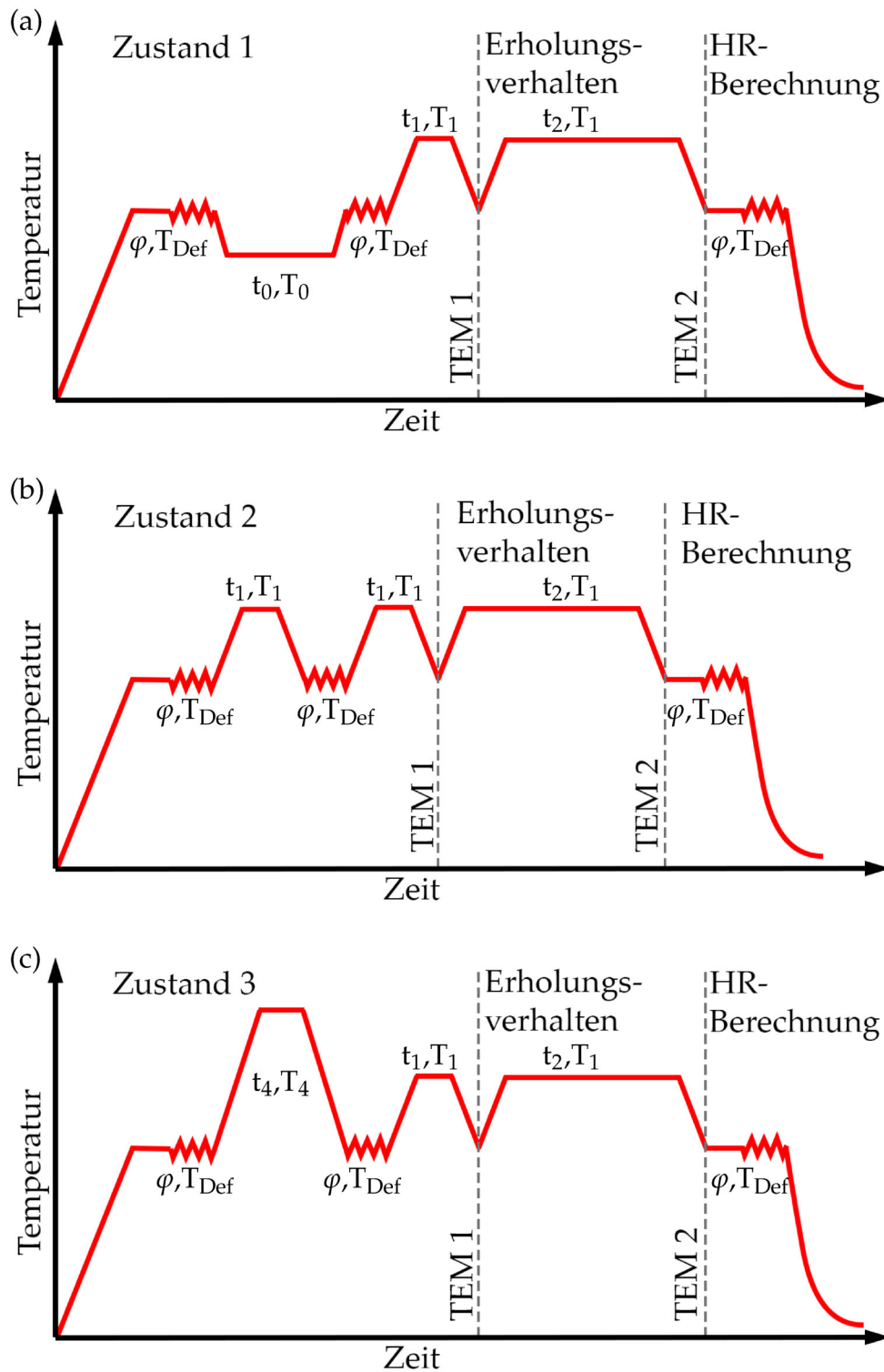


Abbildung 4.20: Dreistufige T,t-Verläufe zur Untersuchung der mehrstufigen Prozessführung. (a) Zustand 1: einmalige Ausscheidung nach vorhergehender Erholung; (b) Zustand 2: zweimalige verformungsinduzierte Ausscheidung; (c) Zustand 3: Teilrekristallisation nach der ersten Deformation.

4.4.1 Einfluss auf die Mikrostruktur

Die TEM Aufnahmen aller Zustände zeigen Wechselwirkungen der Ausscheidungen mit Versetzungen und Subzellwänden. In Abbildung 4.21a ist eine Subzellwand mit sehr regelmäßiger Versetzungsanordnung zu sehen. Die Wechselwirkung zwischen HfC_{vi} und einer Subzellwand sowie einzelnen Versetzungen ist in 4.21b ersichtlich.

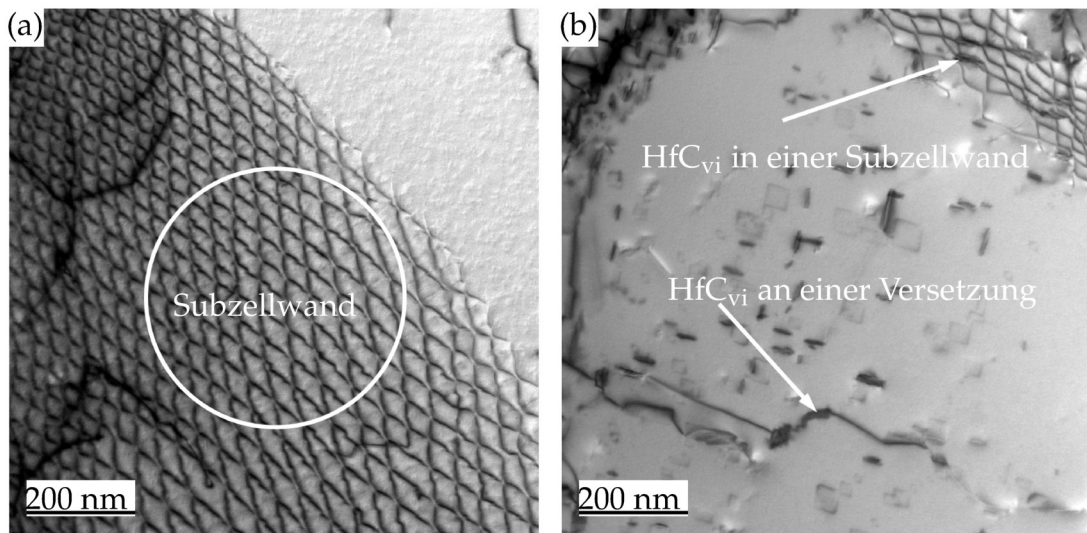


Abbildung 4.21: Wechselwirkungen zwischen Versetzungen sowie Subzellwänden und HfC_{vi} . a) Blick auf eine Subzellwand im Zustand 1 TEM1; b) versetzungsarmer Bereich im Zustand 1 TEM 2.

