

**Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von
austenitischen ODS Stählen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Tim Gräning

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 21. September 2017

Erster Gutachter: Herr Prof. Dr. Möslang

Zweiter Gutachter: Herr Prof. Dr. Aktaa

Danksagung

Ich möchte mich recht herzlich bei Herrn Professor Dr. Anton Möslang für die Übernahme und die Betreuung meiner Arbeit, sowie die vielen hilfreichen Gespräche und Diskussionen bedanken. Herrn Professor Dr. Aktaa danke ich sehr für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Hans Seifert danke ich für die Möglichkeit der Promotion am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik.

Ganz herzlich und mit großer Hochachtung danke ich Herrn Dr. Michael Rieth für die tatkräftige Unterstützung, seine Geduld, sein Engagement und für seine Betreuung während meiner Zeit als Doktorand.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Rainer Ziegler, der mir stets bei vielen technischen Arbeiten hilfreich zur Seite stand und mich durch seine Betreuung in die angewandte Pulvermetallurgie einführte. Des Weiteren wäre ohne die gewissenhafte Einführung und die nötige Geduld beim Anlernen zur Herstellung von raster- und transmissionselektronenmikroskopischer Proben und dem Bedienen der Geräte durch Herrn Dr. Michael Klimenkov und Frau Ute Jäntsch mir die Arbeit in diesem Rahmen nicht möglich gewesen. Herrn Dr. Jan Hoffmann und Frau Mirjam Hoffmann danke ich für die ausführliche Hilfe bei den Messungen am Rasterelektronenmikroskop. Mein Dank gilt auch allen Kollegen, die stets ein offenes Ohr für mich hatten und mir bei allerlei Herausforderungen helfend zur Seite standen. Namentlich sind das Herr Dr. Jens Reiser, Herr Christopher Stihl, Herr Carsten Bonnekoh, Frau Antje Krüger und Herr Simon Bonk. Herrn Siegfried Baumgärtner danke ich für seine Hilfe bei der Bestimmung der mechanischen Kenngrößen der hergestellten Halbzeuge. Für die Unterstützung bei der Probenpräparation, Härtemessungen und Wärmebehandlungen danke ich Herrn Daniel Bolich, Herrn Bernhard Dafferner und Herrn Martin Kärcher.

Ein besonderer Dank gilt der Gruppe der chemischen Analytik um Herrn Dr. Thomas Bergfeldt, die die Pulvercharakterisierung durchgeführt haben und den Kollegen aus der Werkstatt, Herrn Walter Dörfler, Frau Tanja Fabry und Herrn Walter Ritz, die für mich die Kapseln, sowie Zug- und Kerbschlagproben gefertigt haben.

Ich danke meinen Kollegen aus Lettland für die gute Zusammenarbeit bei den Messungen am Synchrotron. Besonders hervorheben möchte ich Herrn Prof. Dr. Juris Purans, Herrn Dr. Alexei Kuzmin, Herrn Dr. Andris Anspoks und Herrn Dr. Janis Timoshenko. Mein Dank geht auch an Herrn Dr. Steffen Antusch, der das heiß-isostatische Pressen der Kapseln durchgeführt hat.

Mein herzliches Dankeschön geht auch an Herrn Dr. Yutai Katoh, Herrn Dr. Philip D. Edmondson und Herrn Dr. Chad M. Parish für die Betreuung und die große Hilfe während meines Forschungsaufenthalts am Oak Ridge National Laboratory. Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Sascha Seils für die durchgeführten APT Messungen und den regen Austausch. Außerdem danke ich Herrn Dr. Luis Straßberger und meinen Kollegen des Projektes EMR für die gute Zusammenarbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Harald Leiste, der freundlicherweise einige Pulverdiffraktometrie-Messungen für mich durchgeführt hat.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen netten Kollegen des IAM-AWP für das nette Arbeitsklima und der Möglichkeit der Zusammenarbeit und Kommunikation. Zum Abschluss möchte ich meinen Dank meiner Familie aussprechen, die mich bestärkt und unterstützt hat.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines skalierbaren und reproduzierbaren pulvermetallurgischen Herstellungsprozesses für austenitische oxid dispersions-verstärkte (ODS) Stähle sowie die Charakterisierung und Korrelation der Mikrostruktur mit den makroskopischen Eigenschaften. Dafür wurde ein neuartiges zweistufiges Mahlverfahren eingeführt, welches die Pulverausbeute von 3 auf 100 % erhöht. Bei diesem Prozess werden in einem ersten Mahlschritt Ferrit- und Yttriumpulver zu ferritischem ODS Stahlpulver mechanisch legiert, bevor in einem zweiten Schritt Nickelpulver hinzugefügt wird. Die Analyse des Pulvers durch die Pulverdiffraktometrie ermöglichte die Bestimmung und Entwicklung der Versetzungsdichte und Phasenumwandlung in Abhängigkeit von der Dauer des mechanischen Legierens. Daraus konnte eine optimale Dauer von 20 Stunden für den ersten Mahlschritt und eine ausreichende Mahldauer von 15 Stunden für den zweiten Schritt ermittelt werden. Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie und einer neu entwickelten Präparationsmethode von Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden die im Pulver ablaufenden Prozesse im Verlauf des mechanischen Legierens und anschließenden Glühens ausführlich analysiert. Weiterhin wurde durch die Variation der chemischen Zusammensetzung der Einfluss von Titan, Zirkonium und Kohlenstoff auf die Mikrostruktur ermittelt. Titan unterstützt die Ausscheidungsbildung von fein verteilten, 2-10 nm großen teilkohärenten Teilchen, wohingegen Zirkonium und Kohlenstoff wesentlich größere Ausscheidungen mit Yttrium, Titan oder Chrom bilden und die Mikrostruktur bei Wärmebehandlungen von 1100 °C destabilisiert. Es wurde festgestellt, dass die Zugabe von kohlenstoffreichen sogenannten prozesskontrollierenden Mitteln (PCA) während des mechanischen Legierens keinen direkten Einfluss auf die Bildung der ODS Partikel im Pulver hat, jedoch die thermische Stabilität der Teilchen auf Grund des Einbringens von Kohlenstoff verändert. Die Anwesenheit von Kohlenstoff führt dabei zur Auflösung der $Y_2Ti_2O_7$ Partikel und zur Ausbildung von Y_2O_3 und TiC / Ti_2O_3 Partikeln bei Temperaturen von 1100 °C. Bei Legierungen

ohne Verunreinigungen konnte durch Wärmebehandlungen von 100 Stunden bei 1100 °C die Korn- und Partikelgrößenstabilität nachgewiesen werden. Auch der Sauerstoffanteil hat eine enorme Auswirkung auf die Mikrostruktur: Zu viel Sauerstoff führt zur Bildung von Chromoxiden, während zu wenig Sauerstoff die Bildung der ODS Partikel behindert. Weitere Untersuchungen bezüglich der Orientierungsbeziehung der ODS Partikel und der austenitischen Matrix wurden mittels TEM und Atomsondentomographie durchgeführt. Diese zeigten unter anderem, dass die Fehlpassung der Netzebenen der $Y_2Ti_2O_7$ Partikel und der Matrix in bestimmten Orientierungen nur 5,63 % beträgt und damit eine kohärente bzw. semi-kohärente Orientierungsbeziehung begünstigt. Insgesamt wurden fünf heißgewalzte Bleche und acht direkt extrudierte Stäbe hergestellt. Bei einer technischen Machbarkeitsstudie wurde zudem das weltweit erste direkt extrudierte austenitische ODS Rohr produziert. Die mit dem neuen zweistufigen Verfahren und der Verwendung von Stickstoffgas als PCA hergestellten Legierungen zeigten im Zugversuch bei 700 °C eine enorm hohe Duktilität (circa 60 % Bruchdehnung) und eine hohe Zugfestigkeit von circa 280 MPa. Durch die Korrelation der mechanischen Eigenschaften mit der Mikrostruktur konnte gezeigt werden, dass die Verfestigung durch Partikel den größten Anteil (40 bis 55 %) an der Steigerung der mechanischen Eigenschaften hat.

Eine Diskussion und Bewertung der Ergebnisse schließen die Arbeit ab.

Abstract

The target of this work was to develop a reproducible and scalable powder metallurgical process for austenitic ODS steels and to advance the understanding of the correlation between microstructure and macroscopic material properties. In this work, a novel two-step mechanical alloying process was developed and established to increase the powder production yield from 3 to 100 %. During the first milling step, a ferritic pre-alloy was blended and mechanical alloyed with yttrium powder to produce a ferritic ODS steel powder. During the second step, the ferritic ODS powder was then mechanical alloyed with elemental nickel powder to produce the austenitic ODS steel. The dislocation density and the phase shift during milling were examined by X-ray powder diffraction methods to determine the optimum milling duration of 20 hours for the first milling step and 15 hours for the second milling step. X-ray absorption spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) methods were applied to observe the ongoing changes inside the powder particles at various stages of milling and subsequent annealing. The influence of the variation of the chemical composition, particularly the content of titanium, zirconium, and carbon, on the evolution of the microstructure was investigated. Titanium supports the formation of small, homogeneously distributed, semi-coherent particles, with a size of 2 to 10 nm, whereby zirconium or carbon destabilizes the microstructure at temperatures higher than 1100 °C. It was revealed that the addition of a carbon containing a so-called “process controlling agent” (PCA) to the milling process has no direct impact on the formation of ODS particles, but changes their thermal stability due to the introduction of carbon. Carbon leads to a dissolution of the preferred $Y_2Ti_2O_7$ particles into Y_2O_3 and TiC / Ti_2O_3 precipitates at temperatures of 1100 °C. However, it was shown that alloys without carbon impurities exhibited no change in the microstructure after a heat treatment at 1100 °C for 100 hours. An unbalanced oxygen content also changes the microstructure significantly: too much oxygen supports the formation of chromium oxides, whereas too less oxygen hinders the

formation of ODS particles. Further investigations on the orientation relationship and the structure of ODS particles in powders and near-net shape products were carried out using atom probe tomography and TEM methods. These investigations have shown among other things, that $Y_2Ti_2O_7$ precipitates and the austenitic matrix have a small lattice mismatch of only 5,63 % in certain orientations, which contributes to the formation of a preferred coherent or semi-coherent relationship. In this work, five hot-rolled sheets and eight directly extruded rods have been manufactured using the developed two-step process and investigated as described above. Furthermore, a technical study was successfully conducted to produce the worldwide first austenitic ODS tube. The process optimization, due to the implementation of the two-step milling and the use of nitrogen as a PCA, led to the production of alloys that exhibited outstanding properties at 700 °C in tensile test. A ductility of almost 70 % and an ultimate tensile strength of 280 MPa were measured. Correlations of the mechanical properties and the microstructures have shown that precipitate hardening is the key factor to increase the mechanical properties. An outstanding high amount of 40 – 55 % of the measured yield strength was contributed by precipitation hardening. A discussion and evaluation of the results complete this work.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	iii
Kurzfassung	vii
Abstract.....	ix
Inhaltsverzeichnis.....	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xix
1 Einleitung.....	1
1.1 Stahl als Werkstoff in der Energietechnik.....	3
1.2 Entwicklung der oxid dispersions verstärkten (ODS) Stähle	5
1.2.1 Austenitischer Stahl.....	6
1.3 Aufbau der Arbeit	9
2 Stand der Technik & verwendete Methoden	11
2.1 Herstellung von ODS Legierungen	11
2.2 Mechanisches Legieren	14
2.2.1 Aufbau und Typen von Mühlen	16
2.2.2 Mechanismen während des mechanischen Legierens	18
2.2.3 Prozessparameter beim mechanischen Legieren	22
2.2.4 Mahlstudien	29
2.3 Verfestigungsmechanismen	31
2.3.1 Teilchenverfestigung	32
2.3.2 Korngrößenverfestigung.....	41
2.4 Rekristallisation	43
2.5 Röntgenographische Untersuchungen	47
2.5.1 Röntgenbeugung (XRD)	47
2.5.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	59
2.5.3 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS).....	61
2.6 Atomsondentomographie (APT).....	67
2.6.1 Prinzip der APT	67

2.6.2	Auswertung der mit der APT generierten Daten.....	70
2.7	Mechanische Versuche.....	74
2.7.1	Zugversuch	74
2.7.2	Kerbschlagbiegeversuch	75
2.7.3	Härteprüfung.....	76
3	Motivation und Ziele	77
3.1	Entwicklung eines <i>reproduzierbaren</i> Herstellungsprozesses von austenitischem ODS Stahl.....	77
3.2	Verständnis zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die finalen Eigenschaften.....	78
3.3	Charakterisierung der Nanopartikel	79
3.4	Auswirkung verschiedener Herstellungsverfahren auf die Mikrostruktur und die thermische Stabilität	80
3.5	Korrelation der Mikrostruktur mit den mechanischen Kenndaten	81
4	Prozessentwicklung	83
4.1	Mechanisches Legieren	85
4.1.1	Die Mahlstudien	85
4.1.2	Pulveranalyse	86
4.1.3	Chemische Analyse.....	89
4.1.4	Pulverdiffraktometrie (XRD)	89
4.2	Befüllen: Versiegeln der Kapseln	90
4.3	Extrusion / Walzen.....	92
4.3.1	Entwicklung der Geometrien der Kapsel	92
4.3.2	Heiß-isostatisches Pressen und Heißwalzen	95
4.3.3	Extrusion.....	97
4.4	Evaluation	100
4.4.1	Auswertung der XRD Diffraktogramme.....	100
4.4.2	Elektronenmikroskopie	102
4.4.3	Atomsondentomographie (APT).....	107
5	Ergebnisse und Diskussion.....	110
5.1	Pulveruntersuchungen	110

5.1.1	Mechanisches Legieren von austenitische Pulvern	111
5.1.2	Vergleich der Mahlenergie und Pulverausbeute	115
5.1.3	Entwicklung eines geeigneten Mahlprozesses	119
5.1.4	Optimierung der Prozessparameter	123
5.1.5	Einfluss der chemischen Elemente	144
5.2	Mikrostrukturentwicklung von Pulver zum Halbzeug ohne PCA ..	164
5.3	Charakterisierung der Dispersoide im Halbzeug	168
5.3.1	TEM.....	169
5.3.2	APT.....	181
5.4	Mikrostrukturanalyse im Halbzeug.....	191
5.4.1	Einfluss eines PCAs und weiterer Elemente auf die Entwicklung der Mikrostruktur und Partikel im Halbzeug	192
5.4.2	Auswirkungen durch Sieben von Pulver auf die Mikrostruktur	198
5.4.3	Veränderung der Mikrostruktur durch eine Wärmebehandlung im extrudierten Zustand	207
5.4.4	Einfluss der Pulverpartikelgröße auf die Korngrößenverteilung	217
5.5	Mechanische Eigenschaften und die Korrelation mit der Mikrostruktur.....	228
5.5.1	Dynamische Bruchzähigkeit.....	228
5.5.2	Spannungs-Dehnungsverhalten	233
5.5.3	Härtemessungen	248
5.5.4	Theoretische Berechnung der Streckgrenze und Vergleich mit dem Experiment.....	251
6	Zusammenfassung	261
6.1	Entwicklung eines <i>reproduzierbaren</i> Herstellungsprozesses von austenitischen ODS Stählen	261
6.2	Verständnis zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die finalen Eigenschaften.....	263
6.3	Charakterisierung der Nanopartikel	264

6.4	Auswirkungen der verschiedenen Herstellungsverfahren auf die Mikrostruktur und die thermische Stabilität	266
6.5	Korrelation der Mikrostruktur mit den mechanischen Kenndaten 268	
7	Bewertung der Ergebnisse und Ausblick	271
7.1	Bewertung der Ergebnisse	271
7.2	Ausblick	274
7.2.1	Pulverpartikelgröße	275
7.2.2	Chemische Zusammensetzung	275
7.2.3	Prozessparameter	277
7.3	Publikationen	278
	Literaturverzeichnis	280
8	Anhang	293

Abkürzungsverzeichnis

μ

μm · Mikrometer

A

a · Gitterparameter

A · präexponentieller Faktor

Å

Å · Angström

A

A_1 · Flächeninhalt der Kurven der
Pseudo-Voigt Funktion

A_i · Absorption

APG · Antiphasengrenze

APT · tomographische Atomsonde,
Atomsondentomographie

A_t · Bruchdehnung

at. % · Atomprozent, Atomprozent

a_{var} · Variable

B

b · Burgersvektor

BPR · Kugel-zu-Pulver-Verhältnis

C

C · Kohlenstoff

\bar{C} · mittlerer Kontrastfaktor

$c_{1,2}$ · vom Volumenanteil abhängige
Konstante

Cr · Chrom

D

d · Partikeldurchmesser

D · Korndurchmesser

d_{hkl} · Netzebenenabstand der hkl
Netzebenenschar

D_{KG} · Diffusionskoeffizient der
Korngrenzendiffusion

d_{M} · Netzebenenabstand in der
Matrix

d_{p} · Netzebenenabstand in dem
Partikel

d_{Rotor} · Durchmesser der Rotorblätter

D_{V} · Diffusionskoeffizient für
Volumendiffusion

E

E_a · Aktivierungsenergie
EDX · Energiedispersive
Röntgenspektroskopie
 E_{kin} · kinetische Energie
 $E_{kin\ Ball}$ · kinetische Energie der
Mahlkugeln
ELETTRA · Synchrotron in Trieste,
Italien
 E_{out} · Energie mit Pulver in der
Mahltrommel
 E_{pulver} · auf das Pulver transferierte
Energie
 E_{Schall} · Schallenergie
 E_v · Energie einer Versetzung
 $E_{Wärme}$ · Wärmeenergie
EXAFS · Erweiterte-
Röntgenabsorptions-
Spektroskopie

F

f · Volumenanteil der Partikel in der
Matrix
F · Fluoreszenz
 f_E · Frequenz der emittierten
Strahlung
FFT · Fast Fourier Transformation
FIB · Ionenfeinstrahlanlage
FM-Stähle · ferritisch /
martensitische Stähle
FWHM · Halbwertsbreite
 f_z · Zusammenstoßwahrscheinlichkeit
der Mahlkugeln pro Sekunde

G

G · Schubmodul

H

h · Planck'sches Wirkungsquantum
HAADF · High-angle annular dark field
HIP · heiß-isostatisches Pressen
HR · heißgewalzt
HRTEM · hochauflösende
Transmissionselektronen-
mikroskopie
HZDR · Helmholtz-Zentrum Dresden-
Rossendorf

I

I · Intensität
 I_0 · Ausgangsintensität
 I_m · Massenträgheitsmoment
IPF · inverse Polfigur

K

k · Wellenzahl
 K_F · Formfaktor
kfz · kubisch flächenzentriert
KG · Korngrenze
 k_i · Geschwindigkeitskonstante
krz · kubisch raumzentriert
 K_v · Korngrenzenwiderstand

L

L · Abstand zweier Partikel
zueinander
LCF · low cycle fatigue
LE · Lokalelektrode
 l_g · Streumassenradius

M

M · Konstante, abhängig vom "Cut-
Off-Radius"
MA · mechanisches Legieren
 m_{anstieg} · Anstieg einer
Ausgleichsgeraden
MCP · Mikrokanalplatte
 m_e · Masse eines Elektrons
MM · mechanisches Mahlen
 $m_{\text{Mahlkugel}}$ · Masse der Mahlkugel
mod. · modifiziert
 M_{otor} · im Motor wirkendes Moment
MPa · Megapascal
MS · Mahlstudie

N

n · Reflexordnung
N · Stickstoff
 $n_{1,2}$ · Hauptquantenzahl
 n_A · Anzahl aller Atome
Nb · Niob
Ni · Nickel
 n_{min} · Mindestanzahl, der zu einem
Cluster gehörigen Atome

N_p · Anzahl Partikel pro
Volumeneinheit
 n_{rpm} · Geschwindigkeit der Rotoren
 n_v · Partikeldichte

O

ODS · oxid dispersions-verfestigt

P

p · Momentum des Photoelektrons
PCA · Prozesssteuerungsmittel,
prozesskontrollierende Additive
 p_i · treibende Kraft für primäre
Rekristallisation
 p_{II} · treibende Kraft für un stetiges
Kornwachstum
PIPS · Präzisions-Ionen-Polier-Anlage
 p_{KG} · Summe der auf die Korngrenze
wirkenden treibenden Kräfte
 p_{stetig} · treibende Kraft für stetiges
Kornwachstum

R

r · Teilchenradius
R · universelle Gaskonstante
 r_0 · ursprünglicher Teilchenradius
RAF Stahl · reduziert-aktivierter-
ferritischer Stahl
REM · Rasterelektronenmikroskop
 r_G · Guinier-Radius einer
Ausscheidung

R_H · Rydberg-Frequenz
 R_k · Krümmungsradius einer
Korngrenze
ROI · Region von Interesse
rpm · Umdrehungen pro Minute
RT · Raumtemperatur
 R_z · Korndurchmesser nach Zener

S

SE · Sekundärelektronen
STEM · Rastertransmissions-
elektronenmikroskopie

T

t · Zeit
T · Temperatur
TEM · Transmissions-
elektronenmikroskop
Ti · Titan
 T_m · Schmelzpunkt
 t_{mahl} · Mahldauer
TOFMS · time of flight mass
spectroscopy
TS · Thermische Stabilität
TZM · Titan-Zirkon-Molybdän

V

v · Geschwindigkeit
V · Vanadium
 v_{max} · maximale Geschwindigkeit der
Kugeln

V_p · Volumen, eines durch eine
Ausscheidung erzeugten
Spannungsfeldes
 V_{puls} · Spannungspuls
 V_{st} · stationäre Hochspannung

W

W · Wolfram
W-H · Williamson-Hall
wt. % · Gewichtsprozent

X

x · Variable
XANES · Röntgen-Nahkanten-
Absorptions-Spektroskopie
XAS · Röntgenabsorptions-
Spektroskopie
 x_c · x-Wert des Maximums der
Pseudo-Voigt Funktion

Y

y_0 · Höhe der Hintergrundintensität
im Diffraktogramm

Z

Z · Ordnungszahl
Zr · Zirkonium

A

α · Konstante

B

β_K · Korrekturfaktor

Γ

γ · Grenzflächenenergie

γ_{AB} · Bildungsenergie einer
Grenzfläche

γ_{ch} · chemischer Anteil der
Grenzflächenenergie

γ_{st} · Dehnungsanteil der
Grenzflächenenergie

Δ

δ · Fehlpassung

δ_V · Abstand der Shockley-
Partialversetzungen zueinander

Θ

θ · Braggwinkel

Λ

λ · Wellenlänge

M

μ · Korngrenzenmobilität

μ_s · linearer Schwächungskoeffizient

μ_s/ρ · Massenschwächungskoeffizient

Ξ

ξ · Profilformfaktor

P

ρ · Dichte

ρ_V · Versetzungsdichte

Σ

σ_A · Abschirmfrequenz

σ_{HP} · Streckgrenzenerhöhung durch
Korngrenzenverfestigung

σ_i · Peierls Spannung

σ_P · Streckgrenzenerhöhung durch
Ausscheidungen

σ_{P-HH} · Streckgrenzenerhöhung nach
Humphreys und Hirsch

σ_{SS} · Streckgrenzenerhöhung durch
Mischkristallverfestigung

σ_{WH} · Streckgrenzenerhöhung durch
Kaltverfestigung während des
Zugversuches

σ_{xy} · Anteile der Erhöhung der
Streckgrenze

σ_Z · Rückhaltekraft nach Zener

σ_p · Streckgrenzenerhöhung durch
Versetzen

T

τ · Schubspannung

τ_p · notwendige Schubspannungen
zum Umgehen eines Partikels

Y

u_{KG} · Korngrenzengeschwindigkeit

1 Einleitung

Der weltweite Energiekonsum hat sich seit 1965 bis heute mehr als vervierfacht [1]. Um der riesigen Nachfrage nach Energie gerecht zu werden, ist die Entwicklung neuartiger Kraftwerke, wie beispielsweise dem Fusionskraftwerk, aber auch die Weiterentwicklung vorhandener Kraftwerke, wie beispielsweise durch die derzeitige Erforschung der Generation IV Kernkraftwerke, zwingend erforderlich. Der Beschluss der Energiewende mit dem Erneuerbare-Energien-Gesetz 2014 führte zur schrittweisen Abschaltung der Kernkraftwerke in Deutschland. An dem internationalen Projekt der Erforschung von zukünftigen Fusionsreaktoren wird in Deutschland jedoch weiter festgehalten. Für solch hochtechnologische und komplexe Bauwerke und auch für die Effizienzsteigerung vorhandener Strukturen sind Materialien vonnöten, die den besonderen Herausforderungen in der Energietechnik gewachsen sind.

Einige dieser besonderen Anforderungen sollen hier genannt werden:

Mit der Erhöhung des Wirkungsgrades in einem Kraftwerk geht eine Erhöhung der Einsatztemperatur und eine erhöhte Anforderung an die Lebensdauer der Bauteile einher. Diesen Fakt teilen sich Kohlekraftwerke, nachhaltige Solarkraftwerke und auch Kernkraftwerke. Die vorherrschenden, z.T. extrem hohen Temperaturen führen zu einer verringerten Festigkeit, zu der Aktivierung von Diffusionsprozessen und folglich zum Kriechen der Werkstoffe sowie einer möglichen Schädigung durch Korrosion. Des Weiteren kommt es zur zyklischen Belastung des Materials durch ein An- und Runterfahren von Turbinen, dem Tag / Nachtwechsel im Solarkraftwerk sowie Wartungszeiten. Zusätzlich zu diesen bereits für die eingesetzten Werkstoffe fordernden Bedingungen stellen neue zukünftige Kraftwerke, wie beispielsweise Fusionskraftwerke, eine besondere Herausforderung für bekannte Werkstoffe dar. Die bereits genannten Hochtemperaturphänomene werden nochmals durch die eingebrachte Schädigung des Materials durch Neutronen- und Teilchenbestrahlung im Kernkraftreaktor begünstigt.

Das Maß der Strahlenschäden wird über die Einheit der Verlagerungen pro Atom (engl. displacements per atom (dpa)) ausgedrückt. Dabei gibt dieses an, wie oft ein Atom auf Grund von inelastischen Stoßvorgängen mit einem eingestrahnten Neutron den Gitterplatz wechselt. Es werden Leerstellen eingebracht und durch Transmutation von Elementen kann z.B. Helium entstehen, was zu einer Volumenänderung des Bauteils führen kann. Ein sogenanntes Schwellen der bestrahlten Bauteile tritt auf. Nur durch die Wahl eines geeigneten Werkstoffsystems und dessen gezielte Optimierung ist es möglich, den genannten Gegebenheiten zu widerstehen. Besonders ein Material hat bereits seine Modifizierbarkeit seit Jahrhunderten unter Beweis gestellt: Stahl.

Als das prägende Material unserer Zeit hat es eine tausend Jahre lange Geschichte hinter sich, gezeichnet durch die stetige Verbesserung des Herstellungsprozesses und der Anpassung des Metalls an die durch die Anwendung geforderten Bedingungen. Eisen, der Grundstoff des Stahls, wurden seit der ersten aufgezeichneten Verwendung von vor 3500 Jahren stark weiterentwickelt. Die Qualität und der Herstellungsprozess wurden stetig durch neues Wissen und Technologien verändert und vorangetrieben, um den ansteigenden Anforderungen gerecht zu werden. Anfangs waren diese begrenzt auf die Härte und Schmiedbarkeit zur Herstellung von Werkzeugen und Schwertern, doch seit dem 19ten Jahrhundert ist es das Strukturmaterial unserer Zeit und aus dem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken.

Trotzdem konkurriert Stahl heutzutage besonders mit Leichtbaumaterialien auf der einen, sowie Nickelbasislegierungen im Hochtemperaturbereich auf der anderen Seite. In vielen Bereichen haben diese mittlerweile den Stahl abgelöst. Als Werkstoff für Strukturbauteile ist das Material jedoch weiterhin konkurrenzlos.

Aus ökonomischen Gründen, der einfachen weltweiten Verfügbarkeit und der vielfältigen Anpassbarkeit durch Legierungselemente stellt Stahl deshalb auch weiterhin für eine Vielzahl von Anwendungen die erste Wahl dar. Seit Beginn des neunzehnten Jahrhunderts wurde gezielt und konstant an den Auswirkungen der unterschiedlichen Legierungselemente Cr, Ni, W, V, Nb, N

und C in Eisenlegierungen geforscht. Daraus hervor ging unter anderem die Entwicklung des rostfreien Stahls, der heutzutage in vielfältige Art und Weise Verwendung findet, so auch in der Energietechnik.

1.1 Stahl als Werkstoff in der Energietechnik

Austenitische Stähle wurden auf Grund der hervorragenden Korrosionseigenschaften seit 1963 als designiertes Material z.B. für die Anwendung als Material des schnellen natriumgekühlten Reaktors SNR 300 in aufwendiger Forschung weiterentwickelt und optimiert.

Besonders als Material zum Gebrauch als Strukturwerkstoff für Hüllrohre von Brennstäben war diese Werkstoffklasse vorgesehen und wurde deshalb in Experimenten mit Neutronendosen von über 130 dpa bestrahlt. Ziel war es das Kriech- und Schwellverhalten des Werkstoffes zu charakterisieren und zu verbessern. Dabei wurde die Erkenntnis erlangt, dass karbidformende Elemente wie Titan und/oder Vanadium eine positive Auswirkung auf die Kriecheigenschaften und Hochtemperaturfestigkeit besitzen und als Senken für bestrahlungsinduzierte Defekte dienen können. Dadurch kann gewährleistet werden, dass es während des Einsatzes nicht zu einer unerwünschten Deformation des Werkstoffes kommt. Die auftretenden Karbide sind jedoch nur bei Temperaturen über 550 °C unter Strahlung stabil und lösen sich bei niedrigeren Temperaturen auf. Eine homogene Verteilung wird nur durch zuvor eingebrachte Verformung erreicht, wodurch sich die Karbide, durch Diffusionsprozesse ermöglicht, bevorzugt in Zugspannungsfeldern von Versetzungen und Korngrenzen bilden [2].

Die mechanischen Eigenschaften werden dadurch zwar erhöht, jedoch kommt es bei hohen Temperaturen über einen längeren Zeitraum zu einem Wachsen der Ausscheidungen, was sich negativ auf die Festigkeit und Sprödigkeit auswirkt.

Bei der Entwicklung dieser Stähle wurde darauf geachtet den Gehalt an Begleitelementen gering zu halten, da sich diese ebenfalls negativ auf das

Erreichen des sogenannten Hands-on-Levels auswirken können. Dieses stellt eine festgelegte Oberflächendosisrate dar, ab dem das Material wieder für andere Anwendungen verarbeitet werden kann. Dieser Wert ist heute definiert durch eine gesetzte Grenze von 1×10^{-5} Sv/h ausgehender Röntgen- und Gamma-Strahlung von Radionukleiden, die durch Neutronenstrahlung erzeugt wurden. Elemente, die unter Bestrahlung in langlebige Isotope zerfallen, wie Kobalt, Niob, Molybdän, sind hierbei nachteilig und müssen durch andere Elemente bei der Legierungszusammensetzung ersetzt werden. Außerdem führt das durch Transmutation bestimmter Elemente entstandene Helium zu einer Versprödung des Werkstoffes. Daher sind insbesondere Bor, Aluminium und Nickel sehr schädlich und sollten für Legierungen im Einsatzbereich mit höheren dpa Zahlen vermieden werden, da diese Elemente auch besonders viel Helium erzeugen. Nichtsdestotrotz wird vor allem der austenitische Edelstahl AISI 316LN mit einem hohen Gehalt an Stickstoff, auf Grund der geringen Permeabilität, ausgezeichneten Korrosionseigenschaften und guter Schweißbarkeit als Strukturmaterial in Kraftwerken eingesetzt.

Jedoch bedingt durch das Schwellen, der geringeren thermischen Leitfähigkeit und auch durch notwendige austenitstabilisierende Elemente wie Nickel, erwies sich austenitischer Stahl gegenüber ferritischen Stählen unter hohen Bestrahlungsdosen als unterlegen. Das machte es notwendig an ausscheidungsverfestigten Stählen ohne Nickel zu forschen. Dadurch wurde der Fokus auf ferritisch / martensitische Stähle (FM-Stähle) gelegt, die eine bessere thermische Leitfähigkeit, eine geringere thermische Ausdehnung und vor allem aber ein vernachlässigbares bestrahlungsinduziertes Schwellen aufweisen [3–6].

1.2 Entwicklung der oxid dispersions verstärkten (ODS) Stähle

Die ersten ferritisch / martensitischen Legierungen für den Kraftwerkbau bildeten nach dem Austenitisieren, Abschrecken und Anlassen feine Karbid-ausscheidungen. Jedoch waren diese Legierungen noch immer durch die Kohlenstoffdiffusion und der daraus resultierenden Vergrößerung der Teilchen in der Anwendungstemperatur limitiert.

Weitere Verbesserungen im mechanischen Verhalten und vor allem der thermischen Stabilität konnte durch die Einbringung einer anderen Art von Ausscheidungen erzielt werden. In den sogenannten reduziert-aktivierten ferritischen (RAF) oxid dispersions-verfestigten (ODS) Stählen wurden die Karbide durch wesentlich kleinere und feiner verteilte Oxid-Ausscheidungen ersetzt, welche auf Grund geringer Diffusionsgeschwindigkeiten und einer geringen Löslichkeit von den verwendeten Elementen in der Matrix, bis zu sehr hohen Temperaturen stabil bleiben.

Die aus weltweiten Forschungsprogrammen entwickelten Legierungen sind bekannt als EUROFER (Europa), MA957 (USA) und F82H (Japan) und werden auf Grund der verwendeten Elemente allgemein als niedrig-aktivierende Stähle bezeichnet.

Die verringerte Diffusionsgeschwindigkeit sorgt für eine niedrige Wachstumsgeschwindigkeit und die geringe Löslichkeit der Bestandteile der Oxidpartikel in dem Matrixmaterial verwehrt das Auflösen der Teilchen in der Matrix. Dieser positive Effekt wird allerdings durch den aufwendigen Herstellungsvorgang über die Pulvermetallurgie erkauft. Dieser ist zwingend notwendig, da es sonst nicht zu der für die Entstehung von Ausscheidungen im Nanometerbereich zwingend notwendigen atomaren Lösung der Elemente der Oxidphase in der Eisenmatrix kommt.

Durch erhöhte Temperaturen während des Umformprozesses werden Ausscheidungen mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern gebildet, die damit ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als die Karbide in den zuvor genannten Legierungen. Die beiden Werkstoffsysteme der ferritisch-

martensitischen und der RAF-ODS Stähle entwickelten sich parallel als mögliche Optionen für den Einsatz als Strukturmaterial bis zu maximalen Einsatztemperaturen von 600 °C. Diese maximale Einsatztemperatur ist durch die schlechten Kriech Eigenschaften und dem starken Abfall der mechanischen Kennwerte bei höheren Temperaturen gegeben.

In den letzten Jahren wurde gezeigt, dass durch die Einbringung von ODS Partikeln in Stählen bei bis zu 100 dpa das Schwellen, also die Volumenänderung unter Bestrahlung, verhindert werden kann [2,7,8]. Diese Erkenntnis ließ die Erforschung von austenitischen ODS Stählen interessant werden, da damit die Hoffnung, dass ein verringertes Schwellen auch für austenitischen Stahl unter Bestrahlung auftritt, gegeben war.

Gegenüber dem ferritischen Gefüge könnte vermutlich der Austenit einige Vorteile im Hochtemperatur Anwendungsbereich auf Grund der thermisch stabilen kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur haben. Damit könnte es möglich sein, die Einsatztemperatur über die maximalen Temperaturen von nanoskaligen F/M-ODS-Stählen zu heben und die mit der Temperatur korrelierende Effizienz in Kraftwerken zu steigern. Außerdem könnte der Werkstoff hervorragend als Alternative zu herkömmlichen Hochtemperaturwerkstoffen für weitere Kraftwerkstypen verwendet werden. Um das Werkstoffverhalten des Austenits zu verstehen, soll dieser zunächst näher beschrieben werden.

