

Montanuniversität Leoben

**Verformungsinduzierte Ausscheidungsbildung
von Hafniumkarbiden in der
Molybdänbasislegierung MHC (Mo-Hf-C)**



Diplomarbeit

Roland Ernst Dallinger

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

Leoben, Juni 2015

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, 2. Juni 2015

Roland Ernst Dallinger

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Kurzfassung	VI
Abstract	VII
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Literaturüberblick	3
2.1 Die Mikrostruktur von MHC nach dem Sintern	3
2.2 Verformungsinduzierte Ausscheidungsbildung	5
2.3 Festigkeitssteigerung von Mo-Hf-C Legierungen	9
2.4 Ermittlung der Ausscheidungskinetik	13
2.5 Erholung und Rekristallisation	16
3 Experimentelles	19
3.1 Probenmaterial	19
3.2 Versuchsplanung	19
3.3 Dilatometrie	21
3.4 Schliffpräparation	24
3.5 Lichtmikroskopie	24
3.6 Härtemessung	25
3.7 Rasterelektronenmikroskopie	25
3.8 Transmissionselektronenmikroskopie	26
3.9 Atomsondentomographie	27

3.10	Mikrosonde	28
3.11	Chemische Analyse	29
4	Ergebnisse	30
4.1	Charakterisierung des Materials im gesinterten Zustand	30
4.1.1	Härte	30
4.1.2	Mikrostruktur	30
4.1.3	Chemische Analyse	31
4.2	Charakterisierung des Materials im verformten Zustand	34
4.2.1	Härte	34
4.2.2	Mikrostruktur	34
4.3	Ausscheidungskinetik bei 1100°C	35
4.3.1	Härte- und Festigkeitsentwicklung	35
4.3.2	Mikrostruktur und Teilchenentwicklung	37
4.4	Ausscheidungskinetik bei 1350°C	39
4.4.1	Härte- und Festigkeitsentwicklung	39
4.4.2	Mikrostruktur und Teilchenentwicklung	42
4.5	Ausscheidungskinetik bei 1600°C	46
4.5.1	Härte- und Festigkeitsentwicklung	46
4.5.2	Mikrostruktur und Teilchenentwicklung	49
4.6	Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm	53
5	Diskussion	55
6	Zusammenfassung	60
7	Literaturverzeichnis	VII

Abkürzungsverzeichnis

α	Ausscheidungskeim
β	Matrix
α_p	dimensionsloser Parameter der Cahn Theorie
$\gamma_{\alpha\beta}$	Grenzflächenenergie zwischen α und β [J/m ²]
$\Delta\varepsilon$	relative prozentuelle Deformation bezogen auf das Ausgangsmaß [%]
ΔG_D	Freie Enthalpie eines Defektes [J]
ΔG_{het}	Änderung der freien Enthalpie bei heterogener Keimbildung [J]
ΔG_{het}^*	Keimbildungsarbeit bei heterogener Keimbildung [J]
ΔG_{hom}^*	Keimbildungsarbeit bei homogener Keimbildung [J]
ΔG_V	Differenz der freien Enthalpie pro Volumen [J]
ΔG_S	Verformungsenergie pro Volumen von β [J]
ε	prozentuelle Deformation bezogen auf das Ausgangsmaß [%]
μ	Pearson Koeffizient zur Identifikation und Beschreibung von Segregation [-]
σ_1	Spannungswert der ersten Umformung zur Ermittlung des Softening Ratios [N/mm ²]
$\sigma_{1;2\%}$	Spannungswert der ersten Umformung der Zweistufendeformationsversuche bei einer plastischen Dehnung von 2% [N/mm ²]
$\sigma_{1;\text{max}}$	maximaler Spannungswert der ersten Umformung bei den Zweistufendeformationsversuchen [N/mm ²]
σ_2	Spannungswert der zweiten Umformung zur Ermittlung des Softening Ratios [N/mm ²]
$\sigma_{2;2\%}$	Spannungswert der zweiten Umformung der Zweistufendeformationsversuche bei einer plastischen Dehnung von 2% [N/mm ²]
$\sigma_{2;\text{max}}$	maximaler Spannungswert der zweiten Umformung bei den Zweistufendeformationsversuchen [N/mm ²]
σ_{Ref}	Referenzwert für die Spannung zur Ermittlung des Softening Ratios [N/mm ²]

φ	logarithmischer Umformgrad [-]
$\dot{\varphi}$	logarithmische Umformgeschwindigkeit [s^{-1}]
at%	Atomprozent [%]
A.....	Oberfläche eines Keims [m^2]
APT.....	Atom Probe Tomography (Atomsondentomographie)
b	Burgersvektor
BSE	Back-Scattered Electrons (Rückstreuelektronen)
E_V	Versetzungsenergie [J/m]
FIB.....	Focused Ion Beam
G.....	Schubmodul [N/mm^2]
HfC _{Sin}	große Hafniumkarbide aus dem Sinterprozess
HfC _{Vi}	feine verformungsinduzierte Hafniumkarbide aus der thermo- mechanischen Behandlung
HR	Hardening Ratio [%] (Aufhärtungsgrad)
HV 10	Makrohärte nach Vickers mit einer Prüfkraft von 10 Kilopond
HV 0,1	Mikrohärte nach Vickers mit einer Prüfkraft von 0,1 Kilopond
kfz.....	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
m%	Massenprozent [%]
MHC.....	pulvermetallurgisch hergestellte Molybdänbasislegierung legiert mit 0,65 at% Hf und 0,65 at% C
PM.....	pulvermetallurgisch bzw. pulvermetallurgische Herstellungsrout
SM.....	schmelzmetallurgisch bzw. schmelzmetallurgische Herstellungsrout
SR	Softening Ratio [%] (Erweichungsgrad)
REM.....	Rasterelektronenmikroskop
T_{Au}	Auslagerungstemperatur
T_{Def}	Deformationstemperatur
TEM.....	Transmissionselektronenmikroskop

TZM..... pulvermetallurgisch hergestellte Molybdänbasislegierung mit 1 at% Ti,
0,08 at% Zr und 0,2 at% C

V..... Volumen eines Keims [m³]

Kurzfassung

Durch Ausscheidungshärtung können die positiven Hochtemperatureigenschaften von Molybdän erheblich verbessert werden. Bei entsprechender thermomechanischer Behandlung werden in der pulvermetallurgisch hergestellten Molybdänbasislegierung MHC, legiert mit 0,65 at% Hf und 0,65 at% C, verformungsinduzierte Hafniumkarbid-ausscheidungen im Größenbereich von 10 nm bis 100 nm gebildet. Diese wirken durch Wechselwirkungen mit Versetzungen enorm festigkeitssteigernd und erhöhen die Rekristallisationstemperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Kinetik dieser Ausscheidungsbildung studiert werden, um Informationen zur Optimierung der thermomechanischen Prozessroute zu erlangen. Dazu wurde die Entwicklung der Mikro- (HV 0,1), der Makrohärte (HV 10) und der Festigkeit mittels Zweistufendeformationsversuchen mit zunehmender Auslagerungszeit bei 1100°C, 1350°C und 1600°C untersucht. Die unterschiedlichen Zustände wurden mittels Raster-elektronenmikroskop vorcharakterisiert und die Größe der ausgeschiedenen Teilchen mittels Transmissionselektronenmikroskop bei ausgewählten Zuständen bestimmt. Darüber hinaus wurde das gesinterte Material chemisch analysiert und zusätzlich die Zusammensetzung der Molybdänmatrix mittels Atomsondentomographie ermittelt.

Bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C konnte keine Ausscheidungsbildung festgestellt werden. Bei 1350°C und 1600°C hingegen setzt die Teilchenbildung bereits innerhalb 1 min ein und das Härtemaximum konnte nach 30 min bzw. 1 min nachgewiesen werden. Mit zunehmender Auslagerungszeit kommt es zu einem starken Härteabfall. Dieser ist auf Erholungsprozesse, Überalterung und bei 1600°C auch Rekristallisation zurückzuführen. Darüberhinaus konnte für die Auslagerungstemperaturen 1350°C und 1600°C gezeigt werden, dass die verformungsinduzierten Hafniumkarbidteilchen im Härtemaximum eine Größe von ca. 10 nm haben.

Schlagwörter: Molybdän-Hafnium-Kohlenstofflegierungen (MHC); verformungsinduzierte Ausscheidungsbildung; Teilchenverfestigung; Ausscheidungskinetik; Zweistufendeformation; Transmissionselektronenmikroskopie

Abstract

The excellent high temperature properties of molybdenum can be remarkably enhanced by precipitation hardening. During thermo-mechanical processing of the powder metallurgically produced molybdenum based alloy MHC, with a nominal content of 0.65 at% Hf and 0.65 at% C, strain induced hafnium carbide particles with a size of 10 nm to 100 nm are formed. These particles interact with dislocations, which increases the strength and the recrystallisation temperature.

The aim of this work was to study the kinetics of the precipitation of hafnium carbides in order to gain knowledge for further improvement of the thermo-mechanical processing route. Therefore, the evolution of the micro- (HV 0,1) and macrohardness (HV 10) in comparison to the strength, determined via two stage deformation experiments, was studied for different aging times at aging temperatures of 1100°C, 1350°C and 1600°C. The obtained sample conditions were preliminary characterized with a scanning electron microscope. Additionally, the size of the precipitated particles was determined with a transmission electron microscope for selected sample conditions. Furthermore, the material was fully chemically analyzed and the bulk composition of the molybdenum matrix was determined with atom probe tomography.

At an aging temperature of 1100°C no precipitation of hafnium carbides occurred. At 1350°C and 1600°C, however, precipitates have already been formed after 1 min and the peak hardness was detected after aging for 30 min respectively 1 min. With increasing aging time a drop in hardness occurs. The reason for this are ongoing recovery and overaging processes and at 1600°C also recrystallisation. For both aging temperatures, 1350°C and 1600°C, the particle size was about 10 nm at the peak hardness.

Keywords: molybdenum-hafnium-carbon alloy (MHC); strain-induced precipitation; particle hardening; precipitation kinetics; two stage deformation; transmission electron microscopy

1 Einleitung und Problemstellung

Molybdän eignet sich aufgrund seines hohen Schmelzpunktes und seines hohen E-Moduls hervorragend für Hochtemperaturanwendungen. Durch die Entwicklung von Molybdänbasislegierungen wie TZM (Titan-Zirkon-Molybdän) oder MHC (Molybdän-Hafnium-Kohlenstoff) wurden die positiven Hochtemperatureigenschaften von Molybdän, wie z.B. eine hohe Warmfestigkeit und ein hoher Rekristallisationswiderstand noch erheblich verbessert. Von allen technisch relevanten Molybdänbasislegierungen weist MHC die höchste Warm- und Kriechfestigkeit auf. Seine maximale Einsatztemperatur liegt mit 1550°C um 150°C höher als jene von TZM. Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften wird MHC unter anderem für folgende Produkte verwendet: Röntgendrehanoden in Computertomographen, Schmiedewerkzeuge für Super- und Titanlegierungen sowie Extrusionswerkzeuge für Kupferlegierungen [1–3].

Die hohe Festigkeit von MHC ist auf feine Hafniumkarbidausscheidungen in der Molybdänmatrix und auf Härtung durch Versetzungen (Subzellstruktur) zurückzuführen. Dies konnte sowohl bei schmelz- (SM) [4–6] als auch bei pulvermetallurgisch (PM) [7] hergestellten Mo-Hf-C Legierungen beobachtet werden. Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungswege liegen jedoch unterschiedliche Mechanismen der Ausscheidungsbildung vor. Im Zuge der schmelzmetallurgischen Herstellung wird die Legierung über der Solvustemperatur lösungsgelüht und anschließend abgeschreckt. Dadurch entsteht ein an Hf und C übersättigter Mischkristall. Durch anschließende Auslagerung im Zweiphasengebiet (Mo, HfC) kommt es zur Ausscheidungsbildung von Hafniumkarbiden [8]. Bei der pulvermetallurgischen Prozessführung hingegen kommt es während des Sinterns zur Bildung von nicht direkt festigkeitssteigernden Molybdänkarbiden (Mo_2C) und groben Hafniumkarbiden (HfC_{sin}) in der Molybdänmatrix. Aufgrund des erhöhten O Gehalts kommt es zusätzlich zur Bildung von Hafniumoxid (HfO_2) [9], wodurch der Hf Gehalt in Lösung drastisch reduziert wird. Des Weiteren befindet sich kein C in Lösung in der Molybdänmatrix. Die einzigen C Quellen nach dem Sintern sind HfC und Mo_2C . Durch anschließende thermomechanische Behandlung kommt es zu einer verformungsinduzierten Auflösung von Mo_2C und zur verformungsinduzierten Bildung von feinen und festigkeitssteigernden Hafniumkarbiden (HfC_{vi}) [10].

Die Anzahl und Größe der ausgeschiedenen Teilchen (HfC_{vi}) und somit die festigkeitssteigernde Wirkung ist bei Mo-Hf-C Legierungen abhängig von der Auslagerungstemperatur, der Auslagerungszeit und dem aufgebrachten Umformgrad φ . Der Beginn der Ausscheidungsbildung sowie die maximalen Festigkeiten und die Wachstumsgeschwindigkeit der Teilchen wurden für SM hergestellte Mo-Hf-C Legierungen bereits ermittelt [4,5,11]. Für PM hergestelltes MHC gibt es hingegen keine Studien bezüglich der Ausscheidungskinetik

von verformungsinduzierten Hafniumkarbiden. Um eine Basis für eine gezielte Optimierung der thermomechanischen Prozessführung zu schaffen, ist es das Ziel dieser Arbeit oben genannte Parameter für PM hergestelltes MHC zu ermitteln.

Hierfür wurde gesintertes MHC Probenmaterial in einem Dilatometer unterschiedlich thermomechanisch behandelt. Für diese unterschiedlichen Zustände wurden Härteverlaufskurven erstellt und die Mikrostruktur wurde mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Zusätzlich wurden Zweistufen-deformationsversuche durchgeführt, um eine Korrelation zwischen Teilchengröße und Festigkeit zu erhalten.

2 Literaturüberblick

2.1 Die Mikrostruktur von MHC nach dem Sintern

MHC ist eine auf Molybdän basierende Mo-Hf-C Legierung mit einer nominellen Zusammensetzung von 0,65 at% Hf und 0,65 at% C, welche pulvermetallurgisch hergestellt wird. Hierfür wird Molybdänpulver mit Hafniumhydridpulver und Industrieruß vermengt und gemischt. Dieses Gemisch wird kaltisostatisch, ohne Beigabe von Bindemitteln, zu einem Grünling verpresst und anschließend bei Temperaturen über 80 % des Schmelzpunktes (Kelvin) von Mo gesintert. Vorteile der pulvermetallurgischen gegenüber der schmelzmetallurgischen Herstellung sind die Homogenität des Materials, die gleichmäßige Verteilung von Karbiden und eine feinere Kornstruktur. Nachteile dieser Verfahrensrouten sind der höhere Sauerstoffgehalt [9] und die verbleibende Restporosität des gesinterten Materials, die aber in weiterer Folge durch die thermomechanische Verarbeitung geschlossen wird.

Im molybdänreichen Bereich des ternären Mo-Hf-C Phasendiagramms kommen unter der Solidustemperatur folgende 3 Phasen vor: Mo Matrix, Mo_2C und HfC [12]. Durch den im PM Prozess verfügbaren O bildet sich zusätzlich zu diesen Phasen noch HfO_2 [9] aus. Abbildung 2.1 a zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des farbgeätzten Gefüges von gesintertem MHC. Die unterschiedlichen Phasen sind durch Pfeile und Kreise markiert. Die farbigen Körner mit einer durchschnittlichen Größe von $100\ \mu\text{m}$ bilden die Molybdänmatrix [13]. Molybdän ist ein Refraktärmetall der 6. Nebengruppe mit kubisch raumzentrierter (krz) Kristallstruktur und einem Schmelzpunkt von $2893\ \text{K}$ [3]. Es weist eine hohe Löslichkeit für Hf, ca. 25 m% bei 1000°C [14], eine geringe Löslichkeit für C, ca. 0,1 m% bei 1000°C [15], und eine sehr geringe Löslichkeit von 0,0001 m% bei 1400°C für O [16] auf. An den Korngrenzen liegt hexagonales Mo_2C vor. Die Zusammensetzung von Mo_2C , helle Phase in Abb. 2.1 a, ist nicht exakt stöchiometrisch, sondern der C Anteil kann in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 0,27 at% und 0,33 at% liegen [17].

HfC_{sin} ist in Abb. 2.1 a in der gesamten Matrix als homogen verteilte dunkle Phase zu erkennen. HfC hat eine kubisch flächenzentrierte (kfz) Kristallstruktur. Seine charakteristische plättchenförmige Gestalt [5,18] mit einem Durchmesser von ca. $1\ \mu\text{m}$ und einer Dicke von ca. $50\ \text{nm}$ ist in Abb. 2.1 b dargestellt [9]. HfC besitzt die höchste Bindungsenergie aller Karbide der 4. Nebengruppe, wodurch es die thermodynamisch stabilsten Ausscheidungen in Refraktärmetallen bildet. Aufgrund dieser Eigenschaften sind HfC Ausscheidungen äußerst attraktiv für die Ausscheidungshärtung in diesen Metallen [11].

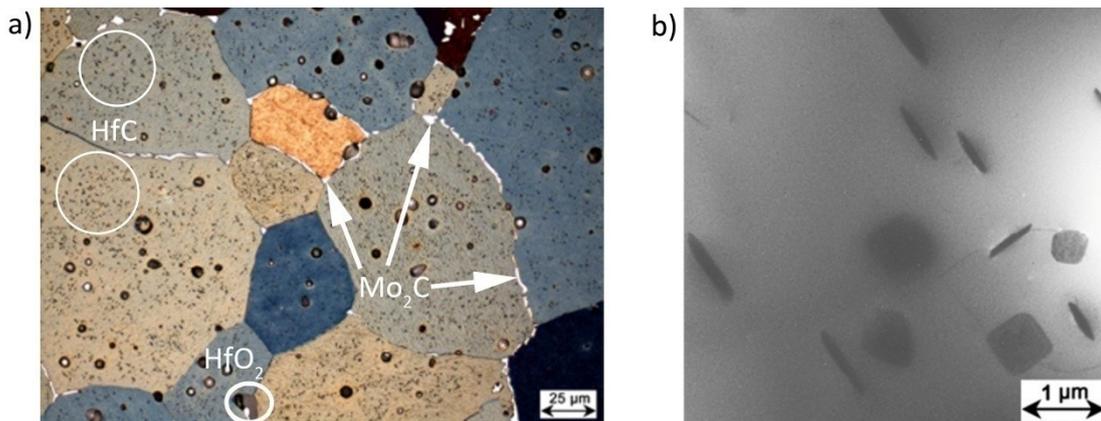


Abb. 2.1: Typische Mikrostruktur von MHC nach dem Sintern. a) Lichtmikroskopische Aufnahme geätzt mit Hasson Reagenz, nach [9]; b) TEM Aufnahme von plättchenförmigen, HfC_{Sin} stehend und liegend in der Mo Matrix, nach [9].

Im binären Hf-C Phasendiagramm [15] ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung von HfC vom stöchiometrischen Verhältnis von Hf:C von 1:1 abweichen kann. Gusev [19] konnte zeigen, dass HfC_x für $x = 0.56 - 1.00$ eine stabile Phase bildet. HfC kann zusätzlich erhebliche Mengen von pseudokubischem MoC lösen [20] und die Löslichkeit von C in HfC sinkt mit steigendem Mo Gehalt [21,22]. Die Orientierungsbeziehung zwischen den HfC Ausscheidungen und der Mo Matrix wurde von Ryan et al. [18] folgendermaßen beschrieben:

$$\begin{aligned} \{100\}_{\text{Mo}} // \{100\}_{\text{HfC}} \\ \langle 100 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 110 \rangle_{\text{HfC}} \\ \langle 110 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 100 \rangle_{\text{HfC}} \end{aligned}$$

Diese Orientierungsbeziehung tritt auch bei NbC Ausscheidungen in Ferrit auf und wird dort als Baker-Nutting Beziehung bezeichnet [23]. Die für diese Orientierungsbeziehung charakteristische rechtwinkelige Ausrichtung der in der Matrix stehenden Partikel zueinander wird in Abb. 2.1 b gezeigt. Eine graphische Veranschaulichung dieser Orientierungsbeziehung ist in Abb. 2.2 zu sehen. Lang et al. [13,24] konnten diese Orientierungsbeziehung in MHC mittels Electron Backscatter Diffraction für HfC_{Sin} [24] und mit Hilfe von Beugungsversuchen im TEM für verformungsinduzierte HfC_{vi} [13] nachweisen und zeigen, dass die Deck- und Grundfläche der plättchenförmigen Ausscheidungen (semi)kohärent sind, während die Mantelfläche inkohärent ist.

Zusätzlich ist ein HfO_2 Partikel in Abb. 2.1 a als graue Phase zu erkennen. HfO_2 ist kugelförmig mit Durchmessern bis zu $15 \mu\text{m}$ und hauptsächlich an Korngrenzen und Poren zu finden [9]. Während der Herstellung von MHC kommt es aufgrund der starken Affinität zwischen O und Hf [25] zu einer selektiven Oxidation von Hf und zur Bildung von monoklinem HfO_2 [9]. Aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität von HfO_2

(Bildungsenergie von HfO_2 : 372 kJ/mol Atome bei 298,15K) [26], steht das im HfO_2 gebundene Hf somit nicht mehr zur Bildung von HfC_{vi} zur Verfügung.

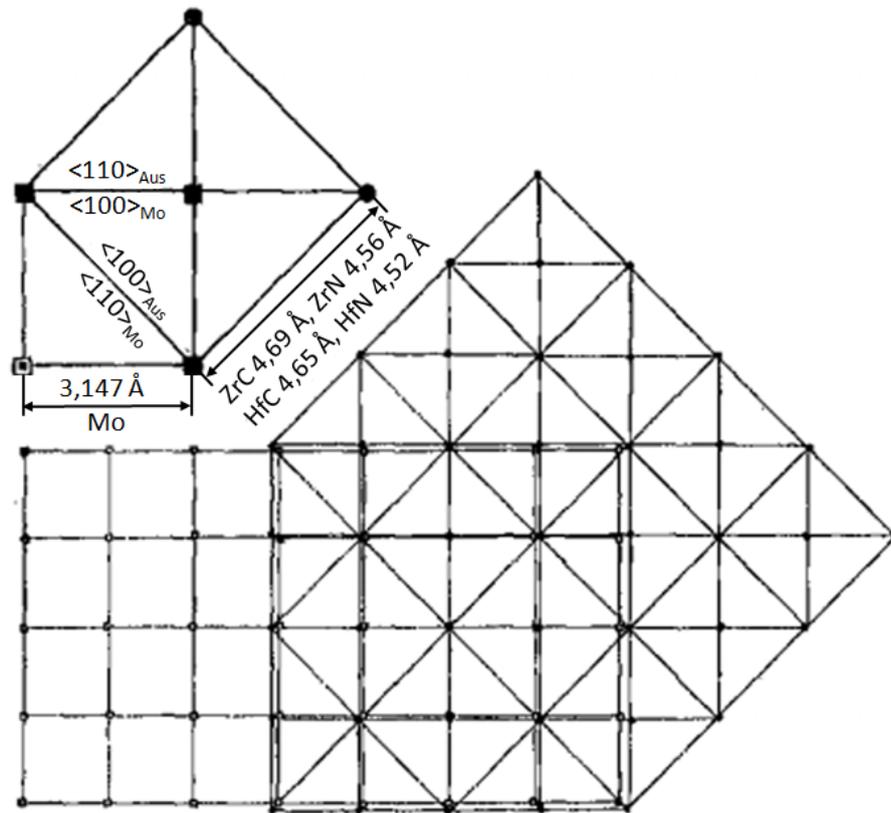


Abb. 2.2: Orientierungsbeziehung zwischen kfz ZrC, ZrN, HfN bzw. HfC Ausscheidungen (Aus) und der krz Mo Matrix entlang $\{100\}_{\text{Mo}} // \{100\}_{\text{Aus}}$ [18].

2.2 Verformungsinduzierte Ausscheidungsbildung

Die Bildung eines wachstumsfähigen Keimes ist der erste Schritt bei der Entstehung von Ausscheidungen. Die Keimbildung kann entweder heterogen oder homogen erfolgen. Diese beiden Mechanismen treten in Konkurrenz zueinander auf, wobei jener mit der schnelleren Kinetik dominiert. Der Vorteil homogener Keimbildung ist, dass jedes Atom eine mögliche Keimstelle ist und somit eine hohe Anzahl an Keimstellen vorhanden ist. Bei heterogener Keimbildung erfolgt die Nukleierung nur an speziellen Plätzen, wodurch jedoch die Änderung der freien Enthalpie ΔG_{het} reduziert wird [27]. Mögliche Keimstellen, geordnet nach steigendem Einfluss auf ΔG_{het} sind [28]:

- Homogene Keimstellen
- Leerstellen
- Versetzungen
- Stapelfehler
- Korngrenzen und Phasengrenzen
- Freie Oberflächen

Heterogene Keimbildung ist der technisch bedeutendere Mechanismus [28,29] und die Entstehung von verformungsinduzierten Ausscheidungen basiert auf heterogener Keimbildung.

Die oben genannten heterogenen Keimstellen erhöhen die freie Enthalpie eines Materials. Bei der Bildung eines Keimes α in der Matrix β kommt es zur teilweisen Vernichtung dieser Keimstellen und deren freie Enthalpie ΔG_D wird freigesetzt. Dies verringert die Keimbildungsarbeit und der Einfluss auf ΔG_{het} wird in Formel (2.1) gezeigt [28]:

$$\Delta G_{het} = -V * (\Delta G_V - \Delta G_S) + A * \gamma_{\alpha\beta} - \Delta G_D \quad (2.1)$$

V..... Volumen des Keims

ΔG_V Differenz der freien Enthalpie pro Volumen zwischen α und β

ΔG_S Verformungsenergie pro Volumen von β aufgrund der Fehlpassung zwischen α und β

A..... Oberfläche des Keims

$\gamma_{\alpha\beta}$Grenzflächenenergie zwischen α und β

Da HfC-Ausscheidungen hauptsächlich an Versetzungen entstehen, liegt der Fokus dieser Arbeit auf Versetzungen als heterogene Keimstellen. Versetzungen in Kristallen haben eine Linienenergie je Länge, welche sich aus der Energie des elastischen Verformungsfelds und der Energie des Versetzungskerns zusammensetzt. Die Versetzungsenergie pro Längeneinheit E_V wird durch Formel (2.2) beschrieben und ist proportional zum Schubmodul G und zum Quadrat des Burgersvektors b [8]:

$$E_V \cong \frac{1}{2} * G * b^2 \quad (2.2)$$

Bei der Ausscheidungsbildung an einer Versetzung wird diese Energie reduziert, dadurch sind Versetzungen günstige Stellen für heterogene Keimbildung. Hinsichtlich der vorherrschenden treibenden Kraft unterscheiden sich jedoch kohärente und inkohärente Keimbildung. Bei inkohärenter Keimbildung ist die Reduktion von E_V durch die Bildung einer Ausscheidung die treibende Kraft. Die Reduktion von E_V ist abhängig vom Volumen der Ausscheidung, da das elastische Verformungsfeld außerhalb der Ausscheidung bestehen bleibt und somit nicht die gesamte Versetzungsenergie freigesetzt wird. Der

Ausscheidungskeim bildet sich in Form einer ausgewölbten Kugel, siehe Abb. 2.3 a. Die Reduktion der Keimbildungsarbeit bei inkohärenter Keimbildung an Versetzungen ΔG_{het}^* im Vergleich zu homogener Keimbildung ΔG_{hom}^* in Abhängigkeit vom dimensionslosen Parameter α_p ist in Abb. 2.3 b zu sehen.

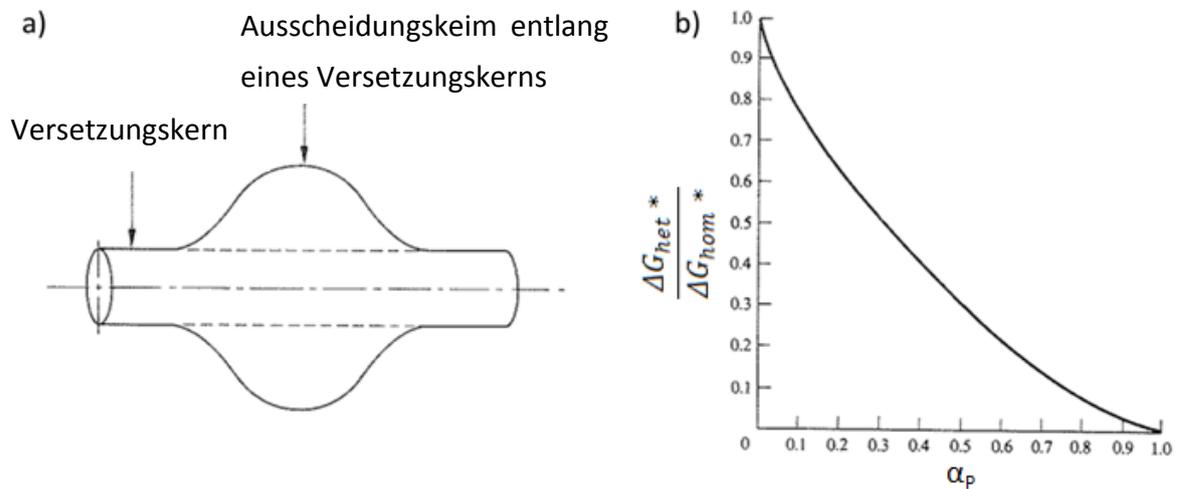


Abb. 2.3: a) Form einer inkohärenten Ausscheidung an einer Versetzung nach der Theorie von Cahn; b) Das Verhältnis von ΔG_{het}^* an Versetzungen zu ΔG_{hom}^* in Abhängigkeit von α_p [30].