In Abbildung 4.22 sind die TEM Aufnahmen der drei eingestellten Zustände gegenübergestellt. Die Ausscheidungen in Zustand 1 TEM1 lassen sich aufgrund ihrer geringen Größe in den Übersichtsaufnahmen nur schwer erkennen (Abbildung 4.22a). Bezüglich der Versetzungs- und Subzellstruktur fällt auf, dass Zustand 3 (Abbildung 4.22e und f) im Vergleich mit Zustand 1 und 2 (Abbildung 4.22a-d) scheinbar ein weniger ausgeprägtes Versetzungsnetzwerk aufweist. Auch die Größe der Partikel in Zustand 3 unterscheidet sich deutlich von Zustand 1 und 2, wobei die in Kapitel 2.1 beschriebene Form der Partikel nicht vorzuliegen scheint (Abbildung 4.22e und f).

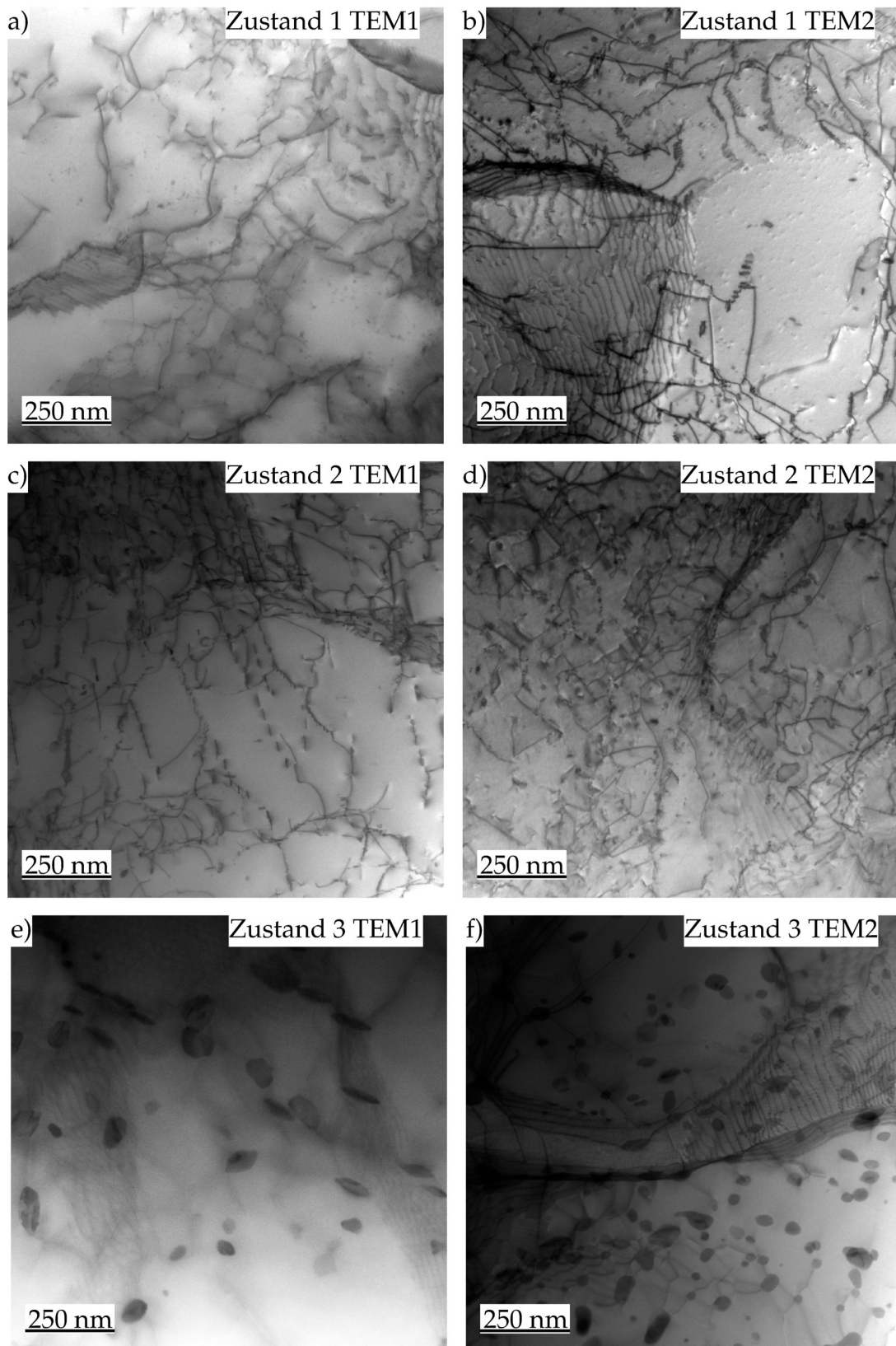


Abbildung 4.22: TEM Aufnahmen der durch die mehrstufige Prozesseführung hergestellten Zustände. a), c) und e) vor der Erholungsglühung; b), d) und f) nach der Erholungsglühung.

In Abbildung 4.23a ist die Mikrostruktur von Zustand 1 TEM1 bei stärkerer Vergrößerung dargestellt. Die HfC_{vi} weisen dabei ihre charakteristische plättchenförmige Gestalt auf und liegen in einer Reihe angeordnet vor. Des Weiteren zeigen diese wenig bis keine Wechselwirkungen mit den sichtbaren Versetzungen. Im Gegensatz dazu sind in Abbildung 4.23b zahlreiche Partikel/Versetzungs-Interaktionen bei den stark vergrößerten HfC_{vi} von Zustand 3 TEM 2 erkennbar.

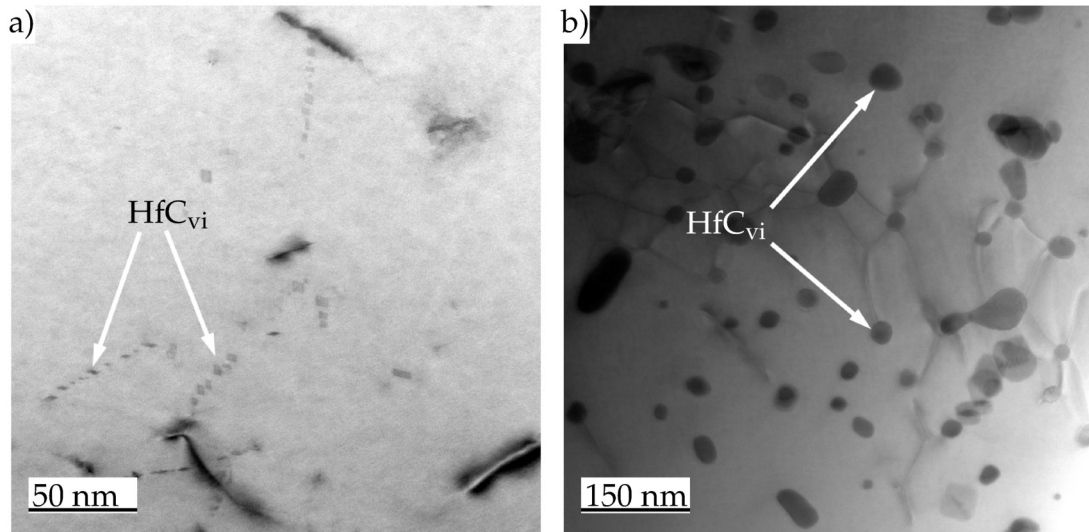


Abbildung 4.23: Detailaufnahmen der HfC_{vi} Ausscheidungen. a) Zustand 1 TEM 1; b) Zustand 3 TEM 2.