1.2.1 Austenitischer Stahl

Um die Hochtemperaturphase des Eisens, den Austenit, bis zur Raumtemperatur zu stabilisieren und damit einen austenitischen Stahl herzustellen sind austenitstabilisierende Elemente, wie Nickel, Mangan, Kobalt, Kohlenstoff oder Stickstoff notwendig. Andere Elemente, wie Chrom, Aluminium, Titan, Vanadium, Silizium und Molybdän sind Ferritstabilisierer. Das Schaefflerdiagramm, welches zunächst für das Schweißen von Werkstoffen entwickelt wurde, dient hierbei als Orientierung für die Entstehung der Phasen in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung

der herzustellenden Legierungen. In der Abbildung 1.1 ist das Schaeffler-Diagramm dargestellt. Zusätzlich sind die jeweiligen Gebiete mit den auftretenden Phasen gekennzeichnet. Auf den Achsen sind die Chrom- und die Nickel-Äquivalente aufgetragen. Die Phasenzusammensetzungen von bekannten austenitischen Stählen sind mit den 304er und 316er Stählen, dem Material 1.4970 der Hüllrohre im Kernkraftwerk und den verbesserten AISI 316LN Legierungen darin eingetragen. Der bereits entwickelte ferritisch martensitische EUROFER ist ebenso darin gekennzeichnet. Auf Grundlage dieses Diagramms ist es einfach bei bekannter chemischer Zusammensetzung eine Abschätzung zu der vorliegenden Phase bei Raumtemperatur abzugeben.

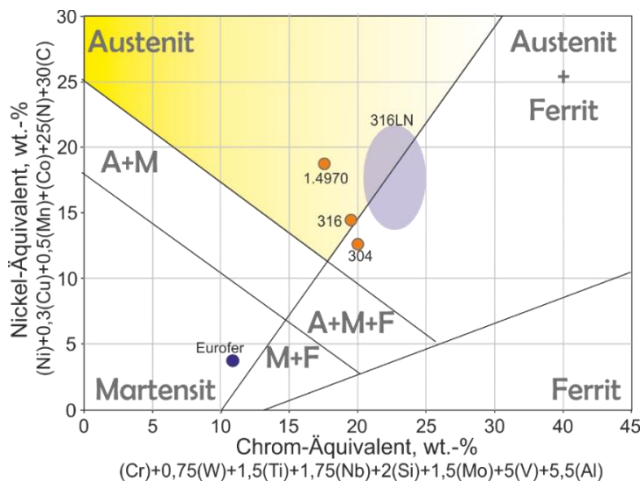


Abbildung 1.1: Schaefflerdiagramm dient dem Überblick auf die Phasenzusammensetzung.

Um einen austenitischen ODS Stahl herzustellen, müssen wie im Diagramm sichtbar, die Chrom- und Nickel Äquivalente auf der Abszissen- bzw. Ordinatenachse in einem definierten Verhältnis zueinander vorliegen. Das Gebiet des einphasigen Austenits ist gelb markiert. Die beiden Phasen des

Austenits und Ferrits unterscheiden sich grundlegend in der Anordnung der Atome im Gitter. Der Ferrit besitzt eine kubisch raumzentrierte und der Austenit eine kubisch flächenzentrierte Einheitszelle. Dadurch ergeben sich für die Hochtemperaturanwendung auf Grund des Verformungsverhaltens und der Packungsdichte stark abweichende Eigenschaften bezüglich den aktivierbaren Gleitsystemen, der Stapelfehlerenergie, der gespeicherten Energie in Form von Versetzungen und der daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften.

Die Unterschiede sind aber nicht nur in den Eigenschaften der Legierungen bemerkbar, sondern auch in den Herstellungsparametern. Die ODS Legierungen müssen auf Grund der geringen maximalen Löslichkeit von Yttrium in der Eisenmatrix mit 0,6 at. % bei 1350 °C über das mechanische Legieren hergestellt werden [9,10]. Auf die Herstellung und das mechanische Legieren von ODS Stählen wird im Kapitel 2.2 genauer eingegangen.

Durch das zuvor genannte unterschiedliche mechanische Werkstoffverhalten, kommt es beim austenitischen Stahl in der Mahltrommel zum Kaltverschweißen der Pulverpartikel und Mahlkomponenten. Eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung und eine drastische Abnahme der Pulverausbeute bis hin zu nur 3% des eingewogenen Pulvers sind die Folge. Daraus konnte geschlossen werden, dass ein Prozess mit denselben Parametern wie sie beim ferritischen ODS Stahl verwendet werden nicht möglich ist und es einer komplett neuen Prozessentwicklung zur Herstellung von austenitischen Stahllegierungen bedarf. Um dies zu verwirklichen sollte in dieser Arbeit die Entwicklung eines skalierbaren und reproduzierbaren Prozesses zur Herstellung eines austenitischen ODS Stahls angestrebt werden. Ziel war es den Einfluss sämtlicher Parameter durch umfangreiche Parameterstudien bei der Herstellung zu verstehen, detaillierte mikrostrukturelle Analysen durchzuführen und erste Korrelationen mit mechanischen Kennwerten zu erstellen.

1.3 Aufbau der Arbeit

Für eine erfolgreiche Prozessentwicklung werden in dem nächsten Kapitel zunächst der Stand der Technik und die verwendeten Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung der Mikrostruktur und Eigenschaften von Pulvern und Halbzeugen näher vorgestellt. Der ODS Stahl und dessen Entwicklung der letzten Jahrzehnte wird näher beschrieben, sowie auf Probleme bei der Herstellung von austenitischen ODS Stählen aufgeführt.

Im Anschluss an dieses Kapitel wird auf den wichtigsten Herstellungsschritt des ODS Stahls näher eingegangen: das mechanische Legieren.

Die Auswirkungen der einzelnen Parameter auf den Werkstoff werden dargestellt, um ein besseres Verständnis der durchgeführten Experimente zu gewährleisten. Um den Einfluss der ODS Partikel zu verstehen, werden die beiden wichtigsten Mechanismen für alle ODS Legierungen möglichst präzise dargestellt: die Teilchenhärtung und die Rekristallisation. Die Teilchen erzeugen einerseits eine direkte Erhöhung der Festigkeit durch Teilchenverfestigung und andererseits bringen sie eine Rückhaltekraft gegen die Rekristallisation auf.

Da man keine direkten Messwerte für die beiden Effekte erhalten kann, waren zahlreiche verschiedene Untersuchungsmethoden notwendig, um die Orientierungsbeziehung der Partikel und Matrix, deren Größe, Zusammensetzung und Verteilung und thermische Stabilität sowie die Korngröße und Versetzungsdichte zu bestimmen. Aus diesen konnte die Rückhaltekraft der Partikel gegen Rekristallisation und die daraus resultierende Korngröße, wie auch der Wert der Partikelverfestigung ermittelt werden. Die verwendeten Untersuchungsverfahren werden dementsprechend näher vorgestellt.

Besonders wird auf die Techniken der röntgenographischen Untersuchungsverfahren, der Atomsonde und der mechanischen Versuche eingegangen.

Im darauffolgenden Kapitel werden die Ziele und Arbeitspakete dieser Arbeit in fünf Teilbereiche gegliedert und strukturiert erläutert, um den Rahmen für die durchgeführten Messungen zu setzen. In dem anschließenden Kapitel 4 wird auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen Prozessverfahren

und Technologien eingegangen, die notwendig waren, um dieses Projekt erfolgreich abzuschließen.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse der Untersuchungen präsentiert und die daraus folgenden Erkenntnisse diskutiert. Entsprechend dem chronologischen Verlauf der Herstellung vom Pulver zum Halbzeug der ODS Legierungen ist der Aufbau des Ergebnisteils gegliedert. Das heißt, dass Resultate, die sich auf das Pulver beziehen, den ersten Teil bilden und daran anschließend die Eigenschaften der Ausscheidungen im Pulver und im Halbzeug gezeigt werden. Anschließend werden die thermische Stabilität ausgewählter Mikrostrukturen extrudierter und heißgewalzter (HR) Halbzeuge präsentiert, sowie die Auswirkungen von einem prozesskontrollierenden Mittel, und einem Siebprozess nach dem mechanischen Legieren gezeigt.

Die Ergebnisse der mechanischen Beanspruchung werden aufgezeigt und anhand der Mikrostruktur diskutiert. Die Korrelation der berechneten theoretischen Festigkeit aus den Daten der Mikrostruktur und den experimentell ermittelten mechanischen Kenngrößen verknüpfen den Herstellungsprozess, die Mikrostruktur und die makroskopischen Eigenschaften der austenitischen ODS Legierungen und bilden damit den Abschluss dieser Arbeit.

2 Stand der Technik & verwendete Methoden

2.1 Herstellung von ODS Legierungen

Das Ziel der Herstellung von ODS Legierungen ist stets eine möglichst feinkörnige Matrix mit homogen verteilten Ausscheidungen mit einer Größe von wenigen Nanometern, welche die thermische Stabilität der Mikrostruktur erhöhen. Um dieses Ziel zu erreichen ist es notwendig, dass sich die Bestandteile der späteren Ausscheidungen in der metallischen Matrix lösen oder sehr fein verteilen. Bei einer Herstellung über die Schmelze würde es auf Grund der unterschiedlichen Dichte der Eisenmatrix ($\rho \approx 7780 \text{ kg/m}^3$; $T_m \approx 1536 \text{ °C}$) und des Yttriums ($\rho \approx 4472 \text{ kg/m}^3$; $T_m \approx 1547 \text{ °C}$) und der besonders geringen maximalen Löslichkeit von Yttrium im Eisen ($< 0,6 \text{ at. \%}$ Yttrium in Eisen bei 1350 °C) zu einer Entmischung der beiden Phasen kommen [11]. Beim Abkühlen der Schmelze würde sich keine homogene Verteilung von kleinen yttriumreichen Teilchen, sondern ein zweiphasiges Gefüge mit großen yttriumreichen Zonen ausbilden. Der positive Effekt der Teilchenverfestigung würde nicht zum Tragen kommen.

Aus diesem Grund erfolgt die Herstellung von ODS Stahllegierungen zwangsläufig über die pulvermetallurgische Route, da hier eine Zwangslösung der Yttriumatome in der Eisenmatrix durch das mechanische Legieren erzielt werden kann. Nach dem mechanischen Legieren kann das Pulver in eine Kapsel gefüllt werden, die nach dem Entgasen versiegelt und umgeformt wird. Bei der Umformung und einer anschließenden zielgerichteten Wärmebehandlung kommt es zum Ausscheiden der kleinen Partikel und es kann mit dem notwendigen Wissen ein gewünschtes Gleichgewicht zwischen der Korn- und Partikelgröße eingestellt werden.

Im Fall der austenitischen ODS Stahllegierung hat sich dieser Prozess jedoch als äußerst schwierig erwiesen, da es beim Verwenden einer austenitischen Vorlegierung und der Zugabe von Yttriumoxid zu einem Anhaften und Kaltverschweißen des duktilen Pulvers mit den Komponenten innerhalb der Mahltrommel kommt. Dadurch werden die chemische Zusammensetzung verändert und die Pulverproduktionsausbeute drastisch gesenkt. Um dem entgegen zu wirken und diesen Prozess zu studieren, wurde innerhalb der vorliegenden Arbeit die Idee geboren den Prozess des einstufigen mechanischen Legierens durch einen zweistufigen Mahlprozess zu ersetzen. Die Auswirkungen werden in dem Ergebnis und Diskussionsteil dieser Arbeit diskutiert. In der Abbildung 2.1 ist der komplexe Herstellungsprozess der ODS Legierungen zur Veranschaulichung in einem Flussdiagramm wiedergegeben. Der Prozess lässt sich in vier Kernbereiche aufteilen. Diese sind in der chronologischen Reihenfolge mit 1 bis 4 in dem Diagramm beschriftet und entsprechen folgenden einzelnen Schritten:

- 1. Mechanisches Legieren**
- 2. Entgasen und Versiegeln der mit gemahlene Pulver gefüllten Kapsel**
- 3. Umformprozess durch heiß-isostatisches Pressen (HIP) und anschließendem Heißwalzen (HR) oder durch direktes Strangpressen**
- 4. Mögliche nachfolgende Wärmebehandlung**

Der soeben angesprochene, neu eingeführte zweite Mahlschritt ist in der Abbildung unter dem Teilbereich 1 in Blau hinterlegt. Im Allgemeinen wird in dem Bereich 1 eine Grundlegierung mit einer bekannten Zusammensetzung (bspw. FeCr13W1Ti0,3) mit einer definierten Menge an Yttriumoxid oder einer anderen yttriumreichen Phase, zusätzlich zu einem weiteren elementaren Pulver zur Anpassung der chemischen Zusammensetzung unter Schutzgas vermischt und anschließend in einer Pulvermühle mechanisch legiert. Nach ausreichender Mahldauer erhält man ein mechanisch legiertes ODS Stahlpulver.

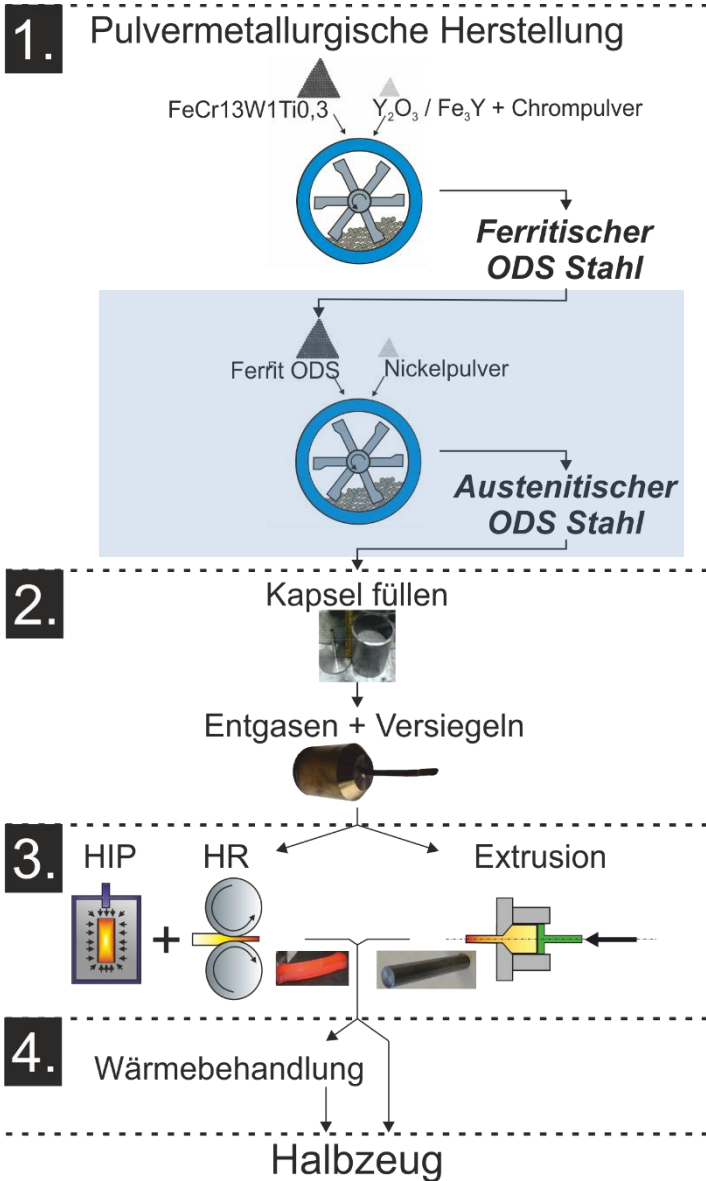


Abbildung 2.1: Flussdiagramm zur Herstellung von austenitischen ODS Legierungen.

In einem zweiten Schritt wird das Pulver aus der Mahltrommel entnommen und unter Schutzgas in eine Kapsel gefüllt, welche anschließend unter Temperatureinwirkung entgast wird. Danach kann die Kapsel mit Hilfe einer Schweißung luftdicht versiegelt werden. Anschließend kommt es wie im Schritt 3 sichtbar zum Umformprozess und der Erzeugung eines Halbzeugs bei einer Temperatur von 1100 °C. In einem abschließenden Schritt kann eine Wärmebehandlung zum Spannungsarmglühen, zum Ausscheiden von Partikel oder wie in dieser Arbeit zum Testen der thermischen Stabilität durchgeführt werden.

Nachdem die allgemeine Herstellung von ODS Legierungen gezeigt wurde, wird nun auf die einzelnen Prozessschritte gesondert eingegangen. Im nächsten Abschnitt wird der Schwerpunkt auf das Verständnis der Einflussparameter und die ablaufenden Mechanismen beim mechanischen Legieren gesetzt. Der Prozess der Umformung wird in dem Abschnitt 4.2 der Prozessentwicklung genauer verdeutlicht, während die Wärmebehandlungen an Pulver und Halbzeugen im Ergebnisteil dieser Arbeit ausführlich vorgestellt werden.

2.2 Mechanisches Legieren

In diesem Abschnitt wird genauer auf den Prozess des mechanischen Legierens und dessen Variationen eingegangen, um ein umfassendes Verständnis der komplexen Prozesse im inneren der Mahltrommel während des mechanischen Legierens zu erlangen.

Der Prozess des mechanischen Legierens wurde im Jahr 1968 von der International Nickel Company entwickelt, um die Herstellung von Nickelbasis-Superlegierungen zu ermöglichen, welche gute Korrosionseigenschaften und Hochtemperaturfestigkeit miteinander vereinen. Durch das mechanische Legieren ist es möglich gezielt eine Mikrostruktur einzustellen und die Herstellung von Legierungen, die nicht über die Schmelzmetallurgie erzeugt werden können, zu erschaffen. Diese Legierungen können stark von den sich

im thermodynamischen Gleichgewicht befindenden Phasendiagrammen abweichen und ermöglichen eine erhöhte Löslichkeit der Atome der einzelnen Phasen miteinander. Im Gegensatz dazu würde es bei der Herstellung über den Schmelzprozess auf Grund mehrerer Faktoren, wie beispielsweise der niedrigen Löslichkeit von Yttrium und Sauerstoff im Stahl, der extremen Stabilität von Y_2O_3 , den stark unterschiedlichen Schmelzpunkten und der großen Diffusivität der einzelnen Elemente in der Schmelze zu einer Entmischung der Phasen kommen. Dies hätte zur Folge, dass man keine feindisperse Verteilung der ODS Partikel erzeugt. Daher ist mechanisches Legieren für die Herstellung von großen Chargen und homogen verteilten Partikeln notwendig. Weiterführende aktuelle Studien zur alternativen Herstellung von ODS zeigen zusätzliche Bemühungen auf dem Gebiet des sogenannten Melt-Spinnings, sowie dem Flammenspritzen von Eisenpartikeln, die eine Beschichtung von Y_2O_3 aufweisen. Konkrete Erfolge mit einer erfolgreichen Erzeugung von Nanopartikeln blieben bisher jedoch aus oder sind nur in einem sehr kleinen Maßstab anwendbar. Deshalb ist das mechanische Legieren bis heute das einzige Verfahren, welches Produktionschargen von ODS Stählen im industriellen Maßstab zulässt.

Der Prozess der Pulvermetallurgie wird im Allgemeinen in mechanisches Legieren (engl. mechanical alloying - MA), bei welchem es zu einem Materialaustausch kommt, und mechanisches Mischen (engl. mechanical mixing - MM) unterschieden. Das MM wird beispielsweise bei reinen Metallen angewendet, um eine Phasenumwandlung zu initiieren oder eine bestimmte Korngröße einzustellen und beinhaltet somit keinen Materialaustausch. In dieser Arbeit wird daher ausschließlich über das mechanische Legieren gesprochen. Seit der Entwicklung des mechanischen Legierens wurden weitere Mahlverfahren, wie Reaktionsmahlen, kryogenes Mahlen, Strangmahlen und viele andere entwickelt, um den diversen Anforderungen der Werkstoffsysteme in verschiedenen Einsatzgebieten zu genügen. In Folge dessen wurden auch für die speziellen Anwendungsgebiete immer neue Bauarten von Mühlen entwickelt, die im nächsten Abschnitt beschrieben sind [12–15].

Beim MM oder dem MA kann es zu einer Bildung einer amorphen Phase kommen, die in Abhängigkeit von der Mahldauer, den Mahlparametern und den Werkstoffen entsteht. Das mechanische Legieren wird dabei von mehreren, teilweise voneinander abhängigen Parametern beeinflusst. Explizit werden die Vorgänge beim Mahlen des Pulvers in dem Abschnitt 2.2.3 erläutert. Dabei wird näher auf das mechanische Legieren mit Phasenumwandlung eingegangen, da es das bevorzugte Herstellungsverfahren für ODS-Stahllegierungen darstellt. Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst verschiedene Typen von Mühlen mit einigen Vor- und Nachteilen vergleichend beschrieben.

2.2.1 Aufbau und Typen von Mühlen

Um den Aufbau der unterschiedlichen Mahlsysteme zu erklären, müssen diese zunächst definiert werden. Die Mühlen unterscheiden sich vor allem in dem Energieeintrag während des Mahlens, dem Design, der Kapazität und den verfügbaren zusätzlichen Systemen, wie Gaszuleitungen, Heizung bzw. Kühlvorrichtungen und Temperatursensoren. Die gebräuchlichsten Mühlen sind Schüttel- und Kugelmühlen. Bei einer detaillierteren Unterteilung der Kugelmühlen können diese in Planetenkugelmühlen, Trommelmühlen, Attritoren und Simoloyer eingeteilt werden.

Diese werden entsprechend dem Energieeintrag in Niedrig- und Hoch-Energiemühlen unterteilt. Durch den technischen Fortschritt und speziell auf bestimmte Anwendungen abgestimmte Mühlendesigns ist es heutzutage aber nicht mehr möglich die Mühlen in eine diese beiden Gruppen einzuordnen. Es muss hier durch die genaue Beschreibung der Mühle stärker differenziert werden. Zwei wichtige Vertreter sollen hier näher beschrieben werden: die Planetenkugelmühle und die Attritor/ Simoloyer-Mühle.

Ein wichtiger traditioneller Vertreter der Hoch-Energiemühlen ist die Planetenkugelmühle. Häufig wird die Planetenkugelmühle auf Grund geringer Füllmengen von wenigen hundert Gramm in Forschungslaboren eingesetzt. In den Mahlgefäßen werden Mahlkugeln mit einer Größe von circa 1 bis 2 cm

im Durchmesser verwendet, die durch die Rotation der Behälter das hinzugegebene Pulver mahlen und legieren. Dabei drehen sich die Behälter entgegengesetzt zur Richtung der Untergrundscheibe, so dass die Zentrifugalkraft dafür sorgt, dass es einerseits zum Legieren durch Reibung an der Behälterwand und andererseits durch das Abheben der Kugeln von der Behälterwand auf Grund der gegenläufigen Rotation der Drehscheibe, auf der sich die Mahlbehälter befinden, zur Schlagbeanspruchung kommt. Es können circa 100 bis 2500 Umdrehungen pro Minute erreicht werden. Dieser Prozess ist jedoch auf Grund der wirkenden Kräfte nicht bis hin zu einem industriellen Maßstab skalierbar.

Eine weitere Mühlenart ist der Attritor oder Simoloyer. Dabei wird über eine Welle ein Rotor, welcher mit mehreren Rotorblättern bestückt ist, betrieben. Um diesen herum befindet sich eine Mahltrommel, in welcher sich die Mahlkugeln und das Pulver befinden. Die Rotorblätter rotieren mit einer Drehzahl von bis zu 300 U/min für den Attritor und bis zu 2000 U/min für den Simoloyer und schlagen die Mahlkugeln innerhalb der Trommel gegen die Behälterwand. Außerdem kommt es zu einer Kreisbewegung des gesamten Mahltrommelinhalts, wodurch es auch zur Reibbeanspruchung kommt. Es können hierbei wesentlich größere Chargen mit bis zu mehreren 100 kg produziert werden.

Einige Mühlen weisen noch durch ihren Aufbau einige Besonderheiten auf. So sind bei den Simoloyer-Mühlen eine Temperaturregulierung während des Prozesses, sowie die Mahlatmosphäre durch Wahl eines in die Mahltrommel eingeleiteten Gases möglich. Dadurch kann beispielsweise eine reduzierende, oxidierende oder inerte Mahlatmosphäre geschaffen werden.

Die mögliche Kühlung während dem mechanischen Legieren stellt einen wichtigen Prozessparameter dar. Beim Mahlvorgang kommt es auf Grund der Reibung zu einer Temperaturerhöhung, welche zusätzlich durch das Kugel-zu-Pulver Verhältnis (BPR) und die gewählte Drehzahl beeinflusst wird. Eine Kühlung ermöglicht einen konstanten Mahlvorgang ohne Pausen und führt die beim Mahlen erzeugte Wärme ab.

Für spezielle Prozesse ist es auch möglich eine Kühlung über flüssigen Stickstoff oder aber eine Temperaturerhöhung über einen Heißgürtel zu

ermöglichen. Die Einstellung der Prozesstemperatur ist nur in bestimmten Mühlenarten auf Grund der Bauweise gewährleistet. Daher ist, wenn eine konstante Temperatur während des mechanischen Legierens benötigt wird, dies als Kriterium bei der Wahl eines geeigneten Mahlsystems zu berücksichtigen.

Die Unterschiede im Design der Mühlen haben Einfluss auf die Beanspruchungsart, welche durch die Bewegungsenergie des Mahlmediums und den erzeugten Spannungen im Mahlgut definiert ist und je nach Aufbau der Mühle durch die Umdrehungszahl (rpm) gezielt beeinflusst werden kann. Die Beanspruchung wird hierbei in Schlag- oder Scherbeanspruchung von Mahlkugeln mit Mahlgut und der Wand bzw. weiteren Mahlkugeln unterteilt. Im nächsten Abschnitt werden im Detail die in der Mahltrommel ablaufenden Mechanismen bei der Herstellung einer ODS Legierung beschrieben.

2.2.2 Mechanismen während des mechanischen Legierens

Die zuvor genannten Kriterien des mechanischen Legierens mit Phasenumwandlung gestatten es, oxidisch dispers-verstärkte Legierungen herzustellen, wobei die Oxidpartikel während des mechanischen Legierens idealerweise sukzessiv homogen mit den Pulverpartikeln vermischt und in diesen verteilt werden. Dabei muss unterschieden werden, ob es zu einem Legierungsprozess, dementsprechend zur Bildung einer neuen Phase, oder zu einer nano-dispersen Verteilung der Oxidteilchen in einer bestehenden Phase kommt. Für ferritische ODS Stähle wird weltweit darüber diskutiert, in welcher Art und Weise die ODS Partikel gebildet werden und wie sich das Yttrium in der Eisenmatrix verteilt. Die Thesen sind durch zahlreiche unterschiedliche Ergebnisse gestützt, auf welche in der Diskussion im Abschnitt 5.3 und 5.4.4 näher eingegangen wird [16–25]. Die Mechanismen werden stellvertretend für andere Mühlentypen nachfolgend anhand der in dieser Arbeit verwendeten Simoloyer Mühle erklärt.

In der Abbildung 2.2 sind die beiden wichtigsten Beanspruchungsarten, die Schlag- und die Scherbeanspruchung, dargestellt. In einer Simoloyer-Mühle

werden diese durch die Drehbewegung des Rotors erzeugt. Die Beanspruchungsart wird nicht nur durch das Design der Mühle vorgegeben, sondern auch durch die verwendeten Parameter, wie z.B. die Drehzahl. Diese unter anderem beeinflusst direkt die Bewegung der Mahlkugeln. Bei sehr geringen Drehzahlen kommt es in einem Attritor oder einer Kugelmühle nur zum Mischen der Pulver.

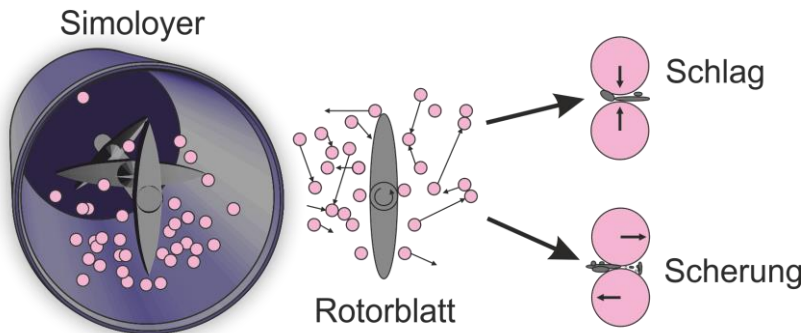


Abbildung 2.2: Darstellung von Beanspruchungsarten wie Schlag, Scherung, Reibung und Kompression zwischen zwei Kugeln und Pulver in einer Mühle.

Bei gesteigerter Drehzahl erreicht man vor allem eine Scherbeanspruchung, da die Mahlkugeln entlang der Mahltrommel bewegt werden. Erst bei höheren Drehzahlen kommt es zur Schlagbeanspruchung, da die Kugeln sich über die Kurbelwelle hinwegbewegen, sich teils von der Behälterwand lösen und miteinander kollidieren.

Selbst bei niedrigen Drehzahlen kommt es in der Mühle ständig zu Zusammenstößen und Berührungen der Kugeln. Befindet sich dabei eine infinitesimal kleine Menge an Pulver zwischen den Kugeln kommt es zum Effekt des mechanischen Legierens.

Der Effekt des mechanischen Legierens durch die Schlagbeanspruchung wird beispielhaft in der Abbildung 2.3 verdeutlicht. Das Ausgangspulver,

vereinfacht hier aus zwei Elementen bestehend, ist durch eine graue und eine orangene Kugel dargestellt. Die beiden großen grauen Kugeln stellen die Mahlkugeln dar, welche eine Schlagbeanspruchung auf das sich zwischen den Kugeln befindende Pulver ausüben. Die kinetische Energie wird dabei hauptsächlich in Wärme, aber auch in Verformungsenergie umgewandelt. Das Pulver wird über die Streckgrenze hinaus belastet und plastisch verformt. Befinden sich Partikel des Ausgangsmaterials zwischen den Kugeln, entsteht in Abhängigkeit der verwendeten Pulvergröße und Elemente durch Kaltverschweißen oder Adhäsion ein Agglomerat, welches aus beiden Elementen besteht. Die Elemente haben zunächst keine neue Phase gebildet, sondern liegen, wie im zweiten Schritt abgebildet, nebeneinander als Mischung vor.

Durch zahlreiche Wiederholungen des beschriebenen Prozesses werden die Elemente durch eine Ausbildung einer Lamellenstruktur näher zueinander gebracht. Mit fortschreitender Mahldauer führt die eingebrachte Energie dazu, dass sich weitere Leerstellen bilden und sich die Versetzungsdichte erhöht. Es kommt zur Kaltverfestigung des Materials, die zu einem Aufbrechen der kaltverschweißten Pulverpartikel führt. Durch die Kombination der genannten Effekte kommt es letztlich zur Zwangslösung der Atome von der einen in die andere Phase und damit zu einer Ausbildung einer neuen Phase. Man spricht schließlich von einer atomaren Lösung, sobald der Abstand der Lamellenstruktur zueinander unterhalb von $1 \mu\text{m}$ liegt [14]. Für einen erfolgreichen Mahlprozess ist ein ausgewogenes Verhältnis aus dem Prozess des Kaltverschweißens und des Aufbrechens der erzeugten Pulverpartikel wichtig.

Neben den beiden genannten Beanspruchungsarten gibt es noch weitere Mechanismen der Energieübertragung der Kugeln auf das Pulver, wie die Reibung und die Temperatureinbringung durch sogenannte Blitztemperaturen. Diese stellen zwar nicht die Hauptbeanspruchung für die Bildung einer Legierung dar, sollen aber auf Grund der Auswirkungen auf die Ausscheidungsbildung genannt werden. Durch die Einbringung von Leerstellen durch das mechanische Legieren werden Diffusionspfade erzeugt. Kommt es nun zum Auftreten von den genannten Blitztemperaturen und

einer allgemeinen Erhöhung der Temperatur in der Mahltrommel, wird lokal die Diffusion ermöglicht [15].

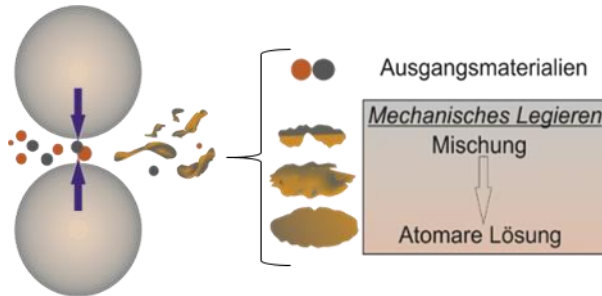


Abbildung 2.3: Schaubild zur Veranschaulichung der sukzessiven Veränderung der Pulverpartikel beim mechanischen Legieren beispielhaft anhand zwei unterschiedlicher chemischer Elemente (grau/ braun) dargestellt; beim andauernden Mahlprozess entsteht aus einer Mischung der Elemente eine atomare Lösung

An dieser Stelle der Arbeit soll auch auf einen weiteren wichtigen Effekt eingegangen werden:

Werden zwei Pulver mit stark abweichender Pulverpartikelgröße mechanisch legiert, dauert das mechanische Legieren länger, da die Wahrscheinlichkeit größer ist, dass größere Partikel von Mahlkugeln getroffen werden. Dadurch kommt es in den großen Partikeln zu einem stärkeren Energieeintrag, während die kleinen Pulverpartikel kaum mechanisch legiert werden. Dies führt dazu, dass die Gesamtdauer des mechanischen Legierens erhöht werden muss, um eine Homogenisierung zu ermöglichen. Demnach sind die anfänglichen und finalen Pulvergrößen ausschlaggebend für die Mahldauer und auch für die anschließenden Weiterverarbeitungsverfahren. Für die nachfolgende Erzeugung von Halbzeugen durch isostatisches Pressen oder Walzen, werden Partikelgrößen von 10 bis zu 400 μm benötigt. Dabei sind die Eigenschaften des Endproduktes vor allem von denen des Pulvers, dessen

Reinheit und Homogenität sowie der Partikelgröße abhängig. Dieser Zusammenhang verlangt eine besondere Handhabung des Pulvers, die sich beispielsweise durch den Einsatz von Schutzgas bemerkbar macht. Die aufwendigeren Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse im Gegensatz zur schmelzmetallurgischen Herstellung führen zu erhöhten Kosten des Endproduktes, die aber häufig durch eine gesteigerte Lebensdauer oder extreme Einsatzbedingungen amortisiert werden können [15].

2.2.3 Prozessparameter beim mechanischen Legieren

Eine unerwünschte Temperaturerhöhung kann zu einer verringerten Ausbeute führen, da dadurch gegebenenfalls die Duktilität des Pulvers erhöht wird, wodurch es möglicherweise zum Anhaften des Pulvers an der Wand des Mahlgefäßes und an den Kugeln kommen kann. Bei duktilem Ausgangspulver muss unter Umständen in Abhängigkeit von der gewählten Mühle ein prozesskontrollierendes Mittel hinzugegeben werden, um das Anhaften durch Änderung der Oberflächeneigenschaften zu verhindern. Alleine durch dieses vereinfachte Beispiel lässt sich erkennen, dass die Wahl der geeigneten Mahlparameter von mehreren Einflussgrößen abhängig ist. Für einen besseren Überblick wird in diesem Abschnitt auf die einzelnen regelbaren Parameter eingegangen, die signifikante Auswirkungen auf den Prozess und damit auf die Eigenschaften des Endproduktes haben.

2.2.3.1 Einfluss der Parameter auf die Mikrostruktur

Zu den wichtigsten wählbaren Parametern zählt die Mühlenart, und damit einhergehend die Größe des Mahlcontainers, die Einwaage und die Beanspruchungsart. Weitere beeinflussbare Prozessparameter sind die Prozesstemperatur (durch Kühlung oder Heizung), die Atmosphäre (Einleitung von Gasen), das Material des Mahlmediums, das Kugel-zu-Pulver Verhältnis (BPR), mögliche prozesskontrollierende Additive (PCA), sowie die Mahldauer. Die direkten Auswirkungen einiger dieser Parameter auf die Korngröße in den Pulverpartikeln sind in der Abbildung 2.4 illustriert.