Der Parameter α_p wird in Formel (2.3) beschrieben. Typischerweise kommt es ab einem α_p von 0,4 - 0,7 zu bevorzugter Keimbildung an Versetzungen [27,29,30]:

$$\alpha_p = \frac{\Delta G_V * G * b^2}{2 * \pi^2 * \gamma_{\alpha\beta}^2} \quad (2.3)$$

Bei kohärenter Keimbildung ist die elastische Wechselwirkung zwischen dem Verformungsfeld des Keims und dem Verformungsfeld der Versetzung die treibende Kraft. Vor allem bei Stufenversetzungen ist diese Wechselwirkung sehr ausgeprägt. Eine Ausscheidung deren Gitterkonstante kleiner ist als die der Matrix ist einer positiven elastischen Verformung ausgesetzt. Bildet sich eine solche Ausscheidung in der Region nahe des Versetzungskerns, welche unter Druckspannung steht, kommt es zur Freisetzung eines Teils der elastischen Verformungsenergie der Versetzung. Für Ausscheidungen mit negativer elastischer Verformung gilt Gleiches für den Bereich in der Nähe des Versetzungskerns unter Zugspannung. Die Wechselwirkung mit Schraubenversetzungen ist im Allgemeinen wesentlich schwächer, spielt jedoch eine Rolle bei Umwandlungsverformungen mit einer großen Schubkomponente [27,31].

Die Bildung von Ausscheidungen an Versetzungen kann zusätzlich noch durch Segregation von gelösten Atomen in der Nähe von Versetzungen unterstützt werden. Dadurch nähert

sich die chemische Zusammensetzung in Versetzungsnähe jener der Ausscheidungen. Zusätzlich wird das Wachstum der Ausscheidungen durch erleichterte Diffusion von Atomen entlang von Versetzungslinien (Pipe-Diffusion) begünstigt.

Versetzungen sind jedoch nicht geeignet um den Beitrag von $\gamma_{\alpha\beta}$ zu ΔG_{het} zu verringern. Das führt dazu, dass Ausscheidungsbildung an Versetzungen eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Matrix und Ausscheidung an mindestens einer Ebene benötigt um (semi)kohärente Grenzflächen mit geringer Energie zu bilden. Vernachlässigt man die Verformungsenergie, kann anhand einer Wulff-Konstruktion gezeigt werden, dass bei unterschiedlicher Kristallstruktur von Ausscheidung und Matrix die Ausscheidungen nadel- oder scheibenförmig sind [28].

Nachfolgend wird auf die verformungsinduzierte Ausscheidungsbildung von Hafniumkarbiden in MHC eingegangen. Bei der Herstellung von PM MHC entsteht kein übersättigter Mischkristall, sondern die in Kapitel 2.1 beschriebene mehrphasige Mikrostruktur mit der daraus resultierenden Verteilung der Legierungselemente in den vier verschiedenen Phasen. In HfC und HfO₂ ist der Großteil des zulegierten Hf gebunden. Das restliche Hf, welches zur Bildung von HfC_{vi} zur Verfügung steht, ist im Mo Mischkristall mit einer Konzentration von ca. 0,13 at% gelöst. Der ebenfalls zur Bildung von HfC_{vi} benötigte Kohlenstoff ist fast gänzlich in Mo₂C gebunden und nur Spuren von C sind im Mo Mischkristall gelöst [10].

Die Ausscheidung von HfC_{vi} in MHC, bei gleichzeitiger Auflösung von Mo₂C, findet ausschließlich heterogen an Versetzungen bzw. an Subkorngrenzen statt. Um diese im Material zu erzeugen bzw. um ausreichend viele Keimstellen zur Verfügung zu stellen muss nach dem Sintern und vor dem Auslagern eine Verformung des Materials stattfinden. Diese Verformung und die dadurch erzeugten Versetzungen erfüllen drei wichtige Funktionen [10].

1): Bereitstellung von C zur Bildung von Ausscheidungen

Im Vergleich zur sehr geringen Konzentration von C in der Mo-Matrix kommt es an Versetzungen und an Korngrenzen zu einer Akkumulation von C [10]. Diese erhöhten Konzentrationen liegen weit über der theoretischen Löslichkeit von C in Mo [15]. Die lokale Konzentration von C an Versetzungen ist ein bekanntes Phänomen in Ferrit [32,33]. Ebenso bekannt ist die Segregation von C an (Sub)Korngrenzen in polykristallinen Metallen zur Verringerung von deren Energie [34,35]. Zusätzlich ist im Temperaturbereich der Auslagerung Mo₂C thermodynamisch nicht so stabil wie HfC. Aufgrund dieser Erkenntnisse kann davon ausgegangen werden, dass die erhöhte Löslichkeit von C an Versetzungen und Subkorngrenzen im Vergleich zur Matrix zur verformungsinduzierten Auflösung von Mo₂C an den Korngrenzen führt. Durch die Auflösung von Mo₂C steht C zur Bildung von HfC_{vi} zur Verfügung [10].

2): Spannungsinduzierte Diffusion von Hf zu Versetzungen

Hf Atome haben einen 13,4 % größeren Atomradius als Mo Atome [36]. Die daraus resultierenden Spannungsfelder der Hf Atome im Mo Kristallgitter wechselwirken mit den Spannungsfeldern der Versetzungen [37]. Dadurch kommt es zu einer spannungsinduzierten Diffusion der Hf Atome zu Versetzungen [10].

3): Reduktion der Verformungsenergie

Zwischen der Mo Matrix und den HfC Ausscheidungen besteht die in Kapitel 2.1 bereits erwähnte Orientierungsbeziehung $\{100\}_{\text{Mo}} // \{100\}_{\text{HfC}}$ und $\langle 100 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 110 \rangle_{\text{HfC}}$ [7]. Aufgrund unterschiedlicher Gitterabstände von Ausscheidung und der Matrix konnte für diese Konstellation eine Verzerrung des Gitters der Ausscheidung von ca. 3 % berechnet werden [10]. Perrard [38] konnte für Niobkarbidpartikel in Ferrit nachweisen, dass in diesem System die teilweise Freisetzung der elastischen Verformungsenergie zu heterogener Ausscheidung an Versetzungen und (Sub)Korngrenzen führt. Wegen der Ähnlichkeit der beiden Legierungssysteme wird angenommen, dass auch bei MHC durch die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Ausscheidungen die elastische Verformungsenergie reduziert wird und das zu heterogener Ausscheidung von HfC an Versetzungen und (Sub)Korngrenzen führt [10].

2.3 Festigkeitssteigerung von Mo-Hf-C Legierungen

Pöhl et al. [7] konnten zeigen, dass bei einer spezifischen thermomechanischen Behandlung sowohl Härtung durch Versetzungen als auch Ausscheidungshärtung sehr gut zur Festigkeitserhöhung von MHC geeignet sind. Die theoretischen Grundlagen der Ausscheidungshärtung und Versetzungsverfestigung wurden von Gottstein [8] bereits hinreichend bearbeitet und können dort nachgelesen werden. Der Einfluss von HfC Ausscheidungen auf die Festigkeit von MHC wurde von Pöhl [39] charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass der Beitrag von HfC_{Sin} zur Festigkeitserhöhung im Vergleich zum Beitrag von HfC_{Vi} vernachlässigbar ist.

Da es keine adäquaten Kinetikstudien für die Ausscheidungshärtung in PM MHC gibt, folgt ein Literaturüberblick zur Ausscheidungshärtung von SM Mo-Hf-C Legierungen mit ähnlicher Zusammensetzung wie MHC. Zusätzlich zum Herstellungsprozess unterscheiden sich diese Legierungen von MHC durch die vor der Auslagerung vorhandene mehrphasige Mikrostruktur (siehe Kapitel 2.1).

Ryan und Martin [4] untersuchten das Ausscheidungsverhalten einer Mo-Hf-C Legierung mit einer nominellen Zusammensetzung von 0,63 at% Hf, 0,64 at% C. Diese Zusammensetzung

entspricht einem Volumenanteil der HfC Ausscheidungen von ungefähr einem Prozent. Die Proben wurden schmelzmetallurgisch hergestellt, anschließend bei 1800°C für 4 h homogenisiert und dann bei 2100°C für 1 h lösungsgeglüht. Darauf folgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von 200°C/s, welche ungefähr einer Abkühlung in Öl entspricht. Dadurch konnte, bis auf wenige Karbidteilchen, welche zufällig im Gefüge verteilt bzw. an den Korngrenzen auftraten, der C großteils in Lösung gehalten werden. Diese Teilchen konnten nicht mit Sicherheit bestimmt werden, jedoch wurde vermutet, dass es sich um HfC Partikel handelt. Anschließend wurden die Proben bei 1200°C, 1350°C bzw. 1500°C ausgelagert. Je Zustand wurden 10 Vickers Härtemessungen durchgeführt. Der Verlauf der Mittelwerte ist in Abb. 2.5 zu sehen. Ein typischer Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer mit einem Härtemaximum und anschließender Überalterung ist zu erkennen.

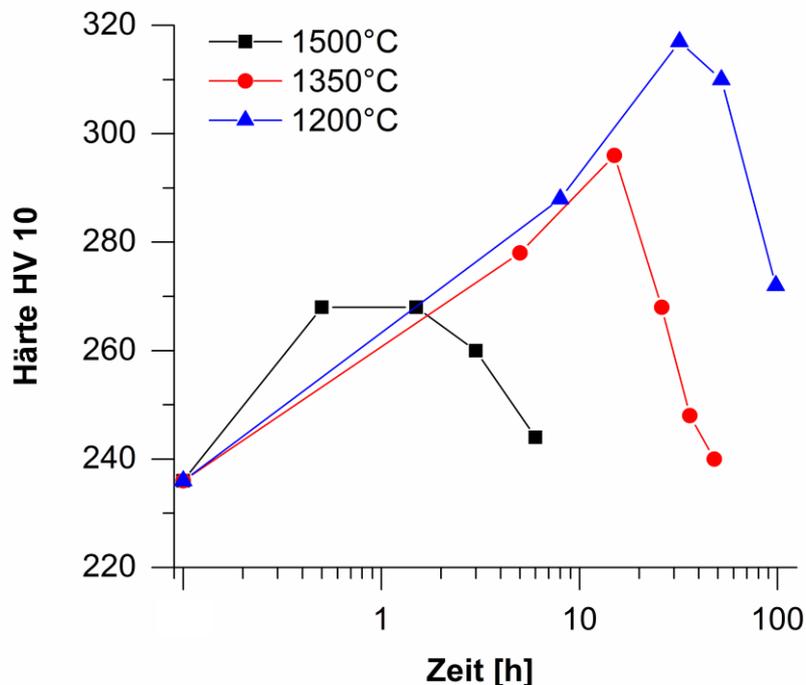


Abb. 2.4.: Auslagerungskurven einer Mo Basislegierung mit 0,63 at% Hf und 0,64 at% C bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen nach [4]. Der erste Wert entspricht der Härte des nicht ausgelagerten Materials.

Die ersten Ausscheidungen bildeten sich hauptsächlich an Versetzungen, mit zunehmender Auslagerungsdauer kam es jedoch vermehrt zur Ausscheidung in der Matrix. Vor dem Härtemaximum zeigten die Teilchen Kohärenz zur Matrix. Diese ging nach dem Härtemaximum verloren und zusätzlich erfolgte ein Dickenwachstum der Teilchen. In der Nähe von

Bereichen mit starker Teilchenbildung, wie Versetzungen und (Sub)Korngrenzen, kam es teilweise zur Ausscheidungsverarmung.

Raffo [5,11] befasste sich mit dem Ausscheidungsverhalten der Legierungen Mo - 0,6 at% Hf - 0,5 at% C (Legierung 1) [5] und Mo - 0,58 at% Hf - 0,77 at% C (Legierung 2) [11]. Beide Legierungen wurden aus Pulvern gesintert und dann in einem Lichtbogenofen umgeschmolzen. Die daraus gegossenen Zylinder wurden dann bei 1927°C bzw. 2204°C und einem Reduktionsverhältnis von 8 : 1 extrudiert. Dadurch erhielt man vor der Auslagerung ein Gefüge mit einzelnen groben HfC Ausscheidungen in der Matrix und einer erheblichen Menge an HfC Ausscheidungen an Subkorngrenzen. Legierung 1 wurde nach dem Extrudieren bei Temperaturen von 1093°C bis 1927°C für 1 h ausgelagert, siehe Abb. 2.5. Auch bei dieser Legierung kann ein typischer Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer mit Härtemaximum und Überalterung beobachtet werden.

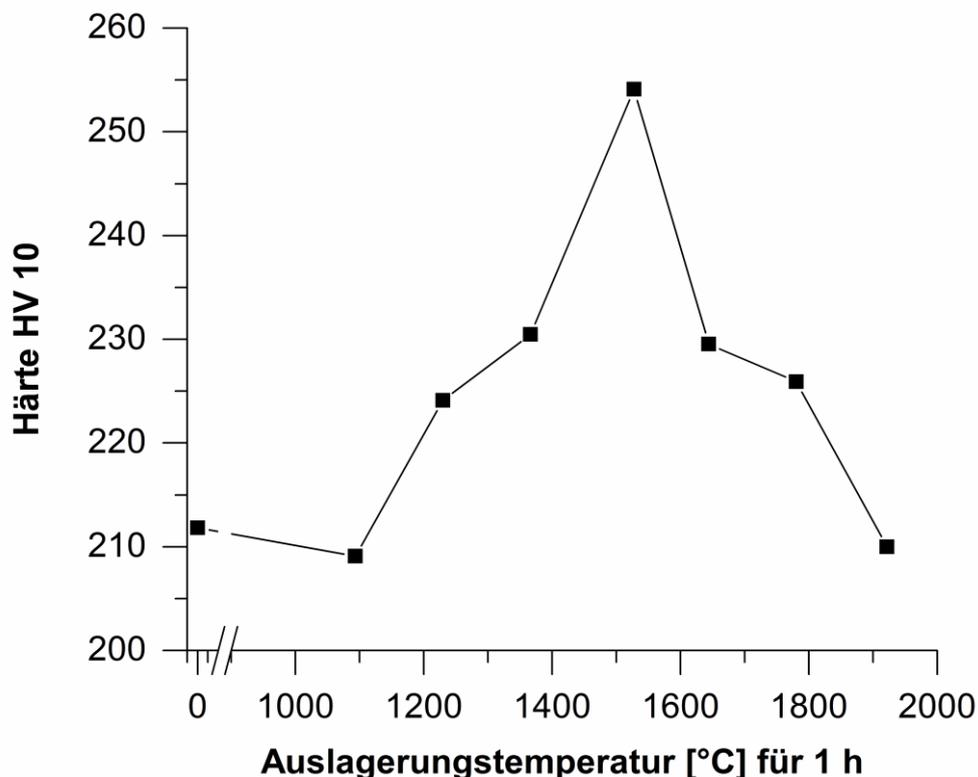


Abb. 2.5.: Härte (HV 10) von Mo - 0,6 at% Hf - 0,5 at% C (Legierung 1) nach einer Auslagerung für 1 h bei verschiedenen Temperaturen nach [5].

Legierung 2 wurde nach dem Extrudieren in zwei Schritten von einem Durchmesser von 1,91 cm auf 0,64 cm rundgehämmt. Die Temperatur betrug dabei 1371°C bzw. 1149°C. Darauf folgte eine Lösungsglühung bei 2204°C für 30 min. Die Proben wurden ohne Angabe der Abkühlgeschwindigkeit in Heliumgas abgeschreckt und dann für 1 h bei Temperaturen von 1232°C bis 1649°C bzw. bis zu 4 h bei 1510°C ausgelagert. Die Auslagerung für 1 h ergab

ein Härtemaximum von 285 HV 10 bei einer Glüh­temperatur von 1537°C, im Vergleich zu 228 HV 10 des lösungsgeglühten Zustandes. Die Auslagerungskurve bei 1510°C ist in Abb. 2.6 ersichtlich.

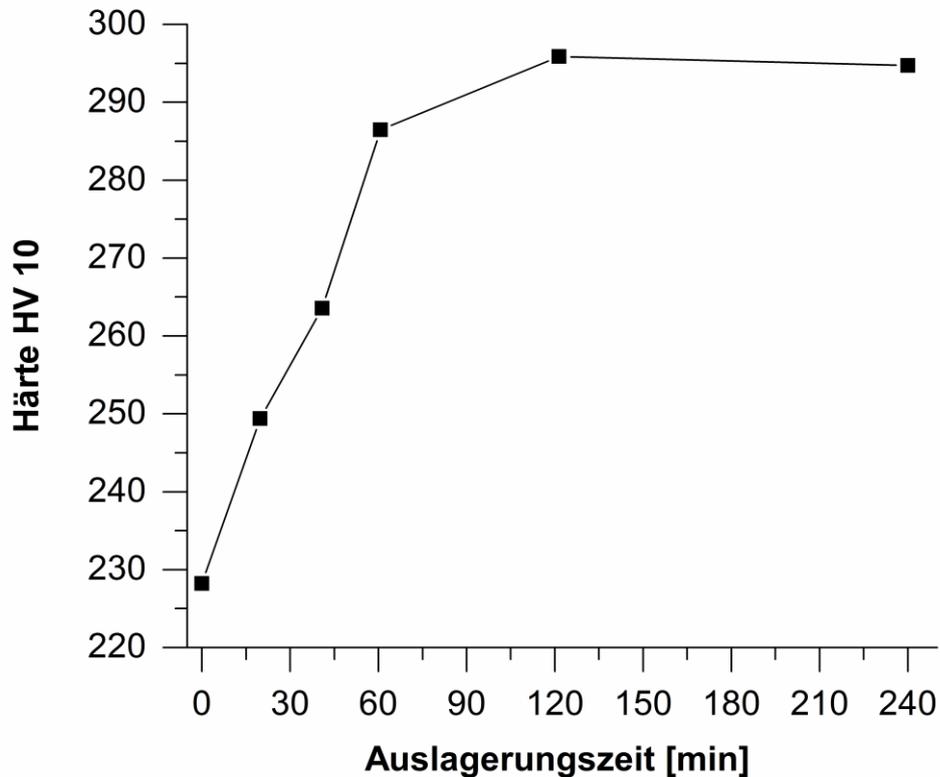


Abb. 2.6.: Auslagerungskurve von Mo - 0,58 at% Hf - 0,77 at% C bei 1510°C nach [11].

Lichtmikroskopische Untersuchungen der lösungsgeglühten Proben ergaben, dass eine vollständige Lösung des Kohlenstoffs in der Matrix nicht erreicht werden konnte. Der Grund dafür war die für Mo Legierungen charakteristische rasche Bildung von Karbiden bei Abkühlung von der Solvustemperatur. Im lösungsgeglühten Zustand lagen Karbide einerseits als beinahe kontinuierliche Korngrenzenphase und andererseits als feine intragranulare Phase vor. Im TEM konnte festgestellt werden, dass die intragranulare Phase aus einzelnen Teilchen mit einem durchschnittlichem Durchmesser von 0,5 µm bestand, welche sich teilweise in der Matrix und teilweise an vereinzelt­ten Versetzungen bildeten [11]. Die Karbide wurden von Raffo [11] nicht identifiziert, aufgrund der Größe und des Erscheinungsbildes kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich bei der Korngrenzenphase um Mo₂C und bei der intragranularen Phase um HfC handelt.

Mikroskopische Untersuchungen des Zustandes im Härtemaximum, 2 h Auslagerung bei 1510°C, ergaben, dass sich die Korngrenzenphase (Mo₂C) aufgelöst hatte und die intragranulare Phase (HfC) großflächig und feinstverteilt vorlag. Die HfC Ausscheidungen bildeten sich während der Auslagerung sowohl an Versetzungen als auch in der Matrix und

lagen auf der {001} Ebene. Raffo [11] bestätigte somit die von Ryan und Martin [18] festgestellte Orientierungsbeziehung zwischen Mo und HfC, konnte in seinen Untersuchungen aber keine Kohärenz zwischen Matrix und Teilchen feststellen [11]. Der Ausgangszustand des Gefüges vor dem Auslagern und der beschriebene Ausscheidungsmechanismus von Legierung 2 weisen von den in der Literatur behandelten Legierungen die größte Ähnlichkeit zu MHC auf.

2.4 Ermittlung der Ausscheidungskinetik

Ein gängiges Verfahren zur Ermittlung der Ausscheidungskinetik ist die Methode der zweistufigen Deformation. Diese Methode kann sowohl zur Ermittlung der Kinetik der Rekristallisation [40–43] als auch zur Ermittlung der Kinetik der Ausscheidungsbildung [44–48] herangezogen werden, aber auch zur simultanen Bestimmung. In verschiedenen Studien wurde die Kinetik der Bildung von NbC Ausscheidungen in mikrolegierten Stählen untersucht und die Ergebnisse wurden anschließend mit TEM Untersuchungen verifiziert [44,45,47,48].

Die Methode der zweistufigen Deformation basiert darauf, dass eine Probe verformt, **ausgelagert** und danach nochmals mit den gleichen Parametern verformt wird. Die Verformung kann z.B. Torsion oder Kompression sein. Dadurch erhält man zwei Spannungs-Dehnungs-Kurven, deren Vergleich Aufschlüsse über Rekristallisationsvorgänge bzw. Ausscheidungsbildung in der Probe liefert. Aus diesen Spannungs-Dehnungs-Kurven kann ein Vergleichsparameter, das Softening Ratio SR (Erweichungsgrad), ermittelt werden. Die Ermittlung des Softening Ratios ist nicht standardisiert und es gibt eine Vielzahl von Auswertemethoden von denen einige in Abb. 2.7 dargestellt sind. Die Ermittlung basiert darauf, dass von einem Spannungsreferenzwert σ_{Ref} der ersten Umformung ein Spannungswert der zweiten Umformung σ_2 subtrahiert wird und anschließend durch die Differenz von σ_{Ref} und einem Spannungswert der ersten Umformung σ_1 dividiert wird. Die Berechnung von SR wird durch Formel (2.4) beschrieben:

$$SR = \frac{\sigma_{Ref} - \sigma_2}{\sigma_{Ref} - \sigma_1} * 100 [\%] \quad (2.4)$$

Als σ_{Ref} kann die maximale Spannung der ersten Verformung, Abb. 2.7 a, der theoretische Mittelwert der Spannung der extrapolierten ersten Verformung im Dehnungsbereich der zweiten Verformung, Abb. 2.7 b, die theoretische Spannung der extrapolierten ersten Verformung bei einer bestimmten Dehnung (z.B. 5 %) der zweiten Verformung, Abb. 2.7 c, oder die theoretische Fläche unter der extrapolierten ersten Verformung im Bereich der zweiten Verformung verwendet werden, Abb. 2.7 d. Als σ_1 bzw. σ_2 können, natürlich

abgestimmt auf σ_{Ref} Spannungen bei unterschiedlichen plastischen, Abb. 2.7 a, bzw. totalen, Abb. 2.7 c, Dehnungen, mittlere Spannungen, Abb. 2.7 b, oder die Flächen unter den Spannungs-Dehnungs-Kurven, Abb. 2.7 d, der ersten und zweiten Verformung verwendet werden. In einer vergleichenden Studie zur Rekristallisation von Austenit konnte gezeigt werden, dass sich das SR am besten mit Ergebnissen aus lichtmikroskopischen Untersuchungen bei Verwendung der in Abb. 2.7 a dargestellten Auswertemethode bei einer plastischen Dehnung von 2 % deckt. Der Grund hierfür ist, dass sich bei einer plastischen Dehnung von 2 % die Effekte von Erholung und Kaltverfestigung kompensieren [43,48].

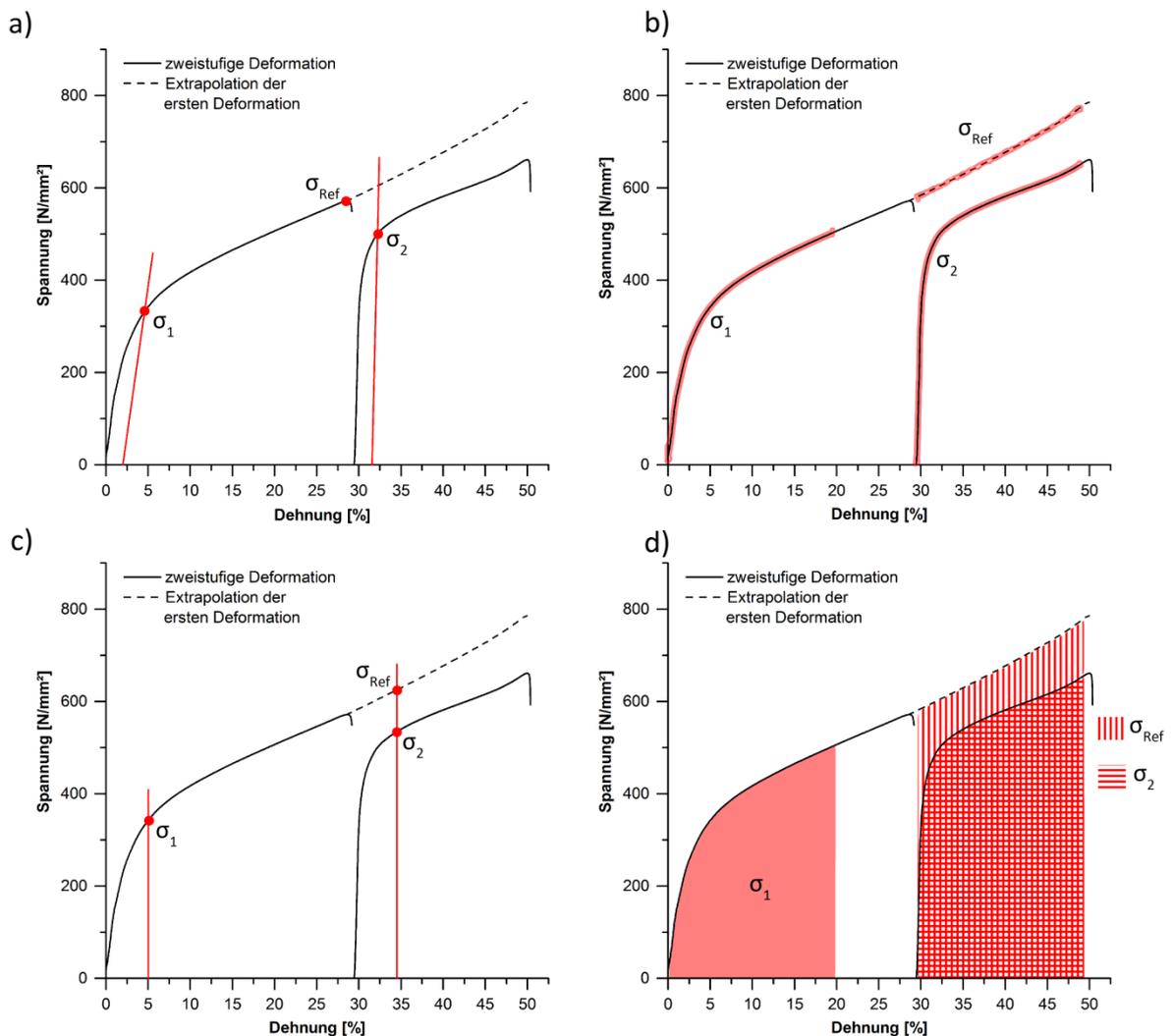


Abb. 2.7.: Verschiedene Möglichkeiten der Ermittlung der Parameter zur Auswertung der zweistufigen Deformation (siehe Text).

Bei vollständiger Rekristallisation ohne Ausscheidungshärtung ist die Spannungs-Dehnungs-Kurve der zweiten Umformung identisch zur Spannungs-Dehnungs-Kurve der ersten Umformung und man erhält ein SR von 100 %. Kommt es während der Glühung/Auslagerung weder zu Rekristallisation noch zu Ausscheidungsbildung sollten die beiden Spannungs-

Dehnungs-Kurven ohne Abweichung ineinander übergehen. Dadurch erhält man bei richtiger Wahl von σ_{Ref} und σ_2 einen SR von 0. Bei Ausscheidungshärtung ohne Rekristallisation erhält man einen negatives SR, also eine Aufhärtung.

Wird das SR über die logarithmisch dargestellte Zeitachse aufgetragen, erhält man entsprechende Erweichungskurven. In Abb. 2.8 sind die Erweichungskurven eines unlegierten Stahls und eines mikrolegierten Stahls gegenüber gestellt. Findet Rekristallisation ohne Ausscheidungsbildung statt, zeigen diese Kurven einen typisch S-förmigen Verlauf, Abb. 2.8 a. Kommt es jedoch während der Rekristallisation zur Ausscheidungsbildung, dann weichen die Kurven vom S-förmigen Verlauf ab, Abb. 2.8 b. Diese Abweichungen indizieren den Beginn, roter Kreis in Abb. 2.8 b, und das Ende, grüner Kreis in Abb. 2.8 b, der Ausscheidungsbildung. Mit diesen Daten können Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramme, welche Beginn und Ende der Ausscheidungsbildung in Abhängigkeit von Auslagerungstemperatur und -dauer darstellen, erstellt werden [44,48]. Ein solches Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm ist in Abb. 2.9 dargestellt.