Die Größenverteilung der HfC_{vi} und deren Entwicklung ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Die Partikel im Zustand 1 besitzen vor der Erholungsglühung bei TEM 1 eine sehr geringe mittlere Partikelgröße von 6 nm und eine Standardabweichung von 3 nm. Im Zuge der Erholungsglühung steigt die mittlere Partikelgröße auf 23 nm und die Verteilung wird deutlich breiter mit einer Standardabweichung von 11 nm. Abbildung 4.24b veranschaulicht, dass die zweistufige Umformung und Auslagerung nicht zu einer bimodalen Partikelgrößenverteilung führte. Die mittlere Partikelgröße steigt durch die zweifache Auslagerung auf 11 nm und die Standardabweichung auf 3 nm. Durch die Erholungsglühung bildet sich eine mittlere Partikelgröße von 23 nm aus, bei einer Standardabweichung von 9 nm. Die Partikel des Zustands 3 besitzen vor der Erholungsglühung bereits eine Größe von 66 nm bei einer Standardabweichung von 32 nm. Durch die Glühung tritt bei der Partikelgrößenverteilung keine große Veränderung auf. Die mittlere Größe wird zu 53 nm und die Standardabweichung zu 21 nm.

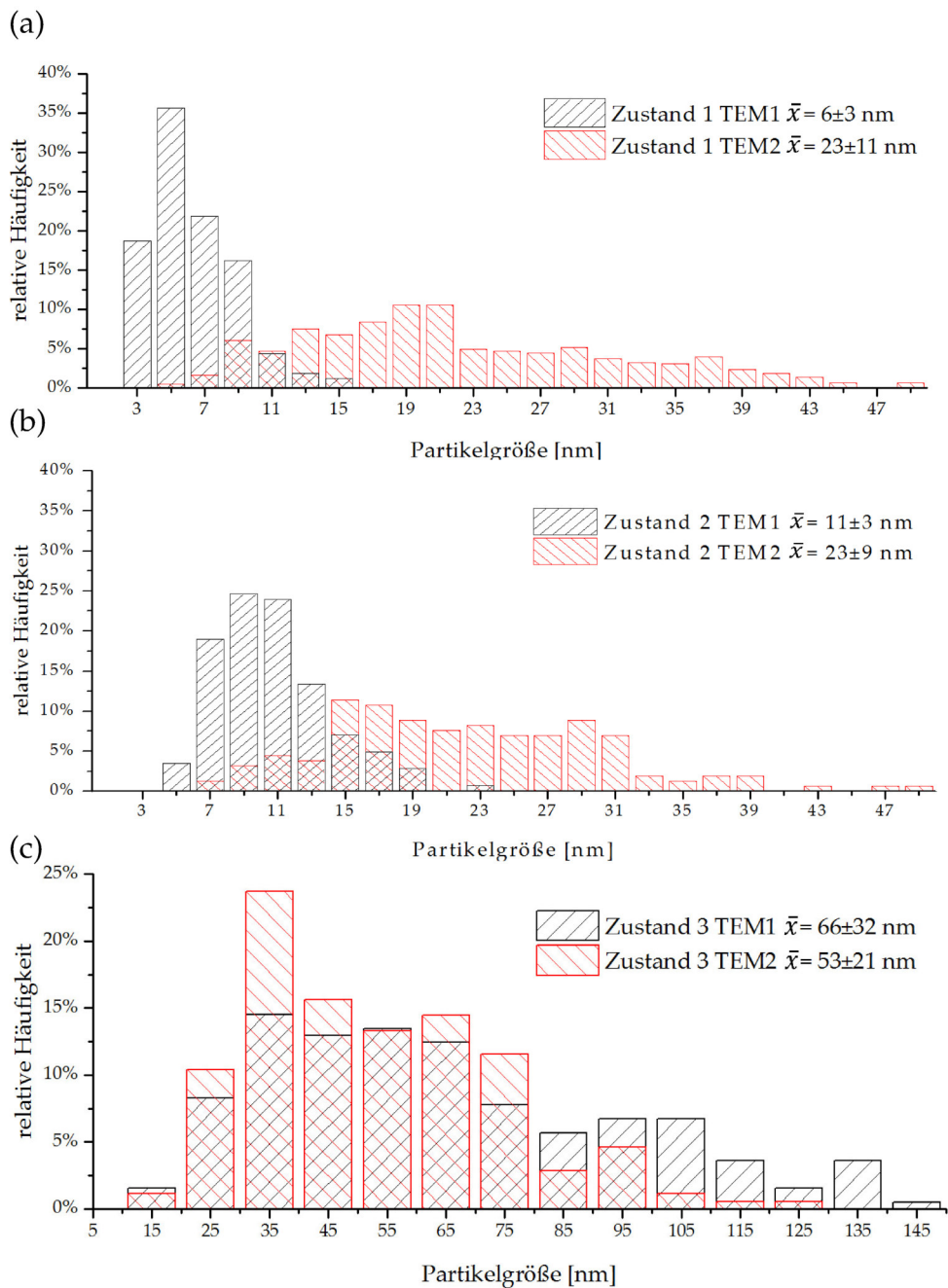


Abbildung 4.24: Entwicklung der Partikelgrößenverteilung im Zuge der thermomechanischen Prozessführung. (a) Zustand 1, einmalige Ausscheidung und vorhergehende Erholung; (b) Zustand 2, doppelte verformungsinduzierte Ausscheidung; (c) Zustand 3, Rekristallisation nach der ersten Umformung.

4.4.2 Einfluss auf das mechanische Verhalten

In Abbildung 4.25 sind die σ_w, φ -Kurven der dreistufigen Dilatometerversuche dargestellt.