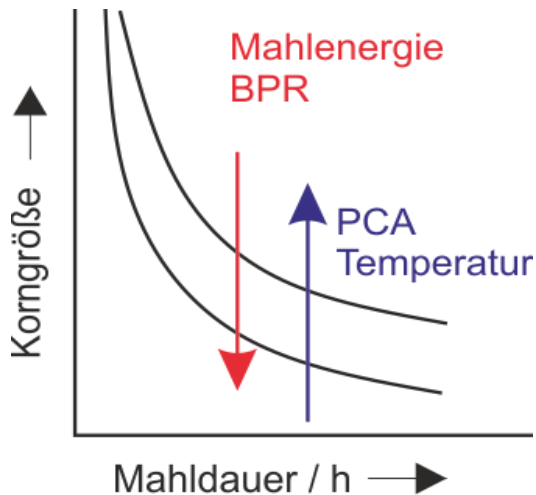


Abbildung 2.4: Einfluss der Mahlenergie, der Temperatur, eines PCAs und dem Ball-zu-Pulver Verhältnis.

Für manche Materialien ist eine erhöhte Temperatur für ein reaktives Mahlen notwendig.

Das heißt, dass eine gewisse Menge an thermischer Energie in der Mahltrommel benötigt wird, um eine Reaktion des Mahlguts herbeizuführen. Zusätzlich hat die Temperatur bei vielen Materialien auch Auswirkungen auf die Kerbschlagzähigkeit und damit auf die Balance zwischen Kaltverschweißen und Aufbrechen der während des Mahlens geformten Partikel. Austenit gehört nicht zu dieser Art Werkstoffen, da dieser sich bis hin zu tiefen Temperaturen duktil verhält.

Die gewählte Prozessatmosphäre hat mehrere Aufgaben und ist abhängig vom gewünschten Effekt zu wählen. Sie kann dazu beitragen ein Pulver zu reduzieren, als inertes Gas vor Oxidation zu bewahren oder als ein PCA wirken. In allen drei Fällen kommt es zu einem direkten Einfluss auf das Mahlgut.

Eine weitere wichtige Größe ist das Mahlmedium. Häufig werden Mahlkugeln aus einem gleichen oder ähnlichen Material wie das zu mahlende Pulver

verwendet, um eine mögliche Kreuzkontamination durch den Abrieb zu vermeiden. Es soll aber stets darauf geachtet werden, dass die Mahlkugeln eine hohe Abriebfestigkeit und eine höhere Härte als das zu mahlende Pulver aufweisen, um den Verschleiß möglichst gering zu halten. Die Verwendung verschiedener Größen der Mahlkugeln sorgt durch eine vergrößerte Kontaktfläche zwischen den Kugeln für ein stärkeres mechanisches Legieren bei gleicher Mahldauer.

Das BPR hat ebenfalls Auswirkungen auf die Mahldauer und Effizienz. Bei einem höheren BPR sind mehr Kugeln in der Mühle vorhanden, wodurch es mehr Zusammenstöße und mehr Kontaktflächen gibt. Daraus resultiert ein Anstieg der Wahrscheinlichkeit, dass es zum mechanischen Legieren von Pulverpartikeln kommt. Eine Erhöhung des BPR senkt aber auch die Wirtschaftlichkeit des Prozesses, da die Mahlgutmenge eines Batches im Verhältnis zu den Kugeln gesenkt wird und der Abrieb der Kugeln für einen höheren Eintrag von Verunreinigungen sorgt [15].

Ein PCA nimmt durch die Veränderung der Oberfläche der Partikel und Kugeln direkten Einfluss auf das Verhältnis von Kaltverschweißen und Aufbrechen der Partikel. Ein kohlenstoffhaltiger PCA, wie beispielsweise die Stearinsäure, lagert sich auf Grund der einfachen Verformbarkeit auf den Partikeln ab und verändert damit Adhäsionskräfte (statische Aufladung) von Feinpartikeln und dienen als Schmiermittel. Allerdings gelangt durch das Hinzufügen eines PCAs auch ein Fremdstoff in die Legierung, dessen Auswirkungen es zu analysieren gilt.

2.2.3.2 Die Mahlenergie

Um die Mahlprozesse bei Verwendung unterschiedlicher Parameter vergleichen zu können, gilt es die eingebrachte Mahlenergie zu betrachten. Diese berücksichtigt die Geschwindigkeit der Kugeln und deren Masse. Dafür wird hier die Herangehensweise erläutert:

Es gibt eine Abhängigkeit der Energieeintragung von der gewählten Geschwindigkeit, den Mahlkugeln und der Mühlenbauart. Die kinetische

Energie E_{kin} wird in der klassischen Mechanik mit folgender Formel angegeben:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_{\text{Mahlkugel}} v^2$$

2.1

mit v als Geschwindigkeit und $m_{\text{Mahlkugel}}$ als Masse einer Mahlkugel. Daraus lässt sich ableiten, dass die Drehzahl, die die Geschwindigkeit der Kugeln bestimmt, und die Wahl der Mahlkugeln einen direkten Einfluss auf die Energie haben. Speziell für die Pulvermetallurgie wird häufig die Mahlintensität I als Größe angegeben. Dabei ist diese für verschiedene Mühlentypen unterschiedlich und wird für einen Attritor durch die Formel:

$$I = \text{BPR} * v_{\text{max}} f_z$$

2.2

mit BPR als Gewichtsverhältnis aus Mahlkugeln und Pulvereinwaage, v_{max} als maximale Geschwindigkeit der Kugeln und f_z als Zusammenstoßhäufigkeit pro Sekunde beschrieben [15,26]. Für die nach einem ähnlichen Prinzip aufgebauten Simoloyer Mühlen der Firma Zoz GmbH wird statt der Mahlintensität, die in das System eingebrachte Energie E_{in} folgendermaßen angegeben [27]:

$$E_{\text{in}} = M_{\text{otor}} n_{\text{rpm}} t_{\text{mahl}}$$

2.3

mit M_{otor} als wirkendes Moment im Motor, n_{rpm} als Geschwindigkeit der Rotoren und t_{mahl} als Mahldauer. Die aufgebrachte Energie wird nicht vollständig auf das Mahlgut übertragen. Abzüglich der Reibungsenergie, die im Leerlauf des Rotors entsteht, wird die Energie in kinetische Energie der Rotorblätter umgewandelt, welche dann die Energie in das Mahlmedium übertragen. Daraus ergibt sich für maximale Geschwindigkeit einer Mahlkugel v_{max} folgender Ausdruck:

$$v_{\max} = d_{\text{Rotor}} \pi n_{\text{rpm}}$$

2.4

mit d_{Rotor} als Durchmesser der Rotorblätter und n_{rpm} als Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors. Die kinetische Energie $E_{\text{kin Ball}}$ der Mahlkugeln lässt sich mit Hilfe der Formel 2.1 beschreiben, aus welcher mit Hilfe der in den Formeln 2.3 und 2.4 genannte Größen sich folgende Gleichung ergibt:

$$E_{\text{kin Ball}} = \frac{1}{2} m_{\text{Mahlkugel}} (d_{\text{Rotor}} \pi n_{\text{rpm}})^2$$

2.5

Daraus lässt sich unter der vereinfachenden Annahme, dass kein Energieverlust auftritt, die kinetische Energie berechnen, die die Mahlkugeln bei einem Zusammenstoß mit dem Rotor erhalten. Die Energie wird bei einem Zusammenstoß zweier Mahlkugeln in Wärmeenergie $E_{\text{Wärme}}$ und Schallenergie E_{Schall} umgewandelt, sowie in Form von plastischer und elastischer Verformung von dem sich zwischen den Kugeln befindenden Pulverpartikeln aufgenommen. Weitere Größen, wie die Gravitationskraft, oder der Luftwiderstand werden in die Rechnungen nicht mit einbezogen. Die Zusammenstoßwahrscheinlichkeit f_z in der Formel 2.2 zur Bestimmung der Mahlintensität ist stark abhängig von der Umdrehungszahl, der Mahlkugelgröße, der Partikelgröße und der Volumenfüllung in der Mühle. Somit sind Berechnungen schwierig und stattdessen wird die Bestimmung der auf das Pulver transferierten Energie E_{Pulver} einfacher beschrieben mit:

$$E_{\text{Pulver}} = E_{\text{in}} - E_{\text{out}}$$

2.6

Die Energien E_{in} , gemessen als Energie ohne zu mahlendes Pulver, und E_{out} , gemessen als Energie mit Pulver in der Mahltrommel, werden nach Formel 2.3 bestimmt. Kombiniert man nun alle Bestandteile für eine Energiebilanz, erhält man folgenden Ausdruck:

$$E_{\text{gesamt}} = M_{\text{nt}} - (E_{\text{Wärme}} + E_{\text{Schall}}) - E_{\text{Pulver}}$$

2.7

Bei der Betrachtung der wählbaren Parameter sieht man, dass viele eine Form von Energie darstellen oder damit verknüpft sind. Beispielsweise steigert ein erhöhtes Ball-zu-Pulver Verhältnis (BPR), eine vergrößerte Masse der Mahlkugeln oder eine höhere Temperatur die Gesamtenergie des Mahlprozesses. Diese Energien werden alle in der dargestellten Formel 2.7 berücksichtigt.

Da für diese Arbeit ein skalierbarer Prozess eine wichtige Prämisse darstellt, soll gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit ermittelten Parameter für den Simoloyer auf größere Mühlen dieser Art anwendbar sind. Dafür zeigt die Formel 2.5 die Skalierbarkeit der Mühlen. Die kinetische Energie ist ausschließlich von dem Durchmesser des Rotors abhängig, wenn die Masse der Kugeln erhalten bleibt. Dabei korreliert der Durchmesser des Rotors direkt mit der Drehzahl und daher können erarbeitete Prozessparameter über einen einfachen Dreisatz auf eine größere Mühle übertragen werden. Die mathematische Beschreibung ist gegeben mit:

$$E_{\text{ball}}(\text{const}) \equiv \frac{1}{2} m_{\text{ball}} (d_{\text{rotor 1}} \pi n_{\text{rpm1}})^2 = \frac{1}{2} m_{\text{ball}} (d_{\text{rotor 2}} \pi n_{\text{rpm2}})^2 \equiv \frac{d_{\text{rotor 1}}}{d_{\text{rotor 2}}} \\ = \frac{n_{\text{rpm2}}}{n_{\text{rpm1}}} .$$

2.8

Auf Grund der simplifizierten Betrachtung sollen die errechneten Werte nicht als Absolutwert betrachtet werden. Stattdessen stellen sie einen Vergleichswert zwischen zwei Legierungen oder einen Wert, der gegebenenfalls zur Voraussage der Mahldauer bei einem anderen Prozess mit veränderten Parametern verwendet werden kann, dar. Mögliche Fehler in den Berechnungen sind einerseits durch die Vereinfachung möglich, aber auch durch den Prozess selbst. So ändert die Umdrehungszahl die Prozessbedingungen mit zunehmenden Werten. Das bedeutet, dass die Beanspruchungsarten (vgl. Abbildung 2.2) von der Drehzahl abhängen.

Grob unterteilen lässt sich der Legierungs- und Mischprozess in drei Bereiche. Zoz et al. haben mittels einer durchsichtigen Mahltrommel die Veränderung des Prozesses sichtbar gemacht. Bei 255 rpm werden, wie in der Abbildung 2.5 ersichtlich, nur ein geringer Anteil der Kugeln über die an der Kurbelwelle befestigten Rotoren befördert. Der Anteil der Schlagbeanspruchung ist daher gering. Der Großteil der Kugeln wird durch den Rotor nur wenig bewegt und es kommt eher zu einer scherenden Beanspruchung des Pulvers zwischen Behälterwand und Kugeln, zwischen Rotor und Kugeln und zwischen den Kugeln selbst.

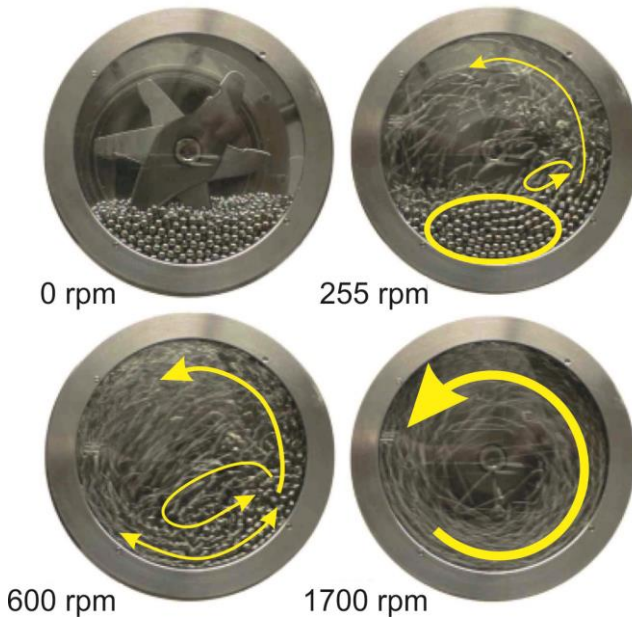


Abbildung 2.5: Bewegungen der Mahlkugeln während des Mahlprozesses [27].

Bei 600 rpm sind alle Kugeln in ständiger Bewegung. Am Boden der Mahltrommel entsteht eine pendelförmige Bewegung der Kugeln und ein

Großteil wird zu einer Kreisbewegung über die Kurbelwelle befördert. Die Beanspruchungsart verlagert sich hin zur Schlagbeanspruchung. Bei einer extrem hohen Umdrehungszahl bewegen sich alle Kugeln um die Kurbelwelle, woraus ein hoher Anteil an Schlagbeanspruchung resultiert. Jedoch werden durch die Zentrifugalkraft die Kugeln auch an das Gehäuse der Mahltrommel gedrückt und erzeugen dort hohe Scherkräfte. Die Umdrehungszahl während des Mahlens muss von daher auf das Mahlgut angepasst und je nach gewünschter Beanspruchungsart gewählt werden.

2.2.4 Mahlstudien

Hier soll ein Überblick gegeben werden, welche Parameter für die Studien dieser Arbeit benutzt wurden.

Simoloyer 01 Mühlen der Firma ZOZ GmbH wurden als Mahlsysteme für die Herstellung des austenitischen ODS Stahls verwendet. Insgesamt wurden zwei Mühlen verwendet: jeweils ein eigener Mahlcontainer für die ferritischen und einer für die austenitischen Mahlungen zur Vermeidung von Kreuzkontamination. Das Fassungsvermögen beträgt 5 Liter und die maximale Beladung wird mit 2 kg angegeben. Diese Hochenergiemühlen sind doppelwandig, um eine Wasserkühlung zu ermöglichen und bestehen vollständig aus Edelstahl. Während des Mahlens waren die Mahltrommeln luftdicht verschlossen und es herrschte ein leichter Überdruck von circa 1,2 bar des jeweils eingeleiteten Gases. In dieser Arbeit wurde unter Argon oder Stickstoff als Umgebungsmedium mechanisch legiert.

Die Vorlegierungen und die Oxidpulver bzw. elementaren Pulver wurden in einer Handschuhbox abgewogen, zu 200 g gemischt und in eine luftdicht verschließbare Flasche gefüllt. Diese konnte mit Hilfe eines Flansches an die Simoloyer 01 angeschlossen werden. Nach mehrmaligem Evakuieren und Spülen der Mühle mit Argon wurde das Pulver in die Mühle gegeben und diese anschließend verschlossen. In die Mahleinheit wurden zuvor insgesamt 2 kg Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm gegeben. In der Software MALTOZ der Firma Zoz GmbH wurden die definierten Parameter der

Mahlung, wie rpm, Mahlintervalle und die Anzahl der Zyklen eingegeben, sowie die Temperatur während des Prozesses mit Hilfe eines Thermoelementes in der Wand der Mahltrommel gemessen. Alle Mahlungen wurden mit kontinuierlicher Wasserkühlung durchgeführt, um eine konstante Mahltemperatur zu gewährleisten.

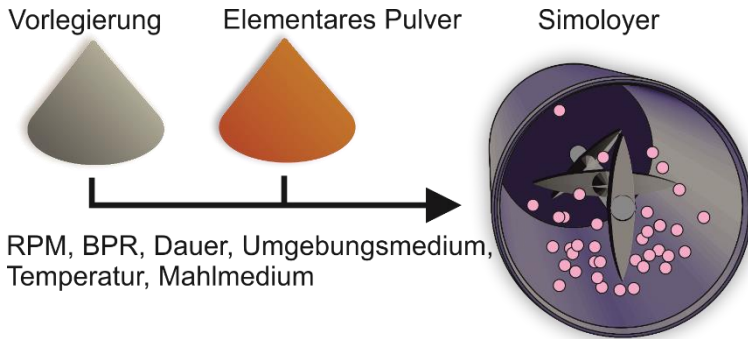


Abbildung 2.6: Einstufiger Mahlprozess zur Herstellung einer Legierung unter Einfluss der dargestellten Parameter.

Nach einer für jede Mahlstudie festgelegten Mahldauer wurde das Pulver für circa eine Stunde bei variablen rpm ausgemahlen und anschließend in der Handschuhbox gelagert, bis eine erforderliche Menge von circa 800 bis 3500 g für das Füllen von Kapseln zum heiß-isostatischen Pressen plus Heißwalzen oder entsprechend für die Extrusion zur Verfügung stand.

Die Parameter, wie sie in der Abbildung 2.6 gezeigt sind, und die Absichten der einzelnen Mahlstudien (MS) sind im Abschnitt 4.1.1 dargestellt und werden zu der jeweiligen präsentierten Mahlstudie vor der Auswertung im Ergebnisteil nochmals aus Gründen der Vereinfachung zusammengefasst.

2.3 Verfestigungsmechanismen

Die mechanischen Eigenschaften von ODS Stählen sind gewöhnlichen Stählen weit überlegen. In den folgenden Abschnitten wird auf die einzelnen Verfestigungsmechanismen eingegangen. Besonders ausführlich werden die Teilchen- und Korngrenzenverfestigung behandelt, da diese für die ODS Legierungen von großer Bedeutung sind.

Der Anteil der Mischkristallverfestigung kann für den Grundwerkstoff aus Literaturdaten abgeleitet werden [28]. Die Versetzungsdichte ρ_V hat einen direkten Einfluss auf die Festigkeit und liegt in den Größenordnungen zwischen 10^{12} m^{-2} für unverformte und 10^{16} m^{-2} für stark kaltverformte Metalle. Die Streckgrenzenerhöhung durch Versetzungen σ_p kann mit der Formel:

$$\sigma_p \approx \alpha G b \sqrt{\rho_V}$$

2.9

ermittelt werden. G ist der Schubmodul ($G=78,8 \text{ GPa}$ [29]) und b der Burgersvektor ($b=0,252 \text{ nm}$). α ist eine experimentell bestimmte Konstante für polykristallines Eisen ($\alpha=0,38$ [30]) und kann möglicherweise für ODS Legierungen abweichen, wodurch verschiedene Parameterstudien mit dem Wert von α gemacht werden.

Es gibt mehrere Ansätze, die beschreiben, wie die einzelnen Verfestigungsmechanismen miteinander korrelieren. Wenn man davon ausgeht, dass sich die einzelnen Beiträge unabhängig voneinander verhalten, ist eine Summation von diesen sinnvoll. Dieser Ansatz wird häufig auf Grund der Einfachheit verwendet. Eine generelle Formulierung der Gesamtfestigkeit aus den einzelnen Anteilen σ_{xy} der Streckgrenze ergibt sich durch:

$$\sigma_{y\text{-linear}} = \sigma_i + \sigma_{ss} + \sigma_{WH} + \sigma_p + \sigma_{\rho} + \sigma_{HP}$$

2.10

In der Formel ist σ_i die Peierls Spannung, σ_{ss} die Mischkristallverfestigung, σ_{WH} der Verfestigungsbeitrag durch die Erhöhung der Versetzungsdichte während

des Zugversuches, σ_p ist die Ausscheidungsverfestigung, σ_p die Versetzungsverfestigung vor dem Zugversuch und σ_{HP} ist die Korngrenzenverfestigung. Ein anderer Ansatz beruht auf dem Grundsatz, dass einzelne Anteile zur Streckgrenzenerhöhungen nicht unabhängig voneinander sind. Ist der Widerstand gegen Versetzungsbewegung durch Teilchen direkt proportional zu deren flächenbezogener Masse, kann eine Wurzel-Quadrat (engl. rms – root mean-square) Methode verwendet werden. Die hierbei genannte Formel lautet [30–32]:

$$\sigma_{y-rms} = \sqrt{\sigma_p^2 + (\sigma_i + \sigma_{ss} + \sigma_{WH} + \sigma_p + \sigma_{HP})^2}$$

2.11

2.3.1 Teilchenverfestigung

Die Teilchenverfestigung ist ein bekannter Mechanismus, der vor allem bei Aluminiumlegierungen mit der Zugabe von Kupfer genutzt wird. Durch eine beschränkte Löslichkeit von Kupfer im Aluminium kommt es bei einer Abkühlung nach dem Lösungsglühen zum Ausscheiden von einer feinverteilten kohärenten Zweitphase.

Diese Art von nanoskaligen Ausscheidungen sorgt bei den ODS Legierungen für hervorragende mechanische Eigenschaften. Erklären lassen sich diese durch die erhöhte Grenzflächenenergie zwischen Partikel und Matrix und durch die Wechselwirkung der Partikel mit Versetzungen. Die Ausscheidungen ermöglichen eine erhöhte Stabilität der Korngröße bei Anwendungstemperaturen von circa 700 °C und eine hohe Hochtemperaturfestigkeit, sowie exzellente Kriecheigenschaften. Außerdem dienen sie als Senke für durch Strahlung eingebrachte Punktdefekte.

Auch wenn die Partikel sich ähnlich sind, so unterscheidet sich die Erzeugung der Ausscheidung im ODS Stahl und in Al-Cu Legierungen stark voneinander. Die Löslichkeit von Yttrium und Sauerstoff im Eisen ist mit einer maximalen Löslichkeit von 0,06 wt.% äußerst gering und lässt daher eine Ausscheidungshärtung auf herkömmlichen Weg nicht zu [9]. Deshalb wird mit

Hilfe des Mahlens eine Zwangslösung des Yttriums in der Matrix erzeugt. Das Kühlen während des Mahlens unterdrückt die Bildung von Oxidteilchen, welche erst beim abschließenden Pulververdichten unter hohen Temperaturen und der damit ermöglichten Diffusion von Sauerstoff und Yttrium entstehen sollen. Dadurch soll gewährleistet werden, dass die Teilchen fein verteilt und nanoskalig sind.

Die notwendige Temperatur für die Diffusion von Sauerstoff, Titan und Yttrium zur Bildung der Teilchen variiert je nach Legierungszusammensetzung. Durch die geringe Löslichkeit von Yttrium im Grundmaterial und die generell niedrige Diffusivität auf Grund der unterschiedlichen Atomgrößen wird ein Auflösen der Teilchen sowie ein Anwachsen durch die sogenannte Ostwald-Reifung bei Einsatztemperatur behindert. Die genannte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird durch mehrere Aspekte erzielt, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Durch eine Orientierungsbeziehung der Partikel und Matrix, die sich in Abhängigkeit von der Gitterfehlpassung ausbildet, wird die Festigkeit direkt beeinflusst. Eine Möglichkeit die Orientierungsbeziehung zu definieren ist die Fehlpassung δ . Diese ist durch die Netzebenen der Ausscheidungen und Matrix mit dem Netzebenenabständen d_P und d_M für die Ausscheidungen bzw. die Matrix definiert durch den nachfolgenden Zusammenhang:

$$\delta = \left| \frac{d_P - d_M}{d_M} \right|$$

2.12

Die Ausscheidungen können definiert über die Größe der Fehlpassung auf drei Arten in der Matrix eingelagert sein, wobei die Teilchen immer den energetisch günstigsten Zustand annehmen. Die drei Orientierungsbeziehungen werden als kohärent, semi-kohärent oder inkohärent bezeichnet.

Eine geringe Fehlpassung ($\delta \leq 0.04$) ist die Bedingungen für kohärente Partikel, was zur Folge hat, dass höchstens eine Versetzung alle 25 Gitterebenen auftritt. Das bedeutet, dass das Atomgitter der Matrix dem der

Ausscheidung ähnelt und fortgesetzt werden kann. Trotzdem erzeugt die Fehlpassung eine Verzerrung, welche in elastische Dehnungen resultiert, die in Abhängigkeit von den E-Moduln durch die Matrix und / oder die Partikel aufgenommen werden. Dieser Mechanismus wird als dehnungsinduziertes Verfestigen bezeichnet.

Semi-kohärente Ausscheidungen weisen eine Fehlpassung von $0,04 < \delta \leq 0,25$ auf und erzeugen somit eine größere Anzahl an Versetzungen. Bei zu starker Abweichung der Gitterparameter kommt es zu einer inkohärenten Orientierungsbeziehung, bei der keine Netzebenen der Ausscheidung in der Matrix fortgesetzt werden können und damit keine dehnungsinduzierte Verfestigung entsteht. Um die Orientierung der Ausscheidung in der Matrix vollständig beschreiben zu können, ist weiterführend eine energetische Betrachtung notwendig.

Die Grenzflächenenergie eines Kristalls besteht insgesamt aus einem chemischen Anteil und der Dehnungsenergie. Die Dehnungsenergie γ_{st} wird mit folgender Formel angegeben [33]:

$$\gamma_{st} = 4G\delta^2 \cdot V_p.$$

2.13

G ist der Schubmodul, V_p das Volumen des durch eine Ausscheidung erzeugten Spannungsfeldes unter der Annahme von isotropen elastischen Eigenschaften der Matrix und δ ist die Fehlpassung. Der chemische Anteil der Grenzflächenenergie γ_{ch} wird durch die Formel:

$$\gamma_{ch} = 4\pi r^2 \cdot \gamma_{AB}$$

2.14

beschrieben, mit r als Teilchenradius und γ_{AB} als Energie, die bei der Bildung einer neuen Grenzfläche benötigt wird. Mit dem Wissen über diese beiden Energien lässt sich die gesamte Grenzflächenenergie γ als Näherung aus beiden Anteilen berechnen. Allerdings ist zuvor eine Betrachtung der Kohärenz notwendig, da diese auf die Berechnung der Gesamtenergie einen

Einfluss hat. Bei kohärenten oder semi-kohärenten Partikeln können beide Anteile gemäß der nachfolgenden Formel summiert werden:

$$\gamma = \gamma_{st} + \gamma_{ch}$$

2.15

Für inkohärente Partikel kann, wie bereits weiter oben beschrieben, der Term der Dehnungsenergie vernachlässigt werden, da es hierbei nicht zur Dehnungsinduzierung in der Matrix durch eine Fehlpassung kommt. Bei der inkohärenten Orientierungsbeziehung ist aber der Anteil der chemischen Grenzflächenenergie wesentlich größer.

Vergleicht man die gesamte Grenzflächenenergie für kohärente und inkohärente Teilchen, ergibt sich ein kritischer Teilchenradius, bei welchem sich die Orientierungsbeziehung zwischen Teilchen und Matrix ändert. Durch das Wachsen der Teilchen durch die Ostwald-Reifung kann dieser überschritten werden, was bedeutet, dass kohärente Teilchen ab einem kritischen Radius aus energetischen Gründen eine inkohärente Struktur bevorzugen. Diese Umorientierung findet jedoch nicht spontan statt, sondern wird durch den Orowan-Mechanismus initiiert, welcher im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Es wurde gezeigt, dass die Teilchen beim Wachsen durch Diffusionsprozesse gegebenenfalls die Form von runden über kuboiden hin zu kubischen Ausscheidungen verändern können, um die Grenzflächenenergie möglichst klein zu halten [34].

Die Versetzungsbewegung ist der Hauptmechanismus für plastische Deformation und wechselwirkt auf unterschiedliche Art und Weise mit den kohärenten, teilkohärenten und inkohärenten Teilchen. In den kubisch flächenzentrierten Metallen, wie dem Austenit, haben die meisten Versetzungen einen Burgersvektor $b = \frac{1}{2}a < 110 >$ mit a als Gitterparameter. Diese perfekten Versetzungen können sich in Teilversetzungen aufteilen. Auf Grund der niedrigen Stapelfehlerenergie bilden sich viele sogenannten Shockley Partialversetzungen vom Typ $\frac{1}{6} < 211 >$ aus, die zu

einer Erhöhung der gespeicherten Energie in der austenitischen Matrix führen. Die oben beschriebenen durch kohärent und teilkohärente Teilchen erzeugten Spannungsfelder behindern die Versetzungsbewegung und es wird eine kritische Schubspannung benötigt, damit die Versetzung diese passieren kann. Die kritische Schubspannung stellt die niedrigste Schubspannung dar, welche für ein Passieren der Teilchen benötigt wird. Die chemische Grenzflächenenergie, wodurch das inkohärente Teilchen wie eine submikroskopische Korngrenze wirkt, erhöht ebenfalls die benötigte kritische Schubspannung.

Eine Versetzung kann des Teilchens kann auf zwei unterschiedliche Arten passieren: das Schneiden und das Umgehen des Teilchens. Dabei wird jeweils der Mechanismus gewählt, welcher die geringere Energie, und somit die kleinere kritische Schubspannung benötigt.

Das Umgehen der Teilchen wird als Orowan-Mechanismus bezeichnet. Bei diesem nähert sich die Versetzung dem auf der Gleitebene befindenden Teilchen und beginnt sich mit einer Ausbauchung der Versetzung um das Teilchen herum zu bewegen. Mit einer ansteigenden Schubspannung τ vergrößert sich die Ausbauchung bis zu einem kritischen Wert. Die Orowan-Gleichung:

$$\tau_{\text{Orowan}} = \frac{Gb}{L}$$

2.16

beschreibt dabei den Zusammenhang zwischen der benötigten Schubspannung und der Durchbiegung der Versetzungslinie L im kritischen Zustand, der exakt dem Abstand zweier Partikel zueinander entspricht. Bildlich dargestellt ist dies in der Abbildung 2.7 mit dem kritischen Zustand in dem Teilbild c).

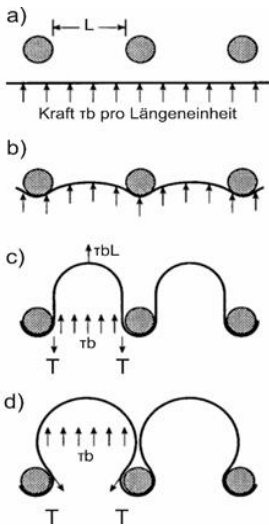


Abbildung 2.7: Versetzungsmechanismus.

a) Versetzungslinie trifft auf Ausscheidungen

b) Durchbiegung der Versetzungslinie durch Erhöhung der Schubspannung

c) Zustand kritischer Schubspannung und maximaler Durchbiegung

d) Versetzungslinie schließt sich hinter den Teilchen zusammen und Orowan Ringe bleiben zurück

Die notwendigen Schubspannungen für diesen Mechanismus lassen sich mit folgender Gleichung von Bacon, Kocks und Scattergood für Stufenversetzungen berechnen [35–37]:

$$\tau_{\text{Orowan-Stufe}} = \frac{Gb}{2\pi L} \left[\ln \left(\frac{2rL}{2r + Lb} \right) \right]$$

2.17

mit G als Schubmodul, L als Abstand der Partikel zueinander, b als Burgersvektor und r als Radius der Partikel. Für Schraubenversetzungen wird der Gleichung 2.17 lediglich ein Vorfaktor hinzugefügt. Aus der Formel lässt sich auch entnehmen, dass die benötigte Schubspannung steigt, wenn sich der mittlere Abstand der Partikel zueinander verringert. Entsprechend gegensätzlich kommt es unter der Annahme von Volumenkonstanz der Partikel bei einem Wachsen der Partikel durch beispielsweise Ostwald-Reifung zu einer Abnahme der kritischen Schubspannung. Demnach sind viele

kleine Ausscheidungen förderlich für die Erhöhung der mechanischen Eigenschaften.

Wenn die Partikel eine bestimmte Größe nicht überschreiten, ist es energetisch günstiger, diese zu schneiden. Beim Schneiden kommt es zur Bildung einer neuen Antiphasengrenze (APG) in dem Partikel mit der Größe des Burgersvektors. Für das Schneiden sind, anders als beim Orowan-Mechanismus, die Eigenschaften des Partikels von Bedeutung. Die benötigte Schubspannung für kubisch flächenzentrierte Materialien wird mit folgender Größe angegeben [37]:

$$\tau_{\text{Schneiden}} = \frac{\sigma_m}{2L\delta_v} B$$

2.18

mit σ_m als notwendige Spannung zum Durchlaufen des Partikels in Form von Shockley-Partialversetzungen, δ_v als Abstand der beiden Shockley-Partialversetzungen und B als Querschnitt des Partikels.

Der jeweils gewählte Mechanismus ist entsprechend abhängig von der niedrigeren kritischen Schubspannung. Bei erhöhter Temperatur kann es unabhängig vom Mechanismus zusätzlich zum Quergleiten der Versetzungen kommen.

Ashby entwickelte aus diesen Erkenntnissen und der Berücksichtigung der Partikelabstände und deren statistischer Verteilung in dem Matrixmaterial die Ashby-Orowan Gleichung mit τ_p als notwendige Schubspannungen, um ein Partikel zu umgehen:

$$\tau_p = 0,84 \left(\frac{1,2Gb}{2\pi L} \right) \ln \left(\frac{d}{2b} \right).$$

2.19

Unter der Hinzunahme des Taylorfaktors für einen Polykristall und des Volumenanteils der Partikel ergibt sich folgende Gleichung:

$$\sigma_P = \left(\frac{0,583Gb f^{1/2}}{d} \right) \ln \left(\frac{d}{2b} \right)$$

2.20

mit σ_P als Streckgrenzenerhöhung durch Ausscheidungen in MPa, G dem Schubmodul in MPa, b dem Burgersvektor in mm, f dem Volumenanteil der Ausscheidungen, d dem Durchmesser der Partikel in mm und L als errechneter Abstand der Partikel zueinander auf der Gleitebene. Die Konstanten wurden von Kocks abgeleitet [38]. Hirsch und Humphreys haben die Ashby-Orowan Gleichung weiter modifiziert und durch Substitution der Konstanten folgende Formel für die Streckgrenzenerhöhung σ_{P-HH} (Korrektur von $2b$ zu b) erhalten [31,39]:

$$\sigma_{P-HH}[\text{MPa}] = \left(\frac{6,26}{L} \right) \ln \left(\frac{d}{b} \right)$$

2.21

mit L , d und b in Mikrometern.

Louat hat den Einfluss der Oberflächenspannung zwischen Partikel und einer Korngrenze auf Grundlage der Veröffentlichung von Hellman und Hillert untersucht [40].

Aus dem sogenannten Cut-off Radius und dem Radius des Partikels selbst lässt sich die Rückhaltekraft auf das Kornwachstum bestimmen. Die dazugehörige Formel lautet [41,42]:

$$\sigma_z = \frac{3\beta_k f \gamma}{2r}$$

2.22

mit β_k als Korrekturfaktor, der sich aus dem Radius und der Anzahl der Partikel bestimmt und mit guter Näherung bei runden Partikeln mit $\beta = 1$ angenommen werden kann [43].

Die Gleichung 2.22, verrechnet mit der treibenden Kraft für das Kornwachstum ($p = 2\gamma/R$), ergibt die Zener-Smith Gleichung:

$$R_z = \frac{4r}{3\beta_K f}$$

2.23

Die Korngröße R_z nach Zener kann aus dem mittleren Partikelradius r und dem Volumenanteil f der Partikel bestimmt werden. Diese Berechnung ist für inkohärente Partikel zutreffend. Aber auf Grund von Orientierungsbeziehungen von Partikel und Matrix kommt es bei (teil)kohärenten Partikeln zu Kohärenzeffekten. Diese bewirken ein zusätzliches Aufbringen von Energie für das Kornwachstum. Die kohärente Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix muss während des Umgehungsprozesses von Versetzungen um die Ausscheidung durch eine inkohärente Grenzfläche ersetzt werden. Diese besitzt, wie im Rahmen der Formel 2.15 erläutert, eine höhere chemische Grenzflächenenergie, die dann bei der Entstehung der Grenzfläche von außen in das Material eingebracht werden muss. Das Passieren (durch Schneiden oder den Orowan-Mechanismus) der Versetzung wird dadurch erschwert.