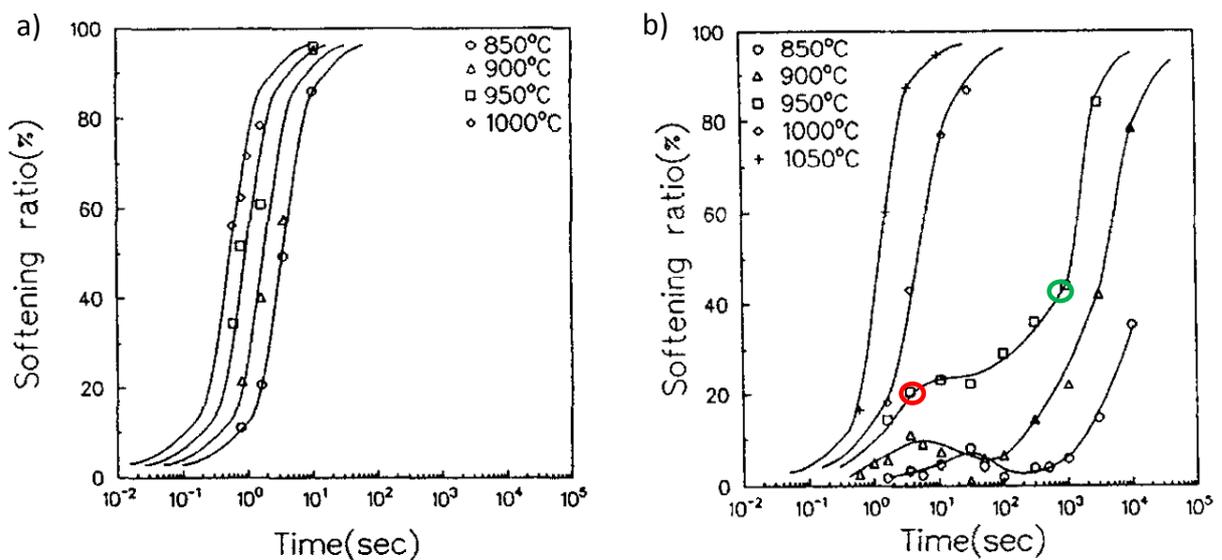


Abb. 2.8.: Erweichungskurven von unlegiertem Stahl (a) und mikrolegiertem Stahl (b) [44].

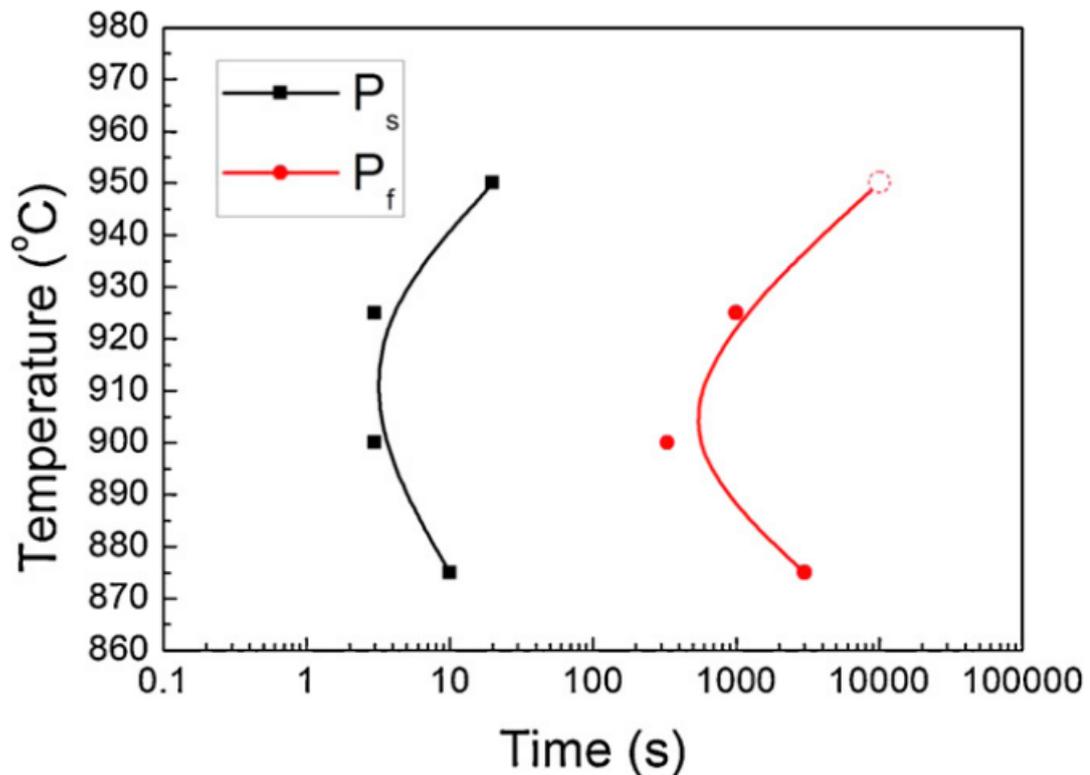


Abb. 2.9.: Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm von Ti mikrolegiertem Stahl. P_s markiert den Ausscheidungsbeginn von TiC und P_f das Ausscheidungsende. Der strichlierte Kreis konnte nicht experimentell ermittelt werden, sondern wurde extrapoliert [48].

2.5 Erholung und Rekristallisation

Durch die Verformung eines Metalls werden Versetzungen erzeugt. Diese Versetzungen speichern die Verformungsenergie in Form von Versetzungsenergie E_V und erhöhen dadurch die freie Enthalpie des Kristalls. Prinzipiell ist dieser Zustand thermodynamisch instabil. Bei ausreichend tiefer Verformungstemperatur bleibt er allerdings bestehen, da die Versetzungen auf den Gleitebenen in einem mechanischen Kräftegleichgewicht sind bzw. sich nicht bewegen können. Bei entsprechender Erhöhung der Temperatur werden die freie Enthalpie des Systems und die Effekte der Kaltverfestigung durch Erholung bzw. Rekristallisation vermindert, Abb. 2.10. [8].

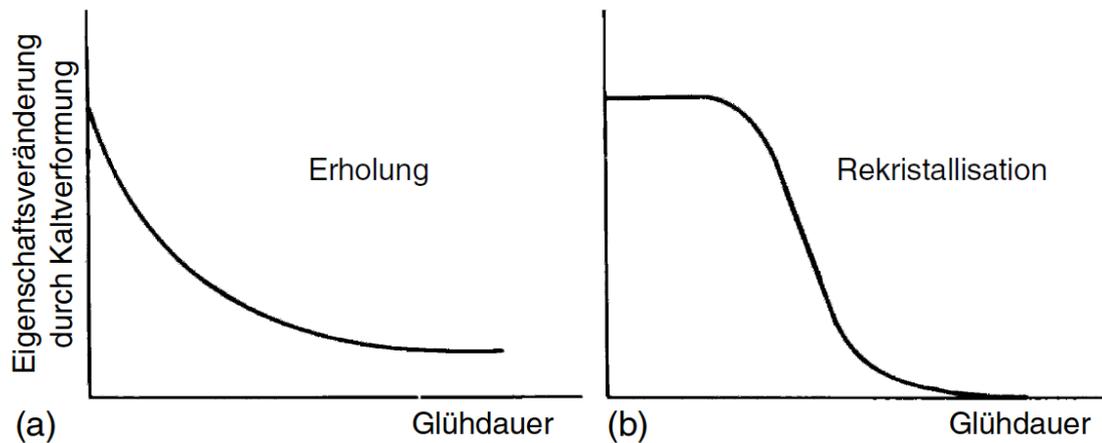


Abb. 2.10.: Schematische Darstellung von Erholung und Rekristallisation [8].

Erholung:

Erholung ist die thermisch aktivierte Auslöschung und Umordnung von Versetzungen durch Quergleiten von Schraubenversetzungen und Klettern von Stufenversetzungen. Bei krz Metallen, wie Mo, werden die $\langle 111 \rangle$ Richtungen jeweils von mehreren Ebenen der Ebenenfamilien $\{110\}$, $\{112\}$ und $\{123\}$ geschnitten, wodurch der Ebenenwechsel von Schraubenversetzungen durch Quergleiten erleichtert wird. Deswegen ist das Quergleiten von Schraubenversetzungen bei krz Metallen dominierend. Dadurch wird die Versetzungsdichte reduziert und es entsteht ein Netzwerk von Kleinwinkelkorngrenzen (Subkörner) mit erheblich geringerer Energie als von wahllos im Kristall verteilten Versetzungen. Die Basis für diese Vorgänge sind die Wechselwirkungen (Peach-Köhler-Kraft) zwischen Versetzungen aufgrund ihrer langreichweitigen Spannungsfelder [8].

Rekristallisation:

Rekristallisation ist die thermisch aktivierte Gefügebildung durch Bewegung und Entstehung von Großwinkelkorngrenzen bei gleichzeitiger Vernichtung der Verformungsstruktur und somit der Versetzungen [8].

Primig et al. [49] untersuchten das Rekristallisationsverhalten von technisch reinem Molybdän, wobei die Rekristallisationstemperaturen für verschiedene prozentuelle Deformationen ϵ bestimmt wurden. In Abb. 2.11 ist zu sehen, dass die Rekristallisationstemperatur mit steigender Deformation sinkt.

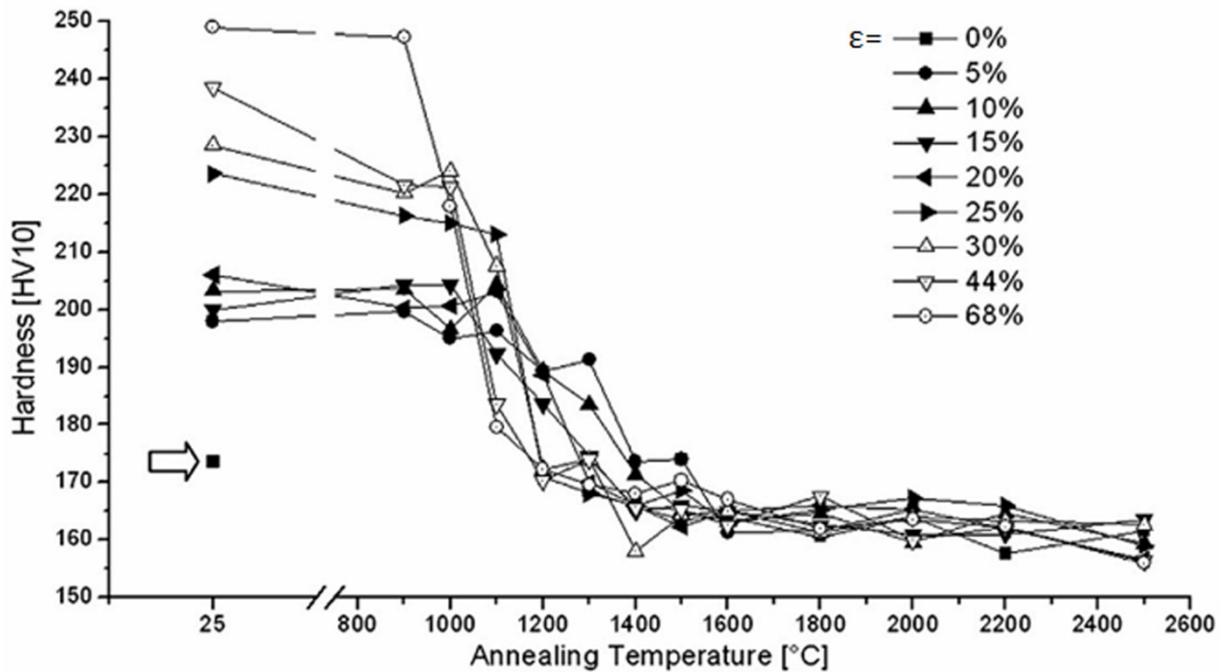


Abb. 2.11.: Abhängigkeit der Härte von technisch reinem Molybdän von der Glüh Temperatur für verschiedene Deformationen bei einer Glühzeit von 1 h. Das schwarze Rechteck mit dem Pfeil markiert die Härte des vollständig rekristallisierten Ausgangsmaterials [49].

Klopp et al. [1] untersuchten das Rekristallisationsverhalten von ausscheidungsgehärteten Mo-Hf-C Legierungen. Die untersuchten Legierungen wurden im Lichtbogenofen aufgeschmolzen und anschließend bei 1926°C extrudiert. Danach wurde das Material bei 1366°C bzw. 1644°C bis zu einer Reduktion von 97 % bzw. 89 % gehämmert. Die Rekristallisationstemperaturen dieser Legierungen lagen zwischen 1450°C und 1815°C. Klopp et al. [1] geben die Rekristallisationstemperatur für technisch reines Molybdän unter diesen Bedingungen mit 1120°C an. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Ausscheidung von HfC auch zu einer wesentlichen Erhöhung der Rekristallisationstemperatur führt.

3 Experimentelles

3.1 Probenmaterial

Das kaltisostatisch gepresste und gesinterte MHC Probenmaterial mit der nominellen Zusammensetzung von 0,65 at% Hf und 0,65 at% C wurde aus einem Standardproduktionsprozess von Plansee SE entnommen. Aus diesem Material wurden zylinderförmige Proben mit einer Länge von 10 mm und einem Durchmesser von 5 mm gefertigt.

3.2 Versuchsplanung

Zur Charakterisierung des Ausgangsmaterials wurden Mikro- und Makrohärtemessungen mit dem Vickersverfahren durchgeführt. Zusätzlich wurde das Material im Licht- und Rasterelektronenmikroskop charakterisiert und chemisch analysiert, siehe Kapitel 3.9-3.11. Dies wurde ebenfalls an umgeformten, jedoch nicht ausgelagerten Referenzproben durchgeführt um die Effekte der thermomechanischen Behandlung einzeln beurteilen zu können.

Die untersuchten Zustände sowie die durchgeführten Untersuchungen sind in einer Probenmatrix in Tab. 3.1 aufgelistet. Alle Proben wurden mit $\varphi = 0,35$ umgeformt und anschließend bei 1100°C, 1350°C und 1600°C unterschiedlich lange ausgelagert. Die Benennung der unterschiedlichen Zustände erfolgt folgendermaßen: [Auslagerungstemperatur°C; Auslagerungsdauer min]. Eine Probe, die bei 1100°C für 10 min ausgelagert wurde, wird somit als [1100°C; 10 min] bezeichnet.

Tab. 3.1.: Übersicht aller durchgeführten Versuche für unterschiedliche Auslagerungszustände

Umformgrad [-]	Auslagerungstemperatur [°C]	Auslagerungszeit [min]	Durchgeführte Versuche				
			HV 0,1	HV 10	REM	Zweistufen- deformation	TEM
0,35	1100	5				X	
		10	X	X	X	X	
		30	X	X	X		
		60	X	X	X	X	
		120	X	X	X		
		180	X	X	X	X	
		300	X	X	X	X	
		600	X	X	X		
	1350	1	X	X	X	X	
		3	X	X	X	X	
		5	X	X	X	X	
		15	X	X	X	X	
		30	X	X	X	X	X
		60	X	X	X	X	
		120	X	X	X	X	
		180	X	X	X	X	
		300	X	X	X	X	X
		420				X	
	1600	0.5	X	X	X	X	
		1	X	X	X	X	X
		3	X	X	X	X	
		5	X	X	X	X	
		15	X	X	X	X	
		30	X	X	X	X	
		45	X	X	X	X	X
		60	X	X	X	X	
		90	X	X	X		
120		X	X	X			
180	X	X	X				

3.3 Dilatometrie

Die Herstellung unterschiedlicher Probenzustände erfolgte mit Hilfe eines Umform- (DIL805 A/D) und eines Abschreckdilatometers (DIL805 A) der Firma TA Instruments. Abbildung 3.1 zeigt schematisch die thermomechanische Prozessführung.

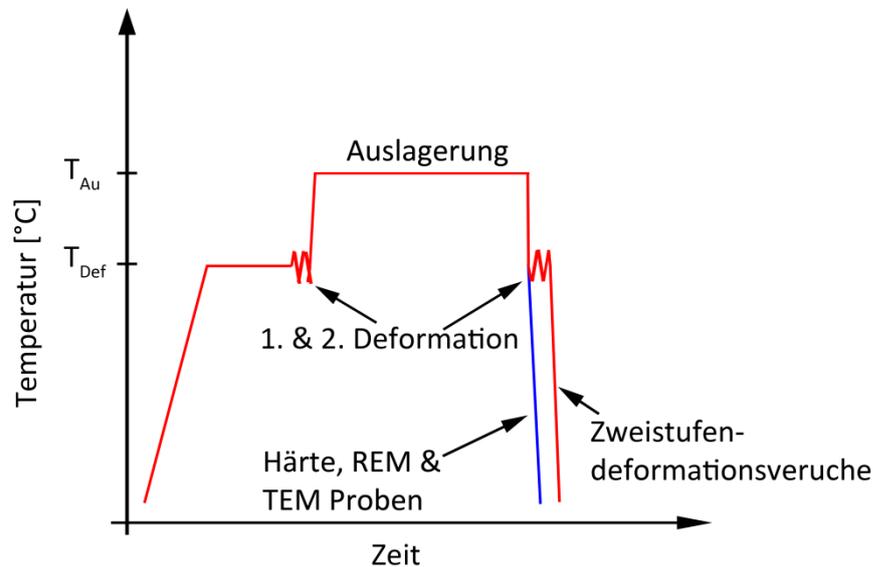


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung der thermomechanischen Behandlung mit der Auslagerungstemperatur (T_{Au}) und der Umformtemperatur (T_{Def}).

Die Proben wurden mit einer Heizrate von 10°C/s auf die Umformtemperatur (T_{Def}) aufgeheizt und anschließend zur Stabilisation der Temperatur 2 min gehalten. Danach erfolgte eine Deformation mit einem logarithmischen Umformgrad von $\varphi = 0,35$ und einer logarithmischen Umformgeschwindigkeit von $\dot{\varphi} = 10 \text{ s}^{-1}$. Anschließend wurden die Proben mit 100°C/s auf die jeweilige Auslagerungstemperatur (T_{Au}) gebracht und ausgelagert. Die Proben für die Härte-, REM und TEM Untersuchungen wurden nach der Auslagerung mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 100°C/s auf Raumtemperatur abgekühlt, Abb. 3.1 blaue Linie. Im Zuge der Zweistufendeformationsversuche wurden die Proben nach der Auslagerung wieder mit 100°C/s auf T_{Def} gebracht und einer zweiten Deformation, mit den selben Umformparametern wie zuvor, unterzogen. Danach wurden die Proben mit 100°C/s auf Raumtemperatur abgekühlt, Abb. 3.1 rote Linie.

Für die Verformung und Auslagerung der Proben wurden Druckstempel aus Si_3N_4 und Schubstangen aus Al_2O_3 verwendet. Die Temperatur der Proben wurde mit Thermoelementpaaren des Typs B (Pt30Rh und Pt6Rh) nach DIN EN 60584-1:1996 gemessen. Um den Wärmeabfluss von den induktiv erwärmten Proben über die Stempel möglichst gering zu halten und eine möglichst konstante Umformtemperatur zu gewähr-

leisten, wurden Mo Plättchen aus kaltgewalztem Molybdänband mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Dicke von 0,5 mm zwischen der Probe und den Stempeln positioniert.

Alle Umformungen und Wärmebehandlungen wurden in einem Vakuum $< 5 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt und die Abkühlung der Proben erfolgte mit gasförmigem Stickstoff. Anschließend wurden die Daten mit der Software DIL850 V10.0 von TA Instruments und mit OriginPro 9.1 der OriginLab Corporation analysiert.

Aufgrund von Reibungsphänomenen kommt es bei der Druckverformung von zylindrischen Proben zur Ausbauchung und zur Ausbildung eines Schmiedekreuzes. Dieses beschreibt eine charakteristische Anordnung von Gebieten mit unterschiedlich starker Deformation innerhalb einer Probe. Im Zentrumsbereich kommt es zur stärksten gleichmäßigen Deformation, deshalb wurden alle Untersuchungen auch in diesem Bereich durchgeführt [50].

Die Zweistufendeformationsversuche bzw. beide Umformungen wurden mit den oben beschriebenen Geräten und Parametern durchgeführt. Je Zustand wurden mindestens zwei Proben getestet. Die beiden erhaltenen Spannungs-Dehnungs-Kurven wurden gemittelt und zur Auswertung der Versuche verwendet.

Um die optimalen Parameter zur Auswertung der Zweistufendeformationsversuche zu finden, wurden zwei Proben einem Zweistufendeformationsversuch ohne zwischengelagerte Auslagerung unterzogen. Dabei wurden die Proben zweimal mit je einem logarithmischen Umformgrad von $\varphi = 0,35$ verformt. Ein $\varphi = 0,35$ entspricht bei der ersten Umformung einer prozentuellen Deformation ϵ von 29,5 % und bei der zweiten Umformung einem ϵ von 20,5 % bezogen auf die Probenausgangslänge von 10 mm. Die gemittelte Spannungs-Dehnungs-Kurve dieser Proben ist in Abb. 3.2 im Vergleich zu einer einstufigen Umformung mit $\varphi = 0,7$ ($\epsilon = 50$ %) zu sehen. Die zweistufige Umformung deckt sich mit der einstufigen Umformung, wodurch Rekristallisation und Ausscheidungsbildung während der Umformungsunterbrechung ausgeschlossen werden können. Die Spannung der zweiten Umformung erreicht den Maximalwert der ersten Umformung bei einer relativen Dehnung $\Delta\epsilon$ von 1,98 %, markiert durch einen grünen Kreis in Abb. 3.2. Durch die kurze Unterbrechung vor der zweiten Umformung treten Erholungseffekte auf. Diese werden bei ca. 2 % relativer Dehnung der zweiten Umformung durch erneute Verfestigung durch Versetzungs- und Subkornbildung kompensiert. Aufgrund dieses Ergebnisses sind die Maximalspannung der ersten Umformung $\sigma_{1;\max}$ und die Spannungen bei 2 % plastischer Dehnung der ersten $\sigma_{1;2\%}$ und der zweiten Umformung $\sigma_{2;2\%}$ für MHC die optimalen Parameter zur Auswertung der Zweistufendeformationsversuche. Diese Erkenntnis stimmt mit den Ergebnissen von Fernández et al. [43] überein.

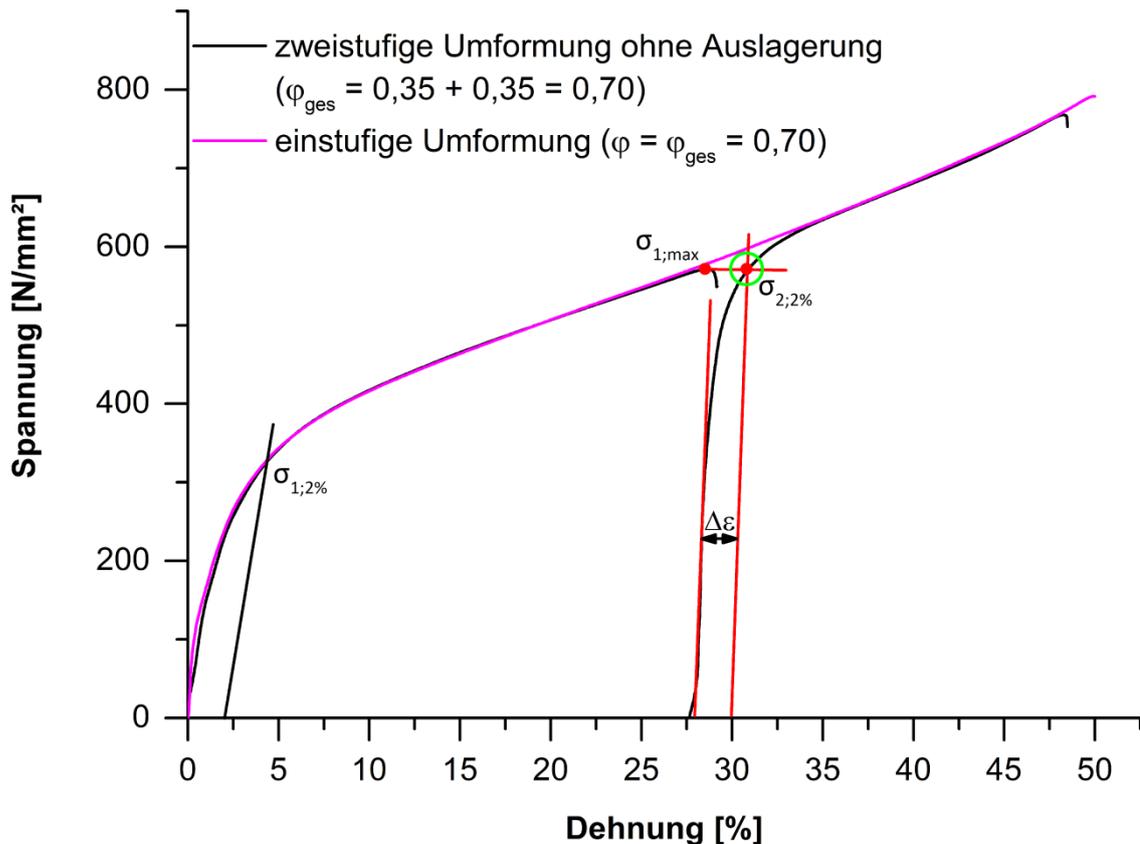


Abb. 3.2.: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zweistufendeformationsversuche ohne zwischengelagerte Auslagerung und einer durchgehenden Umformung im Vergleich. Die Ermittlung der Dehnung, bei welcher die Spannung der zweiten Umformung die maximale Spannung der ersten Umformung erreicht, wird durch die roten Linien und den grünen Kreis dargestellt und beträgt ca. 2 %.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Aufhärtung bzw. Erweichung bei unterschiedlichen thermomechanischen Prozessführungen zu bestimmen. Dies ist möglich indem man wie in Abb. 3.2 die Spannungs-Dehnungs-Kurve einer einstufigen Umformung als Referenzwert für reine Versetzungsverfestigung heranzieht und mit der zweiten Verformung der Zweistufendeformation im Dehnungsbereich $\varepsilon = 30\% - 50\%$ vergleicht. Dadurch kann der Einfluss der Auslagerung auf die Festigkeit der Proben abgeschätzt werden. Weicht allerdings bereits die erste Verformung im Dehnungsbereich $\varepsilon < 29,5\%$ der Zweistufendeformation von der einstufigen Umformung ab, ist ein Vergleich der zweiten Verformung der Zweistufendeformation mit der einstufigen Umformung nur mehr eingeschränkt möglich. Eine derartige Abweichung der ersten Verformung der Zweistufendeformation von der einstufigen Umformung kann durch geringe Qualitätsschwankungen im Ausgangsmaterial oder durch Schwankungen bei der Adjustage der Umformeinrichtung ausgelöst werden. Um den Einfluss dieser Faktoren zu eliminieren, wird das SR zur Auswertung

verwendet. Bei dessen Ermittlung wird die zweite Verformung der Zweistufendeformation nicht mit einer einstufigen Verformung einer anderen Probe verglichen, sondern auf die erste Verformung der Zweistufendeformation bezogen. Um als Resultat einer Aufhärtung eine positive Kennzahl zu erhalten, wird das zur Auswertung der Zweistufendeformationsversuche verwendete und in der Literatur beschriebene SR, siehe Kapitel 2.4, zum Hardening Ratio HR abgewandelt. Dazu wird die Formel für das SR mit -1 erweitert. Die Berechnung des HR wird durch Formel (3.1) beschrieben.

$$HR = \frac{\sigma_{1,max} - \sigma_{1;2\%}}{\sigma_{1,max} - \sigma_{2;2\%}} * 100 * (-1) [\%] \quad (3.1)$$

3.4 Schliffpräparation

Die Proben wurden entlang ihrer Längsachse mit einer ATM Brillant 221 Trennmaschine mit einer Al₂O₃-Trennscheibe im Zentrum durchtrennt und anschließend mit einer Citopress-20 Einbettpresse von Struers in Duro- bzw. Polyfast eingebettet. Danach wurden die Proben mit einer TegraPol-31 Schleif- und Poliermaschine von Struers nach dem in Tab. 3.2 ersichtlichen Schema geschliffen und poliert.

Tab. 3.2.: Schema zur Schliffpräparation in Anlehnung an Pöhl [9].

Schleifen						
Schleifmittel	Körnung	Dauer [min]	Kraft [N]	Drehrichtung	Drehzahl [U/min]	
Siliziumkarbid Schleifpapier	800	1	25	Gleichlauf	300	
Siliziumkarbid Schleifpapier	1200	1	25	Gleichlauf	300	
Polieren						
Poliermittel	Partikelgröße [µm]	Dauer [min]	Kraft [N]	Drehrichtung	Drehzahl [U/min]	Poliervlies
Diamantsuspension	9	12	25	Gegenlauf	150	MD-Largo
Diamantsuspension	3	8	25	Gegenlauf	150	MD-Dur
Diamantsuspension	1	8	25	Gegenlauf	150	MD-Nap

3.5 Lichtmikroskopie

Zur Durchführung von lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden Schliche wie in Kapitel 3.4 beschrieben hergestellt. Diese Schliche wurden zusätzlich mit einer Suspension mit Siliziumoxidpartikeln (OP-S) mit einer Größe von 0,4 µm auf einem "Struers MD-Chem" Poliervlies poliert. Dieser Polierschritt wurde ebenfalls mit einer Struers TegraPol-31 durchgeführt. Dabei wurde eine Kraft von 25 N für 12 min im Gleichlauf bei einer Drehzahl

von 150 U/min aufgebracht. Anschließend wurden die Schriffe mit dem Ätzmittel nach Hasson farbgeätzt [9].

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Zeiss AxioImagerM1m Mikroskop mit einer AxioCam MRc5 Kamera und der Software AxioVision von Zeiss durchgeführt.

3.6 Härtemessung

Die Proben für die Vickershärtemessungen wurden wie in Kapitel 3.4 beschrieben präpariert und die Messungen wurden nach DIN EN ISO 6507-1 durchgeführt. Die Makrohärteeindrücke HV10 wurden mit einem Universalhärteprüfer des Typs Test M4C 025 G3M der Firma EMCO eingebracht. Anschließend wurden die Härteeindrücke mit dem Lichtmikroskop POLYVAR MET von Reichert, welches mit dem Color View Soft Imaging System ausgestattet ist und der analySIS 3.2 Software von Olympus ausgewertet. Für jeden Zustand wurden drei Härtewerte ermittelt. Die Mikrohärtmessungen wurden mit einem Micro-DUROMAT 4000 von Reichert Jung durchgeführt. Dieser ist direkt mit dem eben beschriebenen Lichtmikroskop PolyvarMet verbunden, mit welchem die Härteeindrücke ausgemessen wurden. Für jeden Zustand wurden neun Härtewerte ermittelt.