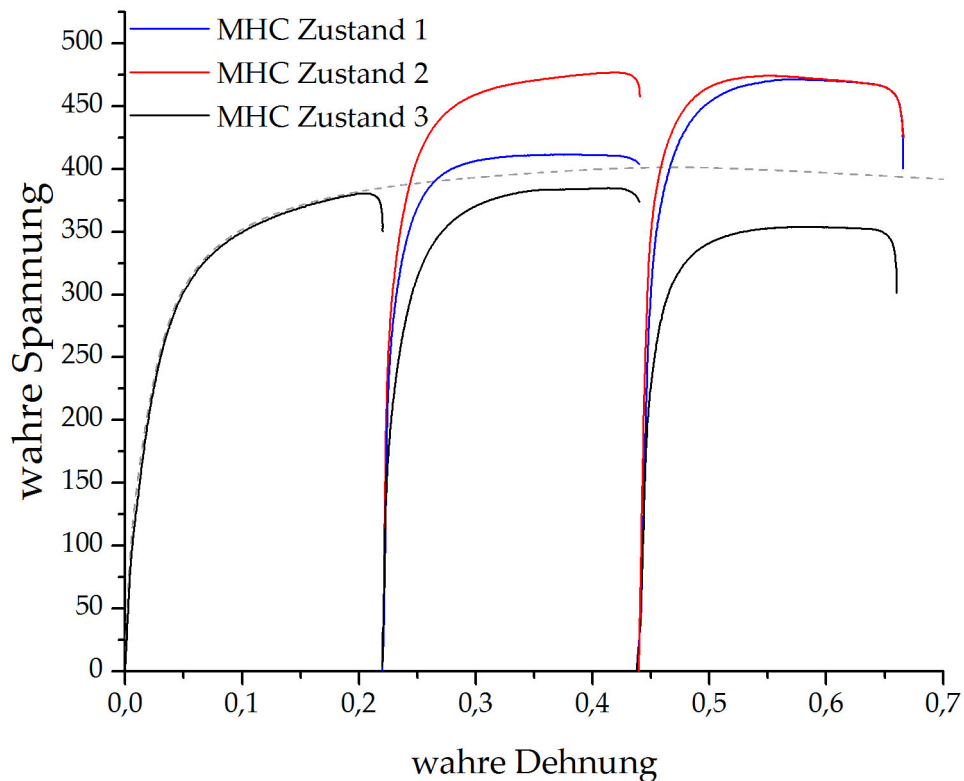


Abbildung 4.25: σ_w, φ -Kurven der mehrstufigen thermomechanischen Prozesse.

Zustand 1 zeigt bei der zweiten Deformation eine sehr geringe Verfestigung. Diese konnte bereits bei Dallinger [14] bei der gleichen WBH beobachtet werden und wurde mit der Bildung von C und Hf Segregation begründet [14, 19]. Bei Zustand 2 stellt sich bei der zweiten Deformation durch die Ausscheidung von HfC_{vi} aufgrund der vorangegangenen WBH eine starke Verfestigung ein. Zustand 3 zeigt keine Aufhärtung bei der zweiten Deformation und der σ_w, φ -Verlauf verhält sich sehr ähnlich wie bei der ersten Deformation. Dies lässt auf eine ausgeprägte Rekristallisation in Zustand 3 während der ersten WBH schließen [64].

Beim Vergleich der dritten Umformung von Zustand 1 und Zustand 2 fällt auf, dass der σ_w, φ -Verlauf sich annähernd deckt. Die Kurven unterscheiden sich nur zu Beginn geringfügig und liegen bei der maximalen σ_w exakt auf dem gleichen Niveau. Der σ_w, φ -Verlauf des Zustands 3 zeigt auch bei der dritten Deformation keine Aufhärtung. Die hardening ratios für die dritte Deformation ergeben sich dabei zu 0.34 für Zustand 1 sowie 0.27 für Zustand 2. Das hardening ratio von Zustand 3 liegt mit -0.6 weit darunter, was mit der Teilrekristallisation und gleichzeitigen Überalterung der Partikel im ersten Abschnitt der TMP begründet werden kann.

In Abbildung 4.26 sind die Warm- und Raumtemperatur Zugversuche der drei Zustände dargestellt. Zusätzlich wurde bei den Zugversuchen ein MHC Referenzmaterial geprüft. Bei dem Referenzmaterial wurde nach der ersten Deformation keine WBH durchgeführt, sonst war die TMP ident mit jener der Zuständen 1 bis 3.

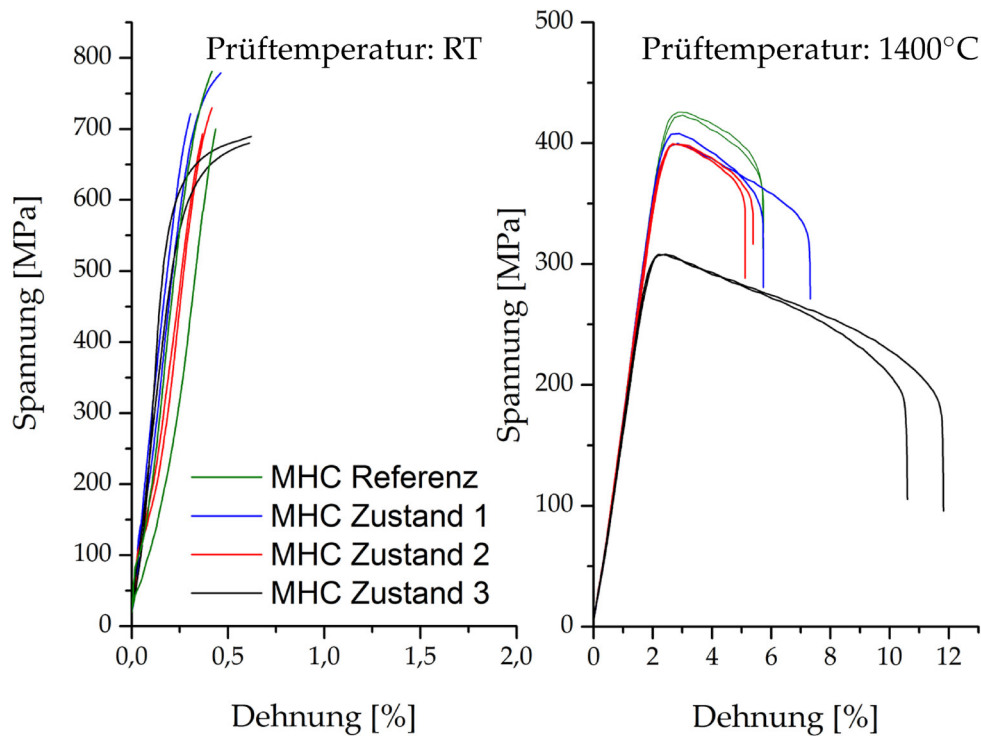


Abbildung 4.26: Einfluss der thermomechanischen Prozessführung auf das Verhalten von MHC im Raumtemperatur- und Warmzugversuch. (a) Raumtemperatur Zugversuch; (b) Warmzugversuch bei 1400 °C.