Aus diesem Grund sind kohärente Partikel effektiver bei der Behinderung der Korngrenzenbewegung [44]. Das Passieren einer kohärenten Ausscheidung benötigt circa doppelt so viel Energie, wie das Umgehen einer inkohärenten Ausscheidung [45]. Daher ist die Orientierungsbeziehung der Partikel mit dem Matrixmaterial und deren Anordnung an den Korngrenzen von entscheidender Bedeutung für die makroskopischen Materialeigenschaften. Dieser Einfluss wird in der Gleichung 2.23 nicht berücksichtigt, so dass die mit R_z gegebene Korngröße als Abschätzung der maximalen Korngröße zu betrachten ist, wenn alle Partikel inkohärent auf den Korngrenzen eingebettet wären.

Aus den gegebenen Gleichungen und weiteren Experimenten wurde vor kurzem eine Übersicht für austenitische ODS Stähle entwickelt [35]. Diese zeigt die Wechselwirkung zwischen Matrix und Partikel an. Entscheidend sind demnach der Abstand der Partikel zueinander und die Größe dieser Partikel [35]. Der Zusammenhang dieser beiden Größen und dem daraus folgenden Mechanismus ist in der Abbildung 2.8 gezeigt. Aus dieser resultiert

die These, dass die Partikel nur geschnitten werden, wenn diese im Durchmesser kleiner als 2,7 nm sind.

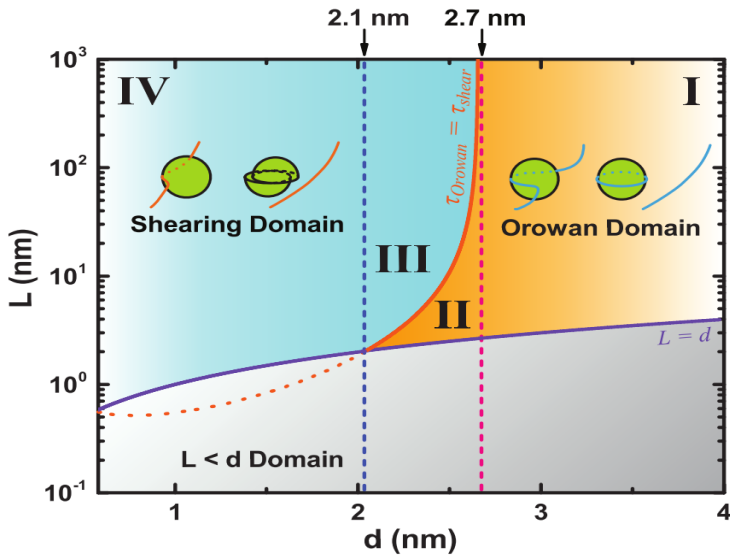


Abbildung 2.8: Übersicht des dominierenden Teilchen-Versetzungsmechanismus in Abhängigkeit vom Teilchenabstand L und der Teilchengröße d [35].

2.3.2 Korngrößenverfestigung

Eine weitere wichtige Verfestigungsart ist die Korngrößenverfestigung. ODS Legierungen besitzen sehr kleine Körner, welche durch die nanoskaligen Ausscheidungen am Wachsen bei erhöhter Temperatur gehindert werden. Korngrenzen sind definiert durch die Fehlorientierung von zwei gleichen Kristallstrukturen zueinander und gehören mit den Stapelfehlern und Zwillingsgrenzen zu der Klasse der zweidimensionalen Gitterfehler. Kleinwinkelkorngrenzen (KWKG) haben per Definition eine Fehlorientierung

kleiner 15° zwischen zwei angrenzenden Atomgittern. Diese Definition ist wichtig, um den für die Rekristallisation wichtigen Begriff der Subkörner zu erklären. Diese werden als Körner angesehen, die durch KWKG voneinander abgegrenzt werden. Fehlpassungen zwischen zwei Atomgittern, die größer oder gleich 15° sind, werden als Großwinkelkorngrenze (GWKG) bezeichnet [46]. Im Allgemeinen können Korngrenzen im Festkörper durch starkes Verformen und durch das Einbringen von eindimensionalen Defekten, den Versetzungen, entstehen. Die soeben erwähnten Versetzungen können durch die Shockley-Partialversetzungen Stapelfehler erzeugen, die dann wiederum Korngrenzen bilden können. Bei der Herstellung von Legierungen über die schmelzmetallurgische Route durch das aktivierte Wachstum von Keimen in einer unterkühlten Schmelze bilden sich GWKG bei der Herstellung aus. Dort können diese Subkörner nur begrenzt gefunden werden. Bei der pulvermetallurgischen Route hingegen treten diese in einer großen Anzahl auf und prägen die Entstehung der Korngrenzen.

Korngrenzen bilden aus folgenden Gründen eine Barriere für die Bewegung der Versetzungen [47]:

- „Da die beiden Körner unterschiedlich orientiert sind, muss eine in das Korn B übergehende Versetzung ihre Bewegungsrichtung ändern. Dies wird mit zunehmender kristallografischer Fehlorientierung erschwert.“
- „Die regellose Anordnung der Atome an der Korngrenze führt zur Unstetigkeit der Gleitebenen von einem Korn zum anderen.“

Versetzungen werden demnach innerhalb eines Kornes an der Korngrenze aufgehalten und erzeugen durch die abstoßende Kraft gegenüber der nachfolgenden Versetzung einen Versetzungsaufstau.

Die Hall-Petch-Beziehung stellt den Anteil der Korngrenzenverfestigung σ_{HP} an der gesamten Streckgrenzenverfestigung dar und ist mit folgender Gleichung definiert [48]:

$$\sigma_{\text{HP}} = K_y \frac{1}{\sqrt{D}}.$$

2.24

K_y ist gleichzusetzen mit dem Korngrenzenwiderstand gegen Versetzungsbewegung und D ist der Korndurchmesser [49]. Aus der Gleichung wird erkennbar, dass mit abnehmendem D die Korngrenzenverfestigung σ_{HP} zunimmt.

Durch den Mahlprozess kommt es durch die verschiedenen Parameter, wie in Abbildung 2.4 auf Seite 23 aufgezeigt, zur starken Verformung des metallischen Pulvers und dadurch auch zur Kornfeinung auf Grund der zuvor erklärten Subkorn- und Versetzungsbildung. Je länger der Mahlprozess dauert und je höher der Energieeintrag, desto kleiner wird die Korngröße, bis hin zu einer minimal erreichbaren Korngröße von circa 5 nm [50].

2.4 Rekristallisation

Der Prozess der Rekristallisation ist von hoher technischer Bedeutung, da mit diesem eine Veränderung der mechanischen Kennwerte, wie beispielsweise der Streckgrenze und Bruchdehnung, einhergeht. Die Rekristallisation ist ein thermisch aktivierter Prozess zur Minimierung der freien Enthalpie innerhalb eines Kristalls. Dies geschieht vornehmlich durch die Verschiebung von Korngrenzen und Versetzungen.

Die treibende Kraft dafür ist die Minimierung der Versetzungsdichte ρ_v . Die Energie einer Versetzung E_v lässt sich berechnen mit der Formel:

$$E_v = \frac{1}{2} Gb^2$$

2.25

mit G als Schubmodul und b als Burgersvektor. Die treibende Kraft p_1 für die primäre Rekristallisation ist also die gesamte in dem Kristall gespeicherte Energie, die auch Verformungsenergie genannt wird. Daraus folgt:

$$p_I = \rho_V E_V = \frac{1}{2} \rho_V G b^2.$$

2.26

Für die Rekristallisation muss neben einer erhöhten Temperatur auch ein gewisses Energieniveau in dem Material erreicht worden sein. Das bedeutet, dass eine Einbringung von Versetzungen durch eine Kaltumformung notwendig ist, um den Prozess der Rekristallisation zu triggern. Unterschieden wird die Rekristallisation in statische und dynamische Rekristallisation. Ersteres findet durch einen Glühprozess nach einer Umformung statt, während der zweit genannte Prozess während der Umformung bei erhöhter Temperatur abläuft. Vor der Rekristallisation laufen die Prozesse der sogenannten Erholung ab. Dabei kommt es zur Anordnung von Versetzungen zu Kleinwinkelkorngrenzen, was als Polygonisation bezeichnet wird, zur Bewegung von Zwischengitteratomen und zur Ausheilung von Punktdefekten [41]. Da die Erholung eine notwendige Voraussetzung für die Rekristallisation darstellt, besitzt die Rekristallisation eine Inkubationszeit. Das heißt, dass der Prozess der Rekristallisation nicht sofort startet, sobald eine gewisse Temperatur überschritten ist. Wenn alle Kriterien erfüllt sind, kommt es zur Neubildung und einem stetigen Wachstum der Körner. Dieser Prozess wird als primäre Rekristallisation bezeichnet. Bei länger andauernder Rekristallisation kann der Prozess der sekundären Rekristallisation einsetzen. Diese beschreibt den Prozess des unstetigen Kornwachstums, bei dem größere Körner auf Kosten kleinerer Körner wachsen. Die treibende Kraft dafür stammt aus der Minimierung der Korngrenzenoberfläche bezogen auf das Volumen des Kornes. Unter der Annahme eines würfelförmigen Kornes ergibt sich daraus die Gleichung für unstetiges Kornwachstum mit:

$$p_{II} = \frac{3\gamma D^2}{D^3} = \frac{3\gamma}{D},$$

2.27

für die treibende Kraft p_{II} , welche auf die Korngrenzen von kleinen Körnern wirkt, in welche ein großes Korn hineinwächst. D stellt dabei den Korndurchmesser und γ die Grenzflächenenergie dar. Der Faktor 3 ergibt sich, da jeder der sechs Flächen des würfelförmigen Kornes zu jeweils zwei angrenzenden Körnern gehört. Die treibende Kraft für stetiges Wachstum p_{stetig} der Körner wird beschrieben durch [51]:

$$p_{\text{stetig}} = \frac{2\gamma}{R_K},$$

2.28

mit R_K als Radius einer Kugel, welche sich aus der Krümmung der Korngrenze ergibt. Da die Krümmung der Korngrenzen verhältnismäßig klein ist, ist der Kugelradius R als sehr groß anzunehmen. Dadurch ergibt sich, dass die treibende Kraft für stetiges Kornwachstum (Gleichung 2.28) 5- bis 10-mal kleiner ist als die des un stetigen Wachstums (Gleichung 2.27). Daraus kann man ableiten, dass die sekundäre Rekristallisation durch un stetiges Kornwachstum geprägt ist. Eine weitere wichtige treibende Kraft für die Rekristallisation ist der Konzentrationsausgleich, wie er bei übersättigten Mischkristallstrukturen beim Anlassen stattfindet. Die letztgenannte chemische Energie, gefolgt von der Verformungsenergie und der Korngrenzenenergie, bilden in dieser Reihenfolge die drei stärksten Triebkräfte der Rekristallisation. Bezogen auf das mechanische Legieren bedeutet das, dass eine inhomogene Elementverteilung im Pulver zu einer starken Erhöhung der Rekristallisation führen kann.

Das Themengebiet der Rekristallisation ist sehr umfassend und geprägt durch Abhängigkeiten von vielen Variablen, wie der Mikrostruktur, den Materialkennwerten, Verunreinigungen, dem Umformgrad, den beteiligten Elementen und noch vielen weiteren.

Im Folgenden soll daher nur noch auf die spezielle Beziehung der Rekristallisation unter Beteiligung einer ausgeschiedenen Phase, wie den Oxidpartikeln, eingegangen werden. Wie bereits im Abschnitt 2.3.1 erläutert,

bilden die Partikel eine natürliche Barriere für die Bewegung von Versetzungen und Korngrenzen.

Durch die Kombination der treibenden Kraft für die Rekristallisation und der entgegenwirkenden Rückhaltekraft durch Partikel lässt sich folgende Gleichung formulieren [42,52]:

$$v_{KG} = \mu(p_{KG} - \sigma_Z), \quad \mathbf{2.29}$$

mit v_{KG} als Geschwindigkeit der Korngrenze, μ als Korngrenzenmobilität und $(p_{KG} - \sigma_Z)$ als Term der resultierenden treibenden Kraft, bestehend aus p_{KG} als Summe aller auf die Korngrenze wirkenden Kräfte und σ_Z als Rückhaltekraft nach Zener gemäß der Formel 2.22. Die Korngrenzenmobilität μ folgt einem Arrhenius Ansatz und ist dementsprechend abhängig von der Temperatur und einer Aktivierungsenergie [52].

Damit es zur gezielten Unterdrückung der Rekristallisation kommen kann, müssen zuvor die ODS Partikel gebildet worden sein oder sich diese während der dynamischen Rekristallisation schnell genug bilden, um die neugebildeten Korngrenzen zu stabilisieren. Der zeitliche Verlauf von Ausscheidungsbildung und Kornwachstum ist für die entstehende Mikrostruktur von entscheidender Bedeutung. Erfolgt die Bildung der Ausscheidungen erst nach der Rekristallisation, so werden die Partikel inhomogen und vornehmlich an den Korngrenzen erscheinen. Häufig ist eine Mischung aus Partikeln an den Korngrenzen durch die Bildung von Subkörnern während der Erholung und Partikeln in den Körnern vorzufinden. Des Weiteren kann es, nachdem die Korngrenzen durch die Partikel festgesetzt wurden, zu einem Wachstum der Ausscheidungen kommen. Dabei vergrößern sich die Körner äquivalent zu dem Wachstum der Partikel. Dieses Wachstum wird als Ostwald-Reifung bezeichnet. Dabei lösen sich kleine Teilchen wieder auf und größere Teilchen wachsen. Dieser durch die Diffusion getriggerte Prozess ist von dem vorherrschenden Diffusionsmechanismus abhängig. Die Zeitabhängigkeit der mittleren Teilchengröße für die Volumendiffusion bzw. die Korngrenzendiffusion ist gegeben mit [41]:

$$r^3 - r_0^3 = c_1 D_V t \quad 2.30$$

$$r^4 - r_0^4 = c_2 D_{KG} t \quad 2.31$$

Dabei stellt r_0 den ursprünglichen Radius der Partikel, $c_{1,2}$ eine Konstante in Abhängigkeit des Volumenanteils der Partikel und D_V bzw. D_{KG} den Diffusionskoeffizient für Volumen- bzw. Korngrenzendiffusion dar [41,46].

2.5 Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, welche sich aus einem elektrischen Feld und einem Magnetfeld zusammensetzen. Durch die energiereiche Strahlung mit einer Wellenlänge im Größenbereich der Kristallabmessungen kommt es zur Wechselwirkung der Welle mit dem Gitter, aus der Rückschlüsse über die Mikrostruktur und Phasen gemacht werden können. Mit Hilfe der Röntgenstrahlung wurde im Verlauf dieser Arbeit mittels der Röntgenbeugung (XRD) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) das Pulver nach dem mechanischen Legieren untersucht und charakterisiert. Zusätzlich wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) die chemische Zusammensetzung von Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestimmt.

2.5.1 Röntgenbeugung (XRD)

Die Entstehung der Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre beruht auf folgendem Prinzip: Nach dem Herauslösen von Elektronen durch thermische Emission aus einer Kathode werden diese mit Hilfe einer Spannung in Richtung der Anode, dem sogenannten Target, beschleunigt und schließlich beim Auftreffen auf die Anode abgebremst. Hauptsächlich Wärme und ein

geringer Anteil hochfrequenter Strahlung entstehen durch die Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit den Elektronen der Atome in der Anode. Durch die bedingte Bahnänderung der Elektronen kommt es zur Freisetzung der Bremsstrahlung. Durch die unterschiedlichen Potentialdifferenzen, die die Elektronen erfahren haben, ergibt sich für die Bremsstrahlung ein kontinuierliches, polychromatisches Spektrum. Diese Strahlung erzeugt ein Untergrundsignal und kann nicht für die Auswertung verwendet werden.

Zusätzlich entsteht nahezu monochromatische charakteristische Strahlung, die durch die Ionisation von inneren Atomschalen von Anodenmaterial freigesetzt wird. In der Abbildung 2.9 ist schematisch die Entstehung der charakteristischen Strahlung dargestellt.

Die externe Energie in Form von Elektronen schlägt ein Elektron aus der kernnahen K-Schale. Von einer energiereicheren Schale springt ein Elektron nun in die niedrigenergetische K-Schale und emittiert dabei eine charakteristische Röntgenstrahlung, die dem Betrag der Energien der beiden Schalen entspricht.

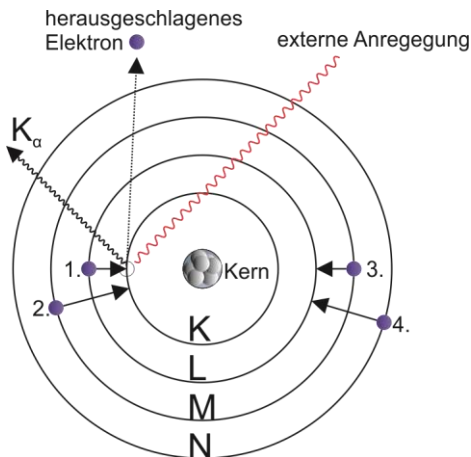


Abbildung 2.9: Vereinfachtes Modell zur Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung.

In dem Fall, dass das Elektron mit der Bezeichnung 1. in der Abbildung 2.9 diesen Sprung auf die K-Schale vollzieht, wird dabei sogenannte K_{α} -Strahlung freigesetzt. Bei einem Sprung von der nächsthöheren Schale zur niedrigsten Schale, gekennzeichnet mit 2., entsteht K_{β} -Strahlung. Die Bezeichnung für Sprünge zu höherenergetische Schalen folgen demselben Prinzip und werden dementsprechend als L, M, $N_{\alpha,\beta,\dots}$ -Strahlung bezeichnet. Somit ist die freiwerdende Röntgenstrahlung durch Elektron 3. und 4. mit $L_{\alpha,\beta}$ zu bezeichnen. Diese Prozesse finden in der Röntgenröhre statt und die dabei emittierte Strahlung kann für die Röntgendiffractionmetrie eingesetzt werden. Dieses Phänomen wird auch in einem EDX Detektor zur Elementanalyse im REM und TEM verwendet (siehe Abschnitt 2.5.2).

Durch einen auf die Anode abgestimmten Filter, kann beim Verlassen der Anode die unerwünschte Strahlung des β -Übergangs reduziert werden. Dafür wird häufig ein Material mit einer um Eins niedrigeren Ordnungszahl als das Anodenmaterial gewählt, da dessen Absorptionskante zwischen der Emissionsenergie der α und β -Linie liegt, wodurch die β -Linie absorbiert wird. Jedoch treten die jeweiligen Linien, auf Grund der unterschiedlichen Quantenzahlen der selben Schale, immer als Duplet auf. Die α_2 -Linie muss daher nachträglich durch Rückrechnung mit Hilfe der sogenannten Rachinger-Korrektur aus dem Spektrum abgezogen werden. Für die in dieser Arbeit verwendete Cu- $K_{\alpha 1}$ Strahlung wurde für die Wellenlänge der Wert $1,5406 \text{ \AA}$ und für die Cu- $K_{\alpha 2}$ Strahlung der Wert $1,5444 \text{ \AA}$ verwendet. Das Verhältnis der beiden wurde als 0,52 angenommen [53]. Die verbliebene Strahlung gelangt unter einem definierten Winkel durch zwei Spaltblenden zu der zu untersuchenden Probe. Dort kommt es zu einer Wechselwirkung mit den in einem dreidimensionalen periodischen Gitter angeordneten Atomen des zu untersuchenden Materials. Der Strahlengang von der Röntgenquelle bis zum Detektor ist schematisch dargestellt in der Abbildung 2.10. Zur Beschreibung des Beugungsphänomens kann die Bragg-Gleichung herangezogen werden, die gegeben ist durch:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

2.32

mit n als Reflexionsordnung, λ als Wellenlänge, d_{hkl} als Netzebenenabstand der betreffenden Netzebenenschar und θ als Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Netzebene. Der rechte Teil der Gleichung 2.32 beschreibt den doppelten Gangunterschied d_{Gang} des Strahlengangs, welcher in Rot in der Abbildung 2.10 dargestellt ist.

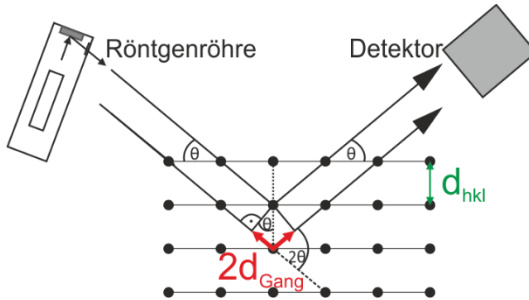


Abbildung 2.10: Schematische Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls.

Die einfallende monochromatische Strahlung wird an den Ebenen des Kristalls gebeugt und erzeugt bei Erfüllung der Bragg-Gleichung eine positive Interferenz mit der an weiteren Ebenen der gleichen Netzebene d_{hkl} gebeugten Strahlung. Die positive Interferenz tritt auf, wenn die Phasenbeziehung unverändert bleibt. Das ist gegeben mit:

$$2d_{Gang} = n\lambda$$

2.33

Für die Pulverdiffraktometrie hat sich besonders der Aufbau nach Bragg-Brentano als sinnvoll erwiesen, wodurch nur parallel zur Oberfläche liegende Netzebenen vom Detektor gemessen werden. Während der Messung dreht sich die Probe um die eigene Achse und der Detektor bewegt sich entlang des Messkreises. Dabei wird der Detektor so verfahren, dass die Bragg-Bedingung erfüllt bleibt, d.h. um den doppelten Winkel der Probe. Geräte mit diesem

Aufbau werden daher auch $\Theta/2\Theta$ -Diffraktometer genannt. In der Abbildung 2.11 ist der Aufbau des verwendeten XRD Diffraktometer sichtbar.

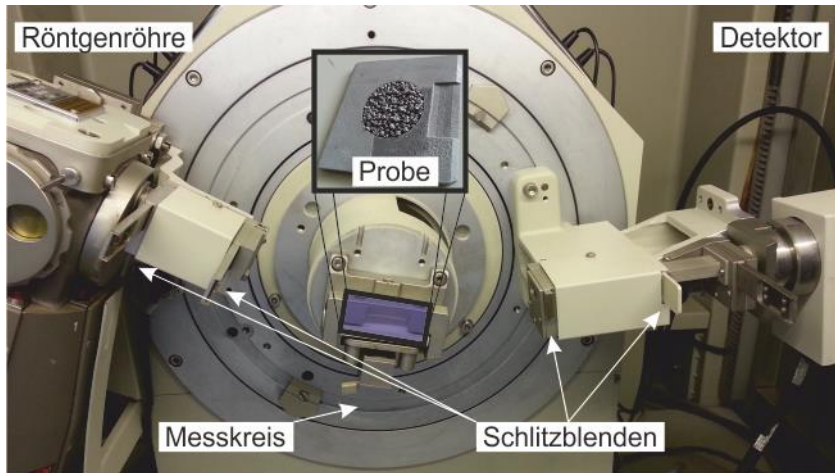


Abbildung 2.11: Aufbau der Messapparatur für die Pulverdiffraktometrie in der Bragg-Brentano-Geometrie.

Im Detektor werden die Impulse pro Sekunde (eng. counts per second (cps)) für den dazugehörigen Winkel registriert. Die Auftragung der Messkurve erfolgt anschließend in cps über 2Θ .

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie werden mittels Software und einem Abgleich der Ergebnisse mit einer Datenbank ausgewertet. Dabei können eine mögliche Textur, die Korngröße, die Versetzungsdichte und die Phasen sowie deren Anteile bestimmt werden. Die aus den aufgenommenen Diffraktogrammen ermittelte Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum – FWHM), welche die Breite eines Reflexes bei halbem Maximum darstellt, oder die Integralbreite, die die Breite eines flächengleichen Rechtecks mit der Höhe der Nettointensität wiedergibt, dienen dabei zur Abschätzung der Korngröße und der Versetzungsdichte. Zusätzlich hängt die

Halbwertsbreite bzw. Integralbreite noch von den apparativen Parametern, wie beispielsweise der Schlitzblende und der Wellenlängenunschärfe des Primärstrahls ab. Für kleine Körner (<200 nm im Durchmesser) kann über die Scherrer-Gleichung eine Abschätzung der Kristallitgröße D vorgenommen werden. Diese ist beschrieben durch:

$$\text{FWHM} = \frac{K_F \lambda}{D \cos \Theta}$$

2.34

mit FWHM als Halbwertsbreite oder integrale Reflexbreite, K_F als Formfaktor, dessen Wert zwischen 0,8 und 1,2 liegen kann und abhängig von der Form der Reflexe und dem zugehörigen hkl-Reflex Werten ist, mit D , dem mittleren Durchmessers der Kristallite, mit λ als Wellenlänge des Primärstrahls und Θ als Braggwinkel [54–56]. Diese Werte dienen lediglich einer Abschätzung, da weitere Effekte Auswirkungen auf die Form der gemessenen Kurve haben können. Beispielsweise kann es durch eingebrachte Spannungen zur Verschiebung der Reflexposition, sowie einer Verbreiterung des Reflexes kommen. Die Abbildung 2.12 zeigt die Entstehung der beiden Phänomene auf.

Ein gleichmäßig verformtes Gitter hat einen verringerten Gitterabstand und dadurch verändert sich der Braggwinkel hin zu größeren Winkeln. Bei einem ungleichmäßig verformten Gitter, sichtbar auf der rechten Seite der Abbildung 2.12, verbreitern sich der Reflex und die Halbwertsbreite durch lokale Spannungen. Bei der Untersuchung eines Materials mit ausgeprägter Orientierung verändert sich zudem die Intensität der einzelnen Reflexe bis hin zur vollständigen Auslöschung, bedingt durch den Aufbau der Messung nach Bragg-Brentano. Durch eine mögliche gerichtete Textur treten bestimmte Gitterebenen bevorzugt parallel zur Probenoberfläche auf und dadurch kommt es zu einer Änderung der Intensitäten für bestimmte hkl-Reflexe. Die auftretenden Texturen sind abhängig von dem durchgeführten formgebenden Prozess und möglicher anschließender Wärmebehandlungen der Werkstoffe. Neben diesen von außen eingebrachten Effekten kommt es auch zu intrinsischen Effekten im Probenmaterial selbst.

Die aus dem Atom austretende Strahlung wird nicht mit der vollständigen Intensität am Detektor gemessen, da sie mit den umliegenden Atomen wechselwirkt. Dabei kann es zu Streueffekten, Fotoabsorption, Fluoreszenz oder dem Compton-Effekt kommen.

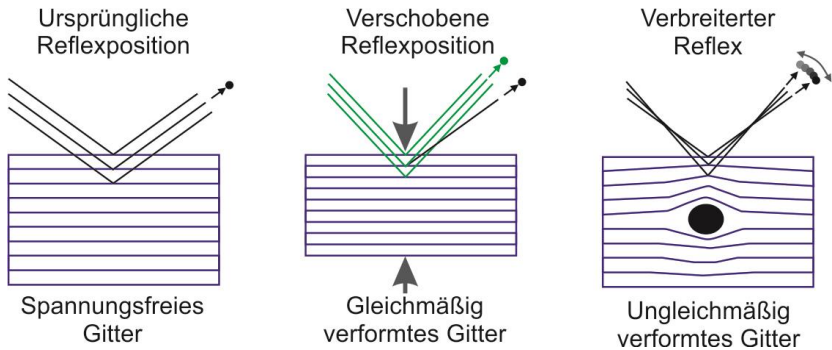


Abbildung 2.12: Position und Verbreiterung eines Reflexes in XRD Diffraktogrammen.

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt hierbei die Abschwächung der Intensität der Strahlung durch Absorption des umgebenden Materials:

$$I = I_0 * e^{-\left(\frac{\mu_s}{\rho}\right) * \rho * d_m}$$

2.35

mit I als Restintensität nach dem Durchlaufen des Materials, I_0 als Ausgangsintensität, μ_s als linearer Schwächungskoeffizient, ρ als Dichte des Materials, dem daraus resultierenden $\frac{\mu_s}{\rho}$ als Massenschwächungskoeffizient und d_m als Länge/ Dicke des durchstrahlten Materials. Dabei stellt der Massenschwächungskoeffizient eine Linearkombination der Abschwächung durch die oben aufgezählten Effekte dar.

Ein weiterer zu beachtender Faktor ist die passende Auswahl des Anodenmaterials in Relation zu der zu untersuchenden Probe. Wie weiter oben ausgeführt, sollte möglichst kein Anodenmaterial verwendet werden,

dessen Ordnungszahl genau eins größer als das Probenmaterial ist, da es sonst zu einer starken Absorption der Strahlung durch das Probenmaterial und zur Erhöhung des Untergrundsignals kommen kann. Dadurch würde das Reflex-Untergrund-Verhältnis negativ beeinflusst werden.

Neben dem durch die Probe erzeugtem Profil, dem sogenannten Probenprofil $g(x)$ ist eine Veränderung des gemessenen Profils auch durch die Messapparatur, dem sogenannten Geräteprofil $f(x)$, verursacht. Das Probenprofil setzt sich aus zwei Profilen zusammen: dem durch die Kristallitgröße und dem durch die Versetzungen erzeugten Profil. Das Geräteprofil wird in seiner Form durch die gewählten Schlitzblenden, der Oberflächenrauigkeit des Probenmaterials und auch eine nicht komplett parallele Einstrahlung beeinflusst.

Die notwendige Korrektur, eine sogenannte Reflexentfaltung, wird heutzutage computergesteuert durchgeführt. Es gilt zu beachten, dass das gemessene Profil als Funktion $h(\chi)$, mit χ als Verschiebung des Geräteprofils, das Integral des Kreuzproduktes der beiden Profile (Geräte- und Probenprofil) darstellt.

Daraus ergibt sich folgende mathematische Formulierung:

$$h(\chi) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\chi - x)g(x) \equiv f(x) * g(x)$$

2.36

Zum Fitten und zur Entfaltung der Reflexe stellen die Gauß und die Lorentz Funktion die wichtigsten Funktionen dar.

Eine Gauß Funktion mit a_{var} als Variable ist beschrieben durch:

$$G(\theta) = \frac{a_{var}}{\sqrt{\pi}} e^{-a_{var}^2 \theta^2}$$

2.37

Eine Lorentz Funktion ist gegeben durch:

$$L(\Theta) = \frac{a_{var}}{\pi} \frac{1}{1 + a_{var}^2 \Theta^2}$$

2.38

Es kann errechnet werden, dass, wenn jeweils $g(x)$ und $f(x)$ beides Gauß oder Lorentz Funktionen mit einer Reflexbreite B_g bzw. B_f wären, die Reflexbreite der resultierenden Entfaltung B_h jeweils gegeben ist durch:

$$B_h^2 = B_f^2 + B_g^2 \text{ für Gauß}$$

2.39

und

$$B_h = B_f + B_g \text{ für Lorentz}$$

2.40

Da reale Reflexe jedoch selten reine Gauß oder Lorentz Funktionen darstellen, werden die Reflexe häufig durch Voigt- oder Pseudo-Voigt Funktionen abgebildet.

Die Pseudo-Voigt Funktion ist eine gewichtete Summe einer Gauß und einer Lorentz Funktion und wird durch folgenden mathematischen Ausdruck definiert [57–59,54]:

$$\text{Pseudo Voigt } (x) = \xi L(x) + (1 - \xi)G(x)$$

2.41

Die Gewichtung der Kurven wird über den Profilformfaktor ξ ausgedrückt. Nach der Linearkombination (Pseudo Voigt) der Reflexe können mit Hilfe der Williamson-Hall (W-H) Gleichung bzw. der modifizierten Version (mod. W-H) die durchschnittliche Versetzungsdichte und Kristallitgröße abgeschätzt werden. Es hat sich gezeigt, dass die modifizierte Version dabei akkuratere Ergebnisse erzielt [58,60–67]. Die W-H Gleichung ist gegeben als Summe der Reflexverbreiterung durch die Korngröße ($K_f=0,9$) und durch die Spannungen mit:

$$\Delta K = \frac{0,9}{D} + K^D$$

2.42

wobei D die durchschnittliche Kristallitgröße und K^D den Beitrag zur Reflexverbreiterung durch Spannungen (linearer oder quadratische Funktion von K) darstellen. Dabei sind $K = \frac{2 \sin \Theta}{\lambda}$ und $\Delta K = \frac{2 \cos \Theta (\text{FWHM})}{\lambda}$ mit Θ und λ als Reflexwinkel und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung definiert. In einer exakten Bragg-Position gilt, dass der reziproke Gittervektor g gleich K ist. Durch Modifizierungen der W-H Funktion konnte diese besser an die experimentellen Ergebnisse angepasst werden [68].

Die daraus resultierende modifizierte Williamson-Hall (mod. W-H) Funktion ist gegeben durch:

$$\Delta K \cong \frac{0,9}{D} + \left(\frac{\pi M^2 b^2}{2} \right)^{1/2} \rho_V^{1/2} K \bar{C}^{1/2} + O(K^2 \bar{C})$$

2.43

mit M als Konstante in Abhängigkeit von dem Cut-Off Radius einer Versetzung von einem Partikel und der Versetzungsdichte. M wird häufig als Wert zwischen 1 und 2 angenommen. Der Burgersvektor wird durch b , die durchschnittliche Versetzungsdichte durch ρ_V und der durchschnittliche Kontrastfaktor mit \bar{C} ausgedrückt [60,63,64,69,70]. Der Ausdruck $O(K^2 \bar{C})$ in der Gleichung ist ein Term höherer Ordnung und kann vernachlässigt werden [64].

Die einzelnen Kontrastfaktoren ergeben sich aus der Lage der Versetzungen in Abhängigkeit zum Burgersvektor und dem Linienvektor. Der durchschnittliche Kontrastfaktor nach Wilkins wird beschrieben durch die Gleichung [71]:

$$\bar{C} = \bar{C}_{h00} (1 - qH^2)$$

2.44

mit \bar{C}_{h00} als mittlerer Kontrastfaktor für h00 Reflexe in kubischen Gittern und q als Wert, der sich aus den elastischen Konstanten und aus \bar{C}_{h00} errechnen lässt. H^2 wird entsprechend der folgenden Formel bestimmt [69]:

$$H^2 = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \quad 2.45$$

Durch Einsetzen der Formeln 2.44 und 2.45 in 2.43 erhält man für die mod. W-H Funktion den Ausdruck:

$$\Delta K^2 \cong \left(\frac{0,9}{D}\right)^2 + \left(\frac{\pi M^2 b^2 \rho_V}{2}\right) K^2 \bar{C}. \quad 2.46$$

Diese Gleichung 2.53 entspricht einer Geradengleichung, wenn man ΔK^2 über $K^2 \bar{C}$ aufträgt. Durch die Bestimmung des Anstiegs m_{anstieg} der Ausgleichsgeraden kann die Versetzungsdichte bestimmt werden mit:

$$\rho_V = \frac{2m_{\text{anstieg}}}{\pi M^2 b^2}. \quad 2.47$$

Für die Konstante M wird der Wert $M = 2$ verwendet. Da alle Versetzungsdichten mit diesem Wert bestimmt wurden, bleibt das Verhältnis der ermittelten Versetzungsdichten erhalten. Einzig im Vergleich zu anderen Arbeiten können Unterschiede in den Absolutwerten auftreten. Weil der größte Wert für M angenommen wird, werden die hier dargestellten Versetzungsdichten dem Minimalwert entsprechen. Aus der nicht quadrierten Form der Gleichung 2.46 können durch den Schnittpunkt mit der y -Achse eines linearen Fits in der Auftragung von ΔK über $K C^{1/2}$ Informationen $(0,9/D)$ über die Kristallitgröße erlangt werden.

Für die Phasenanalyse, also die Analyse von reinen Elementen, Mischkristallen, chemischen Verbindungen und amorpher Phasen, werden

die Diffraktogramme mit zwei Datenbanken (Crystallography Open Database (REV44788 2013-01-07); PDF-2-2001) abgeglichen. Nichtsdestotrotz ist es entscheidend das Wissen über die vorherigen Verarbeitungsschritte des Materials mit in die Analyse einfließen zu lassen. Denn wie in der Abbildung 2.13 [55] gezeigt, kann es beim mechanischen Legieren, dem Umformen oder einer Wärmebehandlungen zu vielseitigen Überlagerungen von Reflexen und zur Bildung neuer Phasen kommen. Daher ist die Korrektur des Untergrundes nach Rachinger besonders wichtig [55]. Außerdem können neue Reflexe auftreten, wenn es zur Bildung von Mischkristallen, Verbindungen und/oder zur Amorphisierung von Phasen kommt. Bei Kristallgemischen treten beispielsweise die Reflexe beider Kristalltypen auf, jedoch mit einer Abschwächung der einzelnen Reflexe und einer möglichen Verbreiterung durch Spannungen.