Aufgrund der Restporosität des Materials und der inhomogenen Verteilung der Ausscheidungen sind die Ergebnisse der Härtemessungen nur qualitativ zu betrachten, weil eine starke Streuung der Härtewerte zu erwarten ist. Allerdings sollte trotzdem eine Entwicklung der Härtewerte in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer zu erkennen sein. Durch die unterschiedliche Größe der Härteeindrücke (~Faktor 10) wird natürlich auch ein unterschiedlich großes Volumen untersucht. Da nicht bekannt war, welche der beiden Methoden einerseits am besten geeignet ist um die Ausscheidungshärtung zu quantifizieren und andererseits um die inhomogene Verteilung der Ausscheidungen auszugleichen, wurden beide angewandt.

3.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Präparation der Proben für Untersuchungen im REM wurde wie in Kapitel 3.4 beschrieben durchgeführt. Um oberflächliche Verformungen und somit potentielle Quellen für Präparationsartefakte entfernen zu können, wurden die Proben zusätzlich elektropoliert. Hierfür wurde das Gerät LectroPol-5 von Struers mit einem Gemisch aus 12,5 % Schwefelsäure in Ethanol [10] als Elektrolyt verwendet. Das Polieren wurde bei einer

Spannung von 19 V mit einer Flussrate von 10 für 45 s durchgeführt. Die verwendete Maskengröße betrug 0,5 cm² und die Elektrolyttemperatur lag im Bereich von -5°C bis 5°C.

Für die Gefügecharakterisierung wurde ein Dual Beam Rasterelektronenmikroskop des Typs FEI Versa 3D im Elektronenrückstreukontrast (BSE Kontrast) mit einer 30 µm Blende verwendet. Dabei wurde eine Spannung von 10 kV und ein Strom von 47 pA angewandt, um die Teilchen darzustellen. Das REM wurde einerseits verwendet, um die Ausscheidungsbildung zu untersuchen und andererseits um das Rekristallisationsverhalten von MHC zu beschreiben. Zur Ermittlung des rekristallisierten Anteils des Gefüges wurden mindestens zwei Aufnahmen jedes Zustandes bei unterschiedlichen Vergrößerungen (325-, 500-, 1000-, oder 1200-fach) durchgeführt. Der Flächenanteil wurde anschließend mit der analySIS 3.2 Software von Olympus bestimmt.

3.8 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit dem Trenngerät Accutom-5 von Struers wurden mit einer Al₂O₃ Trennscheibe die zylinderförmigen Proben parallel zu ihrer Längsachse mit drei Schnitten aufgetrennt. Dadurch wurden zwei Plättchen mit einer Dicke von 0,3 mm aus dem Zentrumsbereich jeder zylinderförmigen Probe gewonnen. Aus dem Zentrum dieser Plättchen wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm gestanzt, welche anschließend mit Siliziumkarbid Schleifpapier mit Körnungen von 1200, 2400 und 4000 in drei Schritten auf eine Dicke von ungefähr 0,1 mm geschliffen wurden. Diese Scheiben wurden mit einem TenuPol-5 von Struers mit 12,5 % Schwefelsäure in Ethanol [51] elektrolytisch poliert. Dabei hatte der Elektrolyt eine Temperatur von -5°C bis 5°C, die Probenspannung betrug 19 V und die Flussrate war 13.

Die TEM-Untersuchungen wurden mit einem hochauflösendem Transmissionselektronenmikroskop des Typs JEM-2100F von Jeol mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV im Rastermodus am Erich Schmidt Institut für Materialwissenschaft in Leoben durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen wurden mit der Software DigitalMicrographTM 3.7.1.6 von Gatan ausgewertet.

Um die Entwicklung der Teilchengröße zu untersuchen, wurden mindestens 200 Teilchen für ausgewählte Zustände vermessen. Hierbei wurde von jedem Teilchen die Abmessung der längsten Achse ermittelt.

3.9 Atomsondentomographie

Wie in Abschnitt 3.8 beschrieben, wurden zwei rechteckige Plättchen mit einer Dicke von 0,3 mm parallel zur Längsachse aus den Proben herausgetrennt. Diese Plättchen wurden mit je drei Schnitten parallel zu ihrer Längsachse so aufgetrennt, sodass aus dem Zentrumsbereich zwei Stäbchen mit einem Querschnitt von $0,3 \times 0,3 \text{ mm}^2$ gewonnen wurden.

Anschließend wurden die Stäbchen in zwei Schritten mit 12,4 % Schwefelsäure in Ethanol [52] elektrolytisch präpariert. Wie in Abb. 3.3 dargestellt, dient dabei das Stäbchen als Kathode und eine Spule aus Gold um das Stäbchen als Anode. Im ersten Schritt wurde das Stäbchen mit einer Gleichspannung von 10 - 16 V durch vertikale Bewegungen in der Mitte, bis zum Abriss des unteren Teils des Stäbchens gedünnt, Abb. 3.3 a. Durch diesen Prozess erhält man zwei Spitzen für die weitere Präparation.

Im nächsten Schritt wurde der der Microloop-Prozess [53], Abb. 3.3 b, angewandt, um die Atomsondenspitze nachzuspitzen. Der verwendete Elektrolyt wurde beibehalten und die angewandte Spannung betrug 5 - 7 V.

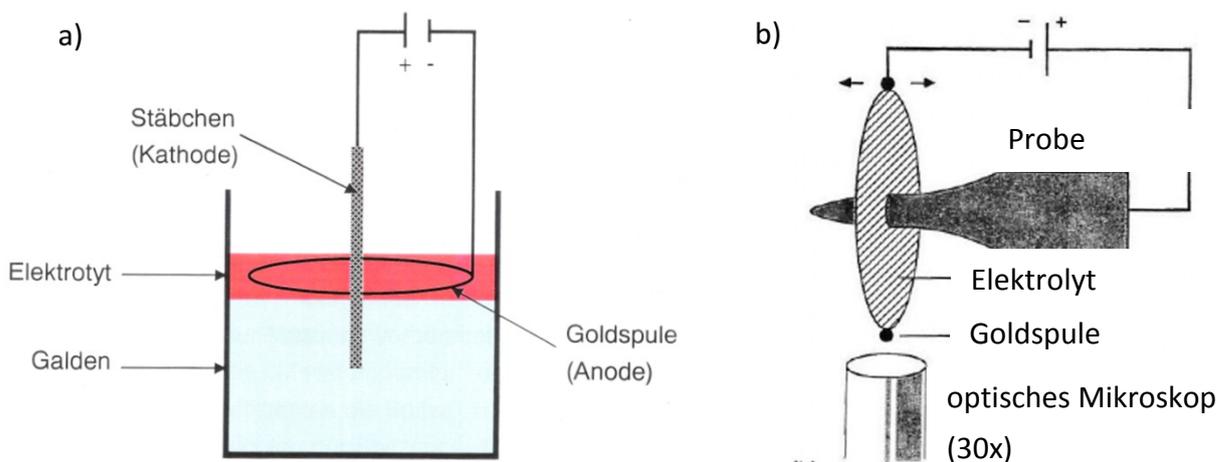


Abb. 3.3.: Zweistufiger Präparationsprozess von Atomsondenspitzen. a) Schematischer Aufbau des ersten Schrittes zum Ausdünnen der geschnittenen Atomsondenstäbchen [54]; b) Nachspitzen der aus Schritt eins gewonnenen Proben mittels Microloop-Prozess [53].

Aufgrund von Poren und herausstehenden Karbiden, Abb. 3.4 a, müssen die elektrolytisch geätzten Spitzen mit einem Focused Ion Beam (FIB) ringförmig nachgespitzt werden, damit sie für die Atomsondentomographie geeignet sind [13]. Ziel ist es einen Spitzenradius von $< 50 \text{ nm}$ zu erhalten. Das erfolgte mit einem FEI Versa 3D Dual Beam REM/FIB. Die Atomsondenspitzen wurden zuerst mit 30 kV und 1 nA ringförmig nachbearbeitet und dann bei 5 kV und 77 pA und 2 kV und 41 pA gereinigt um den Eintrag von Ga^+ Ionen zu minimieren [55]. Eine fertig präparierte Atomsondenspitze ist in Abb. 3.4 b zu sehen.

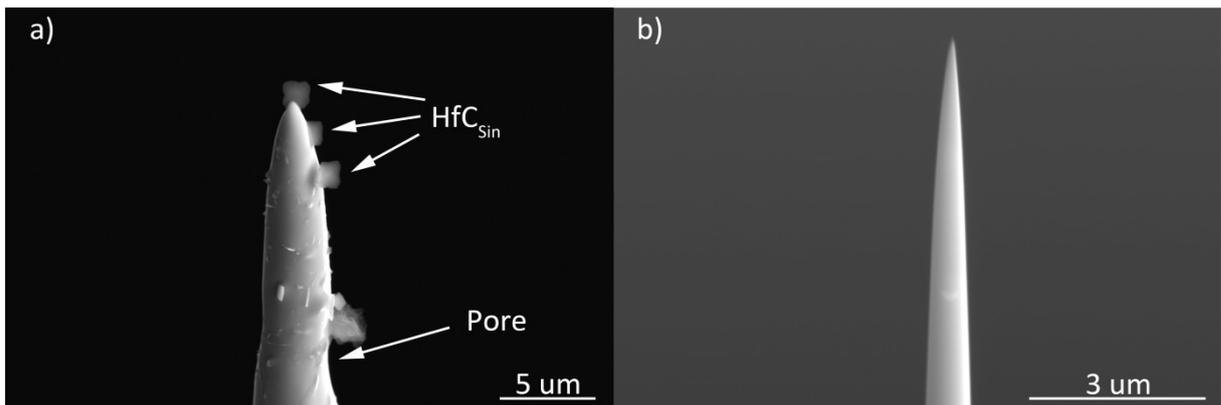


Abb. 3.4.: REM Aufnahmen von einer Atomsondenspitze. (a) Nach dem elektrolytischen Ätzen; (b) Nach der Präparation mit dem FIB.

Die Atomsondentomographieexperimente wurden mit einer LEAP 3000X HR von Cameca im Voltagemodus durchgeführt. Dabei lag die Proben temperatur bei 60 K, der Pulsanteil bei 15 % und die Verdampfungsrate bei 1 %. Die Messungen wurden bei Drücken $< 8 \cdot 10^{-11}$ mbar und einer Frequenz von 200 kHz durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software IVASTM 3.6.8 von Cameca ausgewertet. Dabei wurde der Pearson Koeffizient μ verwendet, um die Homogenität der Verteilung der Atome im Probenvolumen zu beschreiben. μ ist unabhängig von der Probengröße und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 0 eine vollkommen zufällige Verteilung und 1 eine totale Segregation der gelösten Atome darstellt [56].

3.10 Mikrosonde

Für Untersuchungen mit der Mikrosonde, welche am Department für Angewandte Geowissenschaften der Montanuniversität Leoben durchgeführt wurden, wurden die Proben wie in Kapitel 3.4 beschrieben präpariert. Die Experimente wurden mit einem Gerät des Typs JXA 8200 Super Probe von Jeol mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Strom von 1 nA ausgeführt. Auf einer Strecke von 1 mm wurden 335 Messungen durchgeführt, wobei der Strahldurchmesser 3 μm und die Eindringtiefe 1 μm betrug. Mit Hilfe der Mikrosondenmessungen sollte ermittelt werden, in welchem Größenbereich der Hf Gehalt im Molybdänmischkristall liegt. Die Ergebnisse der Mikrosondenmessungen sind nicht so präzise wie die Ergebnisse der Atomsondenmessungen, allerdings wird ein wesentlich größeres Volumen untersucht und die Messungen sind wesentlich einfacher und mit weniger Aufwand durchzuführen.

3.11 Chemische Analyse

Um die chemische Zusammensetzung von gesintertem MHC zu analysieren, wurden verschiedene Analysemethoden vom Industriepartner Plansee SE durchgeführt. Der O, H und N Gehalt wurden mit einer Leco TCH 600 durch Trägergasheiextraktion bestimmt. Der C und S Gehalt wurden durch Verbrennungsanalyse mit einer Leco CS 230 ermittelt. Der Gehalt an den Metallen Ta, Ti, W und Zr wurde mit Atomemissionsspektroskopie mit einer iCAP 6500 DUO bestimmt und der Hf Gehalt durch Röntgenfluoreszenzanalyse mit einer Tiger S8 der Bruker AXS GmbH.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung des Materials im gesinterten Zustand

4.1.1 Härte

Die Makro- bzw. Mikrohärtigkeit des Versuchsmaterials im gesinterten Zustand betragen 175 ± 3 HV 10 bzw. 211 ± 5 HV 0,1. Diese Härtewerte dienen als Bezugspunkte zur Quantifizierung der Härtezunahme durch Deformation und Teilchenbildung.

4.1.2 Mikrostruktur

Die charakteristische Mikrostruktur des untersuchten Materials nach dem Sintern ist in Abb. 4.1 und Abb. 4.2 zu sehen. Abbildung 4.1 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des farbgeätzten Gefüges. Dieses entspricht grundsätzlich dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Gefüge mit HfC_{Sin} , Mo_2C und HfO_2 . Es ist jedoch zu erkennen, dass HfC_{Sin} tendenziell relativ häufig vorkommt, während Mo_2C seltener und HfO_2 kaum auftritt.

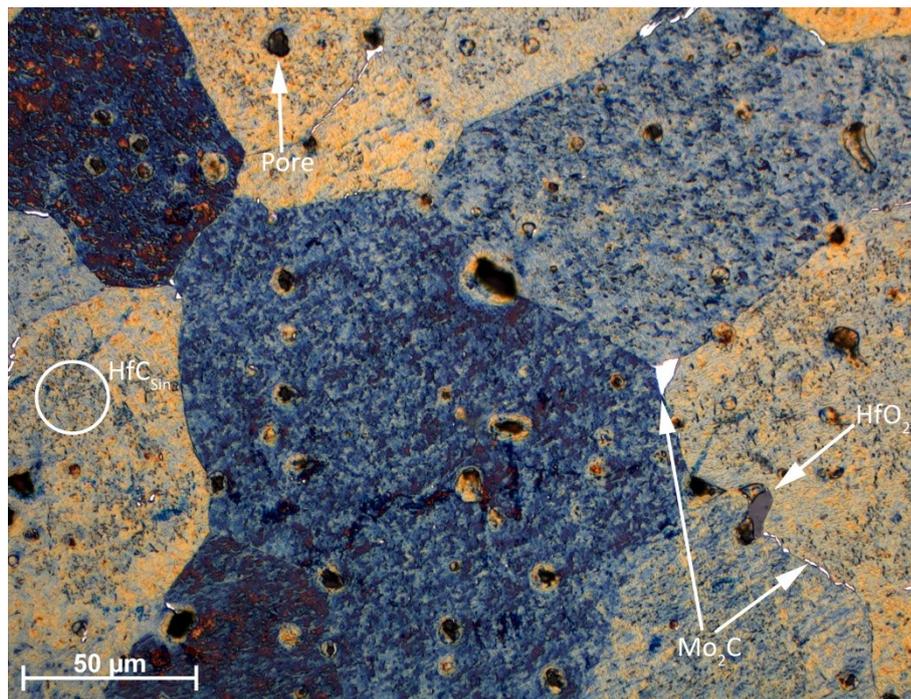


Abb. 4.1.: Lichtmikroskopische Aufnahme des mit Hasson Reagenz farbgeätzten Gefüges des Versuchsmaterials im gesinterten Zustand. Die teilweise Fleckigkeit der Mo Körner ist ein Präparationsartefakt.

In Abb. 4.2 ist eine REM Aufnahme des Gefüges im BSE Kontrast zu sehen. Die in Abb. 4.1 beschriebenen Phasen werden hier im Detail gezeigt. Mo_2C an einer Korngrenze sowie HfC_{Sin}

Teilchen mit einer Größe von ca. 200 nm bis zu mehr als 1 μm sind in Abb. 4.2 zu erkennen. Auffällig ist neben dem breiten Größenspektrum der HfC_{Sin} Teilchen ihre ungleichmäßige Verteilung. In Abb. 4.2 ist zu sehen, dass sowohl Bereiche mit hoher Teilchendichte als auch Bereiche ohne Teilchen existieren.

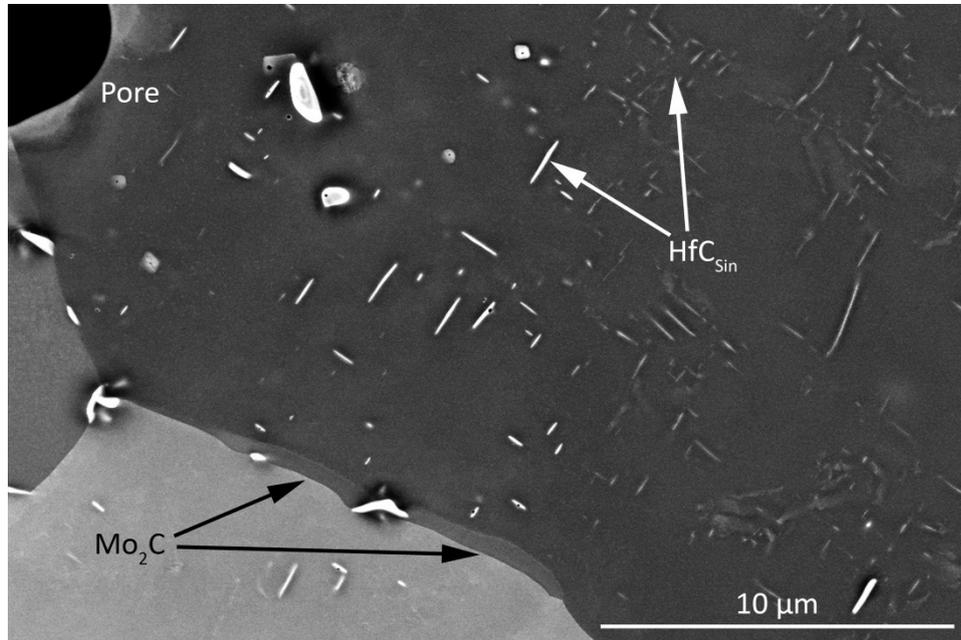


Abb. 4.2.: REM Aufnahme des Gefüges des Versuchsmaterials im gesinterten Zustand im BSE Kontrast.

4.1.3 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist in Tab. 4.1 der Zusammensetzung der Molybdänmatrix, gemessen mittels Atomsonde, gegenübergestellt. Der Gehalt an Hf und C des Materials beträgt ca. 0,66 at% und ca. 0,50 at% und weicht somit geringfügig von der nominellen Zusammensetzung ab. Diese Abweichungen befinden sich allerdings innerhalb der Spezifikation von Plansee SE. Zusätzlich werden durch die pulvermetallurgische Produktion O und H eingebracht, dadurch sind der O und H Gehalt von ca. 0,04 at% bzw. ca. 0,06 at% zu erklären. Der O und H Gehalt befinden sich ebenfalls wieder innerhalb der Spezifikationen, wobei der O Gehalt sehr gering ist. Des Weiteren treten die Begleitelemente W, Ti und Zr mit 0,007 at%, 0,02 at% und 0,01 at% auf.

Die Zusammensetzung der Matrix des gesinterten Zustands wurde durch drei Atomsondenmessungen bestimmt, wobei der Randbereich der Proben nicht berücksichtigt wurde. Der Hf Gehalt in der Matrix ist mit durchschnittlich 0,28 at% um ungefähr 0,4 at%, d.h. 60 % geringer als im gesamten Material. Mit 0,001 at% liegt praktisch kein C im Mo Mischkristall vor. Zusätzlich kommen im Mo Mischkristall die Begleitelemente W, Ti, Zr und Ta vor. Während sich der Gehalt an W im Mischkristall mit den Ergebnissen der chemischen Analyse

des gesamten Materials deckt, kommt es bei Ti und Zr hingegen zu Abweichungen. Ti und Zr sind Begleitelemente von Hf und sind deswegen vermehrt in HfC zu finden. Dadurch können diese Abweichungen erklärt werden. Die Abweichung bei Zr ist zusätzlich auf Peaküberlagerungen bei der Auswertung der Atomsondenmessungen zurückzuführen. Zudem wurde eine geringe Menge Ga durch die Präparation mit dem FIB eingebracht. In Abb. 4.3 ist exemplarisch die dreidimensionale Rückkonstruktion einer Atomsondenmessung zu sehen, in Tab. 4.1 sind die dazugehörenden μ Werte aufgelistet. Die gleichmäßige Verteilung von Hf und C im untersuchten Volumen ist einerseits in Abb. 4.3 ersichtlich und wird andererseits durch die sehr kleinen μ Werte in Tab. 4.1 bestätigt. Die Verteilung der Hf und C Atome und die μ Werte der anderen Atomsondenmessungen lieferten ähnliche Ergebnisse, dadurch kann die Segregation von Hf und C und somit die Existenz von Karbiden in diesen sehr kleinen untersuchten Bereichen ausgeschlossen werden. Einzig der μ Wert von Ga weist auf eine Segregation hin. Da Ga allerdings durch die Präparation in die Probe eingebracht wird und dadurch vornehmlich auch nur in den Randbereichen vorkommt, ist ein erhöhter μ Wert als Hinweis auf Segregation nur folgerichtig.

Tab. 4.1.: Chemische Analyse des gesinterten Versuchsmaterials. Die Daten der chemischen Zusammensetzung wurden von Plansee SE zur Verfügung gestellt. Die chemische Zusammensetzung der Matrix ist ein Mittelwert aus drei Atomsondenmessungen.

Element	Gehalt Gesamt [at%]	Gehalt in der Matrix [at%]	μ [-]
Mo	98,7087	99,8562	-
Hf	0,6618	0,2811	0,0057
C	0,4954	0,0012	0,0004
O	0,0394	-	
W	0,0066	0,0063	0,001
Ti	0,0213	0,0114	0,0057
Zr	0,0096	0,0038	0,0001
H	0,0571	-	
Ta	-	0,0058	0,0075
Ga	-	0,0161	0,105

Das Ergebnis der Messung des Hf Gehalts mit der Mikrosonde ist in Abb. 4.4 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Hf Gehalt in Abhängigkeit vom jeweiligen Messpunkt schwankt. Diese Schwankung ist auf die in Kapitel 4.1.2 beschriebene Verteilung der HfC_{sin} Teilchen im Gefüge zurückzuführen. Befinden sich zufällig große bzw. viele HfC_{sin} Teilchen im angeregten Volumen des Probenstrahls resultiert daraus ein hoher Hf Gehalt und umgekehrt. Messpunkte ohne HfC Teilchen spiegeln den Hf Gehalt in Lösung wieder und sollten einen

unteren Schwellwert bilden. Wie in Abb. 4.4 ersichtlich, bildet sich dieser Schwellwert im Bereich von ungefähr 0,30 at% Hf und stimmt somit gut mit den Ergebnissen der Atomsondenmessungen überein.

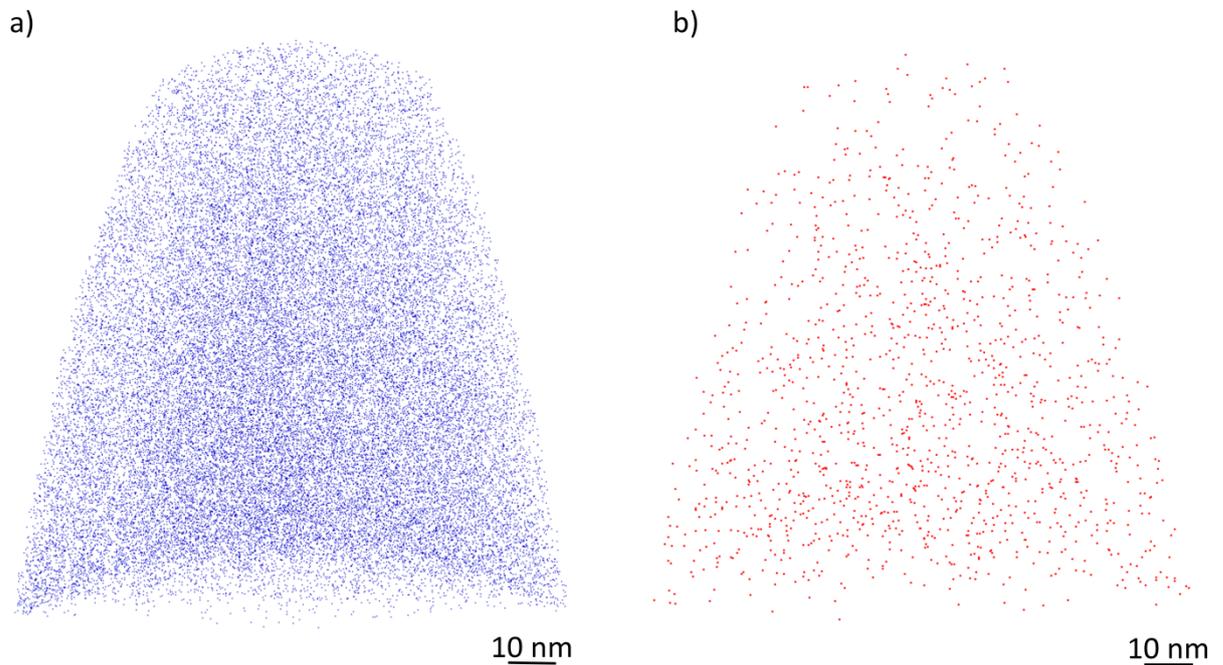


Abb. 4.3.: 3D Rückkonstruktion einer Atomsondenmessung der Matrix des gesinterten Zustands. a) Hf Verteilung (blau); b) C Verteilung (rot).

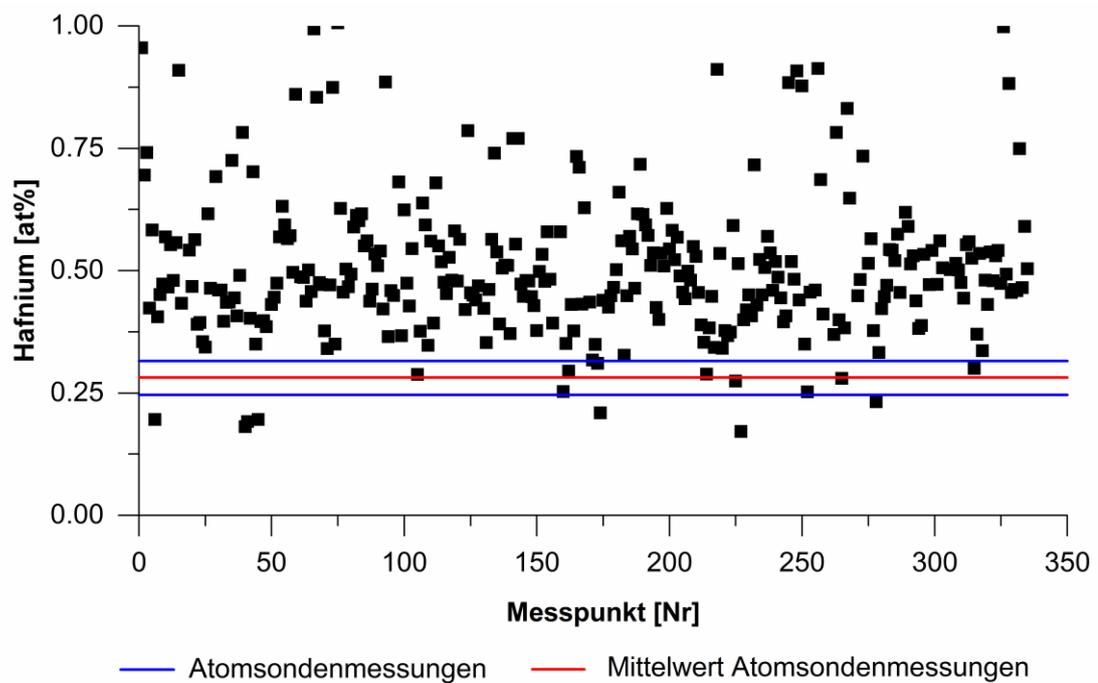


Abb. 4.4.: Mikrosondenmessung des Hf Gehalts der Molybdänmatrix des Versuchsmaterials im gesinterten Zustand.

4.2 Charakterisierung des Materials im verformten Zustand

Um die Auswirkungen der Auslagerung quantifizieren zu können, wird ein Bezugspunkt bzw. Ausgangspunkt benötigt. Hierfür wird das Probenmaterial mit einem $\varphi = 0,35$ verformt, jedoch nicht ausgelagert. Durch die Umformung ist dieser Zustand im Vergleich zum gesinterten Material bereits durch Versetzungs- und Subkornbildung gehärtet, jedoch nicht ausscheidungsgehärtet. Somit dient dieser Zustand als idealer Referenzpunkt zur Bewertung der mikrostrukturellen Veränderungen während des Auslagerns.

4.2.1 Härte

Die Makro- bzw. Mikrohärtigkeit des Versuchsmaterials im umgeformten Zustand betragen 260 ± 4 HV 10 bzw. 281 ± 19 HV 0,1. Es ist ein deutlicher Anstieg im Vergleich zur Härte des gesinterten Materials durch Verfestigung infolge von Versetzungs- und Subkornbildung, zu beobachten. Die Makrohärte steigt dadurch von 175 HV 10 auf 260 HV 10 und die Mikrohärtigkeit von 211 HV 0,1 auf 281 HV 0,1. Diese Härtewerte dienen als Bezugspunkt zur Quantifizierung der Härtezunahme durch Teilchenbildung.