Bei Raumtemperatur zeigen alle Zustände ein sehr sprödes Verhalten. Die Zugfestigkeit der Zustände 1,2 sowie des Referenzmaterials unterscheidet sich nur minimal voneinander und beträgt im Schnitt 730 MPa. Zustand 3 verhält sich im Vergleich dazu bei Raumtemperatur geringfügig duktiler und besitzt eine Zugfestigkeit von 680 MPa. Bei den Warmzugversuchen welche bei 1400 °C durchgeführt wurden, werden die Unterschiede zwischen den Zuständen deutlicher. So ist bei Zustand 3 eine signifikante Duktilitätssteigerung erkennbar. Allerdings liegt auch die Zugfestigkeit dieser Zustände mit ca. 310 MPa, deutlich niedriger als bei den anderen Zuständen. Die Zustände 1 und 2 zeigen wie zuvor nur geringfügige Unterschiede in Duktilität und Festigkeit und liegen bei ca. 400 MPa. Das MHC Referenzmaterial weist eine Zugfestigkeit von 425 MPa auf.

4.4.3 Diskussion der Auswirkungen von mehrstufigen Prozessen

Wie in Abbildung 4.24b ersichtlich, war es bei Zustand 2 durch eine zweifache Umformung von jeweils 20 % und Auslagerung bei T_1 und t_1 nicht möglich eine bimodale

Partikelgrößenverteilung einzustellen. Somit konnte der Einfluss einer solchen Verteilung auf das Erholungsverhalten nicht untersucht werden. Ob die Größenunterschiede der HfC_{vi} aus der ersten und zweiten WBH zu gering sind um die Verteilung als bimodal zu erkennen, oder ob es zu keiner zweimaligen verformungsinduzierten Ausscheidung von HfC_{vi} kommt, konnte nicht festgestellt werden. Um eine bimodale Partikelgrößenverteilung zu realisieren, wird empfohlen die Auslagerungszeit zwischen den Umformschritten zu erhöhen. Wie in Kapitel 2.2.3 veranschaulicht ist der Einfluss einer bimodalen oder breiteren Partikelgrößenverteilung auf den Zenerdruck weiterhin nicht vollständig bekannt und ein wesentlicher Einfluss auf die Hemmung von Erholung und Rekristallisation kann bezweifelt werden [38,41,45,46].

Des Weiteren kommt es durch die Umformung des Zustands 2 TEM 1 zu keiner signifikanten Festigkeitssteigerung des Endzustandes. Es wirkt als würden die zusätzlichen HfC_{vi} keinen Unterschied für den umgeformten Zustand bedeuten. Die Interaktion zwischen Versetzungen und Partikeln ist in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Dabei ist nicht gesichert, ob die HfC_{vi} aufgrund der Natur ihrer Grenzflächen überhaupt zur Erhöhung der Versetzungsdichte beitragen können. Ferner könnte die Volumsfraktion der HfC_{vi} zu gering sein oder die Deformationstemperatur zu hoch, um den umgeformten Zustand wesentlich zu beeinflussen. Lang et al. [74] konnten durch den Vergleich von MHC mit einer Mo,Hf-Legierung zeigen, dass die deutlich größeren HfC_{vi} kaum Einfluss auf die Texturentwicklung des umgeformten Zustands haben.

Bei Zustand 3 kommt es aufgrund der hohen Glühtemperaturen bei T_4 zu umfassenden Wechselwirkungen zwischen Ausscheidung und Rekristallisation. Durch die Teilrekristallisation während der ersten Wärmebehandlung kann auf Kosten der Festigkeit geringfügig an Duktilität gewonnen werden. Es wurde festgestellt, dass es während der ersten Wärmebehandlung zur Ausscheidung und in weiterer Folge zur starken Vergrößerung der Partikel kommt. Dallinger [14] zeigte, dass aus einer Ausscheidungsgröße von 10 nm die größten HRs im zweistufigen Deformationsversuch resultieren. Um die Ausscheidungen in diesem Größenbereich zu halten, wäre es möglich gewesen die Ausscheidung während der ersten Deformation gezielt zu unterdrücken. Wie in Kapitel 2 in Abbildung 2.4 gezeigt, besteht bei einer hohen Heizrate und genügend hoher treibender Kraft diese Möglichkeit. Die treibende Kraft zur Rekristallisation war bei den gewählten Versuchsparametern allerdings zu gering. Die Versuchsdurchführung begrenzte den maximalen Umformgrad mit 66% ($\varphi = 1.1$), wodurch bei dreistufiger Deformation die Deformationschritte mit jeweils 20 % gewählt wurden. Bei Betrachtung von Abbildung 4.13 wird ersichtlich, dass bei einem Umformgrad von 20 % die Rekristallisation nur sehr langsam abläuft. Um durch die thermomechanische Prozessführung einen Teil der Kaltverfestigung zu vernichten, bei gleichzeitigem Unterdrücken der Ausscheidung, müsste der Umformgrad der ersten Deformationsstufe größer gewählt werden.

Die Festigkeit des Referenzmaterials liegt bei den Hochtemperaturzugversuchen geringfügig über den Zuständen 1 und 2. Bei dem Material wurden keine Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung vorgenommen, jedoch könnte die einmalige Ausscheidung ohne vorhergehende Erholung zu einer homogeneren Verteilung der HfC_{vi} geführt haben. In Teil 1 wurde gezeigt, dass bei einer Auslagerungstemperatur von T_1 sowohl 20% als auch 40% Vorverformung in einem gleichen HR_{max} resultieren. Wird zwischen den Umformschritten ein Teil der eingebrachten Substruktur durch Erholung vernichtet, könnte dies die Ausscheidung negativ beeinflussen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Um den steigenden Anforderungen an MHC gerecht zu werden, ist ein exaktes Wissen über die Entwicklung der Mikrostruktur im Zuge der Herstellung und den daraus resultierenden Eigenschaften notwendig. Die Wechselwirkungen der HfC_{vi} Ausscheidungen mit der Erholung und Rekristallisation sowie den Parametern der thermomechanischen Prozessführung sind in dieser Beziehung von vorrangigem Interesse, um die exzellenten Hochtemperatureigenschaften des Materials weiter zu verbessern. Die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Untersuchungen sollten das bereits aus vorhergehenden Arbeiten erlangte Wissen um einen großen Untersuchungsbereich ergänzen und durch weiteres Verständnis über komplexe mehrstufige Prozesse bereichern.

Nach der anfänglichen Charakterisierung des Ausgangszustandes erfolgten umfangreiche Untersuchungen mittels Zweistufendeformation bei diversen Vorumformgraden und Wärmebehandlungen. Dabei wurde, neben der Bestätigung des negativen Einflusses einer hohen Auslagerungstemperatur auf das HR_{max} , ein eindeutiger Trend bei der Erhöhung des Vorumformgrades festgestellt. Es konnte veranschaulicht werden, dass bei einem hohen Vorumformgrad und Auslagerungstemperaturen ab T_2 das HR aufgrund der gesteigerten treibenden Kraft zur Rekristallisation signifikant abfällt. Der ebenfalls negative Einfluss eines Vorumformgrades über 40 % bei T_1 wurde aufgrund der optischen Rekristallisationsuntersuchungen nicht mit eintretender Rekristallisation begründet. Durch Überlegungen über den umgeformten Zustand konnte allerdings gezeigt werden, dass die sich ändernde Kornform und die daraus resultierende Zunahme an Korngrenzfläche eine entscheidende Rolle spielen könnte.