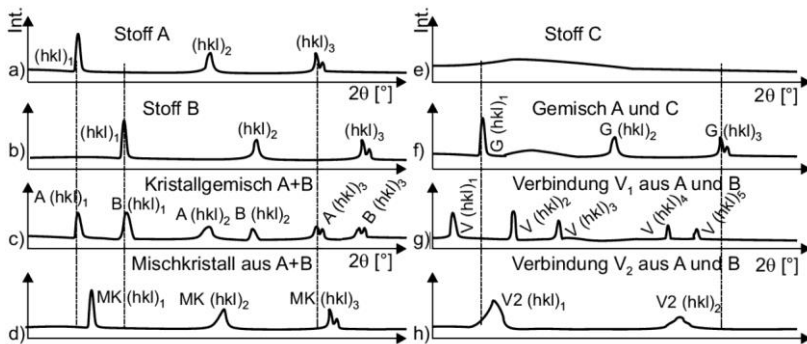


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung verschiedener Diffraktogrammartarten: a, b) Einstoffsysteme; c) Kristallgemisch; d) Mischkristall; e) amorpher Stoff; f) Gemisch aus Stoff A und amorphem Stoff C; g und h) Verbindungen aus A und B [55].

Als ein hinreichendes Kriterium bei der Untersuchung von Pulver im Hinblick auf die homogene Verteilung und Zerkleinerung einer Komponente im Mahlprozess kann das Verschwinden eines zugehörigen Reflexes im Diffraktogramm gewertet werden, solange folgende Kriterien erfüllt sind:

- eine genügend große Anzahl an Pulverpartikeln wurde gemessen
- die gemessenen Partikel nicht zu groß sind, da es sonst zu einer Abschwächung der Intensität nach Formel 2.35 kommen kann
- möglichst kugelförmige Partikel verwendet werden, um die Intensitätsveränderung beim möglichen Messen einer Textur zu verhindern

2.5.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, können innere Atomschalen durch das Auftreffen und der Wechselwirkung von Elektronen ionisiert werden. Dieser Effekt geschieht nicht nur in einer Drehanode, sondern auch wenn die Elektronenstrahlen im TEM oder REM auf die Probe treffen. Dafür muss allerdings zwangsläufig die Energie der auftreffenden Elektronen größer sein als die zur Ionisierung benötigte Energie.

Die aus der Ionisierung resultierende Leerstelle wird auf Grund des Pauli-Prinzips der Energieminimierung durch ein Elektron höherer Schalen gefüllt und die Energiedifferenz als γ -Quant der Energie $hf_E = E_I - E_{II}$ emittiert, mit h als Planck-Konstante und f_E als Frequenz der entstandenen Strahlung. Die Energien sind elementspezifisch und abhängig von den Quantenzahlen.

Das Moseley-Gesetz beschreibt dabei den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ und der Ordnungszahl Z und ist gegeben mit [55]:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H * (Z - \sigma_A)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

2.48

mit R_H als Rydberg-Frequenz ($= 3,288 * 10^{15} \text{s}^{-1}$), Z als Ordnungszahl, σ_A als Abschirmkonstante mit von der Schale abhängigen Werten zwischen 1 und 9 und n_1 und n_2 als Hauptquantenzahlen der jeweiligen Energieniveaus. Aus dem Term $\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ ist ersichtlich, dass die K-Serie die höchste Energie

aufweist und dass die Energie mit zunehmender Ordnungszahl auf Grund des ersten Terms $(Z - \sigma_A)^2$ ansteigt.

Dieses Verhältnis von Elektronenstrahlenergie und Ionisierungsenergie wird als Überspannung bezeichnet. Das Optimum für eine maximale Ionisierung des jeweiligen Atoms liegt bei einem Wert der Überspannung von 2 bis 4. Aus diesem Grund sollte die Energie des Elektronenstrahls an die Elemente in der Probe angepasst werden. Die anschließende Detektierung erfolgt über den Photoeffekt, indem die einstrahlende Ionisationsenergie des γ -Quants in einem Halbleiter absorbiert und bestimmt wird.

Aus den gemessenen Spektren lassen sich Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Werkstoffes schließen. Für eine exakte Messung müssen jedoch zahlreiche Prozesse, die zwischen dem Ein und Austritts des Primärstrahls in der Probe, sowie Prozesse, die zwischen dem Detektorfenster bis zum elektrischen Signal auftreten, korrigiert werden. Als weitere Fehlerquelle kann es bei der Analyse mehrerer Elemente zur Überlagerung der energiereichen K-Strahlung von niedrigeren Schalen leichter Elemente (niedrige Ordnungszahl Z) und emittierter Strahlung von höheren Schalen schwererer Elemente (hohe Ordnungszahl Z) kommen. Aus diesen Gründen sind für die quantitative Analyse nachträgliche Korrekturen am gemessenen Spektrum vorzunehmen. Diese unterscheiden sich in Ihrer Anwendung für das Raster- und das Transmissionselektronenmikroskop.

Im TEM notwendige Korrekturen für die Prozesse im Detektor werden heutzutage durch dünnere Detektorfenster sowie eine bessere Signalverarbeitung weitestgehend minimiert oder können einfach computergestützt ermittelt werden und sind daher vernachlässigbar.

In einem REM allerdings ist die Probe wesentlich dicker, so dass auch die Anregungsbirne, also der Bereich in dem die Elektronen mit dem Material wechselwirken, größer ist. Aus diesem Grund ist es von enormer Wichtigkeit eine Korrektur für die Ordnungszahl Z , die Absorption A_i und die Fluoreszenz F durchzuführen: die sogenannte ZAF-Korrektur. Auf die drei einzelnen Korrekturen wird nun genauer eingegangen.

Beim Eindringen des Primärelektronenstrahls in die Probe kommt es zum Energieverlust und dadurch zu einer bestimmten Eindringtiefe, die als die

Bethe-Reichweite beschrieben wird. Der Energieverlust und damit auch die Bethe-Reichweite sind Z-abhängig, berücksichtigen jedoch nicht, dass abgebremste Elektronen die Probe auch verlassen können, und dann nicht mehr zur Erzeugung von niedrigenergetischen Gammaquanten zur Verfügung stehen. Die Z-Korrektur gleicht diesen Effekt aus.

Die A-Korrektur gleicht die Wahrscheinlichkeit aus, dass Gammaquanten vom Probenmaterial absorbiert werden. Dieser Effekt und die Korrektur sind wiederum abhängig von der Lage des Detektors, der Probe und dem Entstehungsort des Quants.

Das Auftreten von Röntgenfluoreszenz in der Probe ist möglich. Dabei kommt er zur Erzeugung eines zweiten schwächeren Gammaquants durch ein primäres höherenergetisches Gammaquant. Die F-Korrektur berücksichtigt diesen Effekt in der quantitativen Auswertung.

Bei allen im REM mit EDX untersuchten Proben wurden diese Korrekturen durchgeführt.

2.5.3 Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (XAS)

Die Röntgen-Absorptions-Spektroskopie ist eine einfache elementspezifische Methode, um genaue Informationen über den chemischen und physikalischen Zustand einer Probe zu erlangen.

Die Analyse lässt sich unterteilen in die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. near-edge X-ray absorption fine structure – XANES) und die EXAFS-Spektroskopie (engl. extended X-ray absorption fine structure spectroscopy). XANES ermöglicht dabei die Bestimmung des Oxidationszustandes und durch die EXAFS-Spektroskopie erhält man Informationen zur Koordinationszahl und zu den nächsten Nachbaratomen aller Atome eines untersuchten Elementes.

Als Grundlage für die beiden genannten Methoden dient dabei der Prozess der Absorption der Röntgenstrahlung durch das Material, welche stark von Absorptionskoeffizienten abhängt. Die Absorptionswahrscheinlichkeit bzw. der Absorptionskoeffizient μ wurde bereits mit dem Lambert-Beerschen

Gesetz in der Formel 2.35 eingeführt und ist eine monoton fallende Funktion der Energie. Ist die Photonenenergie jedoch genau so groß, dass ein Elektron von einer kernnahen Schale über das Fermi-niveau in einen höherenergetischen unbesetzten Zustand angeregt wird, weist der Absorptionskoeffizient eine typische Absorptionskante auf und nimmt sprunghaft zu. Das freigesetzte Elektron wechselwirkt als Kugelwelle entsprechend seiner Energie mit Nachbaratomen und es kommt zu einer Interferenz der Ausgangswelle und der an dem Nachbaratom gestreuten Welle. Hierbei kann eine konstruktive oder destruktive Interferenz stattfinden, die von dem Abstand der beiden Atome zueinander und der Wellenlänge, sprich der Energie, abhängt.

Das herausgelöste Elektron weist eine kinetische Energie auf, die der Energiedifferenz zwischen der Energie des einfallenden Photons und der zum Herauslösen des Photoelektrons benötigten Energie entspricht ($E_{kin} = E_{Photon} - E_0$). Dessen Wellenzahl k ist definiert mit [72]:

$$k = \frac{2\pi}{h} p = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e(E_{Photon} - E_0)}$$

2.49

wobei h als Planck'sches Wirkungsquantum, p als Momentum des Photoelektrons und m_e als Masse eines Elektrons definiert sind.

Für die Messung der Profile wird schrittweise für eine einfallende sehr genau definierte Energie eines Gammaquants der dazugehörige Absorptionskoeffizient von dem Probenmaterial aufgezeichnet. Bei einer Erhöhung der Energie der Röntgenstrahlung ändert sich auch die Energie des freigesetzten Elektrons im Material. Durch den schrittweisen Prozess erhält man ein Spektrum, das beispielhaft in der Abbildung 2.14 anhand der Fe K-Absorptionskante (K-edge) aufgetragen ist.

Das Gebiet, mit einer Größe von circa 35 eV an der Absorptionskante bei circa 7112 eV wird als XANES und das daran anschließende Gebiet als EXAFS Region bezeichnet.

Zur Auswertung der Daten kann die EXAFS Feinstruktur Formel $\chi(E)$ verwendet werden, welche durch den Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$, dem abzuziehenden Hintergrund $\mu_0(E)$, sowie der Höhe der Absorptionskante $\Delta\mu_0(E)$ definiert ist mit [73,74]:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0}$$

2.50

Diese recht simple Gleichung muss für den realen Fall jedoch noch angepasst werden. Mehrere Faktoren haben einen Einfluss auf das emittierte Elektron und sollen berücksichtigt werden.

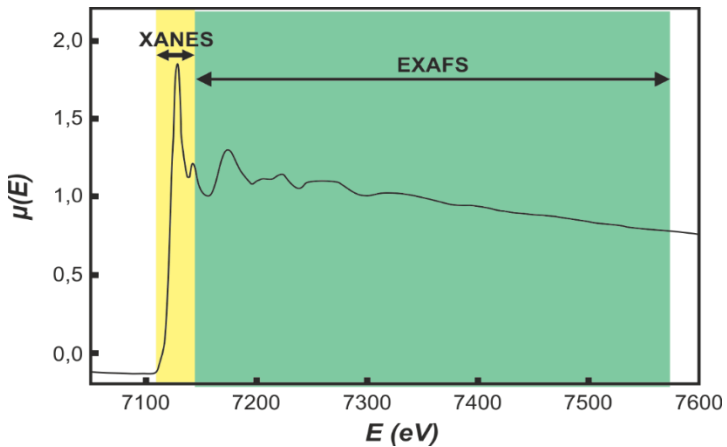


Abbildung 2.14: Röntgenabsorptionsspektrum von FeO gemessen an der Fe K-edge; Fe K-Absorptionskante liegt bei ungefähr 7112 eV (nach [73]).

Das Elektron kann beispielsweise mit einem Energieverlust inelastisch oder elastisch an den Nachbaratomen gestreut werden oder auch gar nicht mit

nächsten Atomen wechselwirken. Unter Berücksichtigung nachfolgender Punkte:

- an Nachbaratomen des angeregten Atoms kann ein Phasenwechsel entstehen ($\sum f_i(k) \sin(2kD_i + \delta_i(k))$),
- es kommt zur Mehrfachstreuung (N_i),
- es handelt sich um eine kugelförmigen anstatt einer ebenen Welle ($1/(kD_i^2)$),
- das ursprüngliche Atom befindet sich nicht mehr im selben Zustand wie vor der Streuung (Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2),
- es sind thermisch bedingte Vibrationen und Defekte im Gitter vorhanden ($e^{-2k^2\sigma_i^2}$),
- die mittlere freie Weglänge beträgt 4 bis maximal 10 Angström um das absorbierende Atom ($e^{\frac{2D_i}{\lambda(k)}}$),

lässt sich die EXAFS Gleichung aus der EXAFS Feinstrukturformel und der Energie des Elektrons modellieren mit [72,73]:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i N_i \frac{f_i(k)}{kD_i^2} e^{-\frac{2D_i}{\lambda(k)}} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kD_i + \delta_i(k)).$$

2.51

Zur Auswertung der gemessenen Kurve ist es zunächst notwendig diese zu normalisieren und den Untergrund abzuziehen (die Formel 2.50 anzuwenden). Anschließend wird eine Gewichtung durch die Multiplikation mit k^2 oder k^3 vorgenommen, da die Werte für $\chi(k)$ durch Gitterfehler und thermisch induzierte Bewegungen zu schnell abnehmen. Der erzeugte Graph befindet sich im sogenannten k-Raum und kann dann mittels Fourier-Transformation in den R-Raum transformiert werden. Auch wenn die x-Achse in Angström gegeben ist, sind nicht direkt die nächsten Nachbarn durch die Wellenfunktion abgebildet, aber können damit in Verbindung gesetzt werden.

Für die Untersuchung eines Materials ist es nicht notwendig, dass das Probenmaterial eine kristalline Struktur aufweist. Alle Elemente des

Periodensystems, ob im amorphen Zustand oder geprägt durch eine hohe Anzahl an Defekten, lassen sich analysieren. Da man als Ergebnis Informationen gemittelt über alle Atome eines Elementes aus einem großen Probenvolumen von mechanisch legiertem Pulver erhält, kann XAS als eine komplementäre Methode zu den TEM oder APT Untersuchungen gesehen werden, welche einen sehr beschränkten Messbereich haben. Durch die Anwendung beider Verfahren und den Abgleich der Ergebnisse lassen sich die mittels TEM oder APT erzielten Beobachtungen eines kleinen Bereichs auf ein wesentlich größeres Probenvolumen beziehen. Zunächst ist aber eine Auswertung der ermittelten Kurven notwendig.

Die Nahordnung lässt sich nicht direkt aus dem Spektrum ablesen. Dafür bedarf es einer Auswertung mittels eines Modells, welches ein theoretisches Spektrum erzeugt, indem es die Phasenverschiebung und Rückstreuamplitude sowie das Element und deren Abstand vorgibt. Außerdem kann durch einen Abgleich mit Referenzmaterial eine Linearkombination der Referenzmaterialien vorgenommen werden, um eine quantitative Phasenbestimmung durchzuführen. Bei komplexen Werkstoffen mit mehreren überlagerten Signalen durch verschiedene Phasen können die verschiedenen Phasen zwar noch ermittelt, aber nicht mit hinreichender Sicherheit quantitativ festgestellt werden.

In dieser Arbeit erfolgten alle Messungen ausschließlich an Pulverproben, um den Zustand von Yttrium in der austenitischen Matrix, die Bildung der ODS Partikel und die Einflüsse weiterer Elemente zu ermitteln. Nach dem mechanischen Legieren wurde dazu circa 1 g des mechanisch legierten Pulvers in eine Quarzkapsel mit einem äußeren/inneren Durchmesser von 6/4 mm gegeben und durch Anlegen eines Vakuums das Schutzgas evakuiert. Das Schutzgas könnte sonst die Messungen beeinflussen. Einige Proben wurden anschließend bei Temperaturen von 700, 900 oder 1100 °C für 2 bis 440 Stunden thermisch behandelt. Diese Kapseln wurden mit mehr Pulver befüllt, um den Einfluss durch eine mögliche Kontamination durch Sauerstoff zu begrenzen. In der Abbildung 2.15 ist eine gemessene Probenkapsel sichtbar. Die Messungen wurden an der XAS Beamline des ELETTRA Synchrotron Speicherrings in Trieste durchgeführt [75].

Als Absorptionskanten wurden Titan und Yttrium als Elemente gewählt. Die K-edge von Yttrium liegt bei 17038 eV und die von Titan bei 4966 eV. Die Messungen erfolgten im Fluoreszenzmodus bei Raumtemperatur. Die Röntgenstrahlung wurde mit einem um 40% verstimmtten Si (111) Monochromator mit Doppelkristall an der Ti K-edge und einem nicht verstimmtten Monochromator an der Y K-edge monochromatisiert.

Die Messung der Eingangs- und Ausgangsintensitäten der Strahlung erfolgte über zwei Ionisationskammern, welche mit Krypton bzw. Argon Gas gefüllt waren. Als Detektor für die Fluoreszenzmessungen wurde ein Siliziumdrift-detektor verwendet. Zum Vergleich mit den Proben wurden zusätzlich Fe_3Y Pulver und Y_2O_3 Pulver gemessen.

Für alle Experimente wurden Yttrium und Titanfolien als Referenzmaterialien und zur Kalibration verwendet. Die anschließende Auswertung erfolgte über die Software Athena [76] und EDA [77] nach dem geläufigen Verfahren zur Extraktion der XANES und EXAFS Daten aus dem XAS Spektrum [78]. Diese Auswertung der gemessenen Daten wurde von den Kollegen Juris Purans, Alexei Kuzmin, Andris Anspoks und Janis Timoshenko in Lettland durchgeführt.

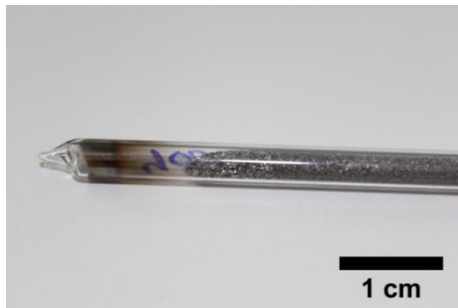


Abbildung 2.15: Verschlossene Quarzglaskapsel gefüllt mit Pulver nach einer thermischen Behandlung.

2.6 Atomsondentomographie (APT)

Die Atomsondentomographie wird im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Größe und Verteilung von Ausscheidungen und deren chemischer Zusammensetzung verwendet. Durch ein dreidimensionales Analyseverfahren mit nahezu atomarer Auflösung erzeugt die APT in einem sehr kleinen Volumen gezielt räumliche Informationen. Das Verfahren entwickelte sich aus der Feldionenmikroskopie, die seit dem Jahr 1955 die Darstellung von Atomstrukturen ermöglicht [79].

Dieses Verfahren war allerdings sehr aufwendig und schwierig. Die Zielpräparation, der sehr kleine zu untersuchende Bereich und die sehr geringen Datenerfassungsgeschwindigkeiten gaben nur wenigen Forschungseinrichtungen die Möglichkeit zu deren Verwendung. Zudem gab es noch keinen Informationsgehalt über den Elementtypen.

Durch die Weiterentwicklung im Bereich der Lasertechnologie, der bildgebenden Verfahren in der Elektronenmikroskopie und der Verwendung eines FIB-Instruments konnten diese Nachteile überwunden werden. Ab der Jahrtausendwende wurden mit Hilfe der Atomsonden mit einer Lokalelektrode (LE) eine Technologie zur einfacheren Anwendung etabliert. Dadurch ist es heutzutage möglich hohe Impulsfolgefrequenzen (200 kHz) und Erfassungsraten zu verwenden.

2.6.1 Prinzip der APT

Die Atomsonde ermöglicht die Feldverdampfung von Atomen aus einem Werkstoff mittels einer LE. Die Probe weist eine nadelförmige Geometrie auf, welche nach der Herstellung in die Atomsonde eingebaut werden kann.

In einem Ultrahochvakuum ($<10^{-13}$ bar) wird bei geringen Temperaturen im Bereich von 20 bis 60 K eine stationäre Hochspannung V_{st} angelegt, welche unterhalb der Feldverdampfung aller sich im Werkstoff befindenden Elemente liegt.

Es können nun zwei verschiedene Verfahren benutzt werden, um die Schwelle der notwendigen Energie zur Feldverdampfung zu erreichen. Die Feldverdampfung kann durch das Anlegen von einem Spannungspuls V_{pulse} oder durch die Erhöhung der Temperatur durch Laserpulse getriggert werden. Beide Verfahren sind in der Abbildung 2.16 verdeutlicht. Dabei muss die Temperaturerhöhung durch den Laserpuls bzw. der Spannungspuls so gewählt werden, dass die Feldverdampfung alle Elemente mit einer gleich großen Wahrscheinlichkeit angeregt wird.

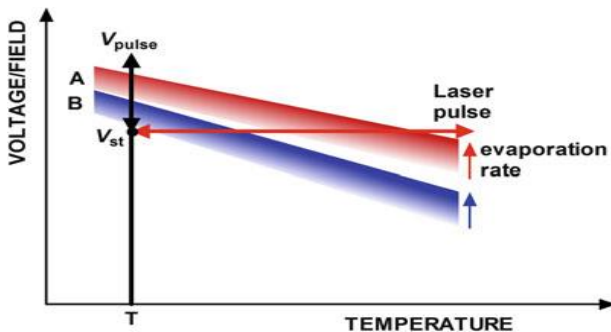


Abbildung 2.16: Prinzipien der Feldemission durch einen Laserpuls zur Erhöhung der Temperatur oder einen Spannungspulses zum Überschreiten der notwendigen Energie zur Verdampfung der dargestellten Elemente A (rot) und B (blau) (Abbildung aus [79]).

Der Aufbau einer Atomsonde mit einer LE ist in Abbildung 2.17 sichtbar. Die dargestellte Mikrokanalplatte (engl. microchannel plate - MCP) erhöht die Messrate, indem die eintreffenden Ionen in Elektronenkaskaden umgewandelt werden. Die MCP wirkt also wie ein Signalverstärker. Durch einen nachgeschalteten Laufzeitdetektor kann die x-y-Position ermittelt werden.

Über ein Flugzeitmassenspektrometer (engl. time of flight mass spectroscopy – TOFMS) wird die Zeit zwischen dem Laser-/ Spannungspuls und dem Auftreffen auf dem Laufzeitdetektor gemessen. Aus dieser Zeit wird die

Flugzeit abgeleitet, die abhängig von der Ladung und Masse der Ionen ist und deshalb zur Identifizierung der Ionenart verwendet werden kann. Die Information über die z-Position wird über die zeitliche Abfolge beim Auftreffen auf den Detektor bestimmt. Dadurch lässt sich später das Volumen der extrahierten Atome rekonstruieren.

Beim Einbau der Probe muss auf eine exakte Ausrichtung der Probe zur Apertur der Elektrode und zum Detektor geachtet werden, um den kompletten Spitzenradius der Nadel auf dem Detektor messen zu können. Während der Messung werden die verdampften Ionen auf einem definierten Weg zum ortsauflösenden Detektor beschleunigt. Häufig wird bei den Messungen ein Reflektron verwendet, welches die Ortsauflösung erhöht.

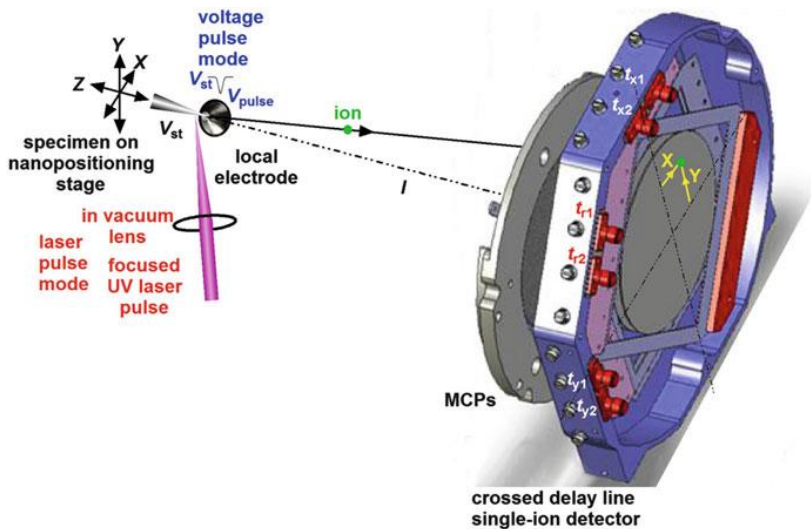


Abbildung 2.17: Schematischer Aufbau einer Atomsonde mit der Probe auf der linken Seite. Verdampfung erfolgt über einen Spannungs- oder Laserpuls; Ionen fliegen anschließend durch die Lokalelektrode zum Detektor auf der rechten Seite (Abbildung aus [79]).

Durch die Feldverdampfung werden die Atome in der Nadelspitze ionisiert und möglichst einzeln in Richtung Detektor beschleunigt. Auf ihren Weg zum Detektor kommt es zu einer nachträglichen Ionisation, die bei der nachträglichen Bestimmung der Ladung der Ionen mit eingerechnet wird [80]. Bei der anschließenden softwaregestützten Rekonstruktion der zuvor gemessenen dreidimensionalen Nadel werden die Zunahme des Radius der Nadel und die Bestimmung der Position und Masse der Teilchen berücksichtigt.

Dafür werden iterative Verfahren für eine Spannungs- und Flugzeitkorrektur eingesetzt. Die Spannungskorrektur berücksichtigt, dass die Ionen nicht nur am Maximum des Spannungs-/ Laserpulses verdampfen, sondern auch kurz davor oder danach. Die Flugzeitkorrektur berücksichtigt die unterschiedlich langen Flugbahnen von der Nadelspitze durch das Reflektorn zum planaren Detektor.

2.6.2 Auswertung der mit der APT generierten Daten

Die Auswertung und die Ermittlung von Ausscheidungen wird nach der Rekonstruktion der Messdaten computergestützt durchgeführt. Für die Clusterdetektion, also die Ansammlung von in der Matrix gelösten Elementen in einem definierten Raum, wird die „Maximum Separation Method“ benutzt, welche erstmals durch Hyde et al. angewendet [81,82] und anschließend weiter modifiziert wurde [83].

Bei diesem Verfahren wird mit Hilfe eines Algorithmus nach Clustern in der gemessenen Probe gesucht. Um ein Atom eines definierten Elements wird mit einem festgelegten Radius, bezeichnet als „maximum separation distance“ d_{\max} , nach einem weiteren gelösten Atom desselben Typs gesucht.

Befinden sich mehr Atome des Elements innerhalb dieser Kugelhülle als eine zuvor bestimmte Anzahl von Atomen n_{\min} , so wird diese Ansammlung als ein Cluster gezählt. Die zu wählende Größe d_{\max} wird für gewöhnlich in der Größenordnung weniger nächster Nachbaratome gewählt. Die Abbildung 2.18 verdeutlicht diese Methode in einem zweidimensionalen Modell.

Jedoch würden auch in einer Probe, welche eine beliebige Verteilung von Atomen aufweist, zufällig Cluster entstehen.

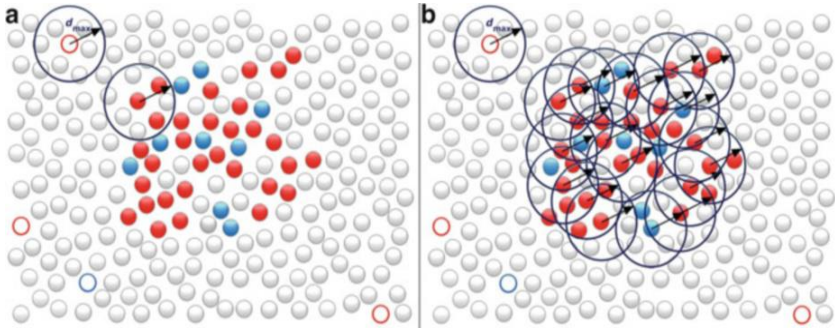


Abbildung 2.18: a) Skizze des Radius d_{max} um ein gewähltes Atom (rot); b) mehrere Radien um rote Atome gelegt führen zur Bildung eines Clusters (Abbildung aus [79]).

Daher sollte die gewählte Anzahl an Atomen n_{min} größer sein, als die durch eine zufällige Verteilung der Atome erzeugten Cluster. Als ein vernünftiger Wert für n_{min} hat sich die Atomanzahl in dem größten zufällig entstandenen Cluster bewährt. Aus so bestimmten Clustern lässt sich der Massenschwerpunkt in Abhängigkeit der unterschiedlichen Atommassen bestimmen. Es ergibt sich daraus für die drei Raumrichtungen folgende Formulierung:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} x_i m_i}{\sum_{i=1}^{n_A} m_i}, \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} y_i m_i}{\sum_{i=1}^{n_A} m_i}, \bar{z} = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} z_i m_i}{\sum_{i=1}^{n_A} m_i}$$

2.52

mit n_A als Anzahl der Atome, x_i, y_i, z_i als räumliche Koordinaten jedes Atoms und m_i als dessen Masse. Wenn sich innerhalb eines Clusters nur Atome eines Typs befinden, vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} x_i}{n_A}, \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} y_i}{n_A}, \bar{z} = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} z_i}{n_A}$$

2.53

Verschiedene Methoden für die Ermittlung der Größe der Cluster sind denkbar, aber besonders die Verwendung des Streumassenradius l_g (engl. radius of gyration) ist ein häufig verwendeter Ansatz. Dabei wird die Größe eines Clusters über den Abstand der Atome zum Massenschwerpunkt berechnet.

Der Streumassenradius eines Objektes bildet dabei den Radius eines hypothetischen Körpers, dessen Masse in einem Punkt konzentriert ist und der die gleiche Masse m_0 und das gleiche Massenträgheitsmoment I_m wie das Objekt besitzt. Dieser ist für den eindimensionalen Fall beschrieben durch:

$$l_x = \sqrt{\frac{I_x}{m_0}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n m_i (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n m_i}}$$

2.54

Im dreidimensionalen Fall, mit der Annahme von gleicher Masse für jedes Atom, ergibt sich der Streumassenradius l_g mit n_A zu:

$$l_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2 + (z_i - \bar{z})^2}{n_A}}$$

2.55

Unter der Annahme einer sphärischen Ausscheidung kann der Guinier-Radius r_G bestimmt werden mit:

$$r_G = \sqrt{\frac{5}{3}} l_g$$

2.56

aus dem der Durchmesser der Ausscheidungen d ermittelt wird. Dieser entspricht:

$$d = 2r_G$$

2.57

Die Partikeldichte in dieser Arbeit wird über die Anzahl der Partikel im Verhältnis zum gemessenen Probenvolumen bestimmt. Alternativ lässt sich die Partikeldichte auch aus dem Zwischenpartikelabstand L berechnen. Die Partikeldichte n_v wird dann beschrieben mit:

$$n_v = \frac{3L^3}{4\pi}$$

2.58

Die Form der Ausscheidungen wird über die Streumassenradien der drei Raumrichtungen bestimmt, indem man diese miteinander in Relation setzt. Dadurch erhält man die Abflachung und das Seitenverhältnis der Ausscheidungen. Dazu werden für jede Ausscheidung die Streumassenradien der Größe nach sortiert. Die Abflachung und das Seitenverhältnis sind nun definiert als [84]:

$$\text{Abflachung} = \frac{\text{kleinster Streuradius}}{\text{mittlerer Streuradius}}$$

2.59

$$\text{Seitenverhältnis} = \frac{\text{mittlerer Streuradius}}{\text{größter Streuradius}}$$

2.60

Durch eine Auftragung des Seitenverhältnisses über die Abflachung lässt sich eine Aussage über die Häufigkeit bestimmter Formen und somit eine Verteilung bestimmen. Beim Vergleich dieser Diagramme kann eine eventuelle Veränderung der Form der Ausscheidungen auf Grund einer Wärmebehandlung detektiert werden. Um dabei korrekte Daten zu erhalten

ist es wichtig zu wissen, dass die Cluster ein geringeres Verdampfungsfeld besitzen und daher eher verdampft werden. Dieser Effekt kann durchaus einen Einfluss auf die Form der ermittelten Cluster haben und muss berücksichtigt werden.

2.7 Mechanische Versuche

Mechanische Versuche wurden durchgeführt, um die Auswirkung des Herstellungsprozesses und die entstandene Mikrostruktur mit den makroskopisch mechanischen Kennwerten zu vergleichen. Durch die Verknüpfung der makroskopischen Eigenschaften mit der Mikrostruktur ist es möglich, den Herstellungsprozess, sowie geeignete Parameter für die Wärmebehandlung und die Einsatztemperatur des Materials zu charakterisieren. Jeweils vier Miniprobe konnten nebeneinander aus den extrudierten Stäben erodiert werden.

2.7.1 Zugversuch

Die Zugversuche wurden mit einer Universalprüfmaschine Z030 der Firma Zwick/Roell durchgeführt, an der eine Vakuumkammer mit Heizelementen montiert ist. Der Verfahrenweg der Traverse und die Längenänderung im Einspannbereich wurden während der Versuche mittels eines Extensometers aus Keramik gemessen. Als Probengeometrie wurde eine Mini-LCF Probenform als Rundprobe mit einem definierten Messbereich von 10 mm gewählt, welche sich schon in zahlreichen Versuchen bewährt hat [20,85]. Die geometrischen Maße sind in der Abbildung 8.36 im Anhang aufgeführt. Die Versuche wurden zwischen Raumtemperatur und 700 °C durchgeführt. Für alle Versuche oberhalb der Raumtemperatur wurde ein Vakuum von mindestens 2×10^{-4} mbar in der Probenkammer aufgebracht, um eine mögliche Korrosion zu vermeiden.

Nach dem Einbau der Probe wurde eine Vorkraft von 15 N und die jeweilige Testtemperatur angefahren. Die Testtemperatur wurde vor den Versuchen

für circa eine Stunde gehalten, um eine einheitliche Temperaturverteilung in der Probe zu gewährleisten. Alle Zugversuche wurden mit einem konstanten Verfahrensweg der Traverse von 0,1 mm pro Minute gefahren. Bei Bruch außerhalb der zulässigen Prüflänge von 10 mm wurde die Messung wiederholt. Die Ergebnisse wurden mit der Software OriginPro 2015 ausgewertet. Ausgleichskurven zwischen den einzelnen Messwerten wurden mit Hilfe eines kubischen B-Spline erzeugt und dienen lediglich dazu den Trend darzustellen.

2.7.2 Kerbschlagbiegeversuch

Es wurden KLST-Proben, mit einer Geometrie nach DIN 50115, geprüft. Die Geometrie der Proben ist in der technischen Zeichnung in der Abbildung 8.37 im Anhang einsehbar. Die Proben wurden aus gewalztem bzw. extrudiertem Material in der L-T Orientierung entnommen, welche in der Abbildung 2.19 erkennbar ist. Alle getesteten Proben wurden vor der Prüfung auf einem Profilprojektor-Tisch vermessen und auf mögliche Abweichungen begutachtet.

Nach erfolgreicher Sichtung wurden die Proben eindeutig beschriftet und konnten in die automatische Kerbschlagmaschine eingesetzt werden. Versuche im Temperaturbereich von -170 (flüssiger Stickstoff) bis +500 °C wurden durchgeführt, um eventuelle Auswirkungen der Temperatur auf die Kerbschlagzähigkeit zu bestimmen.

Vor dem Versuch wurden die Temperaturen jeweils 5 Minuten bei der definierten Temperatur zur Homogenisierung gehalten, bevor die Proben ausgeschoben und umgehend getestet wurden. Durch die Automatisierung sind mögliche Temperaturschwankungen bei vergleichenden Messungen vernachlässigbar klein und die Messungen konnten auf ein bis maximal zwei Proben pro Temperatur beschränkt werden.

Die Messergebnisse wurden in verrichteter Arbeit in Joule über der Temperatur in °C aufgetragen. Zu Berechnung der verrichteten Arbeit wurden die gemessenen Kraft-Zeit-Kurven numerisch integriert.