4.2.2 Mikrostruktur

Eine REM Aufnahme der Mikrostruktur des bei T_{Def} umgeformten Versuchsmaterials ist in Abb. 4.5 zu sehen. Im Vergleich zu Abb. 4.2 ist eine für krz Metalle typische durch Verformung und Erholung entstandene Subkornstruktur zu erkennen. Die charakteristische Größe der Subkörner beträgt ca. $1 \mu\text{m}$ [13]. Des Weiteren sind stehende HfC_{Sin} Teilchen mit der charakteristischen rechteckigen Ausrichtung zueinander zu erkennen. Zusätzlich ist eine Korngrenze im unteren Bereich des Bildes zu sehen. Die unterschiedliche Orientierung der angrenzenden Körner kann indirekt durch die unterschiedliche Ausrichtung der stehenden HfC_{Sin} Partikel in den Körnern erkannt werden. Durch den geringen logarithmischen Umformgrad sind Poren in diesem Zustand noch nicht geschlossen und ebenfalls zu erkennen.

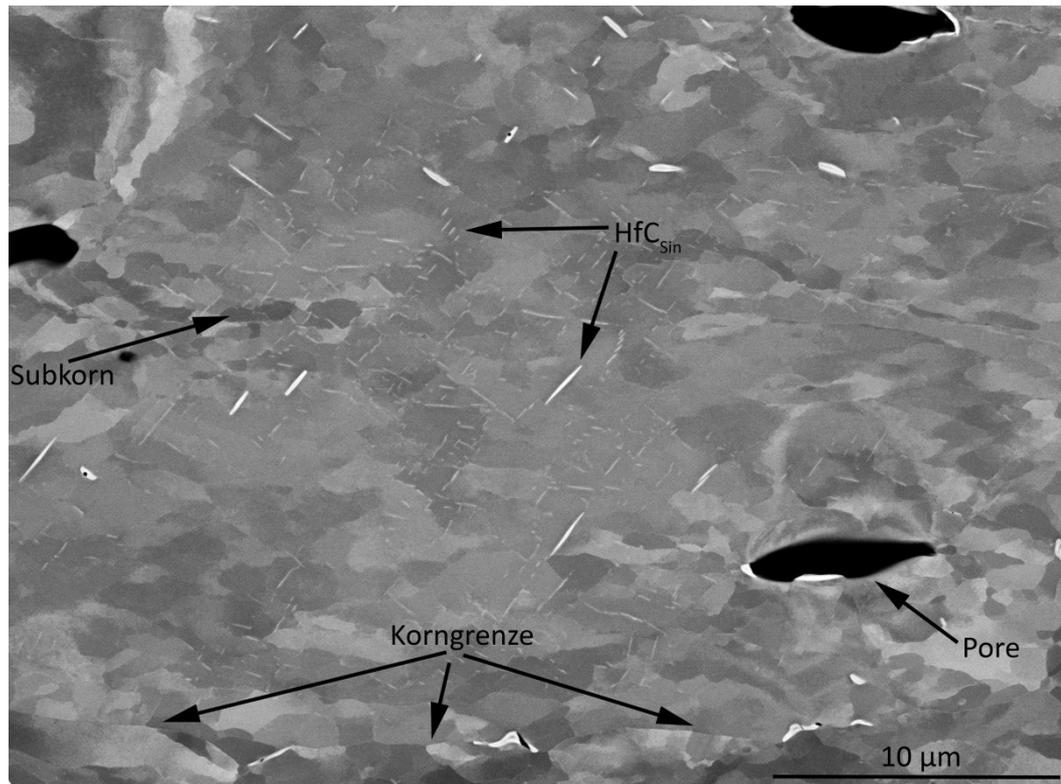


Abb. 4.5.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des bei T_{Def} umgeformten ($\varphi = 0,35$), jedoch nicht ausgelagerten Zustands im BSE Kontrast.

4.3 Ausscheidungskinetik bei 1100°C

4.3.1 Härte- und Festigkeitsentwicklung

Die Ergebnisse der Zweistufendeformationsversuche bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C sind in Abb. 4.6 und Abb. 4.7 dargestellt. In Abb. 4.6 sind ausgewählte Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zweistufendeformationsversuche einer einstufigen Umformung gegenüber gestellt. Es ist zu erkennen, dass die Kurven der Zweistufendeformationsversuche nach der Auslagerung von der einstufigen Umformung abweichen. Diese Abweichungen sind jedoch eher gering und zeigen auch keine Entwicklung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit. Zusätzlich treten diese Abweichungen schon vor der Auslagerung auf, deswegen kann aufgrund dieser Abweichungen nicht auf eine Ausscheidungshärtung geschlossen werden.

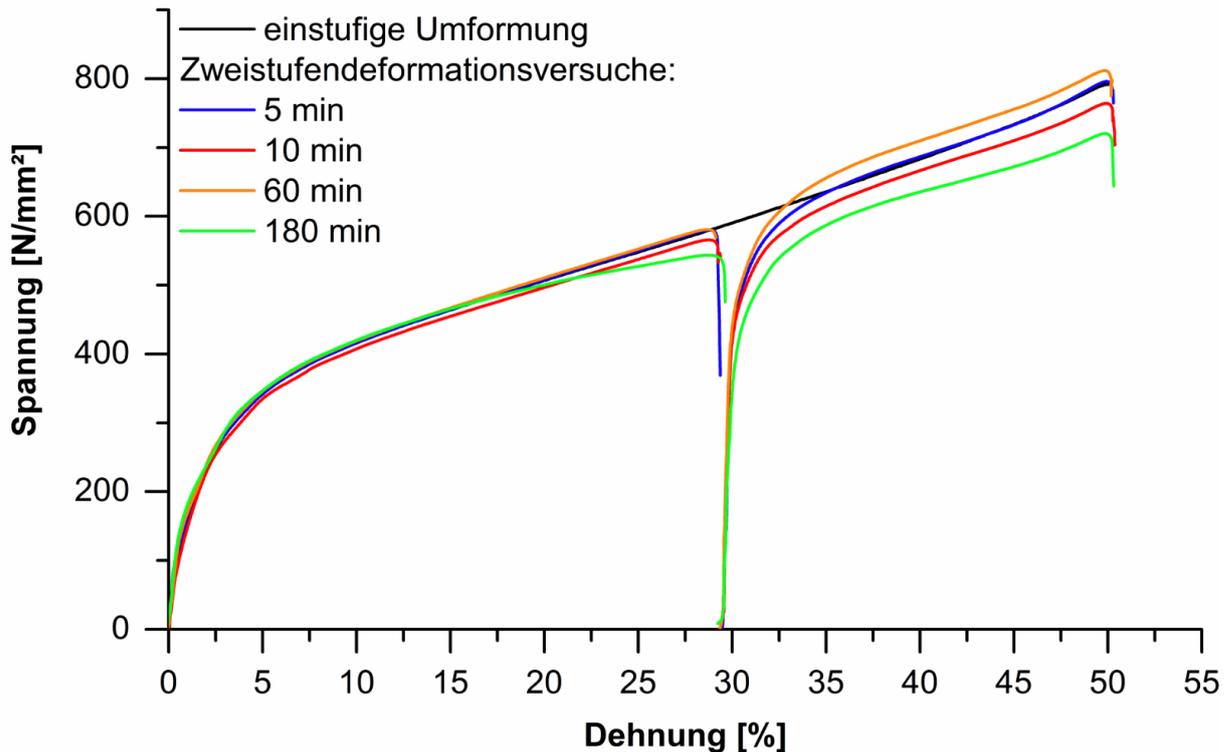


Abb. 4.6.: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zweistufendeformationsversuche bei verschiedenen Auslagerungszeiten und einer Auslagerungstemperatur von 1100°C im Vergleich mit der Spannungs-Dehnungs-Kurve einer einstufigen Kompression.

In Abb. 4.7 ist die Entwicklung des aus den Zweistufendeformationsversuchen ermittelten HRs mit der Auslagerungszeit zu sehen. Das HR ist für alle Auslagerungszeiten leicht negativ von -2 % bei 5 min bis -9 % bei 300 min Auslagerungszeit. Nur bei einer Auslagerungszeit von 60 min ergibt sich für das HR ein positiver Wert von 5 %. Da das HR den Mittelwert von nur 2 Messungen je Zustand darstellt, werden leichte Abweichungen von Null, wie bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C zu sehen, als das Resultat der Streuung der Messergebnisse angesehen und indizieren keine Aufhärtung oder Erweichung durch Ausscheidung oder Erholung bzw. Rekristallisation.

In Abb. 4.8 ist der Härteverlauf gemessen mit HV 10 bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C dargestellt. Es ist ein Anstieg der Makrohärte durch die Auslagerung zu beobachten. Es ist keine kontinuierliche Entwicklung der Härte in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit zu erkennen. Die Messergebnisse der einzelnen Zustände weisen teilweise große Streuungen auf.

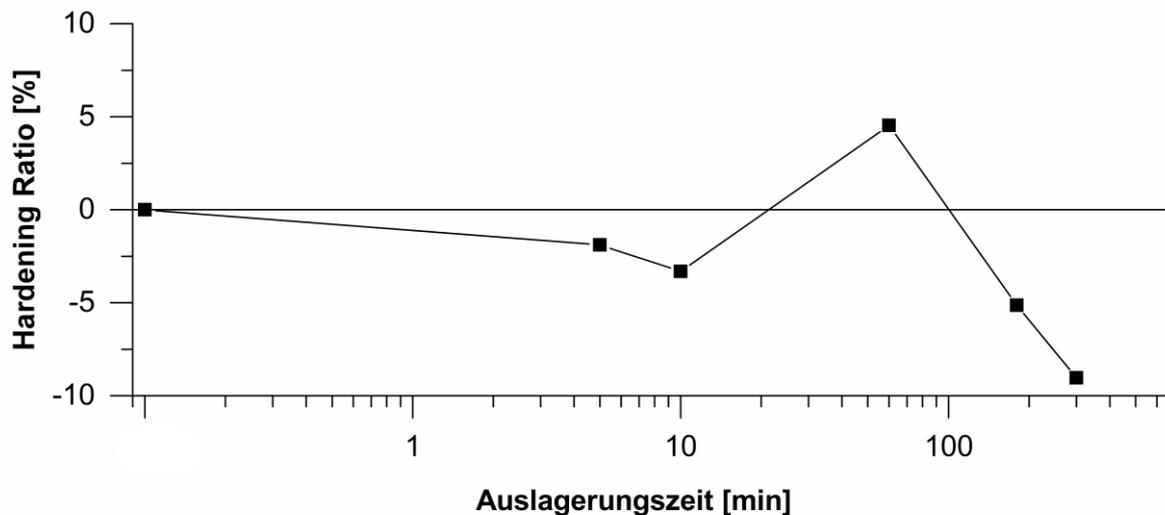


Abb. 4.7.: Entwicklung des HR bei 1100°C Auslagerungstemperatur entlang der logarithmisch dargestellten Zeitachse, beginnend mit einem HR von 0 für keine Auslagerung.

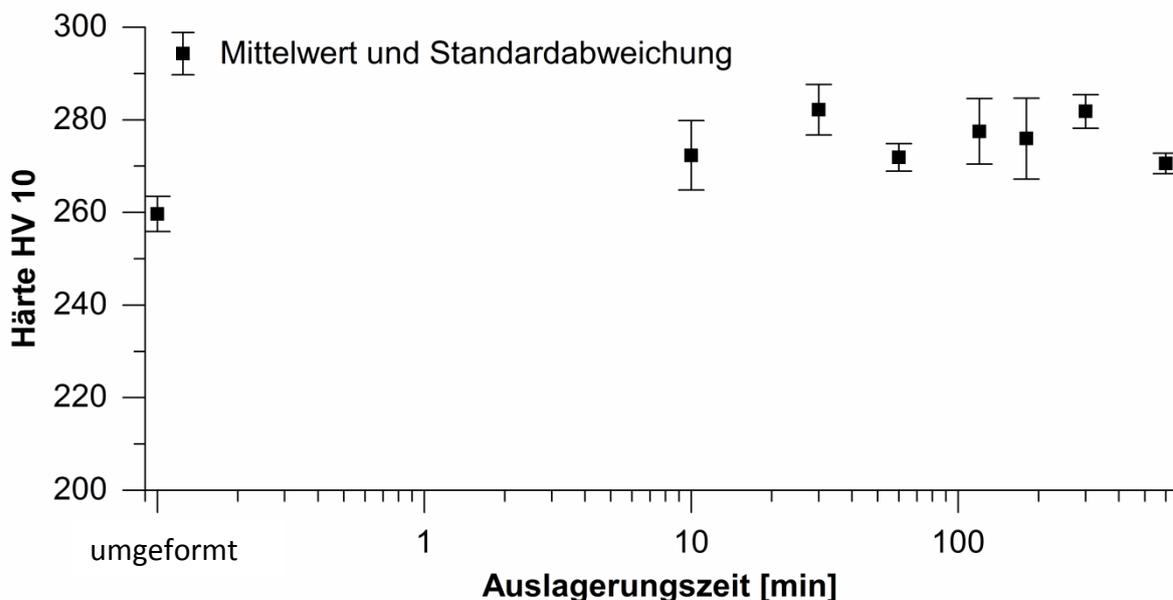


Abb. 4.8.: HV 10 Härteverlauf entlang der logarithmisch dargestellten Zeitachse bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C.

4.3.2 Mikrostruktur und Teilchenentwicklung

Die Mikrostruktur nach der längsten Auslagerung von 600 min bei 1100°C ist in Abb. 4.9 und Abb. 4.10 dargestellt. Mit dem REM, Abb. 4.9, sind keine HfC_{vi} zu sehen und somit kann auch für alle kürzeren Auslagerungszeiten die Detektion von HfC_{vi} mit dem REM ausgeschlossen werden. Entweder wurden keine HfC_{vi} gebildet oder sie sind für eine Abbildung durch das REM zu klein. Mit dem TEM, Abb. 4.10, konnten ebenfalls keine HfC_{vi} nachgewiesen werden

und somit kann ausgeschlossen werden, dass sich bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C bei Auslagerungszeiten < 600 min HfC_{vi} bilden.

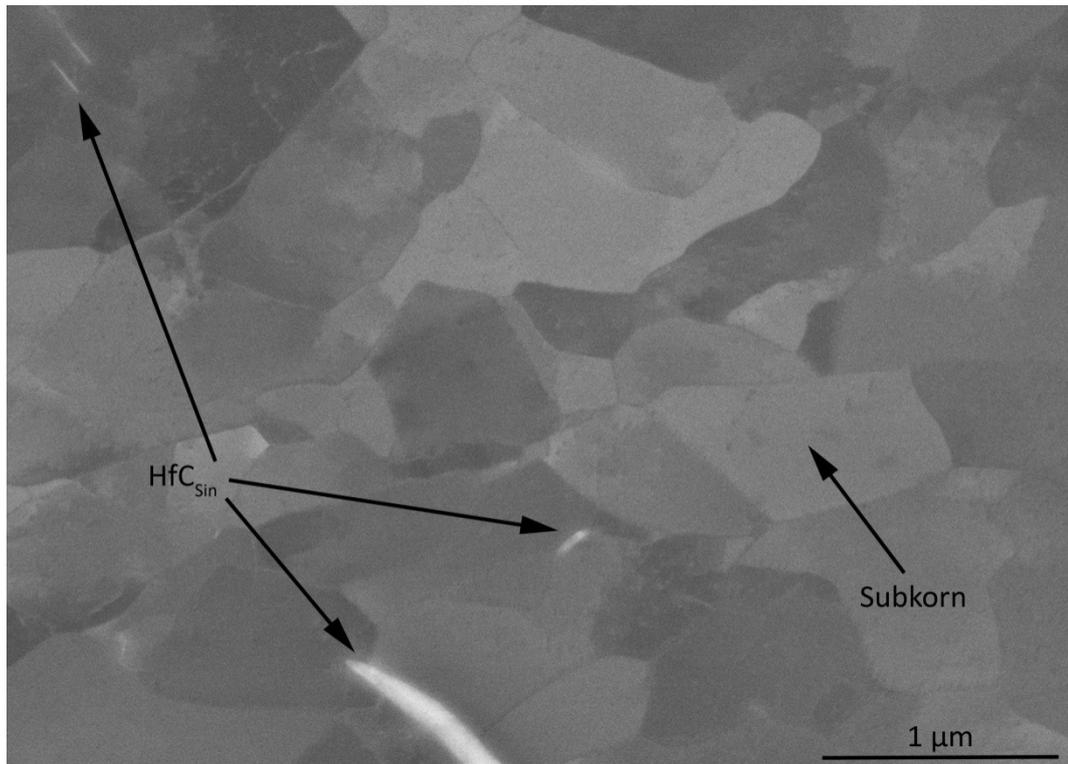


Abb. 4.9.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des Zustands $[1100^{\circ}\text{C}; 600 \text{ min}]$ im BSE Kontrast.

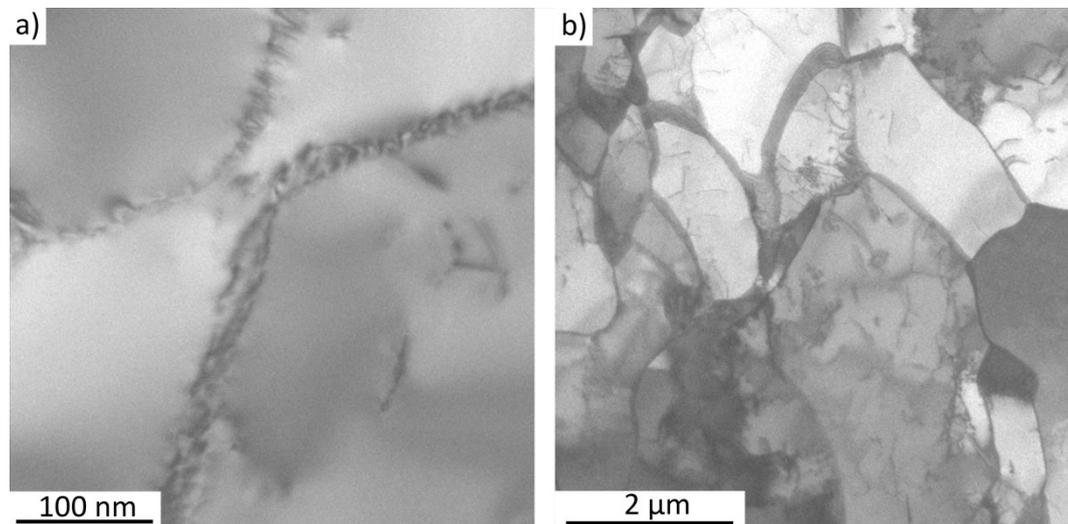


Abb. 4.10.: TEM Aufnahmen der Mikrostruktur des Zustands $[1100^{\circ}\text{C}; 600 \text{ min}]$. a) Detailaufnahme einer Versetzungsstruktur; b) Übersicht über mehrere Subzellen.

4.4 Ausscheidungskinetik bei 1350°C

4.4.1 Härte- und Festigkeitsentwicklung

Die Ergebnisse der Zweistufendeformationsversuche bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C sind in Abb. 4.11 und Abb. 4.12 dargestellt. In Abb. 4.11 ist die Entwicklung der Festigkeit des Versuchsmaterials mit zunehmender Auslagerungsdauer bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C anhand der Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zweistufendeformation zu sehen. Um die Übersichtlichkeit der Darstellung zu gewährleisten, wurden nicht alle Spannungs-Dehnungs-Kurven abgebildet, sondern aussagekräftige Kurven zu charakteristischen Auslagerungszeiten ausgewählt. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der ersten Verformung der Zweistufendeformation verlaufen beinahe identisch zur Referenzkurve der einstufigen Umformung. Die größte Abweichung von der Referenzkurve bei $\sigma_{1,\max}$ beträgt 20 N/mm² und tritt bei [1350°C; 15 min] auf. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der zweiten Verformung der Zweistufendeformation weichen hingegen teilweise deutlich von der Referenzkurve ab. Bis zum Festigkeitsmaximum nach 30 min kommt es mit zunehmender Auslagerungsdauer zu einem Festigkeitsanstieg. Die maximale Spannung der zweiten Verformung $\sigma_{2,\max}$ liegt nach 30 min 175 N/mm² über der Referenzkurve. Anschließend nimmt die Festigkeit mit zunehmender Auslagerungsdauer ab und sinkt schlussendlich wieder unter die Referenzkurve. Die geringste Festigkeit wird bei einer Auslagerungszeit von 420 min erreicht, wobei $\sigma_{2,\max}$ 85 N/mm² unter der Referenzkurve liegt.

Die Entwicklung des HRs mit der Auslagerungszeit bei 1350°C ist in Abb. 4.12 zu sehen. Das HR steigt bereits nach einer Auslagerung von 1 min auf einen Wert von 12 % und erreicht dann sein Maximum nach 30 min mit einem Wert von 26 %. Der Anstieg des HRs verläuft jedoch nicht vollkommen kontinuierlich, sondern nach 3 und 15 min sinkt der HR jeweils im Vergleich zur vorherigen Auslagerungszeit. Nach dem Maximum kommt es mit zunehmender Auslagerungszeit zu einem kontinuierlichem Abfall des HRs. Dieser Abfall führt nach 60 min zu einem HR von 0 % und nach 420 min zu einem HR von -22 %. Die Werte und die Entwicklung des HR zeigen somit mit zunehmender Auslagerungsdauer eine Verfestigung des Materials bis zur maximalen Festigkeit nach 30 min. Anschließend kommt es zu einer Entfestigung des Materials, wobei die Festigkeit des Materials bei Auslagerungszeiten > 60 min unter die Festigkeit des Ausgangsmaterials fällt.

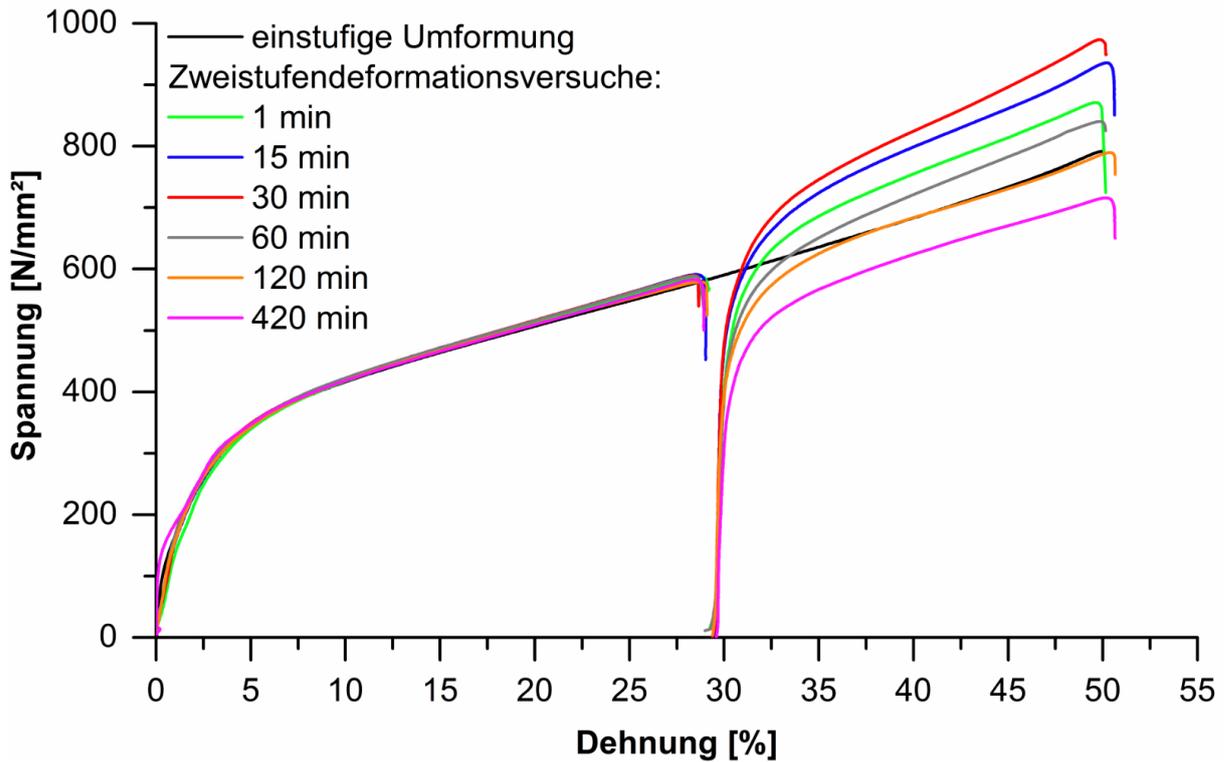


Abb. 4.11.: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zweistufigendeformationsversuche bei verschiedenen Auslagerungszeiten und einer Auslagerungstemperatur von 1350°C im Vergleich mit der Spannungs-Dehnungs-Kurve einer einstufigen Kompression.

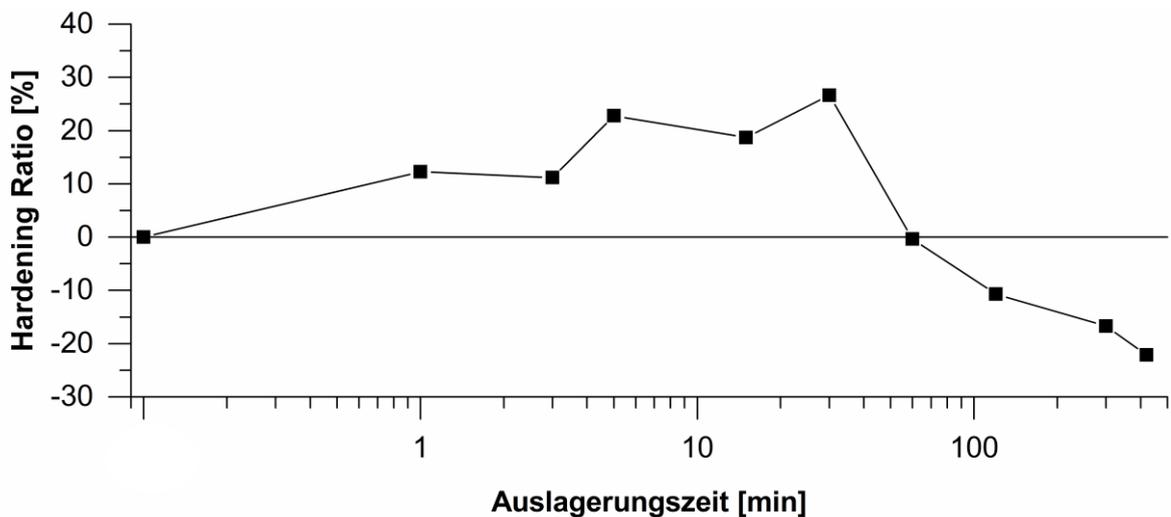


Abb. 4.12.: Entwicklung des HRs bei 1350°C Auslagerungstemperatur entlang der logarithmisch dargestellten Zeitachse, beginnend mit einem HR von 0 für keine Auslagerung.

Der Makrohärteverlauf bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C ist in Abb. 4.13 dargestellt. Es ist eine Härtezunahme bis zum Härtemaximum von 281 HV 10 zu erkennen, wobei dieser maximale Härtewert sowohl nach 5 min als auch nach 30 min auftritt. Bei längeren Auslagerungszeiten fällt die Härte wieder in den Bereich der Ausgangshärte, einer umgeformten jedoch nicht ausgelagerten Probe, von 260 HV 10. Grundsätzlich zeigen die Härtewerte auch hier wieder teilweise hohe Streuungen, allerdings ist ganz klar ein Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit zu erkennen. Zusätzlich verläuft die Entwicklung der Makrohärte im allgemeinen parallel zur Entwicklung des HRs mit der Auslagerungszeit.

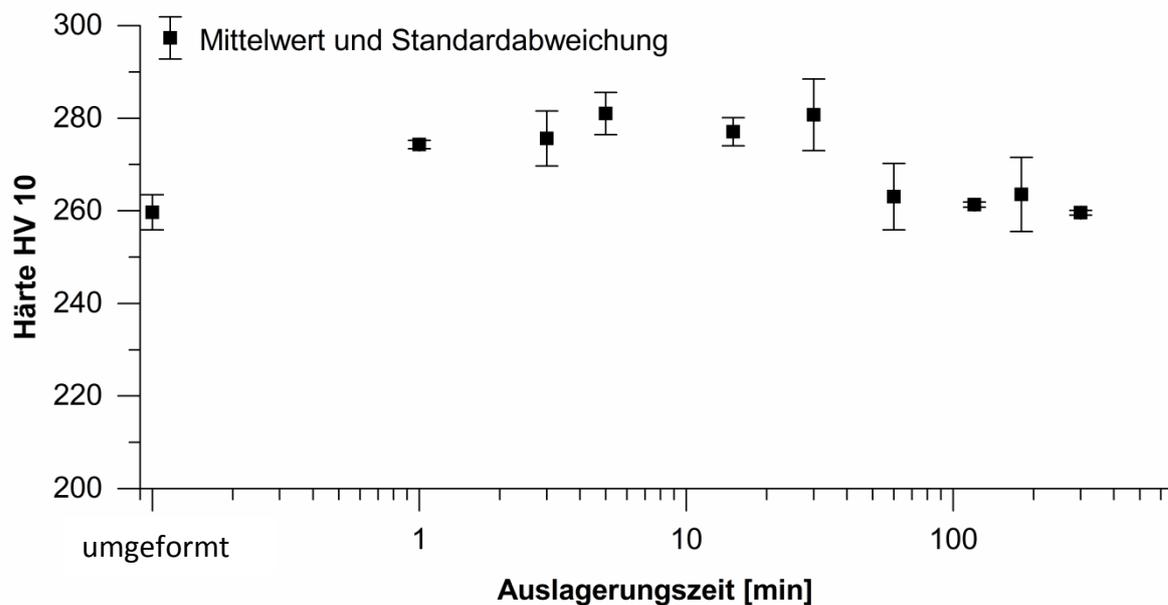


Abb. 4.13.: HV 10 Härteverlauf entlang der logarithmisch dargestellten Zeitachse bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C.