Durch die Auswertung der REM Untersuchungen und der Kombination mit den HV10 Härtemessungen konnte die Entwicklung der Härte und des Rekristallisationsgrades bei unterschiedlichen Umformgraden und nachfolgenden Wärmebehandlungen aufgezeigt werden. Aus der Gegenüberstellung der unterschiedlichen Umformgrade wurde ersichtlich, dass eine Steigerung des Umformgrades über 40 % ausschließlich negative Auswirkungen auf die Härte mit sich bringt. Zusätzlich konnte veranschaulicht werden, dass die 40 % verformten Zustände bis 1550 °C im Vergleich die höchsten Härtewerte zeigen und erst ab 1600 °C knapp unter das Niveau der 20 % verformten Zustände fallen. Aufgrund der gezeigten Aufhärtung einiger Zustände bei $T_{\text{Rxx}} = 1400$ °C und $t_{\text{Rxx}} = 1$ h wurden die Unterschiede der Untersuchungsmethoden, Umformdilatometrie sowie konventioneller Glühbehandlung und anschließender Härtemessung, insbesondere hinsichtlich der Heizrate, diskutiert. Der Einfluss der unterschiedlichen Wärmebehandlungen auf die Erholung war bei den gewählten Versuchparametern nur gering. Allerdings konnte bei höheren T_{Rxx} eine eindeutige Behinderung der Rekristallisation durch die Ausscheidungen aufgezeigt werden. Bei der Auswertung der

REM Aufnahmen von hoch umgeformten Zuständen wurden mehrfach Rekristallisationskeime an großen HfO_2 Partikeln vorgefunden. Diese wurden als Partikel stimulierte Nukleation identifiziert und durch REM Aufnahmen dokumentiert. Die aus den gewonnenen Daten generierten Processing Maps ermöglichten eine übersichtliche grafische Darstellung der komplexen Wechselwirkungen von Umformgrad, Wärmebehandlung und Rekristallisation.

Durch eine mehrstufige Deformation und Auslagerung war es bei den gewählten Parametern nicht möglich eine bimodale Partikelgrößenverteilung einzustellen. Bei der vorherrschenden Deformationstemperatur konnte die Auswirkung der HfC_{vi} Ausscheidungen auf den umgeformten Zustand von MHC bei mehrstufigen Prozessen als äußerst gering eingestuft werden. Mit Hilfe der durchgeführten Warm- und Raumtemperaturzugversuche konnte der Einfluss einer Teilrekristallisation im Zuge der thermomechanischen Prozessführung auf die Duktilität und Festigkeit veranschaulicht werden. In diesem Punkt stellte sich ein geringfügiger positiver Einfluss auf die Raumtemperaturduktilität sowie ein ausgeprägter Einfluss auf die Duktilität und Festigkeit bei erhöhten Temperaturen ein.

Die gewonnenen Erkenntnisse liefern ein umfangreiches Bild über die Auswirkungen der gewählten Prozessparameter auf die Eigenschaften des Materials. Mit diesem Wissen ist es möglich, ausgehend von der Konstruktionsphase bis zur thermomechanischen Prozessführung, Produkte aus MHC hinsichtlich ihrer späteren Anwendung zu optimieren und dadurch das Anwendungsfeld um neue innovative Bereiche zu erweitern.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Läßle, B. Drube, G. Wittke, C. Kammer: *Werkstofftechnik Maschinenbau - Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen*. Verlag Europa-Lehrmittel, Haan, 2011
- [2] International Molybdenum Association (IMOA): *Global production and use*. <http://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-uses.php>. Version: 2016
- [3] Plansee SE: *Werkstoffe, Molybdän*. <https://www.plansee.com/de/werkstoffe/molybdaen.html>. Version: 2016
- [4] N.E. Ryan, J.W. Martin: Hardening of some Molybdenum-based Alloys by Precipitation of Nitride and Carbide Phases. *6th Plansee Seminar* (1968), S. 182–207
- [5] W. D. Klopp: A Review of Chromium, Molybdenum, and Tungsten Alloys. *Journal of The Less-Common Metals* 42 (1975), S. 261–278
- [6] P.L. Raffo: *Exploratory Study of mechanical Properties and Heat Treatment of Molybdenum-Hafnium-Carbon Alloys*. National Aeronautics and Space Administration (NASA) technical note, 1969
- [7] C. Pöhl: *Mikrostruktur-Festigkeitskorrelation von Mo-Hf und Mo-Hf-C Legierungen*, Montanuniversität Leoben, Leoben, Dissertation, 2013
- [8] J. Wadsworth: A Reevaluation of the Mechanical Properties of Molybdenum- and Tungsten-based Alloys containing Hafnium and Carbon. *Metallurgical Transactions A* 14 (1983), S. 285–294
- [9] W. D. Klopp, P. L. Raffo, W. R. Witzke: Strengthening of Molybdenum and Tungsten Alloys with HfC. *Journal of Metals* 23 (1971), S. 27–38
- [10] N. N. Morgunova: Effect of Titanium, Zirconium, and Hafnium on the Properties of Molybdenum Alloyed with Carbon. *Metal Science and Heat Treatment* 8 (1966), S. 1001–1005
- [11] J. Wadsworth, W.D. Klopp: The Influence of the Atomic Ratios of Hafnium to Carbon on high-Temperature Strength in Molybdenum and Tungsten Alloys. In: *Phys.. Metall. and Technol. Molybdenum Its Alloys. Proc. a Symp. Held Amax Mater. Res. Cent. Michigan*, 1985, S. 127–133
- [12] P.L. Raffo: Thermomechanical Processing of a Molybdenum alloy using Hydrostatic Extrusion. *Metallurgical Transactions* 1 (1970), S. 2967–2969