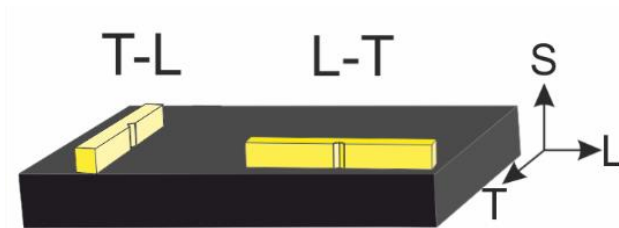


Abbildung 2.19: Orientierungsbeziehung der Kerbschlagprobe mit Kerbe zum Koordinatensystem des Ausgangsmaterials.

2.7.3 Härteprüfung

Die Härteprüfungen nach Vickers wurden entsprechend der BS EN ISO 6507-1:2005 (BS 427: Part 1:1961) mit einer fünfseitigen Pyramide durchgeführt. Dabei wurde eine Prüflast von 0,09807 N aufgebracht, was der Prüfung nach Vickers HV0.1 entspricht. Mindestens zehn Eindrücke pro Probe wurden generiert und ausgewertet, indem die Diagonalen des Eindrucks vermessen wurden. Der Mittelwert der errechneten Werte wurden als Härtewert der Probe festgelegt. Die Standardabweichung um den Mittelwert wird mit Hilfe von Fehlerbalken wiedergegeben.

Bei der Prüfung nach Vickers ist es notwendig die Probenoberfläche zu präparieren. Um den Einfluss der Oberflächenrauheit zu vermindern wurde die zu testende Oberfläche nach dem Standardverfahren geschliffen und poliert. Der letzte Polierschritt wurde mit einer 1 μm Poliersuspension durchgeführt. Die zu prüfende Ebene einer Probe wurde stets so gewählt, dass die Normale dieser Ebene parallel zur Walz- bzw. Extrusionsrichtung war. Das entspricht der Ebene, die durch den S- und T-Vektor in Abbildung 2.19 aufgespannt wird. Die Auswertung erfolgte softwaregestützt.

3 Motivation und Ziele

Zuvor wurden grundlegende Techniken und Theorien dargestellt, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet wurden. Eine Einführung in die bereits erfolgte Entwicklung von ODS Legierungen wurde gegeben und die erlangten Erkenntnisse und Probleme für die Entwicklung von austenitischen ODS Stählen formuliert. Ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung konnte aufgezeigt werden. Mit diesem Wissen konnte das übergeordnete Ziel der Entwicklung eines Herstellungsprozesses von austenitischem ODS Stahl mit exzellenten Hochtemperatureigenschaften und dessen Charakterisierung in die folgenden fünf Arbeitsbereiche eingeteilt werden:

3.1 Entwicklung eines *reproduzierbaren* Herstellungsprozesses von austenitischem ODS Stahl

Austenitischer Stahl verhält sich gegenüber einer ferritischen Legierung bei der Herstellung über die pulvermetallurgische Route vollkommen unterschiedlich, was auf die voneinander abweichende Gitterstruktur zurückzuführen ist. Beim mechanischen Legieren ist vor allem die Duktilität und die Kaltverfestigung entscheidend für einen erfolgreichen Prozess mit einer hohen Pulverausbeute und guten Materialeigenschaften. Um einen reproduzierbaren und skalierbaren Prozess für die Herstellung von austenitischen ODS Stählen zu etablieren, darf es nicht zum Anhaften von Pulver während des Mahlprozesses und der daraus resultierenden Verringerung der Pulverausbeute und Veränderung der chemischen Zusammensetzung kommen. Nur dadurch kann in dem diskontinuierlichen Prozess des mechanischen Legierens gewährleistet werden, dass die einzelnen Chargen vergleichbare Eigenschaften und Mikrostrukturen aufweisen. Zur erfolgreichen Einführung eines *reproduzierbaren* Prozesses ist

die Pulverausbeute demnach das zunächst wichtigste Kriterium. Um den Legierungsprozess zu verstehen, ist es notwendig mehrere Parameterstudien zum Pulvermahlen von austenitischen Stählen durchzuführen und die Pulverpartikel gründlich hinsichtlich der Elementverteilung, der Phasenzusammensetzung, der Versetzungsdichte, der ODS-Partikelzusammensetzung und mögliche Verunreinigungen zu evaluieren, um den Prozess von einem Labormaßstab zur industriellen Reife zu führen. Für die Parameterstudien wurden Umgebungsmedien, Umdrehungsgeschwindigkeiten, Mahlkugeln und chemische Legierungszusammensetzungen variiert. Die gemahlene Pulver wurden anschließend mittels XRD (Versetzungsdichte, Phasenzusammensetzung), REM mit EDX (Elementverteilung), TEM und XAS (Partikelzusammensetzung, -verteilung und -entstehung) analysiert, um die Mikrostruktur des Pulvers und dessen Verarbeitbarkeit zu charakterisieren und miteinander zu vergleichen.

Um diese Untersuchungen durchzuführen und das Pulver zum Halbzeug verarbeiten zu können, mussten in einem gesonderten Schritt neue technologische Verfahren und Prozesse entwickelt und adaptiert werden. Diese werden in dem „Kapitel 4 Prozessentwicklung“ beschrieben.

3.2 Verständnis zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die finalen Eigenschaften

ODS Stähle wurden entwickelt, um den extremen Anforderungen in verschiedenen Kraftwerkstypen zu genügen. Offensichtlich ist, dass dabei die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Legierung von großer Wichtigkeit für die finalen mechanischen Eigenschaften ist. Beispielsweise können Verunreinigungen negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und die Mikrostruktur haben [4,86–91] Dies wiederum hätte eklatante Folgen für die Betriebssicherheit. Aus diesen Gründen war es entscheidend den Einfluss der chemischen Zusammensetzung und von

möglichen Verunreinigungen auf die Mikrostruktur der austenitische ODS Legierungen zu erforschen.

In dem zuvor genannten Arbeitspaket geht es vornehmlich um die Pulveranalyse. In diesem Arbeitspaket werden einerseits die Auswirkungen der einzelnen Elemente auf die Mikrostruktur im Pulver, aber andererseits auch während der Verarbeitung zum Halbzeug und bei einer nachfolgenden thermischen Behandlung analysiert, um einen umfassenden Überblick über die Auswirkungen der Elemente während der Prozessschritte zu erlangen.

Bei den austenitischen ODS Stählen wurden bisher ausschließlich 316LN und andere nicht vollständig stabilisierte austenitische Stähle in dieser Hinsicht charakterisiert [35,92–96]. Die Einflüsse von beispielsweise Chrom, Zirkonium und Wolfram auf die mechanischen Eigenschaften wurden nur für die ferritischen Stähle bestimmt. Beim Ferrit kommt es zur Segregation von Wolfram und zur Verarmung von Chrom auf den Korngrenzen. Das wiederum hat Auswirkungen auf die ablaufenden Diffusionsprozesse bei den Hochtemperaturanwendungen. Für die vorliegende Arbeit wurde aus diesen Gründen der Forschungsauftrag gestellt, den Einfluss einzelner Legierungselemente (Ti, Cr, C, Zr) auf die Mikrostruktur und die ODS Partikelentstehung in dem Kapitel 5.1.5 herauszuarbeiten. Die Untersuchungen der Partikel selbst sollen mittels TEM, REM und APT an Pulvern und Halbzeugen durchgeführt werden. Begleitend dazu sollen EXAFS und XANES Messungen von Pulvern in mechanisch legiertem Zustand sowie nach Wärmebehandlungen die Entwicklung der ODS Partikel näher aufzeigen.

3.3 Charakterisierung der Nanopartikel

Im Allgemeinen sollen die Mikrostruktur und vor allem die nanoskaligen Ausscheidungen den hohen Prozesstemperaturen standhalten und vorhandene Werkstoffe in den mechanischen Kennwerten sowie der Wirtschaftlichkeit übertreffen. Das ist möglich, indem die thermische Stabilität der ODS Partikel und der Mikrostruktur geprüft und diskutiert

werden. Die statistische Auswertung von mehreren Tausend Nanopartikeln und deren temperaturabhängiges Wachstum stehen neben der Ermittlung der Orientierungsbeziehung zwischen Partikeln und Matrix im Vordergrund dieses Arbeitspaketes. Da eine günstige Orientierung und Größenverteilung der Partikel, deren Stabilität und deren Gewichtsanteil wichtige Größen für eine erhebliche Steigerung der Streckgrenze bei erhöhten Temperaturen darstellen, sollen diese möglichst exakt bestimmt werden. In diesem Zusammenhang soll auch die Anwesenheit von Zr oder eines PCA auf die Partikelentstehung untersucht werden.

3.4 Auswirkung verschiedener Herstellungsverfahren auf die Mikrostruktur und die thermische Stabilität

Die mechanischen Eigenschaften eines Halbzeugs sind nicht nur von dem verwendeten Pulver und dessen Geschichte, sondern auch von der weiterführenden Verarbeitung abhängig. Zur Untersuchung des Einflusses der Prozessverfahren auf die Mikrostruktur und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften werden fünf Bleche durch Heißwalzen und acht Stäbe durch Strangpressen hergestellt. Durch die Mikrostrukturausbildung von zwei identischen Pulvern nach dem Heißwalzen und nach dem Strangpressen kann der Einfluss der Verarbeitung herausgestellt werden. Aus diesem Anlass sollen dieselben Umformtemperaturen und ein gleicher Umformgrad für beide Verfahren verwendet werden, um durch einen anschließenden Vergleich der Mikrostruktur den Einfluss des Umformprozesses zu bestimmen. In einem nächsten Schritt sollen die Auswirkungen der Verwendung verschiedener Pulvergrößenfraktionen zur Herstellung von Halbzeugen durch Sieben überprüft werden. Dafür werden drei Pulverkapseln mit Pulvern unterschiedlicher Größe gefüllt, um einen möglichen Effekt der verwendeten Pulverpartikelgrößen auf die Mikrostruktur zu analysieren. Dies wurde mit Hilfe von mit der EBSD Methode erzeugten inversen Polfigurabbildungen (IPF) verwirklicht.

Außerdem werden die Aktivierungsenergien für das Wachstum von Partikeln in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet und die Beziehung zwischen Partikel und Korngröße untersucht. Nachdem im vorherigen Arbeitspaket bereits die Auswirkungen eines PCAs auf die Partikelentstehung untersucht wurde, soll der Einfluss hinsichtlich der Langzeitbeständigkeit von Nanopartikeln festgestellt werden. Um einen möglichst realistisches Einsatzszenario zu erzeugen, wurden Wärmebehandlungen von Halbzeugen bei variablen Temperaturen bis zu 1100 °C für bis zu 1500 Stunden durchgeführt und ausgewertet. Ziel ist es den Zusammenhang der Rekristallisation, der Teilchengröße und der für die Rekristallisation notwendigen Versetzungsdichte zu entschlüsseln. Aus den erzielten Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse zur Verbesserung des Produktionsprozesses ableiten, sowie das langfristige Verhalten von Nanopartikeln in einer austenitischen Matrix abschätzen.

Man sieht also, dass besonders die Korngröße, die Partikelgröße und deren Stabilität von großer Bedeutung für ODS Legierungen sind.

3.5 Korrelation der Mikrostruktur mit den mechanischen Kenndaten

In dem letzten Teil dieser Arbeit soll versucht werden eine Korrelation der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften zu zeigen. Aus diesen Gründen werden die materialspezifischen Kennwerte durch Zugversuche, Härtemessungen und Kerbschlagbiegeversuche ermittelt. Die in den vorherigen Kapiteln untersuchten Eigenschaften der Mikrostruktur, wie die Korngrößen, die Versetzungsdichte und die Partikelgröße und -verteilung sollen verwendet werden, um die theoretische Festigkeit der Legierungen zu bestimmen, damit diese anschließend mit den experimentellen Werten verglichen werden kann. Dafür wird eine modifizierte Variante der Gleichung nach Hirsch und Humphrey zur Ermittlung der Streckgrenzenerhöhung durch Partikelverstärkung, durch die Erhöhung durch Korngrenzenverfestigung nach Hall-Petch und durch die Erhöhung durch die berechneten

Versetzungsdichte in zwei Varianten kombiniert. Aus den gewonnenen Informationen können dann Vorschläge für zukünftige Verbesserungen von austenitischen ODS Stählen getätigt werden und eine Gewichtung über die für die Festigkeitserhöhung zuständigen Größen bestimmt werden.

Abbildungen von Bruchoberflächen von Zugversuchsproben bieten einen Überblick über das Versagensverhalten bei eindimensionaler Belastung und über mögliche Ausscheidungen und Verunreinigungen, welche eine mögliche Hauptursache für abweichende Werte zwischen den theoretischen und experimentellen Daten sein können.

Ergebnisse der Härtemessungen an Proben nach längeren Wärmebehandlungen bei unterschiedlichen Temperaturen sollen mit der Korngröße verglichen werden, um den bestimmenden Mechanismus für die langfristige Phasenstabilität der ODS Stähle bei der Hochtemperaturanwendung festzustellen.

4 Prozessentwicklung

Die Prozessentwicklung und Herstellung eines reproduzierbaren Pulvers mit einer geringeren Streuung in der chemischen Zusammensetzung über den Großteil aller Pulverpartikel erforderte einige notwendige Entwicklungen im Rahmen dieser Arbeit.

Durch abgeschlossene Forschungsarbeiten von C. Eiselt und J. Hoffmann am Teilinstitut für angewandte Werkstoffphysik, war das Grundwissen für das mechanische Legieren von ferritischen ODS Stählen und die dafür geeigneten Parameter bereits erarbeitet worden.

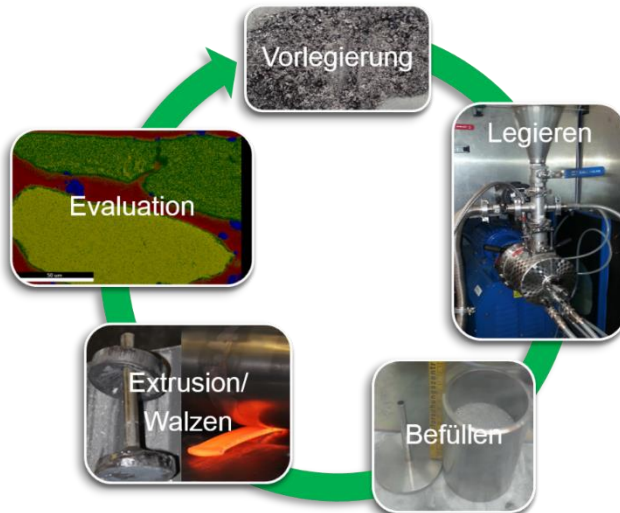


Abbildung 4.1: Kreisdiagramm zum Ablauf des gesamten Prozessablaufes von der Herstellung bis zur Evaluation eines Pulvers mit einer bestimmten chemischen Zusammensetzung.

Auf Grund der Attraktivität von austenitischen ODS Stählen sollte diese produziert, charakterisiert und optimiert werden.

Dafür war es jedoch notwendig den Produktionsprozess grundlegend zu ändern. Der konzipierte sich wiederholende Arbeitsablauf in dieser Arbeit entsprach dem dargestellten Kreislauf in der Abbildung 4.1.

Nach definierten Intervallen des mechanischen Legierens wurde Pulver entnommen und untersucht. Die Pulver gaben Aufschluss über den Verlauf der Versetzungsdichte und der Phasenumwandlung während des Mahlens und damit Auskunft über den Fortschritt des Mahlprozesses.

Nach dem Befüllen, Versiegeln und Umformen wurde die Mikrostruktur analysiert. Mit dem neu generierten Wissen wurde eine neue Mahlstudie mit gegebenenfalls veränderter chemischer Zusammensetzung oder neuen Prozessparametern gestartet und der Prozess wiederholt.

Abgesehen von dem Themengebiet der Vorlegierung wurde für jedes der übrigen vier genannten Arbeitsabläufe mindestens eine Neu- oder Weiterentwicklung des Prozesses geleistet.

In der Reihenfolge der in der Abbildung 4.1 dargestellten Arbeitsschritte sind die neu eingeführten Prozesse, Parameter und Methoden dargestellt:

- **Mechanisches Legieren:**
 - *Prozesse zur Pulverherstellung*
 - *Prozessbegleitende Analyse, bestehend aus der chemischen Analyse, der Analyse mittels XRD und dem bildgebenden Verfahren des REM mit EDX zur Untersuchung der Zusammensetzung und Mikrostruktur des Pulvers*
- **Befüllen:**
 - *Neue Methode zur Versiegelung der Kapseln*
- **Extrusion/ Walzen:**
 - *Entwicklung von neuen Kapselgeometrien für die Herstellung von Rohren, Stäben und Blechen*
 - *Entwicklung der Parameter für das Umformen*

- **Evaluation:**
 - *Anwendung einer Linearkombination der Pseudo Voigt-Funktion zur Trennung der ferritischen und austenitischen Reflexe im XRD*
 - *TEM Probenpräparation*
 - *ImageJ Kontrastauswertung von TEM Bildern zur Partikelgrößenbestimmung*
 - *Parametersatz für die APT Messungen am KIT*

Die hier gezeigten Entwicklungen werden in dieser Reihenfolge in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

4.1 Mechanisches Legieren

Nachfolgend wird detailliert auf die verwendeten Spezifikationen der einzelnen Mahlstudien und der begleitenden Pulveranalyse eingegangen.

4.1.1 Die Mahlstudien

Die Mahlstudien (MS) wurden entsprechen der chronologischen Reihenfolge mit römischen Ziffern versehen. Die verwendeten Mahlparametern (rpm und Dauer) aller Studien sind in der Tabelle 8.1 einsehbar. Die Ziele der jeweiligen Mahlstudien sollen entsprechend dem Aufbau der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden:

Zunächst wurde das Lösungsverhalten von Yttrium in einer austenitischen Matrix während des mechanischen Legierens analysiert (MSII, XI), um anschließend die Versetzungsdichte, als wichtiger Parameter für die Mahldauer, über den kompletten Herstellungsprozess im Pulver und Halbzeug bei einer Wärmebehandlung zu bestimmen (MSIV, MSXIII). Zur Erhöhung der Ausbeute wurden ein zweistufiger Mahlprozess eingeführt und die Auswirkungen der Verwendung von ZrO_2 und 100Cr6 Kugeln ermittelt (MSXI-MSXII). Zur Steigerung der Pulverpartikel ausbeute wurden der Einfluss

eines kohlenstoffreichen PCAs (MSXII-MSXIV) und Stickstoffs als PCA in Form des Umgebungsmediums (MSXVI) untersucht.

Die chemische Zusammensetzung wurde verändert, um den Einfluss der unterschiedlichen Legierungselemente, wie Cr, Ti, W, V und C auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen (MSVI, VIII, IX, XII, XIII). Zudem konnte im Vergleich der Einfluss des Heißwalzens und des Strangpressens auf die Mikrostruktur herausgefunden werden (MSVI, VIII). Das Partikelwachstum bei extrem hohen Temperaturen von 1100 °C wurde für unterschiedliche Wärmebehandlungsdauern im Halbzeug (MSVI, VIII, IX, XIII, XIV und XVI) und im Pulver (MSXI, XII, XIII) aufgezeigt.

Zugleich wurde der Effekt von unterschiedlichen Pulverpartikelgrößen (MSVIII) des gemahlten Pulvers durch das Sieben in einzelne Fraktionen auf die Mikrostruktur herausgearbeitet. Abschließend wurde die thermische Stabilität als wichtigste Eigenschaft durch Langzeitwärmebehandlungen von bis zu 1500 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt (MSXIV).

4.1.2 Pulveranalyse

Die prozessbegleitende Analyse der Zwischenprodukte und der Einfluss der gewählten Mahlparameter konnten anhand der chemischen Zusammensetzung der Pulver analysiert werden. Während des mechanischen Legierens werden Mahlkugeln, Rotor und auch Teile der Mahltrommel verschlissen. In der Abbildung 4.2 sind Mahlkugeln und Rotoren vor (Bild A & C) und nach (Bild C & D) dem mechanischen Legieren dargestellt.

Man sieht eindeutig, dass es während des Mahlprozesses zum Abtrag des Rotor- und Kugelmateriale kommt. Ein Verschweißen von Material an den Kugeln führt zu einer Formänderung und einer daraus resultierenden Veränderung der Mahlbedingungen. Dazu gehören, dass zusätzliche Reibung zu einer Erhöhung der aufzubringenden Mahlenergie führt sowie dass durch die veränderte Oberflächenbeschaffenheit der Kugeln sich deren Kontaktfläche bei der Kollision mit anderen Kugeln/ der Wand oder den Rotoren ändert. Es ist aber auch zu beachten, dass nicht nur ein Abnutzen (sichtbar im

Vergleich von Bild C und D), sondern auch ein Materialauftrag bei duktilem Mahlgut durch Kaltverschweißen möglich ist.



Abbildung 4.2: Vergleich von Verbrauchsmaterial vor und nach dem Mahlen; (A, B) 100Cr6 Kugeln vor und nach mehreren Mahlungen von austenitischem Pulver; (C, D) Rotor vor und nach mehreren Mahlungen von ferritischem Pulver.

In der Abbildung 4.3 ist das Kaltverschweißen von duktilem Material an der Mahltrommel und dem Rotorblättern dargestellt. In der Mahltrommel sind Spuren von anhaftendem Material sichtbar. Die Adhäsion findet genau in dem Raum zwischen den einzelnen Rotorblättern statt. Dieser Effekt tritt auch an den Mahlkugeln auf und verändert deren Form (Abbildung 4.2 B). Das Anhaften von Pulver verringert nicht nur die Ausbeute, sondern verändert

auch die chemische Zusammensetzung des sich in der Mahltrommel befindenden Pulvers. Genauso kann es durch ein späteres Ablösen bei nachfolgenden Mahlungen zur ungewollten Veränderung der chemischen Zusammensetzung kommen. Aus diesem Grund musste das kaltverschweißte Pulver aus der Mahltrommel gemeißelt und gefräst werden.



Abbildung 4.3: Anhaften von duktilem Material an den Rotorblättern und in der Mahltrommel.

Zur prozessbegleitenden Kontrolle der chargenweisen Herstellung waren die durchgeführten Messungen unablässig. Um eine möglichst komplementäre und vollständige Untersuchung zu erhalten, wurden dabei drei Analyseverfahren verwendet:

- Die chemische Analyse gibt Aufschluss über die Elemente und den Eintrag von abrasiven sowie gasförmigen Verunreinigungen und wurde in der Chemischen Analytik des IAM-AWP durchgeführt.
- Die Pulverdiffraktographie ermöglicht die Ermittlung von Phasen und den Grad des Mahlens.
- EDX REM als bildgebendes Verfahren zum Darstellen der Verteilung der Elemente in den einzelnen Pulverpartikeln.

Zusätzlich wurden für einzelne Studien noch XAS, sowie TEM Untersuchungen vorgenommen.

4.1.3 Chemische Analyse

Sauerstoff und Stickstoff wurden mit der Trägergasheißextraktion (TGHE) bestimmt. Dabei wurden die Proben unter Heliumgas in einem Graphittiegel auf circa 3000 °C erhitzt. Die Proben schmolzen auf und wurden in die Gasphase überführt. Der Sauerstoff reagierte mit dem Kohlenstoff des Tiegels unter der Bildung von CO und CO₂, deren Anteil anschließend per Infrarotabsorption bestimmt wurde. Dadurch konnte auf den Sauerstoffgehalt zurückgeschlossen werden.

Die Messung des Kohlenstoffgehalts erfolgte mit Hilfe eines CS-Ansalyators. Dabei wurden die Proben in einem Keramiktiegel bei über 2000 °C unter Sauerstoff verbrannt und anschließend der Kohlenstoffanteil mittels Infrarotabsorption in mehreren Infrarot(IR)-Messzellen gemessen. Zuvor wurde das Probengewicht ermittelt, um so den Gewichtsanteil von dem darin enthaltenen Kohlenstoff zu bestimmen.

Zur Ermittlung aller anderen Elemente wurde eine genau abgewogene Menge des Probenmaterial in einer Säure aufgeschlossen und anschließend mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) in einer Dreifachbestimmung analysiert. Die chemische Analyse wurde von dem Team von Herrn Bergfeldt durchgeführt.

4.1.4 Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Auswertung der gemessenen Daten erfolgte mit Hilfe der Software DIFFRAC.EVA Version 3.0 von der Firma Bruker aus dem Jahr 2012. Die verwendeten Datenbanken waren die Crystallography Open Database (COD) 2013 und die PDF-2 2001. Ein Gerät von Seifert GmbH, ausgestattet mit einem MZ IV Goniometer und einem Cu-K α Mischstrahler, wurde verwendet. Die für diese Arbeit wichtigen Informationen über die Phasenverteilung,

Halbwertsbreite und Reflexintensität konnten aus der Pulverdiffraktometrie abgeleitet werden.

Auf die gemessenen Profile wurden eine Untergrundsubtraktion, eine Rachinger-Korrektur und eine Fourierglättung für die Ermittlung der Phasenanteile angewendet. Keine Fourierglättung wurde für die Ermittlung der Versetzungsdichte durchgeführt. Besonders nach dem Mahlen und Sieben des Pulvers wurden XRD Messungen zur Ermittlung der einzelnen Phasenanteile in Abhängigkeit der Pulvergröße bestimmt. Im Halbzeug wurden durch Messungen nach einer Wärmebehandlung eine mögliche Veränderung der Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur bestimmt. Alle Messungen fanden am gemahlten Pulver oder extrudiertem Material statt. Die in den Grundlagen aufgeführten Methoden wurden auf die Ergebnisse der Messungen angewendet und je nach Anforderung ausgewertet.

4.2 Befüllen: Versiegeln der Kapseln

Nach dem Herstellen der einzelnen Legierungen und der Pulveranalyse wurde Pulver von ausgewählten Mahlstudien unter Schutzgas in Kapseln gefüllt.

An dem Deckel bzw. Boden der Kapsel wurde ein Absaugstutzen angeschweißt, um die Kapsel nach dem luftdichten Verschließen bei Temperaturen von 400 bis 550 °C zu evakuieren. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe und eines Rundofens fand für mehrere Stunden ein Entgasen des Pulvers statt. Dieser Prozessschritt ist notwendig, um ein Bersten der Kapseln durch den hohen Druck während des Umformprozesses zu verhindern. Im Rahmen der Arbeit wurden zwei Verfahren angewendet, um ein Vakuum in der Kapsel, nach dem Entgasen aufrecht zu erhalten. Eines der beiden Verfahren wurde dabei im Rahmen dieser Dissertation komplett neu entwickelt und wird nachfolgend erklärt.

Vor dem Verdichten der Kapseln werden diese vollständig mit Pulver befüllt und anschließend in der Handschuhbox mit dem Deckel verschweißt. Das Abdichten der Kapseln nach dem Entgasen geschieht mit Hilfe eines

Swagelok-Ventils. Der Absaugstutzen wird danach mit einer hydraulischen Handpresse zusammengepresst und anschließend mit einem Mutternsprenger, unter Verwendung eines sonderangefertigten Werkzeugs, weiter zusammengedrückt. Durch zuvor durchgeführte Tests konnte die optimale Pressung für den Mutternsprenger ermittelt werden. Bei diesen wurde ein Luftdruck von 3 bar auf der einen Seite eines Rohres angelegt und das Ende des Rohrs in Wasser gehalten. Der Mutternsprenger wurde angesetzt und die Anzahl an Umdrehungen ermittelt, bis in dem Wasser keine Luftblasen mehr aufstiegen.

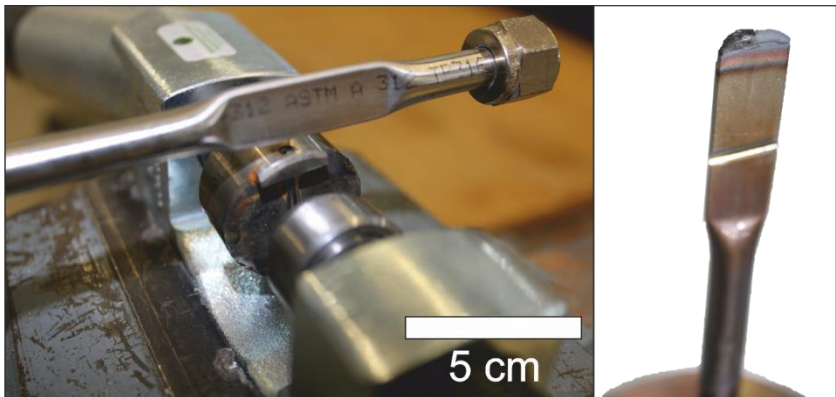


Abbildung 4.4: rechts: Stutzen vor der Anwendung des Mutternsprengers; links: durch Auftragsschweißen versiegelter Absaugstutzen mit einem sichtbaren Eindruck des Werkzeugs des Mutternsprengers.

Die dabei ermittelte Anzahl an Umdrehungen konnte dann auf die Stutzen der Kapseln angewendet werden. Das Ende hinter dem Mutternsprenger konnte anschließend abgesägt und durch Auftragsschweißen versiegelt werden. Abschließend wurde der Mutternsprenger wieder gelöst. Eine bildliche Anschauung dieser Entwicklung ist in der Abbildung 4.4 gegeben.

Diese Methode wurde im Rahmen der Doktorarbeit mit Hilfe des Kollegen Rainer Ziegler ausgearbeitet. Bis zu den Mahlstudien IX wurden die Kapseln durch Glühen mit einer Gasflamme und mehrmaliges Falzen und Schmiedens des Absaugstutzens verschlossen. Danach wurde der überstehende Stutzen abgesägt und durch Auftragsschweißen versiegelt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass das neu entwickelte Verfahren wesentlich zuverlässiger ist und der Sauerstoffgehalt im Pulver ab der MSXI gesenkt werden konnte.

4.3 Extrusion / Walzen

4.3.1 Entwicklung der Geometrien der Kapsel

Die verwendeten Geometrien der Kapseln wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu entworfen und optimiert, um ein direktes Extrudieren von Strängen und Rohren zu ermöglichen.

Bedingt durch den Aufbau der Strangpressmaschine mussten der äußere Durchmesser und die Länge der Kapseln für die Extrusion mindestens 80 bzw. 100 mm betragen. Alle technischen Zeichnungen der sechs Versionen der Kapseln für die Extrusion sind in den Abbildung 8.28 bis zur Abbildung 8.32 im Anhang aufgeführt. In der Abbildung 4.5 kann man einen Auszug der durchgeführten geometrischen Veränderungen sehen, welche teilweise starke Auswirkungen auf die Schmierung der Kapsel während der Extrusion hatten. Eine Fase wurde an der zylinderförmigen Kapsel am Rand zum Werkzeug hinzugefügt, um das Umfließen der als Schmiermittel dienenden aufschmelzenden Glasfritte zu vereinfachen. Zusätzlich wurde das Absaugrohr an den Deckel geschweißt, um einen möglichen Einfluss oder ein Aufreißen der Schweißnaht durch die Wärmeeinflusszone zu verhindern. Die Kapseln wurden in ihrer Länge auf 100 mm verkleinert, um das aufzubringende Volumen an Pulver pro Kapsel zu verringern.



Abbildung 4.5: Veränderung der Kapselgeometrie zur Verbesserung der Ausbeute und Verkleinerung der Totzone.

Beim Extrudieren konnte nicht die komplette Kapsel gepresst werden, da zwischen dem geraden Stempel und der schrägen Einlaufzone kein Kraft übertragen werden konnte. Somit blieb bei den ersten Kapseln ein Materialrest übrig. Um den Anteil des nicht verwendbaren kostbaren ODS Pulvers am Kapselboden zu reduzieren, wurde der Boden durch dickeres Hüllmaterial verstärkt. Das Material des Absaugstutzens wurde zur Kostenreduzierung von der Version V3 zur V4 verändert. In der Version V5 wurde das Absaugrohr vergrößert, um speziell für die Pulverproben, welche mit einem PCA gemahlen wurden, den Durchfluss beim Entgasen zu erhöhen, damit ein möglichst großer Teil des PCAs über die Gasphase aus dem Pulver abtransportiert werden kann. Bei der finalen Kapselgeometrie, welche ab der MSXIV verwendet wurde, wurde das Absaugrohr wieder auf die Seite des Werkzeuges der Strangpressmaschine gelegt. Dadurch umging man ein mögliches Eindrücken des Absaugrohres durch den Pressstempel in das Kapselinnere, wie es teilweise bei der MSXIII geschehen war. Ziel dieser Arbeit war es auch ein Rohr direkt aus dem ODS Pulver herzustellen. Dazu wurde eine komplett neue Kapselgeometrie entwickelt,

um aus dem gemahlene Pulver im direkten Strangpressen ein Rohr als Halbzeug herzustellen. Die Kapsel ist in der Abbildung 4.6 vor und nach der Extrusion sichtbar.

Die Entwicklungsschritte sind in der Abbildung 8.33 bis zur Abbildung 8.35 wiedergegeben. Dabei wurden vor allem durch das Einbringen einer Fase und der Reduzierung des Verhältnisses von Kapselmaterial zu Pulver für einen besseren Herstellungsprozess gesorgt. Zur Erschaffung eines Rohrs wurde der Kapsel eine zylinderförmige Aussparung für den Dorn hinzugefügt. Da das Absaugrohr nun nicht mehr in der Mitte des Kapselquerschnitts befestigt werden konnte, wurde es ähnlich wie die zweite Geometrie der Kapseln zur Strangextrusion in Abbildung 4.5, wieder am Deckel befestigt.

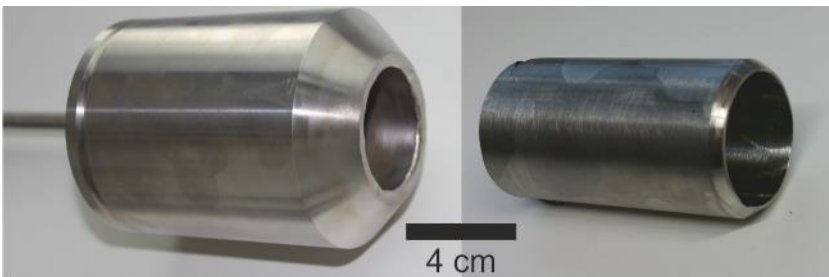


Abbildung 4.6: Extrusionskapsel für die Herstellung eines Rohres aus austenitischem ODS Stahl vor und nach der indirekten Extrusion mit Dorn; Extrusionsrichtung ist von links nach rechts.

Insgesamt wurden acht Stäbe mit einer durchschnittlichen Länge von circa 1,5 Metern extrudiert und fünf Kapseln heiß-isostatisch gepresst und anschließend heißgewalzt. Zwei Pulverkapseln mit einer Länge von 107 mm wurden im direkten Strangpressverfahren zu Rohren extrudiert. Die technische Zeichnung für die Pulverkapsel zur Rohrextrusion ist im Anhang in der Abbildung 8.35 dargestellt. Durch die Entwicklung einer geeigneten Geometrie für die Kapsel konnte weltweit das erste austenitische ODS Rohr hergestellt werden.

4.3.2 Heiß-isostatisches Pressen und Heißwalzen

Die verwendeten HIP-Kapseln wurden jeweils mit circa 800 bis 1200 g der Legierungen MSVI, MSVIII und MSIX gefüllt, wobei die Pulver der MSVIII und MSIX zusätzlich durch einen Siebturm in mehrere Größenfraktionen getrennt wurden, um die Auswirkungen der Pulverpartikelgröße auf die Mikro- und Makrostruktur zu untersuchen. Auf Grund dessen wurden Pulver der MSVIII im nicht gesiebten Zustand, Pulverpartikel mit einer Größe von 20 bis 150 μm und Pulverpartikel mit einer Größe von mehr als 150 μm in jeweils eine zylindrische Kapsel gegeben. Während des heiß-isostatischen Pressens ist die Form eines Zylinders, auf Grund des wirkenden isostatischen Druckes, der eines Quaders zu bevorzugen.