Der Mikro Härteverlauf bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C ist in Abb. 4.14 zu sehen. Obwohl es durch die Auslagerung bei manchen Zuständen zu einem Anstieg der Härte kommt, ist keine Entwicklung der Härte in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit zu erkennen. Die Messergebnisse zeigen großteils sehr hohe Standardabweichungen und die Härteunterschiede zwischen einzelnen Messungen eines Zustandes sind zum Teil größer als die Härteunterschiede zwischen den Zuständen.

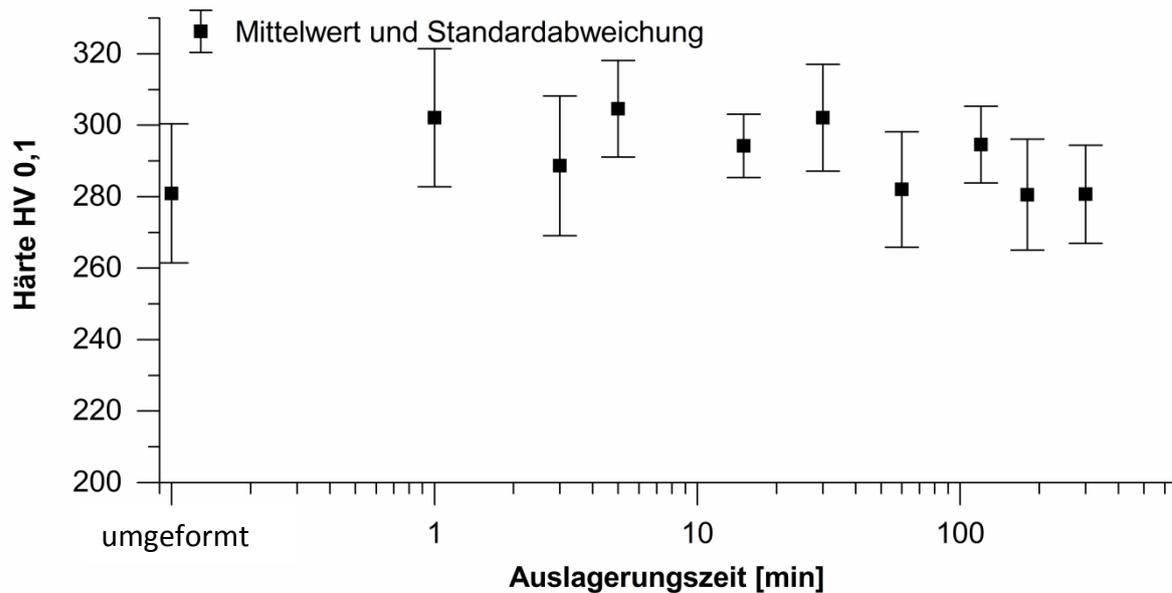


Abb. 4.14.: HV 0,1 Härteverlauf entlang der logarithmisch dargestellten Zeitachse bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C.

4.4.2 Mikrostruktur und Teilchenentwicklung

Abb. 4.15 zeigt eine REM Aufnahme der Mikrostruktur nach einer Auslagerungszeit von 300 min. Die Mikrostruktur zeigt umgeformte Körner mit Subzellstruktur und es sind keine rekristallisierten Bereiche zu erkennen. Somit kann eine Rekristallisation des Gefüges bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C für die untersuchten Auslagerungszeiten < 300 min ausgeschlossen werden.

In Abb. 4.16 ist eine REM Aufnahme der Mikrostruktur einer Probe, welche bei 1350°C für 300 min ausgelagert wurde, zu sehen. Es sind deutlich HfC_{vi} Partikel zu erkennen. Diese haben sich an Subkorn Grenzen, aber auch im Inneren der Körner, vermutlich hauptsächlich an Versetzungen, gebildet.

In Abb. 4.17 ist die Mikrostruktur des Zustandes [1350°C; 1 min] abgebildet. Vermutlich sind ebenfalls HfC_{vi} Partikel, allerdings im Anfangsstadium, zu erkennen. Diese sind jedoch aufgrund der kürzeren Auslagerungszeit wesentlich kleiner als diejenigen in Abb. 4.16 und können deswegen nicht mit Sicherheit als HfC_{vi} identifiziert werden. Die vermutlichen Partikel im Anfangsstadium treten ebenfalls an Subkorn Grenzen und im Inneren der Subkörner auf.

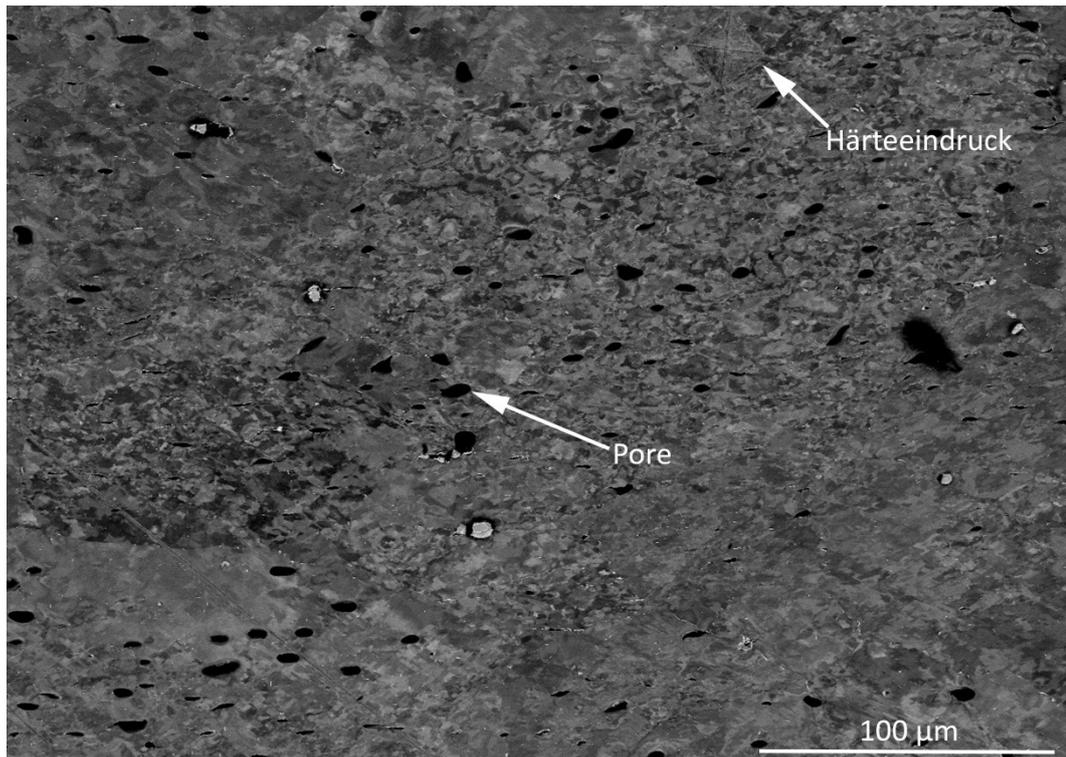


Abb. 4.15.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des Zustands [1350°C; 300 min] im BSE Kontrast mit der charakteristischen Subzellstruktur ohne rekristallisierte Bereiche.

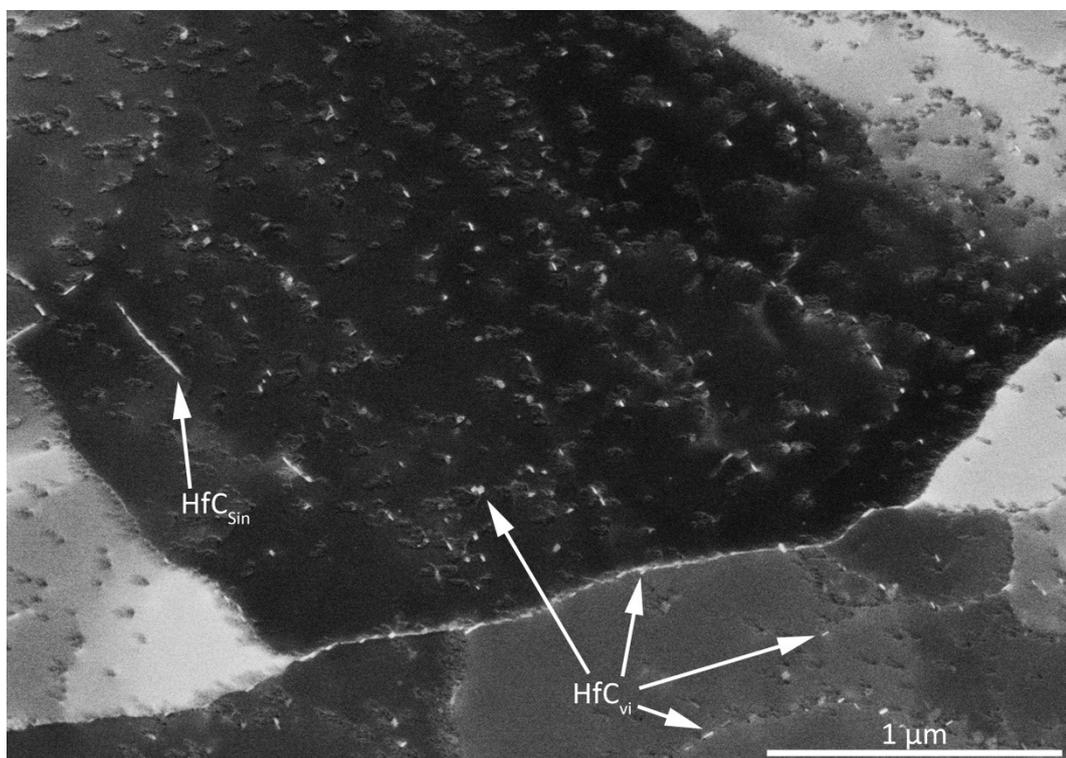


Abb. 4.16.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des Zustands [1350°C; 300 min] im BSE Kontrast.

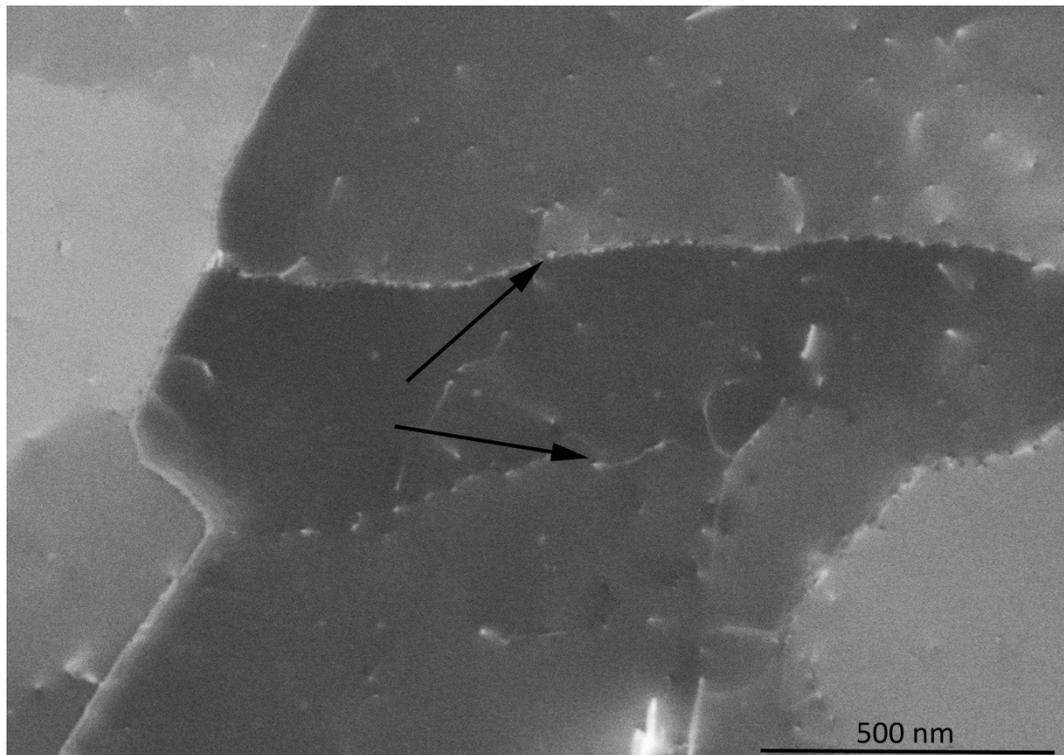


Abb. 4.17.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des Zustands [1350°C; 1 min] im BSE Kontrast. Die schwarzen Pfeile markieren vermutlich HfC_{vi} Teilchen im Anfangsstadium.

Um das Auftreten von HfC_{vi} Teilchen zu bestätigen und ihre Größe zu bestimmen wurden TEM Untersuchungen durchgeführt, hierbei wurden ausgewählte Zustände untersucht. [1350°C; 1 min] wurde untersucht um zu klären, ob bei dieser kurzen Auslagerungszeit schon Teilchen gebildet wurden. [1350°C; 30 min] wurde ausgewählt, weil nach einer Auslagerungszeit von 30 min sowohl Festigkeit als auch Makrohärte und HR maximal waren. [1350°C; 300 min] wurde gewählt, um das Teilchenwachstum zu untersuchen.

In Abb. 4.18 a ist eine TEM Aufnahme des Zustands [1350°C; 1 min] abgebildet. Es sind dunkle Verdickungen an Versetzungen mit einer Größe von einigen nm zu sehen. Diese Verdickungen könnten entweder Anfangsstadien von HfC_{vi} Partikeln oder Versetzungsdurchstoßpunkte sein. Abbildung 4.18 b zeigt eine TEM Aufnahme des Zustands [1350°C; 30 min], in welchem eindeutig die HfC_{vi} Partikel an Versetzungen zu erkennen sind. Die Partikel haben eine durchschnittliche Größe von 9,5 nm und ihre Größenverteilung ist in Abb. 4.19 dargestellt.

Abb. 4.18 c zeigt eine TEM Aufnahme des Zustands [1350°C; 300 min]. Die HfC_{vi} Partikel sowie ihr Auftreten vornehmlich an Versetzungen sind klar zu erkennen. Ebenfalls zu sehen ist die charakteristische Anordnung der plättchenförmigen HfC_{vi} Teilchen in der Molybdänmatrix, die auf der Kante stehen und auf der Fläche liegen. Zusätzlich ist ein HfC_{sin}

Teilchen zu erkennen, welches wesentlich größer ist als die HfC_{vi} Teilchen. Die HfC_{vi} Teilchen haben eine mittlere Größe von 22 nm und ihre Größenverteilung ist in Abb. 4.19 abgebildet.

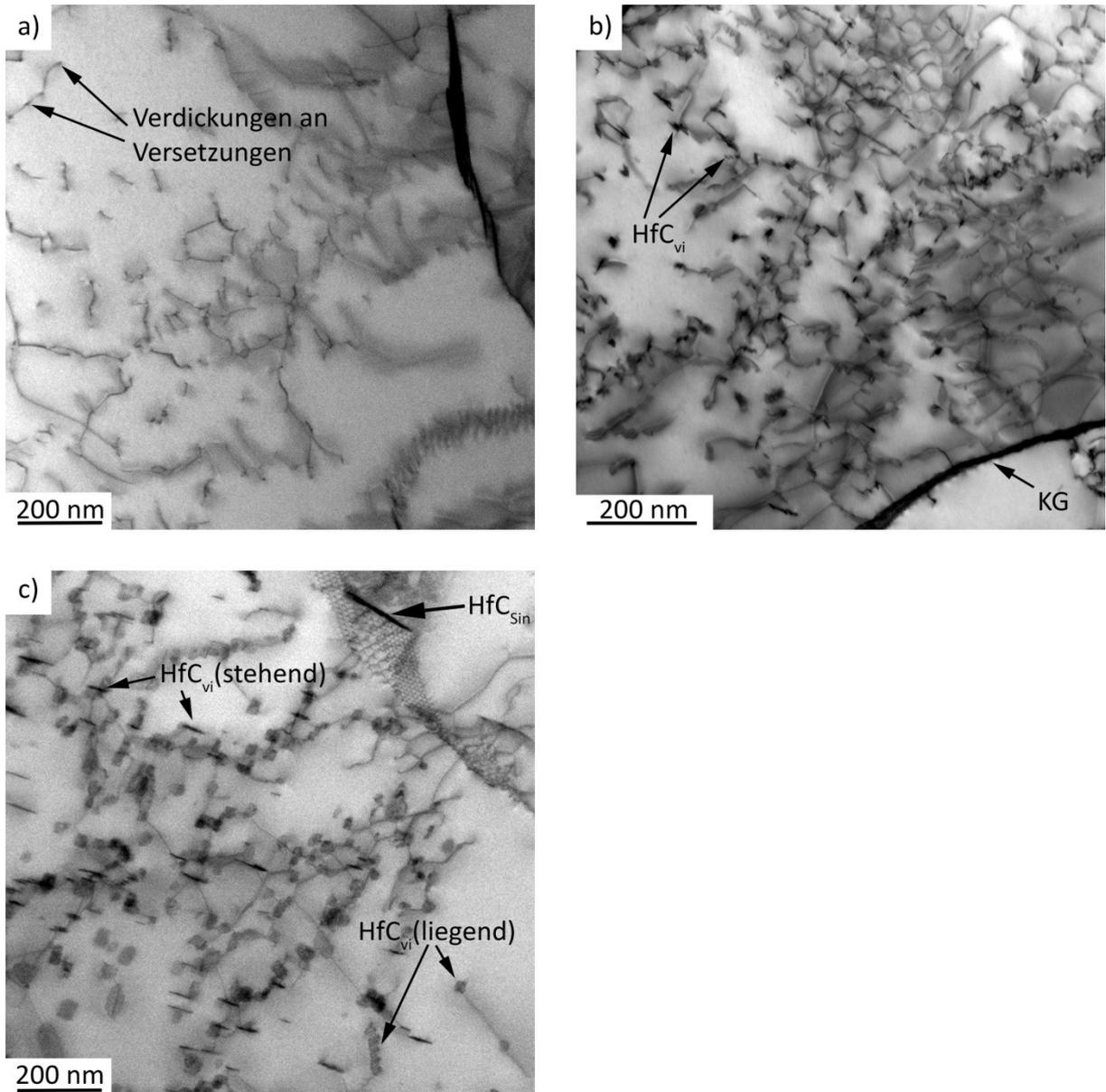


Abb. 4.18.: TEM Aufnahmen von HfC_{vi} Partikeln an Versetzungen in MHC zu verschiedenen Auslagerungszeiten bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C. a) [1350°C; 1 min]; b) [1350°C; 30 min]; c) [1350°C; 300 min].

Die Größenverteilung der Teilchen von Zustand [1350°C; 30 min] ist wesentlich schmäler als von Zustand [1350°C; 300 min]. Dies ist einerseits in Abb. 4.19 ersichtlich und wird andererseits durch die geringere Standardabweichung der Teilchengröße von 3 nm bei [1350°C; 30 min] gegenüber 8 nm bei [1350°C; 300 min] belegt. Die mittlere Teilchengröße nimmt zwischen einer Auslagerungszeit von 30 min und 300 min um 12 nm und somit um 130 % zu.

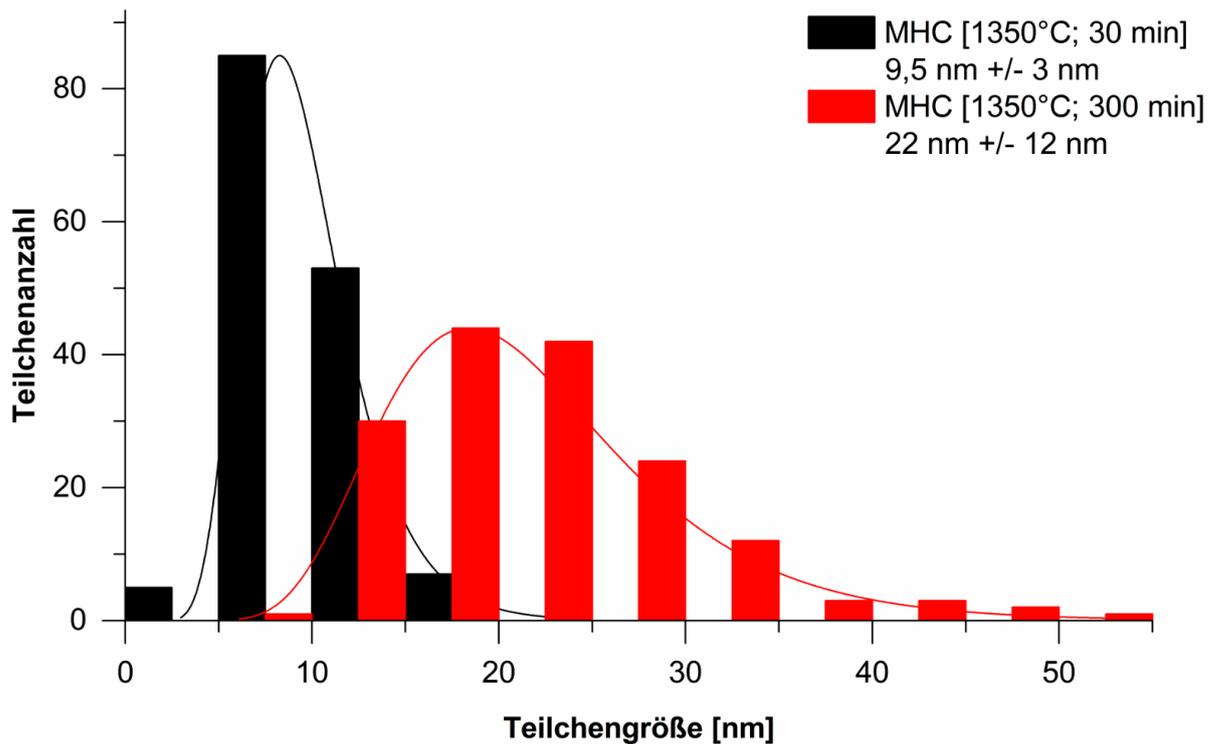


Abb. 4.19.: Teilchengrößenverteilung der HfC_{vi} Teilchen in MHC bei Auslagerungszeiten von 30 und 300 min bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C, angepasst durch eine LogNormal Verteilung. Zusätzlich sind der Mittelwert und die Standardabweichung des jeweiligen Zustands angegeben.

4.5 Ausscheidungskinetik bei 1600°C

4.5.1 Härte- und Festigkeitsentwicklung

Die Entwicklung der Festigkeit des Versuchsmaterials mit zunehmender Auslagerungsdauer bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C ist in Abb. 4.20 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Spannungs-Dehnungs-Kurven der ersten Deformation der Zweistufendeformationsversuche wieder fast identisch zur Referenzkurve verlaufen und bei $\sigma_{1,\max}$ maximal 30 N/mm² unter der Referenzkurve liegen. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der zweiten Verformung der Zweistufendeformation weichen hingegen wieder deutlich von der Referenzkurve ab. Das Festigkeitsmaximum tritt nach 1 min auf und die maximale Spannung der zweiten Verformung $\sigma_{2,\max}$ liegt nach 1 min 20 N/mm² über der Referenzkurve, obwohl $\sigma_{1,\max}$ dieser Probe 25 N/mm² unter der Referenzkurve lag. Anschließend nimmt die Festigkeit mit zunehmender Auslagerungsdauer ab und sinkt wieder unter die Referenzkurve. Die geringste Festigkeit wird bei einer Auslagerungszeit von 60 min erreicht, wobei $\sigma_{2,\max}$ 170 N/mm² unter der Referenzkurve liegt.

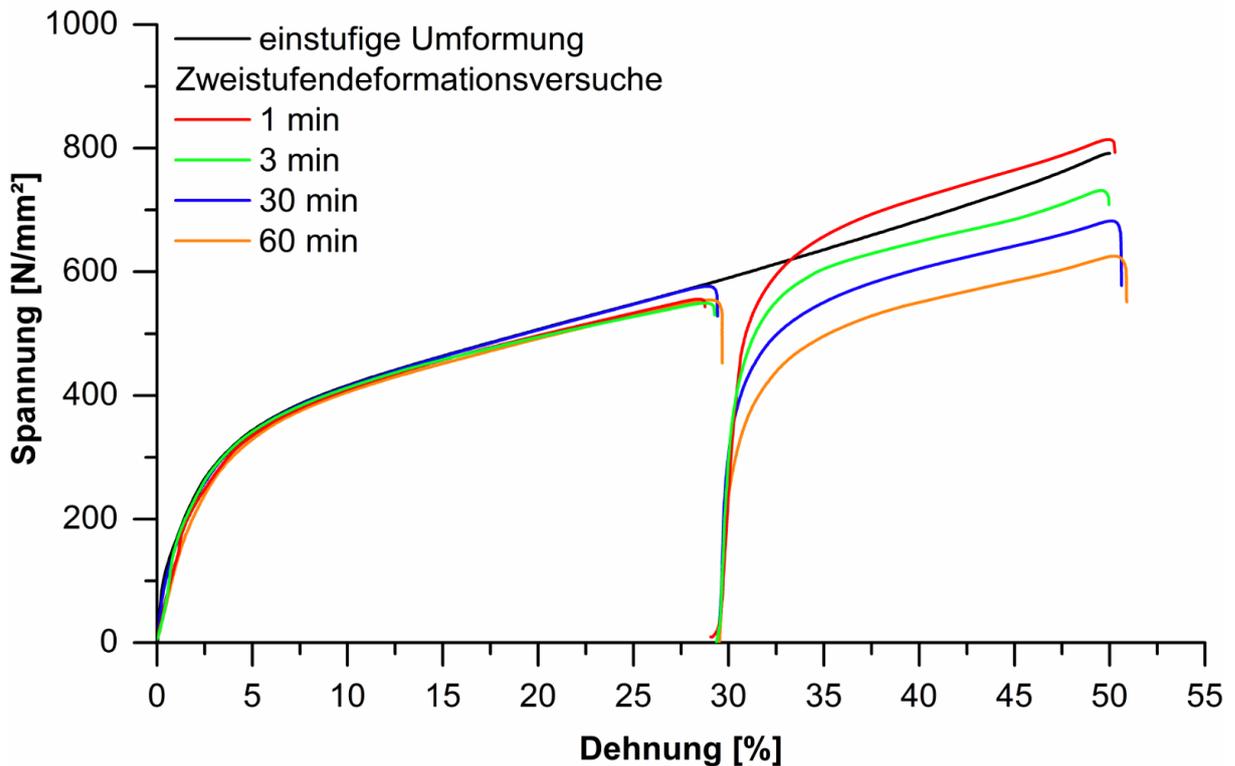


Abb. 4.20.: Spannungs-Dehnungs-Kurven der Zweistufendeformationsversuche bei verschiedenen Auslagerungszeiten und einer Auslagerungstemperatur von 1600°C im Vergleich mit der Spannungs-Dehnungs-Kurve einer einstufigen Kompression.

In Abb. 4.21 ist die Entwicklung des HRs mit der Auslagerungszeit bei 1600°C zu sehen. Das HR steigt durch die Auslagerung bis auf ein Maximum von 19 % nach einer Auslagerungszeit von 1 min. Anschließend kommt es zu einem Abfall des HRs auf 0 % nach 3 min. Dieser Abfall setzt sich mit zunehmender Auslagerungszeit kontinuierlich bis -13 % bei dem Zustand [1600°C; 15 min] fort. Mit fortschreitender Auslagerungszeit sinkt das HR dann rascher auf -52 % nach 60 min. Die Werte und die Entwicklung des HRs zeigen, dass es bereits nach einer Auslagerungsdauer von 0,5 min zu einer deutlichen Verfestigung des Materials kommt und die maximale Festigkeit nach 1 min erreicht wird. Anschließend kommt es zu einer raschen Entfestigung, wobei die Festigkeit des Materials bereits bei Auslagerungszeiten > 3 min unter die Festigkeit des Ausgangsmaterials fällt und es ab Auslagerungszeiten > 15 min zu einer starken Entfestigung kommt.

Der Makrohärteverlauf bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C ist in Abb. 4.22 dargestellt. Es ist ein Anstieg der Härte bis zum Maximum von 277 HV 10 bei einer Auslagerungszeit von 1 min zu erkennen. Anschließend beginnt ein kontinuierlicher Härteabfall, wodurch die Makrohärte nach 15 bzw. 30 min im Bereich der Ausgangshärte des umgeformten Materials liegt. Nach einer Auslagerungszeit von 30 min kommt es dann zu einem deutlich rascherem Härteabfall unter das Ausgangsniveau auf ca. 210 HV 10 nach

90 min, der mit fortschreitender Rekristallisation verbunden ist. Grundsätzlich zeigen die Härtewerte auch hier wieder teilweise hohe Streuungen, allerdings ist ganz klar ein Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit zu erkennen. Zusätzlich verläuft die Entwicklung der Makrohärte im allgemeinen parallel zur Entwicklung des HRs mit der Auslagerungszeit.