- [13] D. Lang: *Thermomechanische Prozessführung der Molybdänbasislegierung (Mo-Hf-C)*, Montanuniversität Leoben, Leoben, Dissertation, 2016
- [14] R. Dallinger: *Verformungsinduzierte Ausscheidungsbildung von Hafniumkarbiden in der Molybdänbasislegierung MHC (Mo-Hf-C)*, Montanuniversität Leoben, Leoben, Diplomarbeit, 2015
- [15] C. Pöhl, D. Lang, J. Schatte, H. Leitner: Strain Induced Decomposition and Precipitation of carbides in a Molybdenum-Hafnium-Carbon Alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 579 (2013), S. 422–431
- [16] R. Ferro, R. Marazza: *Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys*. International Atomic Energy Agency, Wien, 1980
- [17] H. Okamoto, M.E. Schlesinger, E.M. Mueller: *ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Almere, 1992
- [18] N.E. Ryan, J.W. Martin: The Formation and Stability of Group IVA Carbides and Nitrides in Molybdenum. *Journal of the Less Common Metals* 17 (1969), S. 363–376
- [19] D. Lang: *Charakterization of the Precipitation Mechanism in the Molybdenum based Alloy MHC*, Montanuniversität Leoben, Leoben, Diplomarbeit, 2012
- [20] N.E. Ryan, W.A. Soffa, R.C. Crawford: Orientation and Habit Plane Relationships for Carbide and Nitride Precipitates Molybdenum. *Materials Characterization* 39 (1997), S. 65–90
- [21] G. L. Humphrey: Heats of Formation of Hafnium Oxide and Hafnium Nitride. *Journal of the American Chemical Society* 75 (1953), S. 2806–2807
- [22] A. N. Kornilov, I. M. Ushakova, E. J. Huber, C. E. Holley: The Enthalpy of Formation of Hafnium Dioxide. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 7 (1975), S. 21–26
- [23] C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger: The Zirconia-Hafnia System: DTA Measurements and thermodynamic Calculations. *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006), S. 3751–3758
- [24] H. Bittermann, P. Rogl: Critical Assessment and Thermodynamic Calculation of the Binary System Hafnium-Carbon (Hf-C). *Journal of Phase Equilibria* 18 (1997), S. 344–356
- [25] J. O. Andersson: Thermodynamic Properties of Mo₂C. *Calphad* 12 (1988), S. 1–8

- [26] D. Lang, C. Pöhl, J. Schatte, S. Primig, H. Leitner: On the Precipitation Mechanism in the Molybdenum based Alloy MHC (Mo–Hf–C). *Powder Metallurgy* 57 (2014), S. 311–313
- [27] S. Primig: *Recovery and Recrystallization Behavior of Technically Pure Molybdenum*, Montanuniversität Leoben, Leoben, Dissertation, 2012
- [28] F.J. Humphreys, M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier Ltd, Oxford, 2004
- [29] J. S. Hirschhorn: Stacking Faults in the Refractory Metals and Alloys — A Review. *Journal of the Less Common Metals* 5 (1963), S. 493–509
- [30] D. Lang, L. Karge, J. Schatte, R. Gilles, R. Dallinger, I. Weißensteiner, P. Staron, W. Knabl, S. Primig, H. Clemens: Evolution of Strain-Induced Hafnium Carbides in a Molybdenum Base Mo-Hf-C Alloy Studied by Small-Angle Neutron Scattering and Complementary Methods. *Journal of Alloys and Compounds* 688 (2016), S. 619–631
- [31] G. Gottstein: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2007 <http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-71105-6>
- [32] F. J. Humphreys: The Nucleation of Recrystallization at Second Phase Particles in Deformed Aluminium. *Acta Metallurgica* 25 (1977), S. 1323–1344
- [33] I. Baker, J. W. Martin: Effect of Fine Second Phase Particles on Deformation Structure in Cold Rolled Copper Single Crystals. *Metal Science* 17 (1983), S. 459–468
- [34] J. R. Porter, F. J. Humphreys: Nucleation of Recrystallization at second-phase Particles in deformed Copper Alloys. *Metal Science* 13 (1979), S. 83–88
- [35] W. Xu, M. Ferry, J. M. Cairney, F. J. Humphreys: Three-Dimensional Investigation of Particle-Stimulated Nucleation in a Nickel Alloy. *Acta Materialia* 55 (2007), S. 5157–5167
- [36] G. S. Rohrer: Introduction to Grains, Phases, and Interfaces - An Interpretation of Microstructure, Trans. AIME, 1948, vol. 175, pp. 15-51, by C.S. Smith. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 41 (2010), S. 457
- [37] C.S. Smith: Zener Pinning. In: *Trans. Metall. Soc. AIME* Bd. 175. Elsevier, 1948, S. 15–51

- [38] K. Huang, R.E. Logé: Zener Pinning. Version: 2016. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Oxford : Elsevier, 2016. – DOI 10.1016/B978-0-12-803581-8.03211-2. – ISBN 9780128035818, S. 1–8
- [39] P. A. Manohar, M. Ferry, T. Chandra: Five Decades of the Zener Equation. *ISIJ International* 38 (1998), S. 913–924
- [40] E. Nes, N. Ryum, O. Hunderi: On the Zener drag. *Acta Materialia* 33 (1985), S. 11–22
- [41] K. Chang, W. Feng, L. Q. Chen: Effect of Second-Phase Particle Morphology on Grain Growth Kinetics. *Acta Materialia* 57 (2009), S. 5229–5236
- [42] A. Agnoli, N. Bozzolo, R. Log, J. M. Franchet, J. Laigo, M. Bernacki: Development of a Level Set Methodology to Simulate Grain Growth in the Presence of Real Secondary Phase Particles and Stored Energy - Application to a Nickel-Base Superalloy. *Computational Materials Science* 89 (2014), S. 233–241
- [43] M. F. Ashby, J. Harper, J. Lewis: The Interaction of Crystal Boundaries with Second Phase Particles. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245 (1969), S. 420
- [44] R.L. Fullman: Metal Interfac. *American Society for Metals, Cleveland* (1952), S. 179–259
- [45] A. R. Eivani, S. Valipour, H. Ahmed, J. Zhou, J. Duszczyk: Effect of the Size Distribution of Nanoscale Dispersed Particles on the Zener Drag Pressure. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 42 (2011), S. 1109–1116
- [46] M.R. Tonks, Y. Zhang, A. Butterfield, X.M. Bai: Development of a Grain Boundary Pinning Model that considers Particle Size Distribution using the Phase Field Method. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 23 (2015), S. 045009
- [47] A. Harun, E.A. Holm, M.P. Clode, M.A. Miodownik: On Computer Simulation Methods to Model Zener Pinning. *Acta Materialia* 54 (2006), S. 3261–3273
- [48] M. Miodownik, J.W. Martin, A. Cerezo: Mesoscale Simulations of Particle Pinning. *Philosophical Magazine A* 79 (1999), S. 203–222
- [49] E.J. Payton, G. Wang, M.J. Mills, Y. Wang: Effect of initial Grain Size on Grain Coarsening in the Presence of an unstable Population of pinning Particles. *Acta Materialia* 61 (2013), S. 1316–1326