Die Kapsel der MSIX wurde ebenfalls nur mit Pulver mit einem Durchmesser zwischen 20 und 150 μm gefüllt. Die Kapseln wurden durch mehrmaliges Falzen, Schmieden und Verschweißen versiegelt. Die fünf Kapseln wiesen allesamt vor dem Verdichten die gleiche zylindrische Geometrie auf, welche in der technischen Zeichnung in der Abbildung 4.7 zu sehen sind.

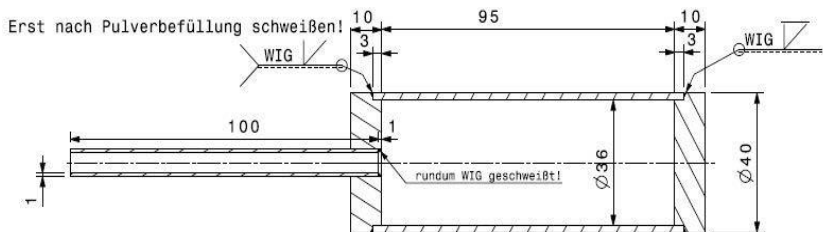


Abbildung 4.7: Technische Zeichnung der verwendeten HIP Kapsel Geometrie.

Das heiß-isostatische Pressen wurde bei 100 MPa unter Verwendung von Argon als Schutzgas bei 1150 °C durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 15 °C pro Minute und nach Erreichen der 1150 °C wurden die Temperatur und der Druck für 2 Stunden gehalten. Die umgekehrte Rampe wurde zum Abkühlen

der Kapseln benutzt. Diese Parameter wurden auf Grund von vorherigen erfolgreichen Versuchen mit diesen Werten verwendet [20,85].

Die gehippten Kapseln sind in der Abbildung 4.8 sichtbar. Der Durchmesser der Kapseln hat sich um circa 4 mm auf circa 36 mm reduziert und eine leichte Krümmung ist bei manchen Kapseln erkennbar.

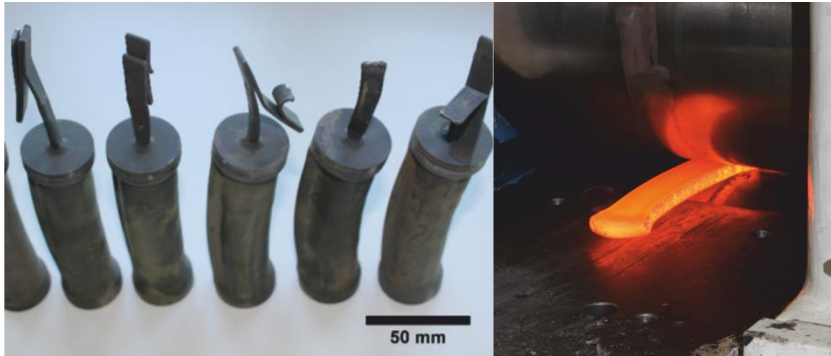


Abbildung 4.8: Pulverkapsel nach dem HIP Vorgang (links) und nach dem Walzen (rechts).

In Kooperation mit der TU Claustal wurden die Kapseln anschließend durch Heizwalzen umgeformt. Die Kapseln wurden vor dem Walzen bei 1100°C mit einer dreißig minütigen Haltezeit gegläht und befanden sich während des Aufheizprozesses bereits im Ofen. Die Aufheizdauer betrug circa 2 Stunden, was einer Aufheizrate von ungefähr 10 °C entspricht. Nach den ersten beiden Walzsritten wurde jeweils eine Zwischenglühung der Proben von 10 Minuten durchgeführt.

Nach dem dritten Walzsritt wurden die Proben für 30 Minuten zwischengeglüht und anschließend in zwei Stichen mit jeweils 10 Minuten Zwischenglühung auf die gewünschte finale Dicke von 8 mm gewalzt. Nach jedem Walzsritt wurden die Proben um die Längsachse um 180 ° gedreht, um einer möglichen Walzbiegung entgegenzuwirken. Als Vergleichsgröße zwischen den gewalzten und den extrudierten Legierungen wurde der

Umformgrad verwendet. Der Umformgrad ϕ gibt die logarithmische Formänderung an und lässt sich mit Hilfe folgender Formel berechnen [97]:

$$\phi = \ln \frac{h_2}{h_1} = \ln(\varepsilon + 1)$$

4.1

Der Gesamtumformgrad ist dabei, anders als die Gesamtdehnung, unabhängig von der Anzahl der Umformschritte. Die finale Dicke der Bleche wurde mit 8 mm so gewählt, dass der Umformgrad in etwa dem der extrudierten Stäbe entspricht und somit vergleichende Untersuchungen möglich sind. Alle verwendeten Walzparameter sind in der Tabelle 8.2 im Anhang vermerkt.

4.3.3 Extrusion

Das Strangpressen wurde am Strangpresszentrum der TU Berlin durchgeführt. Insgesamt wurden zehn Kapseln zu acht Stäben und zwei Rohren extrudiert.

Die Extrusion wurde in mehreren Schritten durchgeführt. Die Kapseln für die Extrusion wurden bei 1150 °C für mindestens 3 Stunden durchgeglüht. Vor dem Erhitzen wurde die Kapsel mit einer Mischung aus Wasser und Glaspulver beschichtet und getrocknet, was die Kapsel während der Zeit im Ofen schützt und direkten Kontakt mit diesem vermeidet. Anschließend wurde die Kapsel direkt aus dem Ofen in Tischglaspulver gerollt, welches als thermische Isolierung während des Umladens dient, und in den Aufnehmer der Strangpressmaschine gelegt.

Die notwendige Schmierung während des Extrudierens wird von einer konischen Glasfritte übernommen, die sich vor dem Einlauftring in der Matrize befindet. Hinter dem Einlauftring ist der Keramikring gelagert, der als Werkzeug die Form vorgibt. Während des Extrudierens schmilzt die Glasfritte auf und fließt um die Kapsel, wobei durch die Scherung des Schmiermittels ein Mitlaufen von diesem verhindert wird. Durch die gewählte konische

Einlaufzone verlagert sich die primäre Umformzone direkt vor die Glasfritte, wodurch die Totzone verkleinert wird. Eine schematische Zeichnung des Strangpressprozesses einer Kapsel mit Fase ist in der Abbildung 4.9 sichtbar. Ein weiterer zu beachtender Faktor ist die Abkühlung der Kapsel während des Pressvorganges.

Es wurde darauf geachtet, dass die Kapseln unverzüglich nach dem Beladen des Aufnehmers mit einer maximalen Presskraft von 8 MN in circa 15 Sekunden extrudiert wurden. Um eine zu starke Abkühlung der Kapsel bzw. einen starken Temperaturgradienten in der Kapsel während der Extrusion zu verhindern, wurden die entnehmbaren Werkzeuge ebenfalls im Ofen auf circa 800 °C vorgeheizt.

Außerdem entsteht durch die starke Umformung in einem Prozessschritt auch Wärmeenergie, die ebenfalls zu einem verringerten Temperaturgradienten beiträgt.

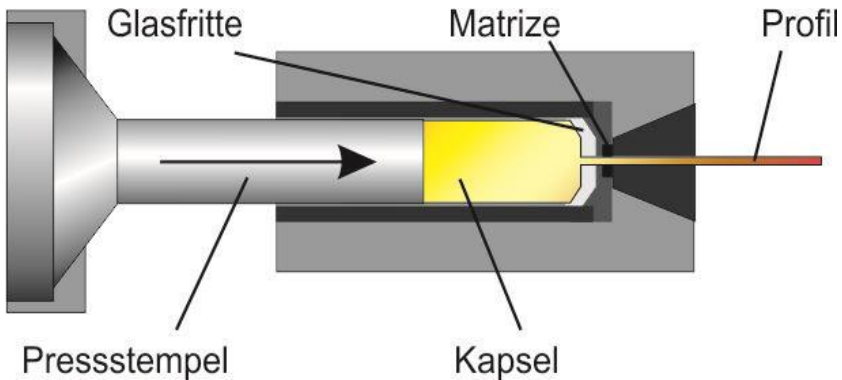


Abbildung 4.9: Skizze einer mit Pulver gefüllten Kapsel während des Extrudierens zu einem Stab im direkten Strangpressverfahren.

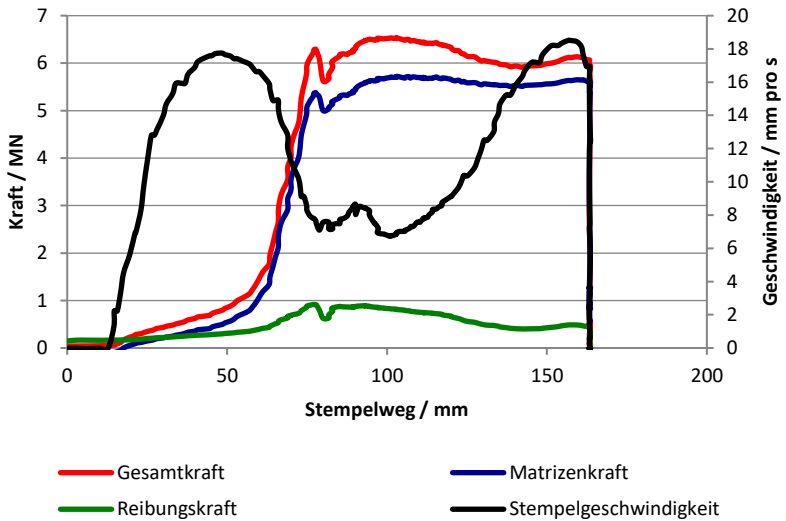


Abbildung 4.10: Kraft-Stempelweg Diagramm gemessen anhand einer Extrusionskapsel mit 80 mm Durchmesser.

Anhand des Kraft-Stempelweg-Diagramms in der Abbildung 4.10 erkennt man, dass die 100 mm lange Kapsel mit einer fast gleichbleibenden Kraft von circa 6 MN gepresst wurde. Der Stempelweg bei Aufwendung der maximalen Gesamtkraft lag bei circa 95 mm. Der Durchmesser von 80 mm wurde auf circa 16 mm reduziert. Dies entspricht einem Umformgrad von -1,6. Das bedeutet, wie bereits im Abschnitt 4.2 erwähnt, dass die Kapsel nicht vollständig verpresst werden konnten und ein Rest übrigblieb. Dieser ist in der Abbildung 4.11 rechts gemeinsam mit benutztem Einlaufring sichtbar. Im linken Bild der Abbildung sind die Glasfritte und der Einlaufring vor der Extrusion gezeigt. Hinter dem metallischen Einlaufring befindet sich die Matrize, welche aus dem formgebenden Keramikring und dessen Halterung besteht.

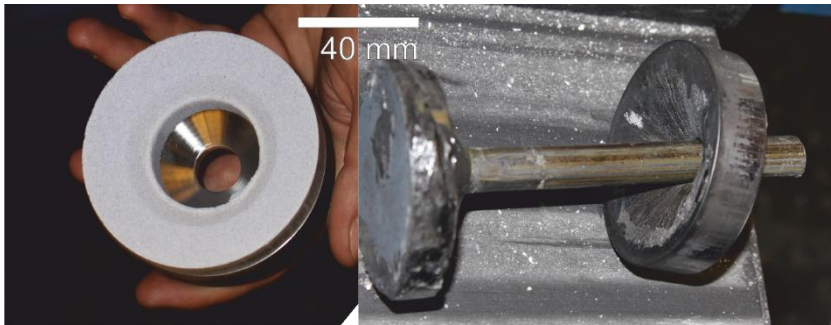


Abbildung 4.11: Links: Einlauftring mit Glasfritte vor der Extrusion; Rechts: Geschmolzene Glasfritte, Extrusionsrest und Einlauftring nach der Extrusion.

Die Extrusion der Rohre verlief vom Kraftverlauf ähnlich dem Extrudieren der Stäbe. Die anschließende Bearbeitung des extrudierten Rohrs war jedoch aufwendiger, da sich das Kapselmaterial nun auch im inneren Durchmesser des Rohrs befand. Um das Hüllmaterial vom Rohr zu entfernen, wurde es von außen abgedreht und im Inneren geschliffen. Auf der Oberfläche des Rohrs ist links eine Vertiefung bzw. ein Fehler sichtbar (in der Abbildung 4.6 auf Seite 96). Dieser ist jedoch vernachlässigbar klein, und da es sich hierbei lediglich um eine Machbarkeitsstudie für die direkte Herstellung von Rohrmaterial aus Pulver handelte und nur möglichst wenig ODS Pulver für das Rohr verwendet wurde, sind die erzielten Ergebnisse trotzdem als äußerst positiv zu bewerten.

4.4 Evaluation

4.4.1 Auswertung der XRD Diffraktogramme

Für das Fitten der gemessenen Kurven wurden Pseudo-Voigt Funktionen gewählt [54,98]. Diese stellen eine Linearkombination (vgl. Formel 2.36) einer Gauß und einer Lorentzfunktion (vgl. Formel 2.37, 2.38) dar.

Die verwendete Formel ist die folgende:

$$\text{Psd. Voigt}(x) = y_0 + A_1 \left[\xi \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - \xi) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2} \right]$$

4.2

mit y_0 als Hintergrundintensität (Verschiebung um y), A_1 als Flächeninhalt der gefitteten Kurve, ξ als Profilformfaktor ($0 \leq \xi \leq 1$), x_c als x -Wert des Maximums der Kurve und w als ein gemeinsamer Wert der Gauß und Lorentz Funktion für das FWHM.

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um die gemessene Kurve möglichst exakt zu fitten. Bei der Linearkombination durch zwei Gauß Funktionen und zwei Pseudo Voigt Funktionen sieht man im Vergleich in der Abbildung 4.12 deutlich, dass es notwendig ist, die gemessenen Kurven durch den Pseudo Voigt Fit abzubilden, da die Gauß Funktion nicht die flachen Anstiege der Reflexe, welche durch das Mahlen und einer Amorphisierung des Pulvers entstanden sind, genau genug abbilden kann.

Für den Fit mit den Pseudo-Voigt Funktionen wurden die x_c Werte fest vorgegeben. Zusätzlich teilen sich die Lorentz und Gauß Funktion einen FWHM Wert. Die Werte y_0 , A , μ und w werden durch die iterative Minimierung der Chi-Quadrate bis zum Erreichen des Grenzwertes $1E^{-9}$ ermittelt. Die Chi-Quadrate stellen den Quotienten der Residuenquadratsumme (engl. residual sum of squares – RSS) und der verfügbaren Freiheitsgrade dar. Alle ausgewählten Diffraktogramme wurden mit dieser Methode auszuwerten.

Die so ermittelten FWHM Werte wurden für die Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgrößen im Pulver mit Hilfe der Scherrer-Gleichung und der mod. W-H Funktion verwendet. Für die Messungen wurden eine Schrittweite von $0,01^\circ$ und eine Messzeit von 6 bis 8 Sekunden pro Schritt gewählt. Die Messungen zur Ermittlung der Rohdaten der MSIV wurden dabei von Herrn Dr. Harald Leiste durchgeführt. Die Auswertung sowie die Messung anderer Mahlstudien wurde selbstständig übernommen.

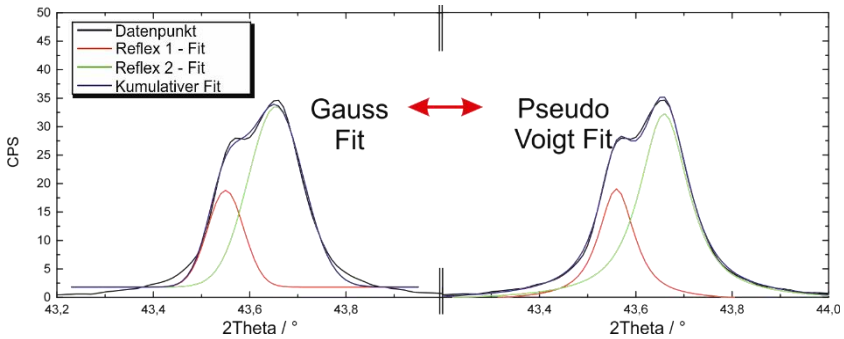


Abbildung 4.12: Vergleich der linearen Kombination von zwei überlagerten Peaks der MSXIII nach zweistündiger Glühung bei 1100 °C durch eine Gauß und eine Pseudo Voigt Funktion.

4.4.2 Elektronenmikroskopie

Die verwendeten Präparationsmethoden wurden dem jeweiligen Zustand des zu untersuchenden Materials angepasst. Die Probenpräparation war abhängig von dem vorgesehenen Einsatz der Probe in einem REM oder einem TEM.

Für die TEM Untersuchungen von Pulverpartikeln wurden diese in einem Polymer eingebettet, geschliffen und poliert, um anschließend mit einer Ionenfeinstrahlanlage (engl. focused ion beam - FIB) TEM Lamellen herauszuschneiden. Der Prozess ist sehr zeit- und kostenintensiv und die Proben erleiden eine Strahlenschädigung durch die im FIB verwendeten Ga-Ionen. Allerdings ermöglichen nur wenige Verfahren eine alternative Zielpräparation [20]. Aus diesem Grund mussten alle thermisch empfindlichen Proben mittels FIB Präparation hergestellt werden. Da aber der Großteil der Pulverproben ohnehin beim Umforme einer Wärmebehandlung ausgesetzt war, konnte ein Verfahren verwendet werden, bei dem das Pulver erhitzt werden kann. Ziel der Entwicklung war eine Präparationsmethode zu

erschaffen, welche möglichst ökonomisch und zügig die Herstellung von TEM Proben ermöglicht.

4.4.2.1 Probenpräparation

Pulver, welches in XAS und TEM Messungen untersucht wurde, sollte eine möglichst unveränderte Struktur nach der Präparation aufweisen, wodurch die Präparation mittels FIB unumgänglich war. Daher wurde eingebettetes Pulver mit Gold beschichtet und unter Anwendung eines FIBs eine TEM Lamelle ausgeschnitten.

Alle anderen Pulver, welche erhöhten Temperaturen ausgesetzt waren oder werden, wurden mit einer neu entwickelten Methode zu Scheibchen gepresst. Dafür wurde das Pulver mit einer speziell für diesen Zweck entwickelten Vorrichtung in einer Zwick 100 Universalprüfmaschine bei 700 °C uniaxial mit einem Druck von 1000 MPa unter Vakuumbedingungen verdichtet. Die verwendete Vorrichtung ist in der Abbildung 4.13 sichtbar. Die Druckplatten pressen mit einer Maximalkraft von 1000 MPa auf einen Al₂O₃ Zylinder, welcher in ein Keramikrohr mit Boden geschoben wird. Die Kraft überträgt sich hierbei auf das sich in dem Keramikrohr mit Boden befindende gemahlene Pulver und formt dieses zu einer Scheibe. Vor der Pressung wird die Temperatur von 700 °C für eine Stunde gehalten, um eine homogene Temperaturverteilung im Pulver zu gewährleisten und die Diffusion zu ermöglichen. Durch das Verfahren der Traverse wurde anschließend eine Presskraft aufgewendet, die beim Erreichen der Maximalkraft für circa zehn Minuten gehalten wurde. Das anschließende Abkühlen erfolgte ebenfalls unter Vakuum.

Ein Metallblock aus einer hochtemperaturfesten Titan-Zirkon-Molybdän (TZM) Legierung dient als stabilisierende Hülle und verhindert eine Verschiebung der Keramikteile. Die Stabilität wird durch eine Fase in dem TZM Metallblock, die sich oberhalb des in der Abbildung als Keramikrohr mit Boden bezeichneten Bauteils befindet, gegeben. Dadurch wird dem Keramikzylinder die notwendige Führung gegeben und ein Verkanten oder Verrutschen verhindert.

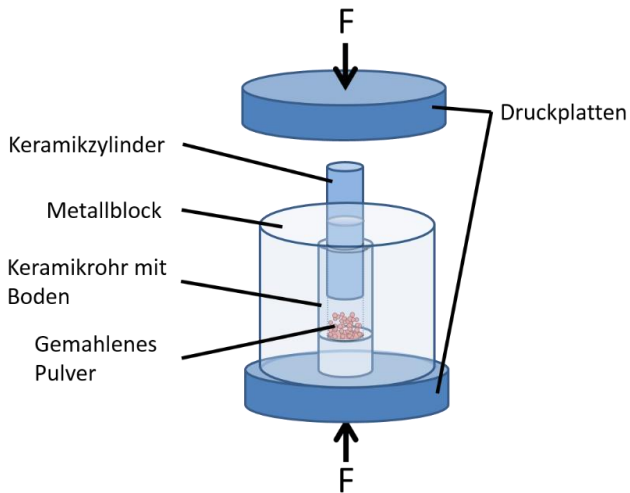


Abbildung 4.13: Vereinfachte Zeichnung der Vorrichtung zum Pressen von Pulver zu 1 mm dünnen Scheibchen in einer uniaxialen Universalprüfmaschine Zwick 100.

Das erhaltene Scheibchen mit circa 1 mm Dicke und einem Durchmesser von 6 mm konnte wie die TEM Präparation aller anderen aus den Halbzeugen entnommen Proben durchgeführt werden.

Die Scheibchen wurden sukzessiv mit einer feiner werdenden Körnung bis zu einem abschließenden Poliergang mit 3 μm Körnung und einer erreichten Dicke von circa 200 μm gedünnt. Aus dieser Scheibe wurden bis zu drei Scheibchen mit einem Durchmesser von 3 mm entsprechend dem linken Bild der Abbildung 4.14 ausgestanzt, die anschließend in einem elektrochemischen Poliergerät, dem TenuPol-5 der Struers GmbH, unter der Verwendung von 11 bis 13 Volt als Polierspannung bei Raumtemperatur bis zur Erzeugung eines Lochs in der Mitte der Probe elektrochemisch poliert wurden [99]. Anschließend wurden die Proben mittels Ethanol und Methanol gereinigt und in einer Präzisions-Ionen-Polier-Anlage (eng. precision ion polishing system – PIPS) des Typs PIPS II System der Firma Gatan Inc. final

gedünnt und gereinigt [100]. Die einzelnen Prozessschritte nach dem Polieren und die Veränderung der Oberfläche durch die Verwendung eines PIPS sind in der Abbildung 4.14 zusammengefasst.

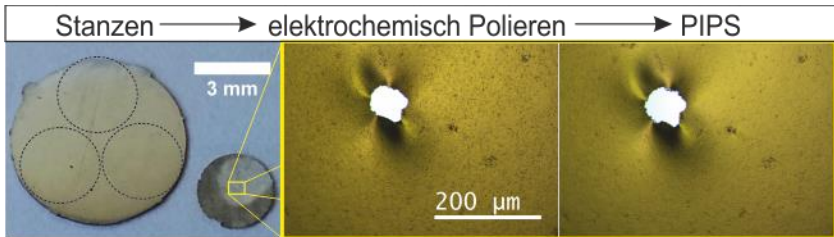


Abbildung 4.14: Einzelne Präparationsschritte von gepresstem Pulver nach dem mechanischen Polieren bis zur finalen TEM Probe.

4.4.2.2 Auswertung der TEM Aufnahmen

Die TEM Untersuchungen wurden mit einem Tecnai F20 mit einer 200 kV Feld-emissionskathode (FEG) durchgeführt. Die EDX Messungen erfolgten im Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) -Modus und wurden über einen EDAX Si/Li Detektor aufgezeichnet. Als Probenhalter wurde ein FEG Doppelkipphalter verwendet, welcher die notwendige Kippung von 12° für die EDX Analyse ermöglichte. Für alle Messungen wurden Schrittweiten von 1 bis 2 nm verwendet.

Für die Messungen der MSXIV am HZDR wurde ein Talos F200X der Firma FEI mit 200 kV Beschleunigungsspannung verwendet. Die Auflösungsgrenze ist mit 0,16 nm angegeben. Die EDX Aufnahmen wurden mit einem Super-X-System mit 4 symmetrisch angeordneten SDD-Detektoren, wobei ein spezieller „High-Visibility-Low-Background-Doppelkipphalter mit SoftLoc, optimiert für minimale EDX-Spektroskopie-Abschattung,“ verwendet wurde [101]. Als Software zur Auswertung wurde Bruker Quantay Esprit 1.9 verwendet. Das gleiche Gerät wurde auch für TEM Aufnahmen der MSXIII in Oak Ridge benutzt. Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurde der

Kontrast auf Grund der unterschiedlichen Dichte der Matrix und der Oxidpartikel herangezogen.

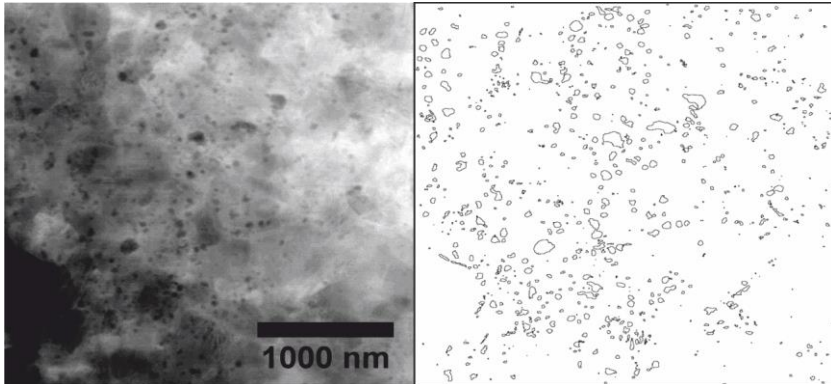


Abbildung 4.15: Beispiel zur Auswertung einer TEM Probe mit Hilfe von ImageJ bei geringer Vergrößerung zur Erfassung größerer Ausscheidungen; Material eines Stabes der Mahlstudie XII, gegläht bei 700 °C für 440 Stunden.

Dafür wurden die Hellfeldaufnahmen und auch STEM Bilder mit ImageJ [102] bearbeitet, um über die Kontrastwerte die Umwandlung in ein binäres Bild zu vollziehen, aus dem dann die Partikeldurchmesser bestimmt werden konnten. Für die einzelnen Messungen wurden pro Probe insgesamt mehr als 1000 Partikel in mehreren Bereichen analysiert. Variable Vergrößerungen wurden benutzt, um möglichst viele Größenbereiche der Ausscheidungen abzudecken. In der Abbildung 4.15 ist der Prozess der Partikelgrößenermittlung veranschaulicht. Dabei ist links eine im STEM Modus aufgenommene Dunkelfeldabbildung sichtbar. Durch die Bearbeitung mit dem Programm ImageJ lässt sich aus diesem, das auf der rechten Seite gezeigte Bild erzeugen, welches die Umriss der größeren Partikel widerspiegelt. Dieses Verfahren wurde bei höheren Vergrößerungen wiederholt angewendet. Wichtig für eine aussagekräftige Verteilung ist anschließend die Gewichtung der Partikelgrößen über die aufgenommene

Fläche. Ohne das wäre die Größenverteilung zu stark von der gewählten Vergrößerung abhängig.

Durch einen nicht optimalen Fokus oder einer schrägen Einstrahlung kann es zu Abweichungen bei der Größenermittlung kommen. Betrachtet man die Ergebnisse allerdings nur für vergleichende Untersuchungen zum Ermitteln des Wachstums der Ausscheidungen nach Wärmebehandlungen, so können sehr zuverlässige Ergebnisse erzielt werden. Jedoch sollte beachtet werden, dass die Genauigkeit der bestimmten Größenverteilung von der verwendeten Methode abhängen. Auf Grund der atomaren Auflösung sind die Ergebnisse aus den APT Messungen als wesentlich akkurater einzustufen, als die Ergebnisse aus den TEM Messungen. Nichtsdestotrotz konnte aber in vergleichenden Messungen gezeigt werden, dass sich die ermittelten Durchmesser der Partikel bei beiden Methoden nicht eklatant voneinander unterscheiden.

4.4.3 Atomsondentomographie (APT)

Alle Messungen wurden mit einer Atomsonde des Typs LEAP4000X HR von CAMECA SAS, welche mit einem Reflektron ausgestattet ist, durchgeführt. Als Methode der Verdampfung wurden Ultrahochfrequenzlaserpulse verwendet. Die Auswertung der erzielten Daten erfolgt mit der Absicht der Ermittlung der Größenverteilung der Ausscheidungen, deren Form, der Clusterdichte und deren Verhalten bei thermischer Behandlung. Es wurden extrudierte Proben der MSXIII.5 im thermisch unbehandelten Zustand, nach 700 und nach 1100 °C Glühen für zwei Stunden, untersucht. In jedem Zustand wurden mindestens 250 Millionen Ionen detektiert und ausgewertet. Drei Nadeln nach dem Extrudieren und vier bzw. drei weitere nach den Wärmebehandlungen bei 700 und 1100 °C wurden dafür untersucht.

4.4.3.1 Probenpräparation

Für die Verwendung der APT ist die Präparation einer nadelförmigen Probe notwendig, die eine genau definierte Probengeometrie aufweisen muss.

Hergestellt wird diese mit Hilfe eines FIB-Gerätes oder durch Anwenden eines elektrochemischen Verfahrens. Alle in dieser Arbeit verwendeten Nadeln wurden mit einem FEI Strata 400S oder einem Zeiss Auriga 60 Dual Beam FIB hergestellt. Das Ziel der Präparation war das Erzeugen einer Nadel ohne Absätze und einer Spitze mit einem Radius zwischen 20 und 100 nm. Die Proben wurden aus dem Vollmaterial in Extrusionsrichtung herausgeschnitten und mit Hilfe eines Mikromanipulators auf einem Mehrfachprobenhalter, einem sogenannten Coupon, befestigt. Anschließend wurden die Spitzen sukzessive mit dem Ionenstrahl eines FIBs gedünnt, bis sie die geforderte Geometrie erreicht hatten. Eine vollständig präparierte Nadel ist in Abbildung 4.16 abgebildet. Der Coupon mit mehreren präparierten Nadeln wurde anschließend in die Atomsonde eingebaut und die jeweils zu verdampfende Nadel zur Lokalelektrode und dem Detektor ausgerichtet. Für die Messung selbst wurde eine stationäre Hochspannung V_{St} angelegt und der Versuch unter Anwendung von Laserpulsen gestartet. Alle durchgeführten Versuche sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Auswertung der Versuche erfolgte mit der Software Ivas 3.6.14 von CAMECA SAS.

Die Messungen an der Atomsonde selbst wurden freundlicherweise von dem Kollegen Sascha Seils vom Institut IAM-WK – Physikalische Metallkunde durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Temperaturen, sowie Detektionsraten gewählt, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Die Detektionsrate regelt dabei indirekt die stationäre Hochspannung.

Durch den Kenntniserwerb im Austausch mit den Mitarbeitern des Oak Ridge National Laboratory wurden für die Messungen Temperaturen zwischen 40 und 50 K gewählt. Bei vorherigen Messungen am KIT mit tieferen Temperaturen von 20 bis 30 K brachen die Nadeln oft sehr früh, wodurch nur sehr wenige Atome detektiert werden konnten. Durch die höheren Temperaturen wird zwar die Ortsauflösung durch die thermische Bewegung von Atomen verringert, allerdings wurden dadurch wesentlich längere Messdauern mit bis zu 100 Millionen Atomen pro Nadel erzielt. Auf Grund der großen Anzahl an ausgewerteten Atomen und der Messung mehreren Nadeln

pro Probe kann bei den Ergebnissen von einer hohen statistischen Signifikanz ausgegangen werden.

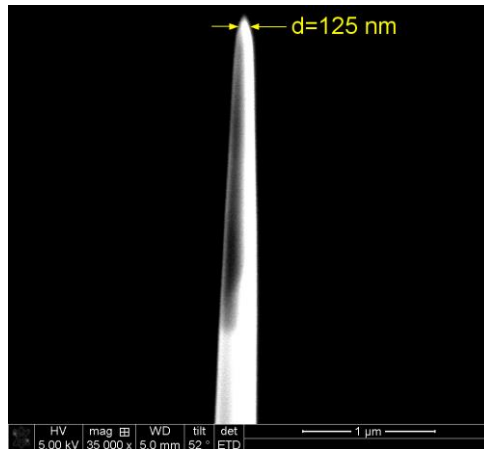


Abbildung 4.16: Vollständig gedünnte Nadel mit einem Spitzenradius von circa 62,5 nm.

Tabelle 4.1: Übersicht über die durchgeführten APT-Messungen und den gewählten Parametern.

Probe	Anzahl Ionen [Mio.]	Detektionsrate [%]	Pulsrate [kHz]	Pulsenergie [pJ]	T [K]
MSXIII					
RT	95	0,3	200	100	50
RT	80	0,5	200	100	40
RT	91	0,5	200	100	40
700C 2h	100	1,0	200	100	40
700C 2h	37,7	1,0	200	100	40
700C 2h	100	0,5	200	100	40
700C 2h	100	0,5	200	100	40
700C 2h	35,9	0,5	200	75	40
1100C 2h	100	0,5	200	100	40
1100C 2h	6,2	0,5	200	100	40
1100C 2h	100	0,5	200	100	40
1100C 2h	83,7	0,5	200	75	40

5 Ergebnisse und Diskussion

Die erzielten Ergebnisse werden entsprechend der vorgestellten Arbeitspakete in fünf Teile gegliedert dargestellt und entsprechend dieser Unterteilung diskutiert. Da es dabei zu Abhängigkeiten zwischen mehreren Studien verschiedener Abschnitte kommt, werden einige Themen an geeigneter Stelle wieder aufgegriffen und im Rahmen der neuen Erkenntnisse analysiert und diskutiert. Abschließend soll das erlangte Wissen zusammenfassend dargestellt werden. Die erzielten Ergebnisse werden bewertet und einige Ansätze für mögliche zukünftige Forschungsarbeiten auf diesem Themengebiet aufgezeigt, wobei besonders auf die aus dieser Arbeit hervorgehenden Erkenntnisse eingegangen wird.

5.1 Pulveruntersuchungen

Die Untersuchung der Mikrostruktur von Pulverpartikeln spielt in vielerlei Hinsicht eine bedeutende Rolle. Die Mikrostruktur gibt beispielsweise Aufschluss über den Grad des mechanischen Legierens. Die Partikelgröße zeigt an, ob es zu den im Kapitel 2.2 beschriebenen Mechanismen des Aufbrechens und Verschweißen der Pulverpartikel kommt und durch XRD Diffraktogramme können die Veränderungen der Zusammensetzungen der Phasen in den Legierungen bestimmt werden.

All diese Untersuchungen dienen der Qualitätssicherung des hergestellten Pulvers und der Entwicklung eines funktionierenden Herstellungsprozesses. Innerhalb dieser Arbeit wurde auf Grund der Neigung von austenitischen Legierungen zum Kaltverschweißen während des Mahlens mehreren Ansätzen zur Steigerung der Produktion nachgegangen und deren Einfluss auf die Mikrostruktur und die daraus resultierenden makroskopischen Eigenschaften ermittelt.

5.1.1 Mechanisches Legieren von austenitische Pulvern

Als Ausgangspunkt der nachfolgenden Untersuchungen soll zunächst die Mikrostruktur und die Verteilung von Yttrium in einer austenitischen Matrix betrachtet werden. Vorherige Ergebnisse haben gezeigt, dass eine ausschließlich austenitische Phase durch das mechanische Legieren teilweise in eine ferritische Phase umgewandelt wird [103]. XAS Ergebnisse demonstrierten, dass sich Y_2O_3 während des Mahlens in der ferritischen Matrix auflöst und metallisches Yttrium bildet [18]. Durch die höhere Diffusivität von Sauerstoff in Eisen gegenüber Yttrium ist es im Anschluss möglich, dass sich sehr kleine fein verteilte Oxidpartikel bilden.

Für die austenitische Matrix konnte dieses Verhalten bisher nicht gezeigt werden. Aus diesen Gründen wurden Untersuchungen hinsichtlich der Mikrostruktur an austenitischem Grundpulver mit der Zugabe von Yttrium nach einem einstufigen Mahlprozess durchgeführt, um einen möglichen Unterschied im Lösungsverhalten von Yttrium in einer ferritischen und austenitischen Matrix zu finden.

Als Bewertungskriterien des Prozesses sollen die Verteilung von Yttrium, dessen Bindungszustand und die Pulverausbeute dienen.

Das austenitische Grundpulver wurde mit der Zugabe von Fe_3Y für 40 Stunden gemahlen und anschließend mit Hilfe von TEM und XAS Messungen ausgewertet. In der Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der im Anschluss durchgeführten chemischen Messung der MSXI in Gewichtsprozent (wt. %) sichtbar.