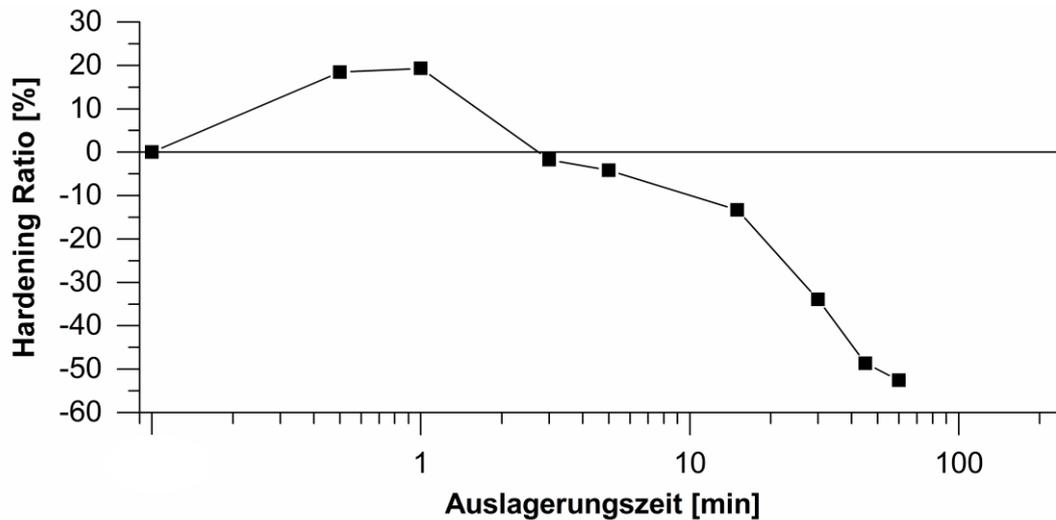


Abb. 4.21.: Entwicklung des HRs bei 1600°C Auslagerungstemperatur entlang der logarithmisch dargestellten Zeitachse beginnend, mit einem HR von 0 für keine Auslagerung.

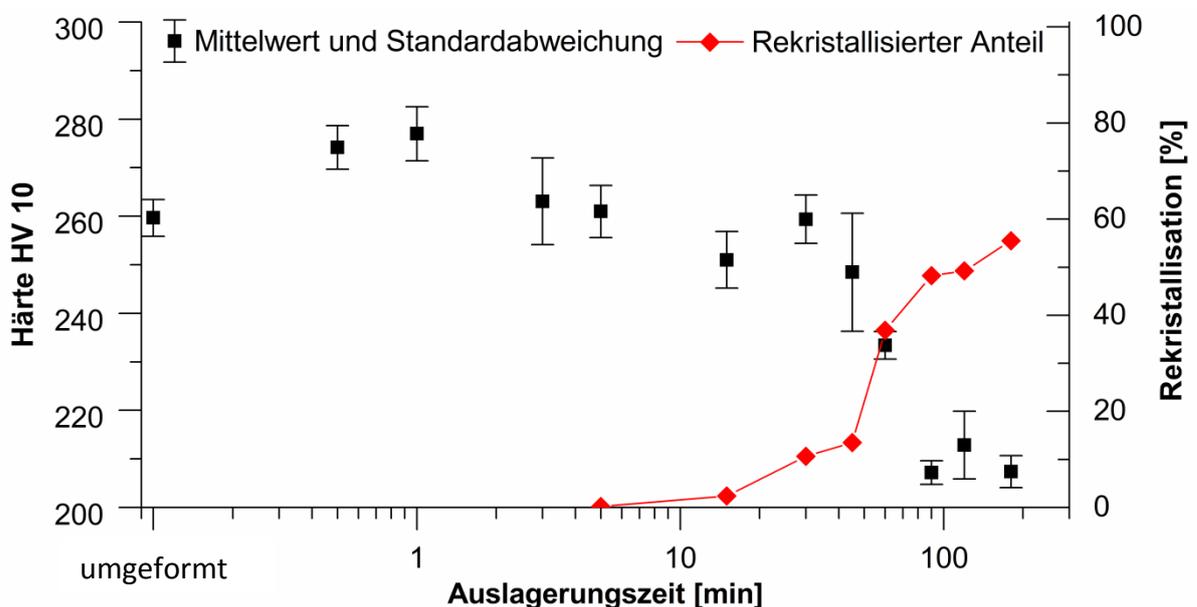


Abb. 4.22.: HV 10 Härteverlauf (links) entlang der logarithmisch dargestellten Zeitachse bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C. Entwicklung des rekristallisierten Anteils des Gefüges (rechts) in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

4.5.2 Mikrostruktur und Teilchenentwicklung

Bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C kommt es mit zunehmender Auslagerungszeit zur teilweisen Rekristallisation des Gefüges. Die Rekristallisation setzt bei einer Auslagerungszeit zwischen 5 und 10 min ein. Der rekristallisierte Anteil des Gefüges erreicht ca. 50 % zwischen 120 und 180 min. Die Zunahme des rekristallisierten Anteils des Gefüges in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit ist in Kapitel 4.5.1 in Abb. 4.22 zu sehen. In Abb. 4.23 ist eine beispielhafte REM Aufnahme der Mikrostruktur nach einer Auslagerungszeit von 60 min dargestellt. Neben Bereichen in denen die Subzellstruktur noch vorhanden ist, sind große rekristallisierte Bereiche zu erkennen. Abbildung 4.24 zeigt eine Detailaufnahme der Mikrostruktur nach einer Auslagerungszeit von 180 min. Es sind ebenfalls Bereiche mit einer noch vorhandenen Subzellstruktur, rekristallisierte Bereiche, HfC_{vi} sowie HfC_{sin} zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Rekristallisationsfront durch die HfC_{sin} Teilchen festgehalten und dadurch die Rekristallisation verzögert wird.

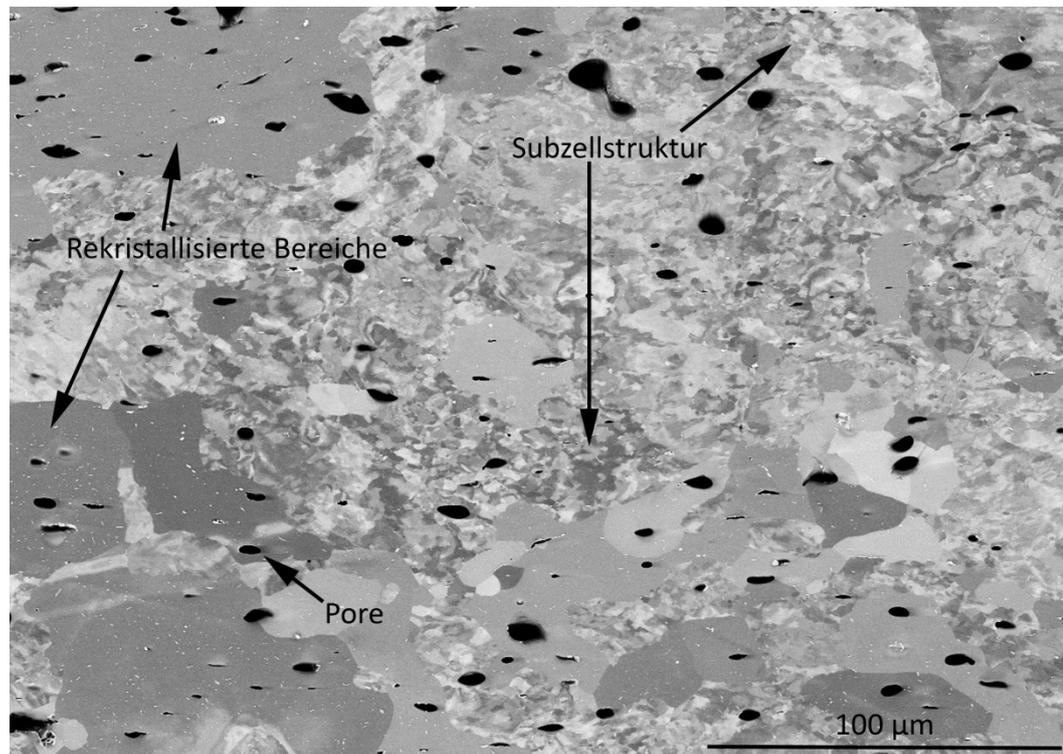


Abb. 4.23.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des Zustands [1600°C; 60 min] im BSE Kontrast mit der charakteristischen Subzellstruktur durch Erholungsprozesse und mit rekristallisierten Bereichen.

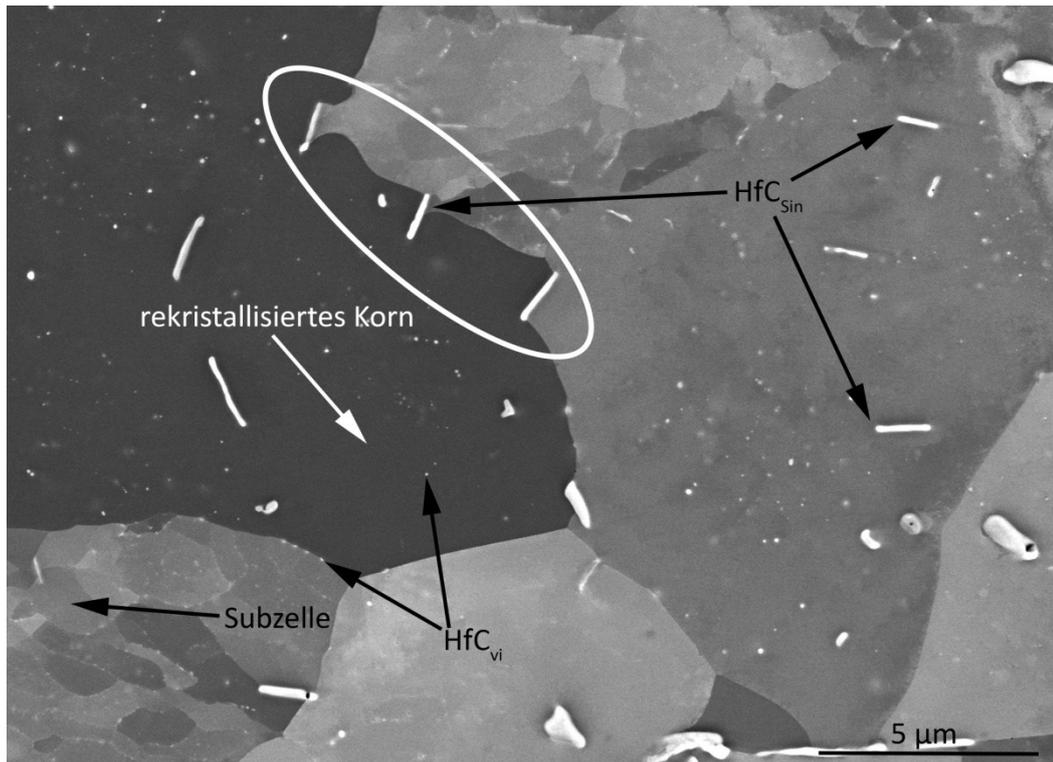


Abb. 4.24.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des Zustands [1600°C; 1800 min] im BSE Kontrast mit der charakteristischen Subzellstruktur, rekristallisierten Bereichen, HfC_{Sin} und HfC_{vi} . Eine Verzögerung der Rekristallisation durch ein Verankern der Rekristallisationsfront durch HfC_{Sin} ist, markiert durch eine weißen Ellipse, zu erkennen.

In Abb. 4.25 ist die Mikrostruktur des Zustandes [1600°C; 0,5 min] abgebildet. Es sind möglicherweise HfC_{vi} im Anfangsstadium zu sehen, aufgrund ihrer geringen Größe können sie jedoch nicht mit Sicherheit identifiziert werden. Nach einer Auslagerungszeit von 1 min jedoch sind die HfC_{vi} Teilchen wesentlich größer und dadurch in REM Aufnahmen, Abb. 4.26, deutlicher zu erkennen. Das bedeutet, dass sich HfC_{vi} Teilchen innerhalb einer Auslagerungszeit von 1 min bilden und somit auch bei allen anderen untersuchten Zuständen mit längeren Auslagerungszeiten HfC_{vi} Teilchen vorhanden sein müssen.

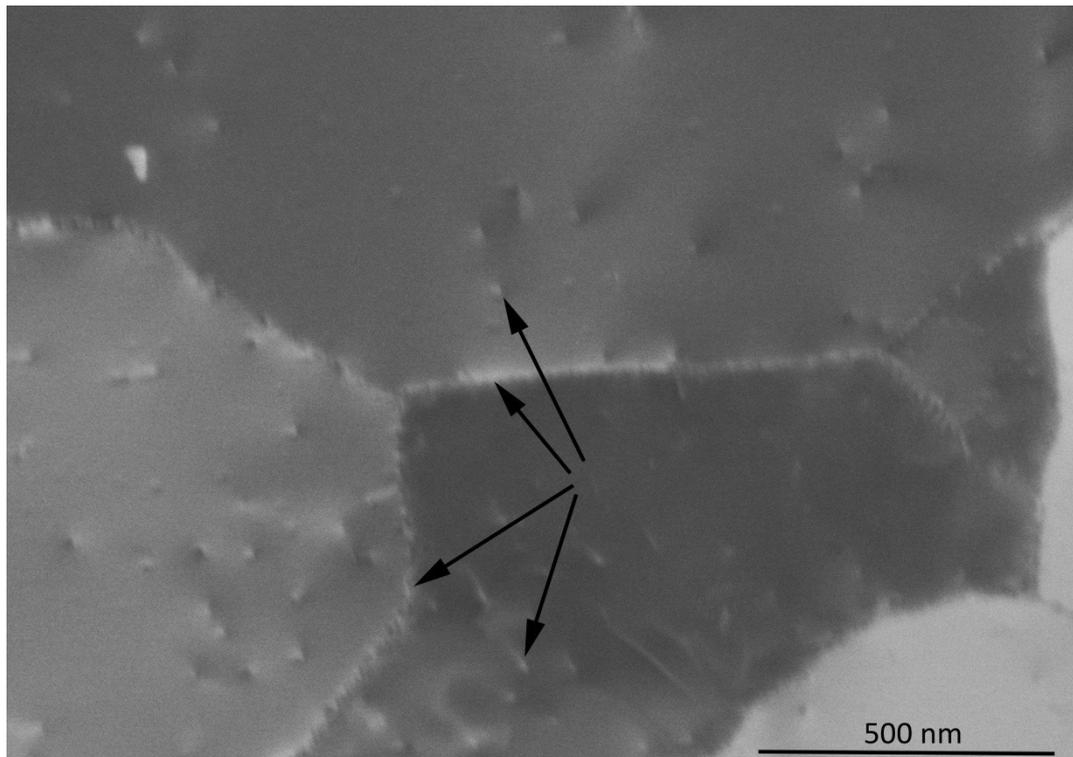


Abb. 4.25.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des Zustands [1600°C; 0,5 min] im BSE Kontrast. Die schwarzen Pfeile markieren die vermutlichen HfC_{vi} im Anfangsstadium.

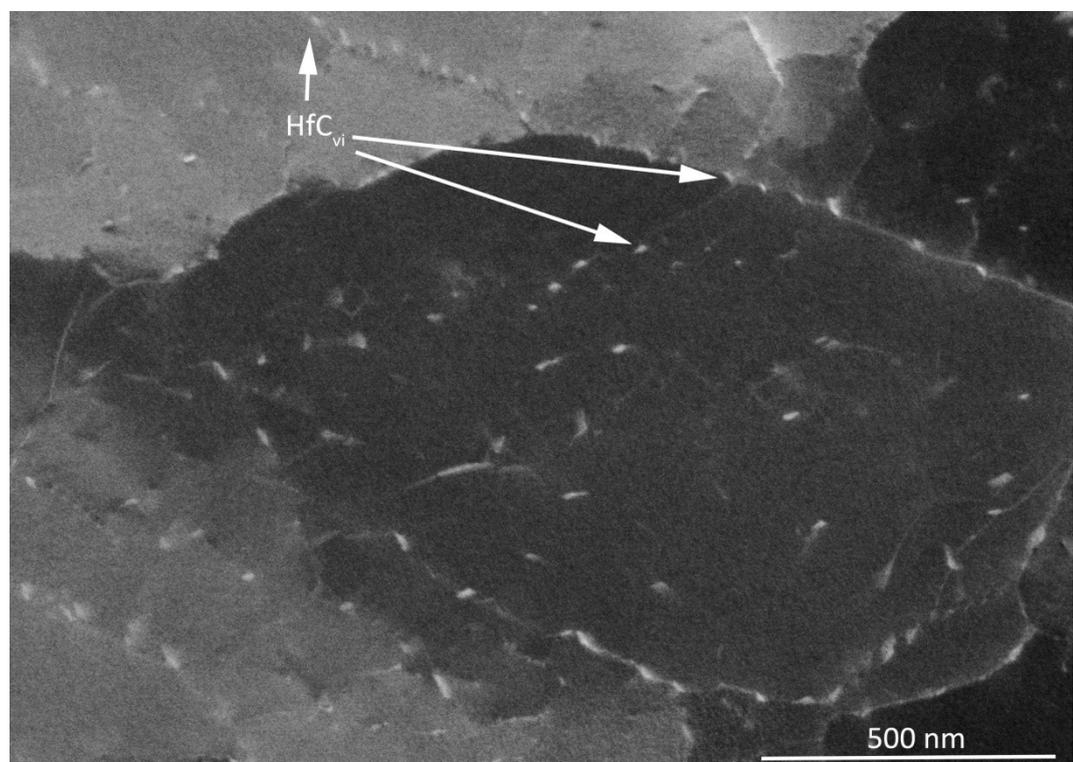


Abb. 4.26.: REM Aufnahme der Mikrostruktur des Zustands [1600°C; 1 min] im BSE Kontrast.

Um die Größe der HfC_{vi} Teilchen im Maximum der Härte bzw. des HRs zu bestimmen und die Entwicklung der Teilchengröße verfolgen zu können, wurden TEM Untersuchungen der Zustände [1600°C; 1 min] und [1600°C; 45 min] durchgeführt. In Abb. 4.27 a ist eine TEM Aufnahme des Zustandes [1600°C; 1 min] dargestellt. Es sind HfC_{vi} Teilchen mit einer durchschnittlichen Größe von 13 nm vorrangig an Versetzungen zu erkennen. Die Größenverteilung der HfC_{vi} Teilchen im Zustand [1600°C; 1 min] ist in Abb. 4.28 dargestellt. In Abb. 4.27 b ist eine TEM Aufnahme des Zustandes [1600°C; 45 min] zu sehen. Es sind sowohl auf der Kante stehende, als auch auf der Fläche liegende HfC_{vi} Teilchen, ebenfalls hauptsächlich an Versetzungen, in der Matrix zu erkennen. Die HfC_{vi} Teilchen des Zustandes [1600°C; 45 min] haben eine durchschnittliche Größe von 39 nm und ihre Größenverteilung ist in Abb. 4.28 dargestellt. Die Größenverteilung der HfC_{vi} Teilchen ist nach einer Auslagerungszeit von 1 min wesentlich schmaler als nach 300 min Auslagerung. Das ist einerseits in Abb. 4.28 ersichtlich und andererseits an den unterschiedlichen Standardabweichungen der mittleren Teilchengrößen von 6 nm bei [1600°C; 1 min] und von 14 nm bei [1600°C; 45 min] zu erkennen. Die mittlere Teilchengröße nimmt zwischen diesen beiden Zuständen um 27 nm und somit um 225 % zu.

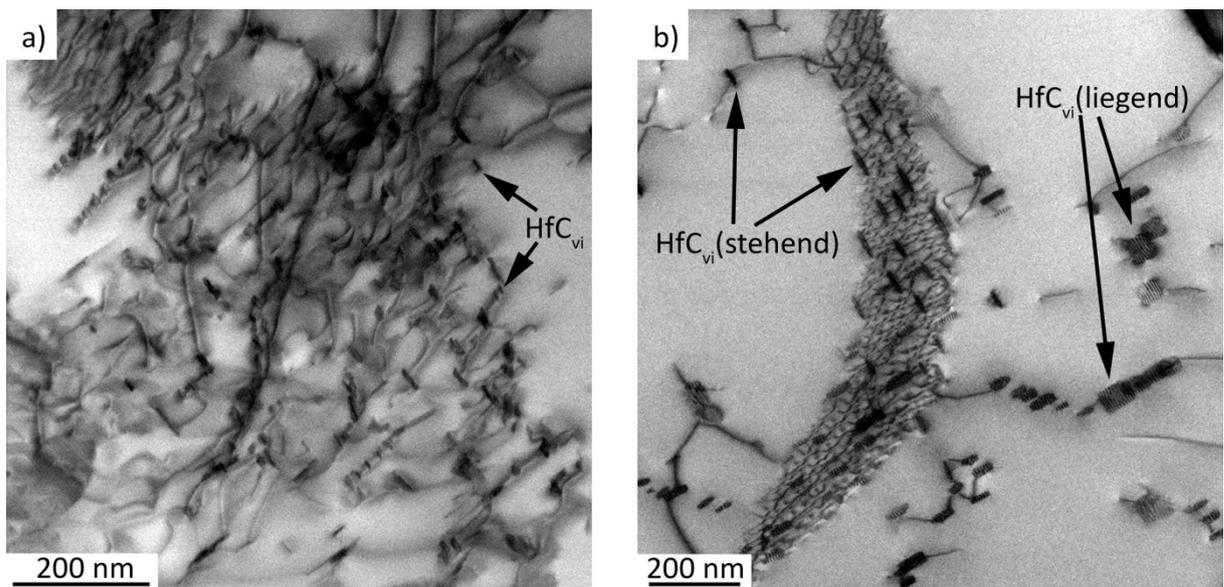


Abb. 4.27.: TEM Aufnahmen von HfC_{vi} Partikeln an Versetzungen in MHC zu verschiedenen Zuständen. a) [1600°C; 1 min]; b) [1600°C; 45 min].

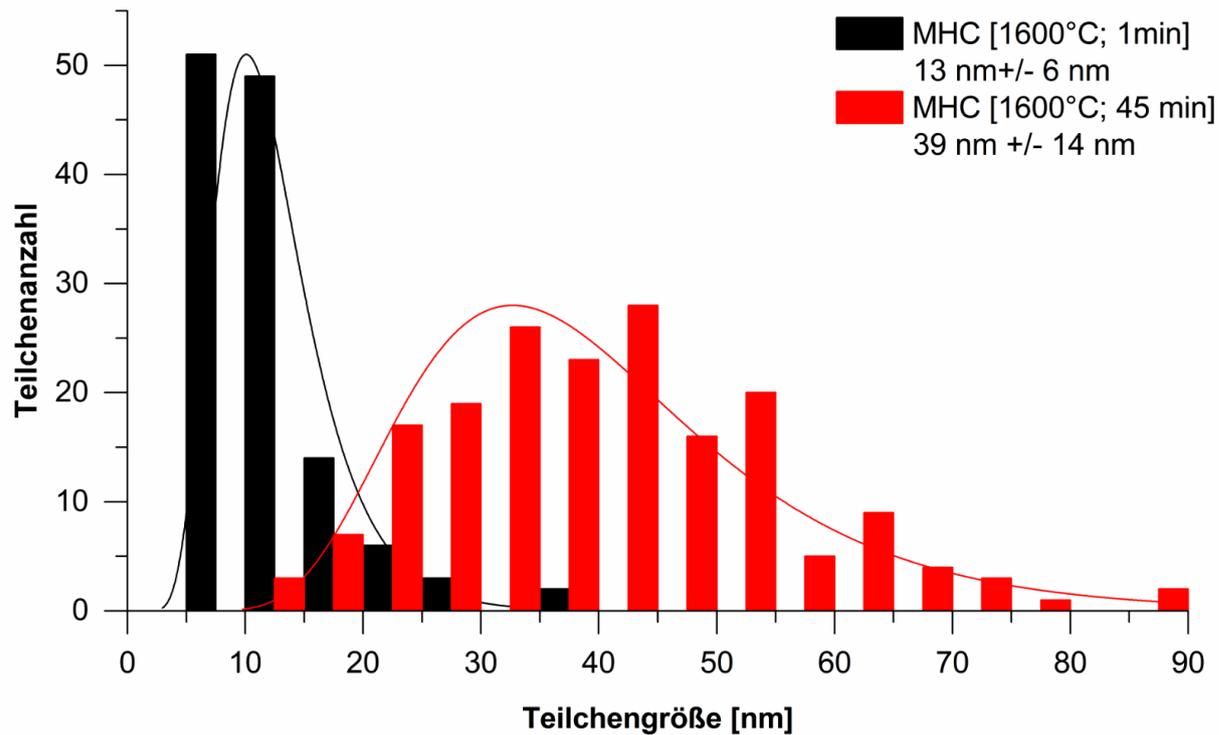


Abb. 4.28.: Teilchengrößenverteilung der HfC_{vi} Teilchen in MHC bei Auslagerungszeiten von 1 und 45 min bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C, angepasst durch eine LogNormal Verteilung. Zusätzlich sind der Mittelwert und die Standardabweichung des jeweiligen Zustands angegeben.

4.6 Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm

Das abschließende Resultat dieser Studie ist ein Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramm, Abb. 4.29. Dieses konnte aufgrund der Ergebnisse dieser Diplomarbeit erstellt werden. Da es bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C innerhalb der untersuchten Auslagerungszeiten nicht zur Bildung von HfC_{vi} gekommen ist, konnten allerdings leider nur einzelne Punkte und keine Kurve für den Beginn der Ausscheidungsbildung eingezeichnet werden. Dasselbe gilt für das Härte-/Festigkeitsmaximum und den Rekristallisationsbeginn, wobei dieser nur bei 1600°C bekannt ist. In Abb. 4.29 ist zu sehen, dass der Beginn der Ausscheidungsbildung bei 1600°C (0,5 min) und 1350°C (1 min) zu ähnlichen Zeiten einsetzt. Das Härte-/Festigkeitsmaximum wird bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C (1 min) jedoch wesentlich früher erreicht als bei 1350°C (30 min). Zusätzlich beginnt bei 1600°C nach 7,5 min die Rekristallisation des Gefüges.

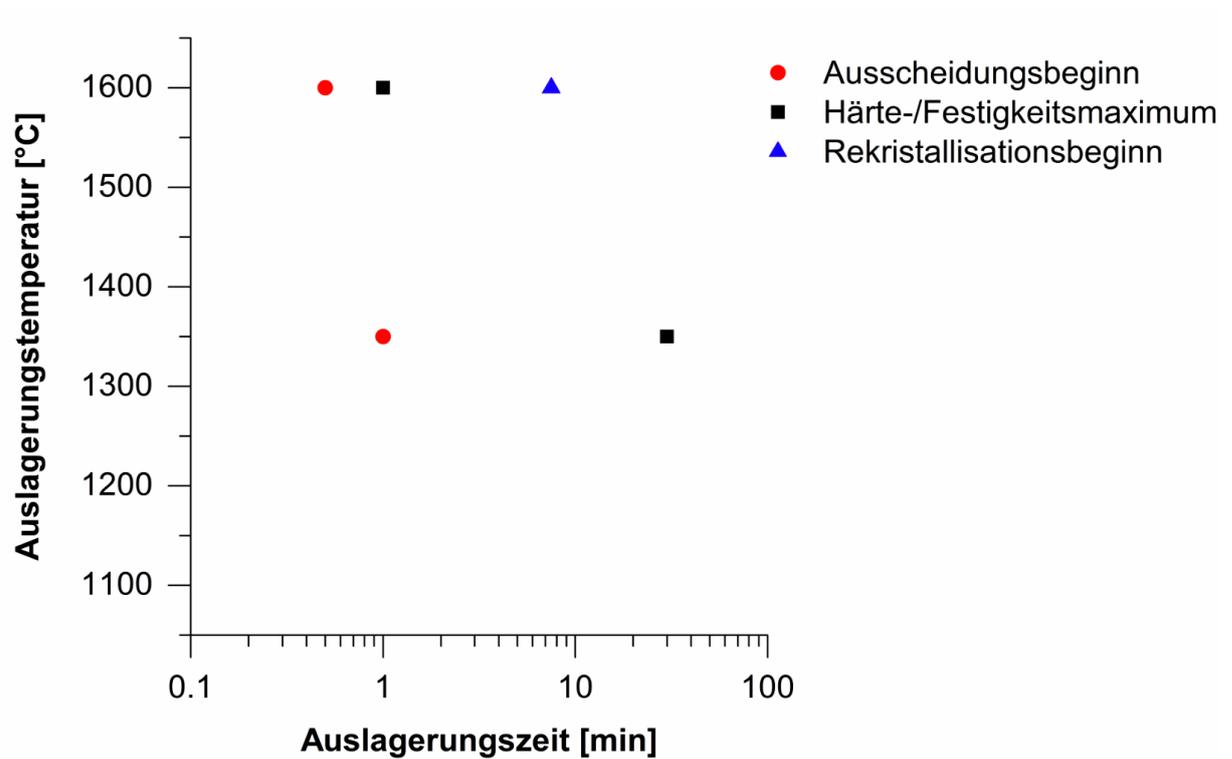


Abb. 4.29.: Ausscheidungsbeginn von HfC_{vi} und Härtemaximum bzw. Rekristallisationsbeginn von MHC in Abhängigkeit von Auslagerungstemperatur und -zeit nach einer Umformung mit $\varphi = 0,35$ und $\dot{\varphi} = 10 \text{ s}^{-1}$.

5 Diskussion

Die Zusammensetzung des in dieser Arbeit untersuchten MHCs (MHC I) unterscheidet sich von der Zusammensetzung der von Lang [13] (MHC II) und Pöhl [9] (MHC III) untersuchten MHC Proben, siehe Tab. 5.1. Der Hf Gehalt ist vergleichbar, der C Gehalt schwankt allerdings, wobei er bei MHC I am geringsten ist. Der O Gehalt schwankt ebenfalls, wobei dieser bei MHC I mit 0,04 at% sehr gering ist. Da O in MHC nur in Form von HfO_2 vorkommt, erklärt der geringe O Gehalt auch das beinahe vollkommene Fehlen von HfO_2 in der Mikrostruktur von MHC I. Durch die geringe Menge HfO_2 wird auch vergleichsweise wenig Hf in HfO_2 abgebunden, siehe Tab. 5.2. Das in HfO_2 abgebundene Hf steht nicht mehr zur Bildung anderer Phasen zur Verfügung und wird deswegen bei der Berechnung des Verhältnisses von Hf zu C nicht berücksichtigt. In Tab. 5.1 ist zu sehen, dass dieses Verhältnis bei MHC I doppelt so groß ist wie bei MHC II und bei MHC III zwischen diesen beiden liegt.