- [50] O. Kwon, A.J. DeArdo: On the Recovery and Recrystallization which attend Static Softening in Hot-Deformed Copper and Aluminum. *Acta Metallurgica Et Materialia* 38 (1990), S. 41–54
- [51] B. Dutta, E.J. Palmiere: Effect of Prestrain and Deformation Temperature on the Recrystallization Behavior of Steels Microalloyed with Niobium. *Metallurgical and Materials Transactions A* 34 (2003), S. 1237–1247
- [52] K.B. Kang, O. Kwon, W.B. Lee, C.G. Park: Effect of Precipitation on the Recrystallization Behavior of a Nb Containing Steel. *Scripta Materialia* 36 (1997), S. 1303–1308
- [53] E.J. Palmiere, C.I. Garcia, A. . DeArdo: The Influence of Niobium Supersaturation in Austenite on the static Recrystallization Behavior of low Carbon microalloyed Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996), S. 951–960
- [54] H. Wu, L. Du, Z. Ai, X. Liu: Static Recrystallization and Precipitation Behavior of a Weathering Steel Microalloyed with Vanadium. *Journal of Materials Science and Technology* 29 (2013), S. 1197–1203
- [55] V. Nagarajan, E.J. Palmiere, C.M. Sellars: New Approach for Modelling strain induced Precipitation of Nb(C,N) in HSLA Steels during multipass hot Deformation in Austenite. *Materials Science and Technology* 25 (2009), S. 1168–1174
- [56] S.G. Hong, K.B. Kang, C.G. Park: Strain-Induced Precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti Microalloyed HSLA Steels. *Scripta Materialia* 46 (2002), S. 163–168
- [57] A. Laasraoui, J.J. Jonas: Recrystallization of Austenite after Deformation at high Temperatures and Strain Rates—Analysis and Modeling. *Metallurgical Transactions A* 22 (1991), S. 151–160
- [58] J. Chen, S. Tang, Z. Liu, G. Wang, Y. Zhou: Strain-Induced Precipitation Kinetics of Nb (C,N) and Precipitates Evolution in Austenite of Nb-Ti Micro-Alloyed Steels. *Journal of Materials Science* 47 (2012), S. 4640–4648
- [59] F. Dong, F. Xue, L. Du, X. Liu: Promoting Ti₄C₂S₂ Strain Induced Precipitation During Asymmetrical Hot Rolling to Improve R Value and Advantaged Texture in Ti Stabilized IF Steel. *Journal of Alloys and Compounds* 620 (2015), S. 240–248
- [60] Z. Wang, X. Mao, Z. Yang, X. Sun, Q. Yong, Z. Li, Y. Weng: Strain-induced Precipitation in a Ti micro-alloyed HSLA Steel. *Materials Science and Engineering A* 529 (2011), S. 459–467

- [61] S.F. Medina: Determination of no-recrystallisation Temperature in Nb-V-Ti Microalloyed Steel and Discussion of its Definition. *Materials Science and Technology* 14 (1998), S. 217–221
- [62] S.F. Medina: Determination of Static Recrystallization Critical Temperature of Austenite in Microalloyed Steels. *ISIJ International* 33 (1993), S. 1257–1264
- [63] S.F. Medina, A. Quispe, P. Valles, J.L. Baños: Recrystallization-Precipitation Interaction Study of Two Medium Carbon Niobium Microalloyed Steels. *ISIJ International* 39 (1999), S. 913–922
- [64] A.I. Fernández, B. López, J.M. Rodríguez-Ibabe: Relationship Between the Austenite Recrystallized Fraction and the Softening Measured from the Interrupted Torsion Test Technique. *Scripta Materialia* 40 (1999), S. 543–549
- [65] E. Doege, B.A. Behrens: *Handbuch Umformtechnik: Grundlagen, Technologien, Maschinen*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2010
- [66] C. Pöhl, J. Schatte, H. Leitner: Metallographic Characterization of the Molybdenum Based Alloy MHC by a Color Etching Technique. *Materials Characterization* 77 (2013), S. 63–69
- [67] S. Primig, H. Leitner, A. Lorich, W. Knabl, H. Clemens, R. Stickler: SEM and TEM Investigations of Recovery and Recrystallization in Technically Pure Molybdenum. *Practical Metallography* 48 (2011), S. 344–355
- [68] H. Biermann, L. Krüger: *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Wiley-VCH, Weinheim, 2014
- [69] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith: *Atom Probe Field Ion Microscopy*. Oxford University Press, Oxford, 1996
- [70] 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), S. 131–139
- [71] Plansee SE: *Einsätze aus MHC für Strangpressmatrizen*. <https://www.plansee.com/de/komponenten/werkzeuge-fuer-formgebung-und-bearbeitung/strangpressmatrizen.html>. Version: 2016
- [72] Plansee SE: *Halbzeugprodukte, Molybdänstäbe*. <https://www.plansee.com/de/produkte/halbzeug/staebe/molybdaen-staebe.html>. Version: 2016
- [73] C.M. Sellars: Modelling microstructural Development during Hot Rolling. *Materials Science and Technology* 6 (1990), S. 1072–1081

- [74] D. Lang, J. Schatte, W. Knabl, H. Clemens, S. Primig: Texture Evolution During Deformation of a Mo-Hf-C Alloy Studied with Electron Backscatter Diffraction. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 160 (2015), S. 226–230
- [75] S.H. Choi, Y.S. Jin: Evaluation of Stored Energy in Cold-Rolled Steels from EBSD Data. *Materials Science and Engineering A* 371 (2004), S. 149–159
- [76] L. Priester: *Grain Boundaries: from Theory to Engineering*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2013
- [77] S. Primig, H. Leitner, H. Clemens, A. Lorich, W. Knabl, R. Stickler: On the Recrystallization Behavior of Technically Pure Molybdenum. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 28 (2010), S. 703–708

Anhang

Wie in Kapitel 3.3.2 und 4.2.4 erwähnt, traten bei den Dilatometerversuchen Probleme bei der Umformung auf. Die Proben zeigten eine starke Neigung zur Verschiebung der Stirnflächen während der Deformation. Ob dies mit der ebenfalls in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Änderungen der Probengeometrie, oder mit den Parametern der Umformdilatometrie zu begründen ist, konnte nicht verifiziert werden. Die schief umgeformten Proben wurde nicht zur Auswertung herangezogen und schränkten das Versuchsfeld erheblich ein.

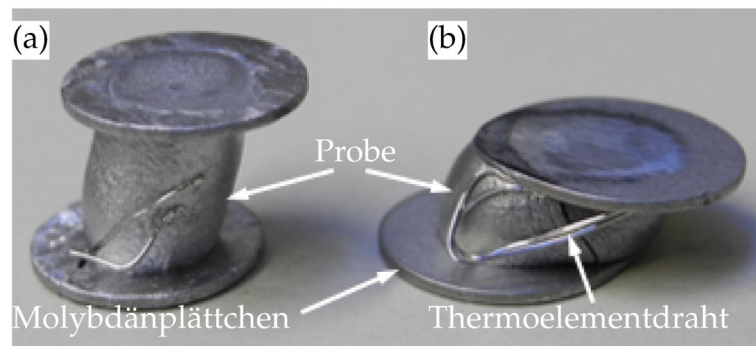


Abbildung 5.1: Schief umgeformte MHC Dilatometerproben. a) Umformgrad = 40%; b) Umformgrad = 66%.