Tab. 5.1.: Anteile der wichtigsten Elemente an der Zusammensetzung des in dieser Arbeit untersuchten MHCs (MHC I) im Vergleich zu den von Lang [13] (MHC II) und Pöhl [9] (MHC III) untersuchten MHC Proben sowie das Verhältnis von Hf zu C ohne dem in HfO_2 abgebundenem Hf.

	Hf [at%]	C [at%]	O [at%]	$\text{Hf}_{\text{ungebunden an O}} / \text{C}$ [-]
MHC I	0,66	0,5	0,04	1,28
MHC II [13]	0,64	0,85	0,34	0,56
MHC III [9]	0,64	0,65	0,22	0,85

Ryan [57] hat festgestellt, dass das Verhältnis von Hf zu C das Verhältnis von HfC zu Mo_2C beeinflusst. Mit steigendem Hf/C Verhältnis ändert sich auch das Verhältnis von HfC zu Mo_2C zugunsten von HfC . Das ist auch bei den drei hier behandelten MHC Proben zu beobachten. Mit steigendem Hf/C Verhältnis steigt auch das Verhältnis von C in HfC_{Sin} zu C in Mo_2C , Tab. 5.2, und somit gleichbedeutend auch das Verhältnis von HfC_{Sin} zu Mo_2C . Da die Menge von HfC_{Sin} bei den drei MHC Proben relativ konstant ist, sinkt mit steigendem Hf/C Verhältnis die Menge an Mo_2C . Das ist auch der Grund für die verhältnismäßig geringe Menge an Mo_2C in der Mikrostruktur von MHC I. Der Eindruck, dass die Menge an HfC_{Sin} in MHC I größer ist als in den beiden anderen MHC Proben konnte nicht bestätigt werden. Allerdings wurde festgestellt, dass in MHC I HfC_{Sin} Teilchen bereits ab einer Größe von ungefähr 200 nm vorkommen. Der Hf Gehalt in Lösung in der Molybdänmatrix ist bei MHC I wesentlich höher, Tab. 5.2, als bei den beiden anderen MHC Proben. In Kombination mit dem sinkendem Mo_2C

Anteil führt das zu einer Änderung des limitierenden Faktors für die maximal auszuscheidenden Menge an HfC_{vi} . HfC_{vi} entsteht aus in der Molybdänmatrix gelöstem Hf und C aus der Auflösung von Mo_2C . Einzig in MHC I ist die Menge an C in Mo_2C geringer als die Menge an Hf in der Molybdänmatrix und dadurch wird der C in Mo_2C zum mengenlimitierenden Faktor für die Bildung von HfC_{vi} .

Tab. 5.2.: Vergleich der Hf und C Verteilung in den einzelnen Phasen unterschiedlicher gesinterter MHC Proben

Phase	MHC I		MHC II [13]		MHC III [9]	
	Hf [at%]	C [at%]	Hf [at%]	C [at%]	Hf [at%]	C [at%]
HfC_{sin}	0,36	0,36	0,36	0,36	0,40	0,40
Mo_2C	-	0,14	-	0,49	-	0,25
HfO_2	0,02	-	0,16	-	0,11	-
Molybdänmatrix	0,28	-	0,12	-	0,13	-

Bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C zeigen die Makrohärtewerte, Abb. 4.8, der ausgelagerten Zustände im allgemeinen einen Anstieg gegenüber der Härte des umgeformten, aber nicht ausgelagerten Zustands. Es ist allerdings kein Härteverlauf in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit zu erkennen. Die Ergebnisse der Zweistufendeformationsversuche hingegen weisen auf keinen Anstieg der Festigkeit aufgrund der Auslagerung hin, Abb. 4.6, bzw. kommt es zu keinem relevantem Anstieg des HRs, Abb. 4.7. Durch TEM Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich auch nach 600 min Auslagerung bei 1100°C keine Teilchen gebildet hatten, Abb. 4.10. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Ergebnissen der Zweistufendeformationsversuche und es kann ausgeschlossen werden, dass sich bei einer Auslagerungstemperatur von 1100°C innerhalb von 600 min HfC_{vi} bilden. Der Grund für die Zunahme der Makrohärte könnte die Bildung von Hf und C Segregationen sein [13]. Möglicherweise lösen sich diese bei den erhöhten Umformtemperaturen T_{Def} der Zweistufendeformationsversuche auf oder werden instabil [58] und können deswegen nicht festigkeitssteigernd wirken.

Bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C zeigen die Makrohärte, Abb. 4.13, und das HR, Abb. 4.12, eine parallele Entwicklung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit. Beide Werte steigen, bis sie nach 30 min ein Maximum erreichen. Danach sinken sie wieder ab. Diese Entwicklung deutet auf Ausscheidungshärtung hin und das Auftreten von HfC_{vi} konnte durch REM, Abb. 4.16 und Abb. 4.17, und TEM, Abb. 4.18, Untersuchungen bestätigt werden. Anhand der REM und TEM Untersuchungen konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob nach einer Auslagerungszeit von 1 min bereits HfC_{vi} existieren. Aufgrund eines

Anstiegs sowohl der Makrohärte als auch des HRs wird allerdings davon ausgegangen, dass es nach einer Auslagerungszeit von 1 min zur Bildung von HfC_{vi} kommt. Der Abfall der Makrohärte und des HRs nach 30 min ist auf Erholungsprozesse und Überalterung zurückzuführen.

Bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C ist ebenfalls eine parallele Entwicklung der Makrohärte, Abb. 4.22, und des HRs, Abb. 4.21, zu beobachten. Beide Kennzahlen erreichen ein Maximum nach 1 min und fallen danach ab. Der Grund für diesen Anstieg ist die Ausscheidung von HfC_{vi} , welche durch REM, Abb. 4.25 und Abb. 4.26, und TEM, Abb. 4.27, Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Wiederum konnte der Ausscheidungsbeginn von HfC_{vi} mit REM Untersuchungen nicht eindeutig bestimmt werden. TEM Untersuchungen wurden nach der kürzesten Auslagerungszeit von 0,5 min nicht durchgeführt, weil die Teilchengröße ohnehin im Härtemaximum nach 1 min bestimmt wurde und die zeitliche Differenz zwischen diesen beiden Zuständen sehr gering ist. Aufgrund des Anstiegs der Makrohärte und des HRs nach einer Auslagerungszeit von 0,5 min sowie des Auftretens von HfC_{vi} bzw. des Härtemaximums nach 1 min kann allerdings davon ausgegangen werden, dass nach 0,5 min bereits HfC_{vi} gebildet werden. Der Abfall der Makrohärte und des HRs nach einer Auslagerungszeit von 1 min ist auf Erholungsprozesse und Überalterung zurückzuführen. Nach 5 bis 10 min kommt es zusätzlich zur Rekristallisation des Gefüges, wodurch der Abfall der Makrohärte und des HRs beschleunigt wird und die beiden Kennzahlen unter den Ausgangswert fallen.

Die Ergebnisse der Mikrohärtmessungen, Abb. 4.14, zeigen aufgrund ihrer großen Streuung keine Entwicklung in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit und auch keine Korrelation mit den Ergebnissen der Makrohärtemessungen bzw. dem HR. Die Ergebnisse wurden deshalb auch nur exemplarisch bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C dargestellt. Es kann festgehalten werden, dass die Mikrohärtmessung keine geeignete Methode ist, um die Bildung von HfC_{vi} in MHC zu untersuchen.

In Abb. 5.1 wird die Entwicklung des HRs mit der Auslagerungszeit bei den drei untersuchten Auslagerungstemperaturen miteinander verglichen. Bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C beginnt die Ausscheidungshärtung früher und das Maximum des HRs wird auch deutlich schneller erreicht als bei 1350°C . Bei 1350°C erreicht das HR im Maximum allerdings einen größeren Wert als bei 1600°C . Ein ähnliches Verhalten konnten Ryan und Martin [4] bei einer SM hergestellten Molybdänbasislegierung mit 0,63 at% Hf und 0,64 at% C feststellen, obwohl sie grundsätzlich eine wesentlich langsamere Kinetik beobachteten. Für dieses Verhalten gibt es zwei Gründe. Einerseits läuft die Teilchenbildung bei niedrigeren Auslagerungstemperaturen langsamer ab, dafür werden aber mehr Teilchen gebildet, weil bei höheren Auslagerungstemperaturen ein größerer Teil der Keimstellen durch Erholung

vernichtet wird. Andererseits besteht bei niedrigeren Auslagerungstemperaturen immer ein höheres Ausscheidungspotential, aufgrund der mit sinkender Temperatur abnehmenden Löslichkeit der Legierungselemente. Dadurch kommt es bei niedrigeren Auslagerungstemperaturen zu einer stärkeren Ausscheidungshärtung. Die Teilchengröße ist im Härtemaximum bzw. Maximum des HRs sowohl bei 1350°C als auch bei 1600°C ca. 10 nm. Diese Übereinstimmung bedeutet, dass HfC_{vi} mit einer Größe von ca. 10 nm die maximale Ausscheidungshärtung bewirken. Eine zusätzliche Bestätigung, neben der Entwicklung der HRs, für die wesentlich schnellere Teilchenbildung und das schnellere Teilchenwachstum bei 1600°C ist, dass bei einer Auslagerungstemperatur von 1600°C die HfC_{vi} nach 45 min Auslagerung bereits deutlich größer sind als bei 1350°C nach 300 min.

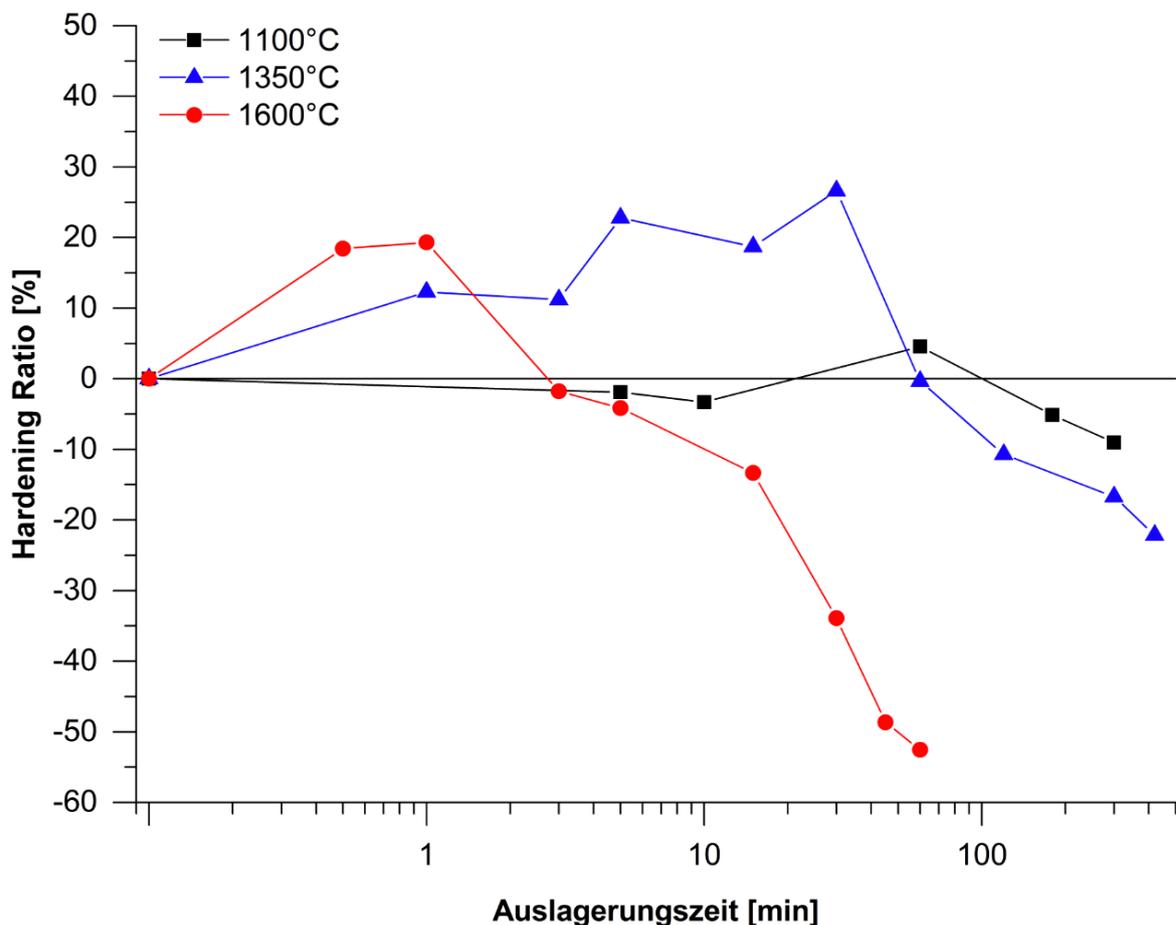


Abb. 5.1.: HRs der untersuchten Zustände bei unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen entlang der logarithmisch dargestellten Zeitachse, beginnend mit einem HR von 0 für keine Auslagerung.

Vergleicht man die HV 10 Härteverläufe bei den unterschiedlichen Auslagerungstemperaturen mit HV 10 Härteverläufen aus der Literatur [4,5,11], fällt auf, dass es bei diesen zu einem wesentlich stärkeren Härtezuwachs, 30-80 HV 10, kommt und das Erreichen des Härtemaximums auch wesentlich länger dauert, 30 min bis 30 h. Allerdings ist zu

beachten, dass die in der Literatur untersuchten Legierungen mittels SM hergestellt und einer anderen thermomechanische Behandlung unterzogen wurden. Bei Ryan und Martin [4] ist anzumerken, dass das untersuchte Material vor der Auslagerung lösungsgeglüht wurde und somit vermutlich nur wenige Versetzungen als Keimstellen zur Verfügung standen. Das könnte zu den relativ langen Auslagerungszeiten geführt haben. Dagegen spricht allerdings, dass Raffo [5,11] sowohl eine lösungsgeglühte (2) als auch eine umgeformte (1) Legierung auslagerte und zwischen diesen beiden Legierungen kein wesentlicher Unterschied im Auslagerungsverhalten zu erkennen ist. Die deutlich größere Härtesteigerung durch eine Auslagerung der in der Literatur behandelten Legierungen ist wahrscheinlich auf die SM Herstellungsrouten zurückzuführen. Dadurch befindet sich ein Großteil des legierten Hf und C in Lösung und steht zur Ausscheidungsbildung zur Verfügung. Die Ergebnisse und die Beschreibung der Mikrostruktur deuten darauf hin, dass es deswegen zu einer stärkeren Ausscheidung von HfC kommt [11].

Die Ergebnisse dieser Diplomarbeit zeigen, dass von den untersuchten Temperaturen 1350°C die optimale Auslagerungstemperatur ist. Einerseits ist diese Temperatur hoch genug, damit sich Ausscheidungen bilden und andererseits finden Erholungsprozesse nicht schnell genug statt, um einen wesentlichen Teil der Keimstellen vor der Ausscheidungsbildung zu vernichten. Dadurch kommt es bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C zur größten Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungshärtung. Somit kann aufgrund dieser Arbeit eine Auslagerung für 30 min bei einer Auslagerungstemperatur von 1350°C empfohlen werden.

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Diplomarbeit war es die Kinetik der verformungsinduzierten Bildung von HfC_{vi} Teilchen in MHC zu untersuchen, um eine Basis für die Optimierung der thermomechanischen Behandlung zu schaffen. Obwohl diese Teilchen die mechanischen und die Hochtemperatureigenschaften von Molybdänbasislegierungen erheblich verbessern, gab es bis dato keine Studien zur Ausscheidungskinetik in PM hergestellten Molybdänbasislegierungen sowie zur Korrelation von Teilchengröße und Festigkeit von MHC.

Die Kinetik der Ausscheidungsbildung wurde anhand der Entwicklung der Mikro- (HV 0,1), der Makrohärte (HV 10) und der Festigkeit mit zunehmender Auslagerungszeit bei Auslagerungstemperaturen von 1100°C, 1350°C und 1600°C ermittelt. Die Veränderung der Festigkeit aufgrund der Auslagerung wurde mittels Zweistufendeformationsversuchen bestimmt. Zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurden zusätzlich REM und TEM Untersuchungen durchgeführt. Im Rahmen der TEM Untersuchungen wurde die Teilchengröße im Festigkeitsmaximum und die Geschwindigkeit des Teilchenwachstums für jede Auslagerungstemperatur bestimmt. Anhand der REM Aufnahmen konnte der rekristallisierte Anteil des Gefüges bestimmt werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ergebnisse der Mikrohärtemessungen aufgrund ihrer großen Streuung keine Schlüsse auf die Entwicklung der Härte in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer zulassen. Die Ergebnisse der Makrohärtemessungen spiegeln hingegen, wie erwartet, Trends der Härteentwicklung wieder. Ergänzend dazu kann die Teilchenentstehung und -entwicklung mit den Ergebnissen der Zweistufendeformationsversuche sehr gut nachvollzogen werden. Aufgrund dieser Ergebnisse konnte mittels REM und TEM Untersuchungen bewiesen werden, dass es bei 1100°C zu keiner Ausscheidungsbildung kommt und bei 1350 und 1600°C die Ausscheidungsbildung bereits innerhalb von 1 min beginnt. Zusätzlich konnte erstmals gezeigt werden, dass die Teilchengröße im Festigkeitsmaximum ca. 10 nm beträgt und das Festigkeitsmaximum bei 1350°C nach 30 min und bei 1600°C nach 1 min erreicht wird. Zudem wurde ermittelt, dass das Teilchenwachstum bei 1600°C deutlich schneller ist als bei 1350°C und dass es bei 1600°C-ab einer Auslagerungszeit von 30 min-zur Rekristallisation des Gefüges kommt.

Die erhaltenen Ergebnisse können als Basis zur erstmaligen Erstellung eines vollständigen Zeit-Temperatur-Ausscheidungsdiagramms für MHC dienen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] W.D. Klopp, P.L. Raffo, W.R. Witzke, Strengthening of molybdenum and tungsten alloys with HfC, *J. Met.* (1971) 27–38.
- [2] S. Schider, *Hochschmelzende Metalle*, Die Biblio, 1990.
- [3] Plansee SE, Molybdän. Der Allrounder unter den Spezialisten., (n.d.).
<http://www.plansee.com/de/Werkstoffe-Molybdaen-402.htm#MHC>.
- [4] N. Ryan, J. Martin, Hardening of some molybdenum-based alloys by precipitation of nitride and carbide phases, in: 6th Int. Plansee Semin., Reutte, 1968: pp. 182–207.
- [5] P.L. Raffo, *Thermomechanical processing of molybdenum-hafnium-carbon alloys*, NASA Technical Note E-5279, Cleveland, 1970.
- [6] A. Luo, J.J. Park, D.L. Jacobson, B.H. Tsao, M.L. Ramalingam, High-temperature tensile properties of molybdenum and a molybdenum-0.5% hafnium carbide alloy, *Scr. Metall. Mater.* 29 (1993) 729–732.
- [7] C. Pöhl, D. Lang, J. Schatte, H. Leitner, Strengthening mechanisms of the molybdenum-based alloy MHC, in: 18th Int. Plansee Semin., Reutte, 2013: p. RM 2: 1–11.
- [8] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, 3rd ed., Springer Berlin Heidelberg, Aachen, 2007.
- [9] C. Pöhl, J. Schatte, H. Leitner, Metallographic characterization of the molybdenum based alloy MHC by a color etching technique, *Mater. Charact.* 77 (2013) 63–69.
doi:10.1016/j.matchar.2013.01.001.
- [10] C. Pöhl, D. Lang, J. Schatte, H. Leitner, Strain induced decomposition and precipitation of carbides in a molybdenum–hafnium–carbon alloy, *J. Alloys Compd.* 579 (2013) 422–431. doi:10.1016/j.jallcom.2013.06.086.
- [11] P. Raffo, *Exploratory study of mechanical properties and heat treatment of molybdenum-hafnium-carbon alloys*, (1969).
- [12] A. Zakharov, E. Savitsky, Investigation of the molybdenum-rich range of the phase diagram of the ternary Mo-Hf-C system, *Russ Met.* 223:144-8 (1969).
- [13] D. Lang, *Characterization of the precipitation mechanism in the molybdenum based alloy MHC*, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2012.
- [14] L. Brewer, Molybdenum: Physico-chemical properties of its compounds and alloys, in: O. Kubaschewski (Ed.), *At. Energy Rev. Spec.*, International Atomic Energy Agency, 1980: pp. 170–173.

- [15] H. Baker, ed., ASM Handbook-Volume 3 Alloy Phase Diagrams, ASM, 1992.
- [16] S.C. Srivastava, L.L. Seigle, Solubility and thermodynamic properties of oxygen in solid molybdenum, *Metall. Trans.* 5 (1974) 49–52. doi:10.1007/BF02642925.
- [17] J.-O. Andersson, Thermodynamic properties of Mo₂C, *Calphad.* 12 (1988) 1–8. doi:10.1016/0364-5916(88)90024-7.
- [18] N.E. Ryan, W.A. Soffa, R.C. Crawford, Orientation and habit plane relationships for carbide and nitride precipitates in molybdenum, *Metallography.* 1 (1968) 195–220. doi:10.1016/0026-0800(68)90002-5.
- [19] A.I. Gusev, Disorder and long-range order in non-stoichiometric interstitial compounds transition metal carbides, nitrides, and oxides, *Phys. Status Solidi.* 163 (1991) 17–54. doi:10.1002/pssb.2221630102.
- [20] H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, C. Brukl, E. Rudy, Die Teilsysteme von HfC mit TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr₃C₂, Mo₂C (MoC), WC und UC, *Monatshefte Für Chemie.* 90 (1959) 669–679. doi:10.1007/BF00902392.
- [21] V.N. Eremenko, S. V. Shabanova, T.Y. Velikanova, Structure of alloys and the phase equilibrium diagram of the system Hf-Mo-C, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 16 (1977) 712–717. doi:10.1007/BF00791473.
- [22] V.N. Eremenko, S. V. Shabanova, T.Y. Velikanova, Structure of alloys and the phase equilibrium diagram of the Hf-Mo-C system VI. Isothermal section of the Hf-Mo-C system at 1400°C, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 16 (1977) 772–777. doi:10.1007/BF00793585.
- [23] Z.-G. Yang, M. Enomoto, Discrete lattice plane analysis of Baker–Nutting related B1 compound/ferrite interfacial energy, *Mater. Sci. Eng. A.* 332 (2002) 184–192. doi:10.1016/S0921-5093(01)01729-4.
- [24] D. Lang, J. Schatte, H. Clemens, S. Primig, Elektrolytisches Polieren vs. Vibrationspolieren, Entwicklung einer Präparationsmethode zur EBSD-Analyse der Mo-Basislegierung MHC, in: Leoben (Ed.), 14th Int. Metallogr. Tagung, Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung; Montanuniversität Leoben, Leoben, 2014.
- [25] E.J. Huber, C.E. Holley, Enthalpy of formation of hafnium dioxide, *J. Chem. Eng. Data.* 13 (1968) 252–253. doi:10.1021/je60037a034.
- [26] C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger, The Zirconia-Hafnia system: DTA measurements and thermodynamic calculations, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3751–3758.
- [27] R.W. Balluffi, S. Allen, W.C. Carter, *Kinetics of Materials*, John Wiley & Sons, 2005.
- [28] D.A. Porter, K.E. Easterling, M. Sherif, *Phase transformations in metals and alloys*, 3rd ed., Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.

- [29] J.W. Martin, J.W. Martin, R.D. Doherty, B. Cantor, *Stability of microstructure in metallic systems*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [30] J.W. Cahn, Nucleation on dislocations, *Acta Metall.* 5 (1957) 169–172. doi:10.1016/0001-6160(57)90021-4.
- [31] F. Larché, Nucleation and precipitation on dislocations, *Dislocations* ED. F.R.N. Nabarro. 4 (1979) 135–153.
- [32] A.H. Cottrell, B.A. Bilby, Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 62 (1949) 49–62. doi:10.1088/0370-1298/62/1/308.
- [33] E.V. Pereloma, I.B. Timokhina, J.J. Jonas, M.K. Miller, Fine-scale microstructural investigations of warm rolled low-carbon steels with and without Cr, P, and B additions, *Acta Mater.* 54 (2006) 4539–4551. doi:10.1016/j.actamat.2006.05.040.
- [34] Y.J. Li, P. Choi, S. Goto, C. Borchers, D. Raabe, R. Kirchheim, Evolution of strength and microstructure during annealing of heavily cold-drawn 6.3GPa hypereutectoid pearlitic steel wire, *Acta Mater.* 60 (2012) 4005–4016. doi:10.1016/j.actamat.2012.03.006.
- [35] H. Hänsel, H.J. Grabke, Grain boundary segregation of phosphorus and carbon in ferritic iron, *Scr. Metall.* 20 (1986) 1641–1644. doi:10.1016/0036-9748(86)90411-4.
- [36] C. Pöhl, J. Schatte, H. Leitner, Solid solution hardening of molybdenum–hafnium alloys: Experiments and modeling, *Mater. Sci. Eng. A.* 559 (2013) 643–650. doi:10.1016/j.msea.2012.09.004.
- [37] F. Ham, Stress-assisted precipitation on dislocations, *J. Appl. Phys.* 30 (1958) 915–926.
- [38] F. Perrard, P. Donnadieu, A. Deschamps, P. Barges, TEM study of NbC heterogeneous precipitation in ferrite, *Philos. Mag.* 86 (2006) 4271–4284.
- [39] C. Pöhl, *Microstructure-strength correlation of Mo-Hf and Mo-Hf-C alloys*, Montanuniversität Leoben, 2013.
- [40] Y.G. Liu, J. Liu, M.Q. Li, H. Lin, The study on kinetics of static recrystallization in the two-stage isothermal compression of 300M steel, *Comput. Mater. Sci.* 84 (2014) 115–121. doi:10.1016/j.commatsci.2013.11.056.
- [41] J. Liu, Y.G. Liu, H. Lin, M.Q. Li, The metadynamic recrystallization in the two-stage isothermal compression of 300M steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 565 (2013) 126–131. doi:10.1016/j.msea.2012.11.116.
- [42] Y.C. Lin, M.-S. Chen, J. Zhong, Study of static recrystallization kinetics in a low alloy steel, *Comput. Mater. Sci.* 44 (2008) 316–321. doi:10.1016/j.commatsci.2008.03.027.

- [43] I. Fernández, B. López, J. Rodríguez-Ibabe, Relationship between the austenite recrystallized fraction and the softening measured from the interrupted torsion test technique, *Scr. Mater.* 40 (1999) 543–549. doi:10.1016/S1359-6462(98)00452-7.
- [44] K.B. Kang, O. Kwon, W.B. Lee, C.G. Park, Effect of precipitation on the recrystallization behavior of a Nb containing steel, *Scr. Mater.* 36 (1997) 1303–1308. doi:10.1016/S1359-6462(96)00359-4.
- [45] S.G. Hong, K.B. Kang, C.G. Park, Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels, *Scr. Mater.* 46 (2002) 163–168. doi:10.1016/S1359-6462(01)01214-3.
- [46] E. Erisir, Strain induced precipitation in microalloyed steels containing Nb, Ti and V, in: *Metal*, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Kocaeli Univeristy, Turkey, Brno, 2012.
- [47] 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, *J. Alloys Compd.* 620 (2015) 240–248. doi:10.1016/j.jallcom.2014.09.136.
- [48] Z. Wang, X. Mao, Z. Yang, X. Sun, Q. Yong, Z. Li, et al., Strain-induced precipitation in a Ti micro-alloyed HSLA steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 529 (2011) 459–467. doi:10.1016/j.msea.2011.09.062.
- [49] S. Primig, H. Leitner, H. Clemens, A. Lorich, W. Knabl, R. Stickler, On the recrystallization behavior of technically pure molybdenum, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28 (2010) 703–708. doi:10.1016/j.ijrmhm.2010.03.006.
- [50] E. Doege, B.-A. Behrens, *Handbuch Umformtechnik: Grundlagen, Technologien, Maschinen*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Hannover, 2010.
- [51] H.A. Calderon, G. Kostorz, G. Ullrich, Microstructure and plasticity of two molybdenum-base alloys (TZM), *Mater. Sci. Eng. A.* 160 (1993) 189–199. doi:10.1016/0921-5093(93)90447-M.
- [52] C. Pöhl, J. Schatte, H. Leitner, Chemistry of the Hf-rich carbides in the molybdenum-based alloy MHC, in: *Proc. 18th Plansee Semin.*, Reutte, 2013: p. RM 48: 1–10.
- [53] M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, *Atom probe field ion microscopy*, 2nd ed., Oxford University Press Inc., New York, 2006.
- [54] C. Lerchbacher, *Intermettalic NiAl precipitate analysis by means of atom probe and complementary methods*, Montanuniversität Leoben, 2009.
- [55] 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.* 107 131–9. doi:10.1016/j.ultramic.2006.06.008.

- [56] M.P. Moody, L.T. Stephenson, A. V. Ceguerra, S.P. Ringer, Quantitative binominal distribution analyses of nanoscale like-solute atom clustering and segregation in atom probe tomography data, *Microsc. Res. Tech.* 71 (2008) 542–550.
- [57] N.E. Ryan, J.W. Martin, The formation and stability of group IVA carbides and nitrides in molybdenum, *J. Less Common Met.* 17 (1969) 363–376. doi:10.1016/0022-5088(69)90063-0.
- [58] R. Bürgel, H. Jürgen Maier, T. Niendorf, eds., *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, 4 überarbe, Vieweg & Teubner Verlag, 2011. doi:10.1007/978-3-8348-9907-1.