Die Pulverausbeute nach 40 Stunden betrug bei dieser Mahlstudie circa 20 % der eingewogenen Masse und damit 10 % mehr als die Pulverausbeute der MSII. Der Anstieg lässt sich durch einen um 0,5 % höheren Anteil an Wolfram erklären, der die Duktilität des Pulvers verringert und somit dem Kaltverschweißen entgegenwirkt. Eine Mischung von Mahlkugeln aus 100Cr6 und ZrO_2 im Gewichtsverhältnis von wurde 4:1 verwendet.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der MSXI.

Probe	Chemische Zusammensetzung in wt. %										
	Fe	Cr	Ni	W	Mn	Ti	V	Y	O	Zr	C
MSXI	61,7	15,0	16,2	1,4	3,7	-	-	0,27	0,6	1,01	0,01
Stand. Abw	0,8	0,2	0,3	0,03	0,03	0,005	0,005	0,005	0,002	0,003	0,04

In der Abbildung 5.1 ist ein HAADF Bild von Pulver der MSXI abgebildet. Rechts daneben sind die EDX Bilder ausgewählter Elemente gezeigt. Dafür wurde eine Lamelle mit Hilfe einer FIB Apparatur aus dem Pulver herausgeschnitten und im STEM Modus untersucht.

Man sieht sehr deutlich die runden Anreicherungen bestehend aus Mangan, Chrom und Sauerstoff. In Weiß und in Gelb dargestellt sind die Elemente Zirkonium und Yttrium, welche längliche Anreicherungen gebildet haben. Verglichen mit Ergebnissen, basierend auf ferritischem Stahl, haben sich die beiden Elemente nicht homogen in der Matrix verteilt [16–19,104].

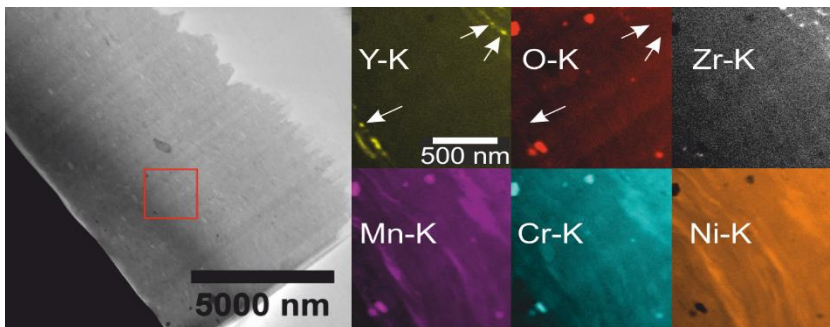


Abbildung 5.1: HAADF Bild einer TEM Lamelle hergestellt aus Pulver der MSXI nach 40 Stunden Mahldauer neben EDX Bildern ausgewählter Elemente.

Auf Grund einer sehr duktilen austenitischen Phase und einer harten intermetallischen (Fe_3Y) bzw. keramischen Phase (ZrO_2) kommt es beim mechanischen Legieren nicht zu einer Lösung der harten in der weichen austenitischen Phase, sondern nur einer Zerstückelung und einem Einbetten von den harten Phasen in dem Austenit [14].

Yttrium ist während des mechanischen Legierens nicht vollständig oxidiert und liegt teilweise in metallischer Form vor. Die Bereiche mit metallischem Yttrium sind mit weißen Pfeilen in der Abbildung 5.1 markiert. Bereits vor einer thermischen Behandlung ist Yttrium in der Nähe von Cr-Mn-O anzufinden, was man in der unteren linken Ecke der jeweiligen mit EDX erzeugten Bilder erkennt.

Obwohl eine austenitische Vorlegierung benutzt wurde, ist Nickel nicht vollständig homogen verteilt. Stattdessen haben sich lamellenartige Anreicherungen gebildet, bei denen der Nickelgehalt um ± 3 wt. % schwankt. Die bereits erwähnten Cr-Mn-O Ausscheidungen besitzen ein Verhältnis von 1:1:2 bezüglich ihrer Masse und eine durchschnittliche Größe von 140 nm. Die Zusammensetzungen dieser Ausscheidungen unterscheiden sich teils stark voneinander, so dass man keine definitive Aussage über eine bevorzugte stöchiometrische Verteilung treffen kann.

Eine globale Aussage über das Verhalten von Yttrium in einer austenitischen Matrix nur auf Grund von TEM Aufnahmen vorzunehmen ist nicht sinnvoll, da der beobachtete Bereich zu klein ist. Daher wurden zusätzlich XAS Messungen ausgewertet.

Vergleicht man die für MSXI in XANES an der Yttrium K-Absorptionskante gemessenen Werte mit drei Referenzmaterialien in der Abbildung 5.2, so ist erkennbar, dass das Yttrium in der MSXI größtenteils oxidiert und teilweise noch im metallischen Zustand vorhanden ist. Typisch für die metallische Phase ist die Erhöhung bei circa 17078 eV und die Tieflage im Bereich von 17058 bis 17070 eV sowie der frühe Anstieg bei 17032 eV. Die Phase des Yttriumoxids ist gekennzeichnet durch eine Doppelspitze im Bereich 17050 bis 17070 eV und den zu höheren Energien verschobenen Anstieg (17036 eV) im XANES Bereich. Das gemessene Pulver weist Charakteristiken der metallischen und oxidischen Phase auf. Die Oxidation des Yttriums ist dem im

Überschuss vorhandenen Sauerstoff durch ZrO_2 Abrieb geschuldet und durch die Nähe zu Chromoxid und ZrO_2 zu erklären. Durch die übereinstimmenden Ergebnisse der TEM und XAS Untersuchung ist gezeigt, dass die mit dem TEM erzeugten Bilder repräsentativ für das Probenmaterial sind.

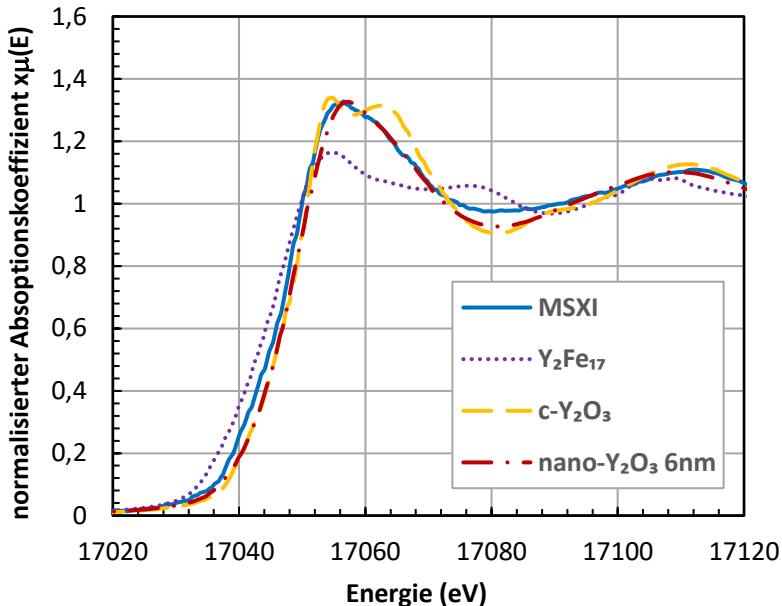


Abbildung 5.2: Y K-Edge XANES von MSXI im Vergleich mit Referenzmaterial.

Es wurde gezeigt, dass in einer austenitischen Matrix keine optimale Verteilung von Yttrium erzeugt wurde. Die bereits in dem Grundpulver enthaltenen Elemente Nickel und Chrom liegen ebenfalls nach dem Mahlprozess nicht als homogene atomare Lösung vor, sondern haben Anreicherungen oder Ausscheidungen gebildet. Auf Grund der inhomogenen Verteilung der Elemente selbst nach 40 Stunden Mahldauer und der zuvor genannten sehr geringen Pulverausbeute beim mechanischen Legieren von

circa 20 % des anfänglichen Pulvergewichts war es notwendig den Herstellungsprozess von austenitischen ODS Legierungen grundlegend neu zu entwickeln. Um bei der Herstellung mit unterschiedlicher Mahlparameter vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, soll daher im nächsten Abschnitt die Mahlenergie als vergleichbare Prozessgröße eingeführt werden.

5.1.2 Vergleich der Mahlenergie und Pulverausbeute

Das mechanische Legieren wurde an insgesamt 16 Mahlstudien durchgeführt. In diesem Schritt soll versucht werden, die auf das Pulver übertragende Mahlenergie in Abhängigkeit unterschiedlicher Parametersätze mit der Formeln 2.5 zu berechnen. Ziel ist hierbei, dass die Prozesse trotz andere Parametersätze untereinander mit Hilfe der ins Pulver eingebrachten Mahlenergie vergleichbar zu machen.

Für das mechanische Legieren standen zwei baugleiche Mühlen bereit. Zur Vermeidung von Kreuzkontamination von ferritischen und austenitischen Pulvern wurden die zwei Mühlen jeweils für eine Art Pulver verwendet. Das heißt, dass alle Mahlungen zur Herstellung von einer ferritischen ODS Legierung in der sogenannten Ferritmühle durchgeführt wurden, während die Mahlungen für austenitisches Pulver in der sogenannten Austenitmühle stattfanden.

Daher wurden auch die Berechnungen der Mahlenergie für beide Mühlen vorgenommen, um einen potentiellen Einfluss des Pulvers sichtbar zu machen.

Ausführlich wurden die Absichten der einzelnen MS in Abschnitt 4.1 auf der Seite 85 erläutert. Zu beachten ist, dass die durchschnittliche Masse einer 100Cr6 Mahlkugel im unbenutzten Zustand 4,55 g, und die einer ZrO₂ Kugel 4,31 g beträgt. Damit ist das Gewicht einer ZrO₂ Kugel im Schnitt circa 5,3 % geringer, als das der 100Cr6 Kugel. Das heißt, dass die ZrO₂ Kugeln bei gleicher Geschwindigkeit wie die 100Cr6 Kugeln weniger Energie übertragen. Es bedeutet aber auch, dass sich eine größere Anzahl ZrO₂ Kugeln in der Mahltrommel befinden, da die Mühlen für ein BPR von 10:1 mit 2 kg

Mahlkugeln gefüllt werden. In sechs Messungen wurde für unterschiedliche Drehzahlen das Drehmoment bestimmt. In der Tabelle 5.2 sind alle durchgeführten Messungen aufgelistet, wobei angemerkt werden muss, dass in der Ferritmühle keine Messungen mit ZrO_2 Kugeln durchgeführt wurden, da diese lediglich zur Verringerung des Anhaftens von Pulver in der Austenitmühle und zum Hinzufügen von Zr zur Verfeinerung von ODS Partikeln verwendet wurden. Es wurde der Einfluss von den zwei Mahlkugelmateriale (100Cr6, ZrO_2) und von dem verwendeten Pulver (ferritisch, austenitisch) untersucht.

Tabelle 5.2: Ermittlung des Drehmoments und der Abhängigkeit zur Drehzahl und der Ladung.

Mühle	Kugeln		Kugeln + Pulver	
	100Cr6	ZrO ₂	100Cr6	ZrO ₂
M1 = Ferritmühle	x		x	
M2 = Austenitmühle	x	x	x	x

Die graphische Auswertung dieser Messungen ist in der Abbildung 5.3 gezeigt. Das Drehmoment im Leerlauf ist bereits subtrahiert. Man erkennt deutlich einen nicht linearen Anstieg des Drehmoments bei Erhöhung der Drehzahl n . Bei niedrigen Drehzahlen sind bei allen drei Messungen, die Kugeln und Pulver in der Mühle hatten, die Drehmomente stets höher, als in den ausschließlich mit Kugeln gefüllten Mahltrommeln.

Mit zunehmender Drehzahl gleicht sich dies jedoch aus und zwischen 800 und 900 Umdrehungen pro Minute hat die zusätzliche Beladung mit Pulver keinen Einfluss auf das anliegende Drehmoment mehr. Bei einer weiteren Erhöhung der Drehzahl erleichtert das Pulver anscheinend die Rotationsbewegung und führt zu einer reduzierten Zunahme des Drehmoments im Vergleich zu den Mahlvorgängen ohne Pulver.

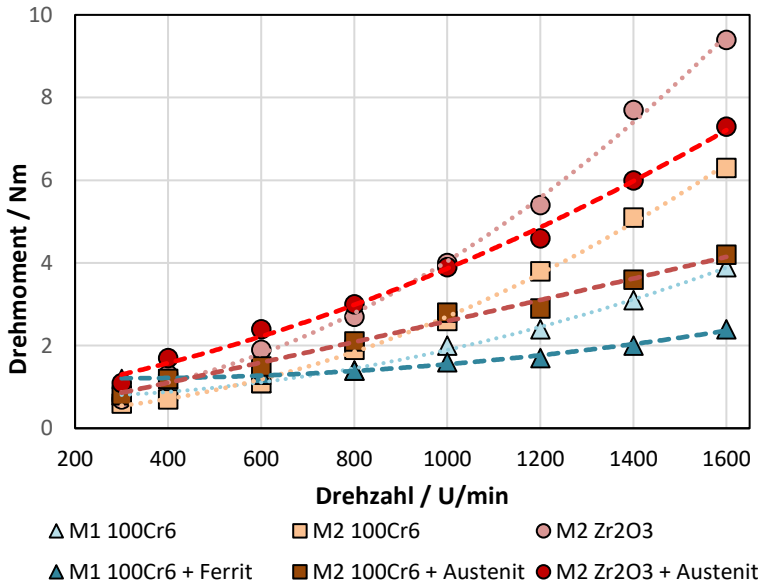


Abbildung 5.3: Drehmoment aufgetragen über die Drehzahl: Gemessen in zwei Simoloyer 01 Mühlen M1 und M2 mit 100Cr6 bzw. Zr2O3 Kugeln mit oder ohne Pulver.

Aus dem Diagramm wird auch deutlich, dass ZrO_2 Kugeln einen stärkeren Einfluss auf das Drehmoment haben als jene aus 100Cr6. Dies lässt sich durch die größere Anzahl der ZrO_2 Kugeln gegenüber den 100Cr6 Kugeln erklären. Es fällt auf, dass das Drehmoment in der Austenitmühle stets höher ist im Vergleich mit der Ferritmühle. Das lässt sich durch die starke Verformbarkeit und der damit verbundenen hohen Energieaufnahme der Pulverpartikel erklären. Die Mahlkugeln geben damit einen größeren Teil ihrer Energie ab und müssen dann durch den Rotor wieder beschleunigt werden. Zusätzlich entstehen aus den runden Pulverpartikeln stark verformte und sich vergrößernde Agglomerate, welche die Reibung erhöhen. Als dritte Ursache für das höhere Drehmoment kann das hinzugefügte sehr feine Nickelpulver

angeführt werden, welches die Pulverpartikelanzahl erhöht und dadurch ebenfalls mehr Reibung erzeugt.

Aber warum kommt es bei circa 800 bis 900 rpm zu dem erwähnten Wechsel bei den Drehmomenten beim Vergleich der Mühlen mit und ohne Pulver?

Diese Frage lässt sich durch die Betrachtung der Abläufe in der Mühle bei unterschiedlichen Drehzahlen beantworten. Bei geringen Umdrehungszahlen des Rotors kommt es nicht zum Transport der Kugeln über die Kurbelwelle. Mit dem Wissen aus der Abbildung 2.5 auf Seite 28 lässt sich erklären, dass es bei den genannten 800 bis 900 rpm zur vollständigen Rotation aller Kugeln um die Kurbelwelle kommt. Dabei ist der Einfluss von zusätzlichem Pulver in der Mahltrommel irrelevant. Bei einem weiteren Anstieg der Drehzahl tritt verstärkt die Wirkung der Zentrifugalkraft in Erscheinung, welche die Kugeln an die Mahlbehälterwand presst und dadurch eine zusätzliche Reibung erzeugt. Da die Drehmomente mit zusätzlichem Pulver geringer als ohne Pulver ausfallen, kann davon ausgegangen werden, dass das Pulver als eine Art Schmiermittel zwischen Behälterwand und Kugeln und zwischen den einzelnen Kugeln fungiert.

Der Unterschied in den Drehmomenten zwischen der M1=Ferritmühle und der M2=Austenitmühle ist bedingt durch die Einspannung, die Schmierung der Lager, die Geometrie des Rotors, die sich durch Abrasion stetig verändert, und die Oberflächenbeschaffenheit im Inneren der Mahltrommel. Da diese Parameter beim Vergleich verschiedener Mahltrommeln starken Schwankungen unterworfen sein können, wurden auf einen Vergleich zwischen der Ferrit- und der Austenitmühle verzichtet.

Pulver, die in der gleichen Mahltrommel gemahlen wurden, lassen sich jedoch sehr wohl untereinander vergleichen.

Daher konnten die aufgezeichneten Drehmomente für Abschätzungen der eingetragenen Energie in die Pulver verwendet werden.

5.1.3 Entwicklung eines geeigneten Mahlprozesses

Das mechanische Legieren von Yttriumoxid und ferritischem Stahlpulver hat gezeigt, dass das Yttrium nach dem mechanischen Legieren in einem metallischen Zustand in der ferritischen Matrix gefunden werden kann [18]. Das ist ein Indiz dafür, dass sich eine äußerst feine Verteilung von Yttrium ausgebildet hat und dass durch das mechanische Legieren die starke Verbindung des Yttriumoxids aufgelöst werden kann. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Bildung einer atomaren Lösung im ferritischen Stahl sehr gut mit Yttrium funktioniert. Es war nun notwendig nach einem Prozess zu suchen, der die Ausbeute erhöht und zu einer homogenen Verteilung des Yttriums führt.

Wie gezeigt wurde, kann austenitisches Grundpulver dafür nicht verwendet werden, da es zu keiner homogenen Verteilung von Yttrium kommt und die Pulverausbeute zu gering ist. Aus diesem Grund wurde bei den folgenden Mahlstudien versucht, die Herstellung eines austenitischen ODS Stahls über die Zugabe von Nickel- und Yttriumoxidpulver zu einem ferritischen Grundpulver zu verbessern. Dafür wurden mit der MSI und MSII das Verhalten von Yttrium während des Mahlprozesses in einer ferritisch/ austenitischen Umgebung in Anwesenheit von Nickel mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie begutachtet.

Zu diesem Zweck wurde ferritisches Pulver mit Nickel und einem Überschuss an Y_2O_3 in einem Mahlschritt für 50 Stunden gemahlen. Nach jeweils 10 Stunden Mahldauer wurde Pulver aus der Mahltrommel entnommen und ein Diffraktogramm aufgezeichnet. Um das Yttriumoxid einfacher in dem Diffraktogramm detektieren zu können, wurde eine erhöhte Menge von Y_2O_3 mit circa 3,75 wt.% der Gesamtlegierung verwendet. Die genaue Zusammensetzung kann der Tabelle 8.1 im Anhang entnommen werden. Die anschließende Auswertung der Pulverdiffraktogramme der MSII in der Abbildung 5.4 erfolgte über die Detektierbarkeit der jeweiligen Phase nach einer Rachinger-Korrektur und dem Abzug des Hintergrundes. Über die Detektierbarkeit und die Form eines Reflexes konnte anschließend der Zustand des dazugehörigen Elements oder der dazugehörigen Phase

bestimmt werden [15,55]. Ein nicht messbarer Reflex sind dabei Anzeichen für eine Amorphisierung der Phase oder eine extrem feine Verteilung von dieser und kann damit als ein Kriterium für ausreichend lange Mahldauern dienen, wenn die Phase im Ausgangszustand als messbarere Reflex vorhanden war.

Nach 10 Stunden mechanischen Legierens sind alle Signale der Phasen des Ferrits, des Nickels und des Yttriums in der Abbildung 5.4 gut erkennbar und mit den jeweiligen Reflexen der beugenden Netzebenen gekennzeichnet. Nach 20 Stunden mechanischen Legierens wird bei $43,8^\circ$ ein weiterer Reflex sichtbar. Die Austenitphase bildet sich aus und ist hier mit dem (111) Reflex erkennbar.

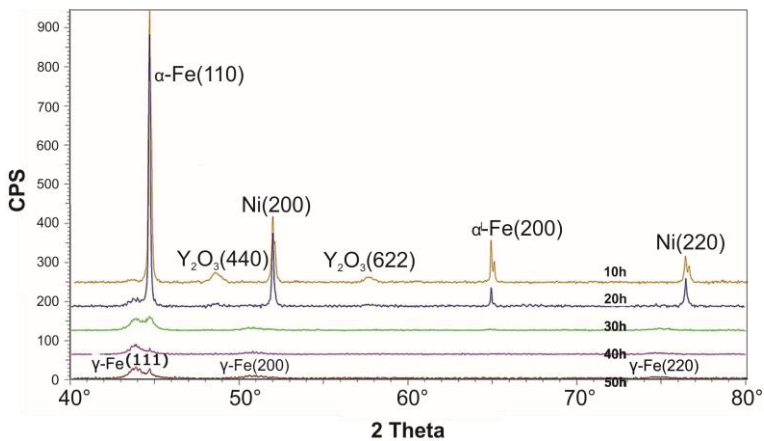


Abbildung 5.4: Pulverdiffraktogramme der MSII.2 aufgenommen nach 10 bis 50 Stunden von 40 bis 80° mit einer Schrittweite von 0.04° .

Nach 30 Stunden Mahldauer ist der Reflex des Yttriums verschwunden, was wie oben beschrieben auf eine starke Zerkleinerung dieser Phase, einer Lösung des Yttriums in der nun ferritisch/ austenitischen Matrix oder auf eine Amorphisierung (vgl. Abbildung 2.13, Seite 58) hindeutet. Die beiden Reflexe

des Nickels sind ebenfalls nicht mehr erkennbar. Lediglich ein schwacher Doppelpeak zwischen 43 und 45° ist erkennbar. Zusätzlich bilden sich bei weiterer Mahldauer Reflexe bei 51 und bei $74,8^\circ$ aus, welche ebenfalls in der Abbildung indiziert sind. Das bedeutet, dass eine Mahldauer von 30 bis 40 Stunden (mit dem gewählten Parametersatz; siehe Tabelle 8.1) ausreichend ist, um beim einstufigen mechanischen Legieren in Anwesenheit von Nickel und Yttrium dieses ausreichend in der ferritischen bzw. dann teilweise austenitischen Matrix zu verteilen.

Die Zwangslöslichkeit des Yttriums in dem Matrixmaterial kann nicht direkt aus dem Diffraktogrammen herausgelesen werden. Jedoch wird ein erster Eindruck über die Vorgänge beim Mahlprozess und die Veränderung der einzelnen Phasen und Elemente gewonnen. Im Umkehrschluss allerdings lässt sich sagen, dass solange die Nickel oder Yttrium Phase messbar ist, diese auch nicht in gelöster Form vorliegen kann. Dadurch ist eine Mindestmahldauer von circa 30 Stunden notwendig, um das Nickel und das Yttriumoxid mittels XRD nicht mehr nachweisen zu können.

Bei der Auftragung der Mahlenergie, berechnet mit der Formel 2.3, und der Pulverausbeute beim Mahlen über die Mahldauer für die MSII und MSII.1, welche sich stark im Yttriumoxidgehalt unterscheiden, sieht man in der Abbildung 5.5 eindeutig, dass selbst nach der kürzesten Mahldauer von 10 Stunden die Pulverausbeute auf 50% bzw. 34% des ursprünglich eingewogenen Pulvers gesunken ist. Der Unterschied in der Ausbeute zwischen den beiden Pulvern ist durch die Eigenschaften des Yttriumoxids erklärbar. Yttriumoxid ist hart und spröde und bei Erhöhung dessen Anteils in der Matrix kommt es dementsprechend zur Abnahme der Duktilität des Verbundwerkstoffs. Das bedeutet für die MSXII.1 mit $3,75\text{ wt. \% } Y_2O_3$ hinsichtlich der Pulverausbeute ein besseres Ergebnis, als die MSII mit nur $0,5\text{ wt. \% } Yttriumoxid$, da es zu einer Reduzierung des Kaltverschweißens kommt.

Die notwendige Energie bzw. Mahldauer, um das Yttrium homogen in dem Grundmaterial zu verteilen bzw. das Yttriumoxid mit einer ferritischen Matrix zu legieren wurde bereits in Veröffentlichungen mit 20 bis 40 Stunden aufgezeigt [20,85,105].

Das bedeutet, unter der Annahme, dass eine gleiche Mahldauer notwendig ist, ein Ertrag von 10 bis 25 % der ursprünglichen Masse an Pulver übrigbleiben würde. Diese Ausbeute ist höchst unvorteilhaft für eine technische Skalierung.

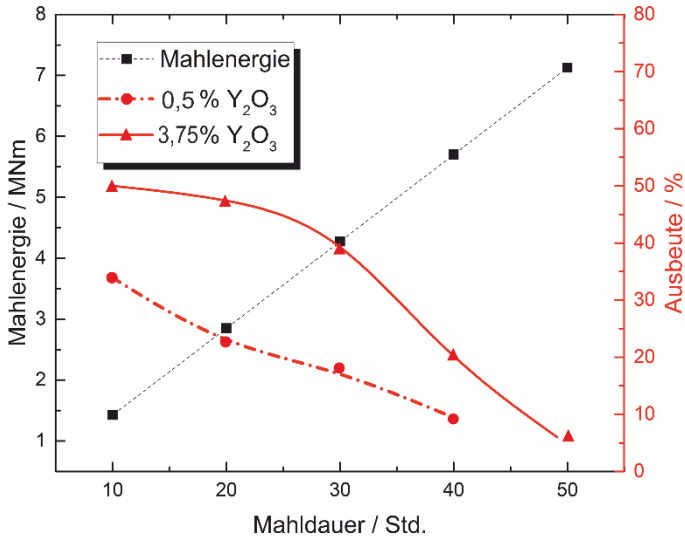


Abbildung 5.5: Die Mahlenergie und die Pulverausbeute beim 1-stufigen mechanischen Legieren der MSII und MSII.1 zur Löslichkeitsuntersuchung von Yttrium.

Im Vergleich zur MSI hat sich gezeigt, dass das duktile Pulver weniger an ZrO_2 als an 100Cr6 Mahlkugeln haftet und sich damit eine Erhöhung der Pulverausbeute von 3 auf 10 % nach 40 Stunden erzielen ließ. Außerdem wurde ein positiver Einfluss von Zr auf die Bildung von sehr fein verteilten ODS Partikeln beschrieben, wodurch sich der bei der Mahlung entstehende Abrieb der Mahlkugeln als positiver Effekt für das Pulver herausstellen könnte [106–109]. Die Auswirkungen des gewählten Mahlkugelmaterals werden im Rahmen dieser Arbeit in den folgenden Kapiteln aufgezeigt.

Nichtsdestotrotz muss nach einem Prozess geforscht werden, der eine wesentlich höhere Pulverausbeute erlaubt. Als Lösungsansatz wurde ein zweistufiger Mahlprozess eingeführt, welcher im nächsten Abschnitt vorgestellt und charakterisiert wird. Durch die gezeigten Ergebnisse lässt sich schlussfolgern, dass auf ein austenitisches Grundpulver verzichtet und die Vorteile des bekannten Wissens zur Herstellung von ferritischen ODS Legierungen angewendet werden können.

5.1.4 Optimierung der Prozessparameter

Die Prozessschritte vom Grundpulver zum ferritischen ODS Stahlpulver und dem anschließenden Hinzufügen von Nickel sind beispielhaft an der MSIII in dem Schaefflerdiagramm in der Abbildung 5.6 durch eine gestrichelte rote Linie abgebildet und können allgemein wie folgt beschrieben werden:

Zuerst wurde ein ferritisches Grundpulver mit einer yttriumreichen Phase (Y_2O_3 , Fe_3Y) und gegebenenfalls der Zugabe von Chrompulver ausreichend lange gemahlen, um eine Zwangslösung des Yttriums im Ferrit zu erzeugen. In einem zweiten Mahlschritt wird das im ersten Mahlschritt erzeugte ferritische ODS Stahlpulver hinreichend lange mit elementarem Nickelpulver gemahlen, um eine homogene Verteilung von Nickel im ferritischen ODS Pulver zu erreichen.

Folgende Vorteile können damit erzielt werden:

- Der zweistufige Mahlprozess ermöglicht es die bereits hergeleiteten Herstellungsparameter für ferritische ODS Legierungen zu nutzen.
- Ein ferritischer ODS Stahl mit einer Pulverausbeute von 100 % wird hergestellt [20,85]. Ein Kaltverschweißen an der Mahltrommel oder den Kugeln, wie es bei duktilen Materialien auftritt, findet während der notwendigen circa zwanzig stündigen Mahldauer zum homogenen Verteilen des Yttriums nicht statt. Der Mahlprozess läuft dabei problemlos ab, da es sich beim ferritischen Pulver und dem Y_2O_3 oder Fe_3Y um härtere Materialien handelt.

- Eine Reduzierung der Mahldauer in Anwesenheit des duktilen Nickelpulvers bzw. dem gebildeten Austenit und somit eine Verringerung des Anhaftens in einem zweiten Mahlschritt kann erzielt werden.

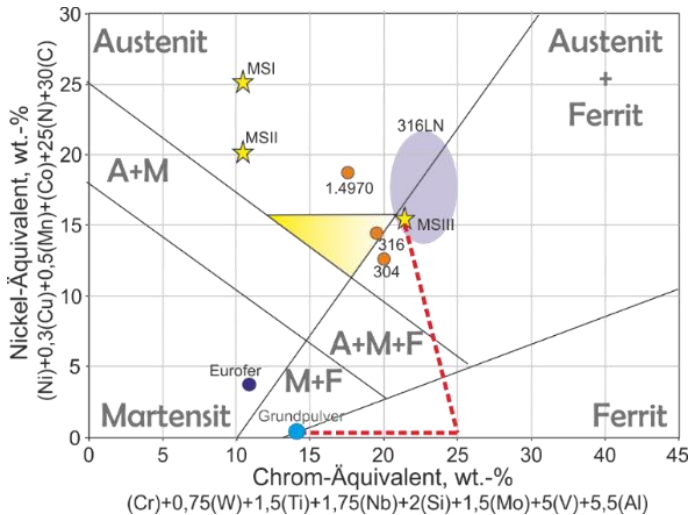


Abbildung 5.6: Schaefflerdiagramm mit eingetragenen Mahlstudien und den Prozessschritten des zweistufigen Mahlprozesses.

Durch dieses Verfahren wird der Anteil der Mahldauer in Anwesenheit von Nickelpulver insgesamt reduziert, jedoch sichergestellt, dass das Yttrium vollständig im ersten Mahlschritt mit dem Grundmaterial mechanisch legiert wurde.

Um ökonomisch und effizient zu arbeiten, sollen die Zeit des mechanischen Legierens minimiert und die Umdrehungsgeschwindigkeit möglichst gering gewählt werden. Außerdem muss die Skalierbarkeit des Prozesses gewährleistet sein. Aus diesen Gründen waren Parameterstudien zur Mahldauer, zur Mahlggeschwindigkeit, zur geeigneten BPR und zu dem

Mahlkugelmateriale für das neu eingeführte zweistufige Mahlverfahren notwendig. Die Mahlergie und Ausbeute wurden dazu, genau wie bei der MSII, über die Zeit aufgetragen.

Die notwendige Mahldauer zum mechanischen Legieren von Nickel und dem ferritischen Pulver kann wesentlich kürzer ausfallen, da es nicht notwendig ist das Nickel ähnlich dispers wie das Yttrium in dem Matrixmaterial zu verteilen. Diese Annahme basiert auf der Grundlage, dass es durch die ermöglichte Diffusion während des Formgebungsprozesses zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden bezüglich der Nickelverteilung kommt und sich dann eine austenitische Matrix ausbildet. Außerdem wurde beim mechanischen Legieren einer austenitischen Matrix (MSXI) gezeigt, dass selbst in dieser keine perfekte Verteilung des Nickels beim MA erhalten bleibt.

Vergleicht man die Ausbeute in Bezug auf die Mahldauer und Energie, dargestellt in der Abbildung 5.7, sollte der finale Mahlprozess möglichst kurz und unterhalb von 30 Stunden liegen.

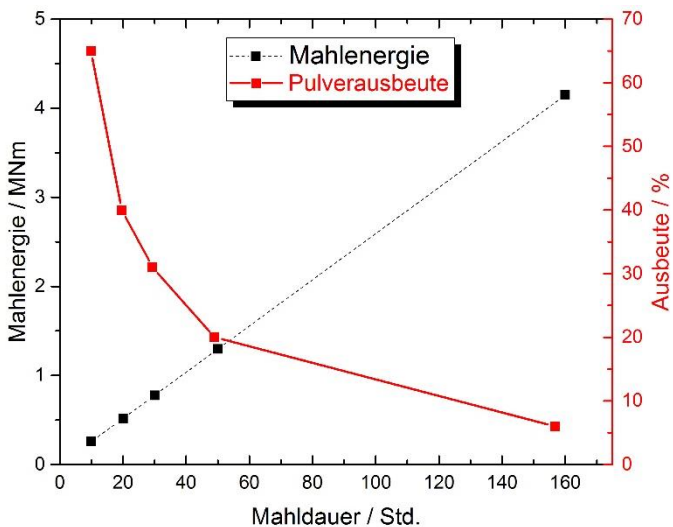


Abbildung 5.7: Die Pulverausbeute im Vergleich zur eingetragenen Mahlergie des zweiten Mahlschrittes der MSIV.1.

Bei einer dreißig stündigen Mahldauer werden circa 30 % Pulverausbeute erzielt, was in etwa der gleichen Ausbeute eines einstufigen Mahlprozesses nach 10 Stunden Mahldauer entspricht. Oder anders formuliert bedeutet es, dass bei gleicher Mahldauer von 30 Stunden bei einem zweistufigen Prozess circa doppelt so viel Pulver, wie bei einem einstufigen Mahlprozess aus der Mühle entnommen werden kann. Allerdings ist noch nicht bekannt, welche Mahldauer notwendig ist, um das Nickelpulver im zweiten Mahlschritt ausreichend zu verteilen. Daher ist das Ziel der folgenden Untersuchung die Mahldauer der zweiten Stufe des mechanischen Legierens zu definieren. Die verwendeten Pulver sind in der Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Pulverpartikelgröße nach dem Mahlen streut sehr stark und ist daher für gemahlene Pulver nicht angegeben. Die chemische Zusammensetzung der benutzten Pulver sowie die Legierungen nach einem ersten Mahlvorgang von 40 Stunden (Ferrit ODS) und nach einem zweiten 40 stündigen Mahlvorgang (Austenit ODS) sind in der Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.3: Verwendete Pulver, Mahldauer und Partikelgrößen für die MSIV.

Pulver	Mahlschritt	Mahldauer / Std.	Partikelgröße / μm
Grundpulver	0.	-	140
Ferrit ODS	1.	40	-
Austenit ODS	2.	0 - 160	-
Fe3Y	zu 1.	-	400
Cr	zu 1.	-	250
Ni	zu 2.	-	5

Zur Ermittlung der geeigneten Mahldauer für den zweiten Mahlschritt wurden Pulverdiffraktogramme von den Pulvern nach den in der Abbildung 5.7 abgebildeten Zeiten erstellt. Um einen Eindruck der Form und Größe der Pulverpartikel zu erhalten, wurden REM Bilder der Pulverpartikel nach den unterschiedlichen Mahldauern aufgenommen. Die Bilder der Pulverpartikel sind in der Abbildung 5.8 durch die Detektierung der Sekundärelektronen in einem REM aufgenommen worden.

Tabelle 5.4: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Pulver für die MSIV in wt. %.

Pulver	Fe	Cr	Ni	W	Ti	Y	O	C
Grundpulver	Bal.	13	-	1,0	0,3	-	0,05	0,01
Ferrit ODS	Bal.	18,5	-	0,9	0,25	0,4	0,38	0,03
Austenit ODS*	Bal.	16,2	13,2	0,85	0,1	0,34	0,42	0,03
Fe3Y	Bal.	-	-	-	-	32,6	0,27	0,025
Cr	-	Bal.	-	-	-	-	0,93	0,156
Ni	-	-	Bal.	-	-	-	0,19	0,008

*gemessen nach 40 Stunden Mahldauer.

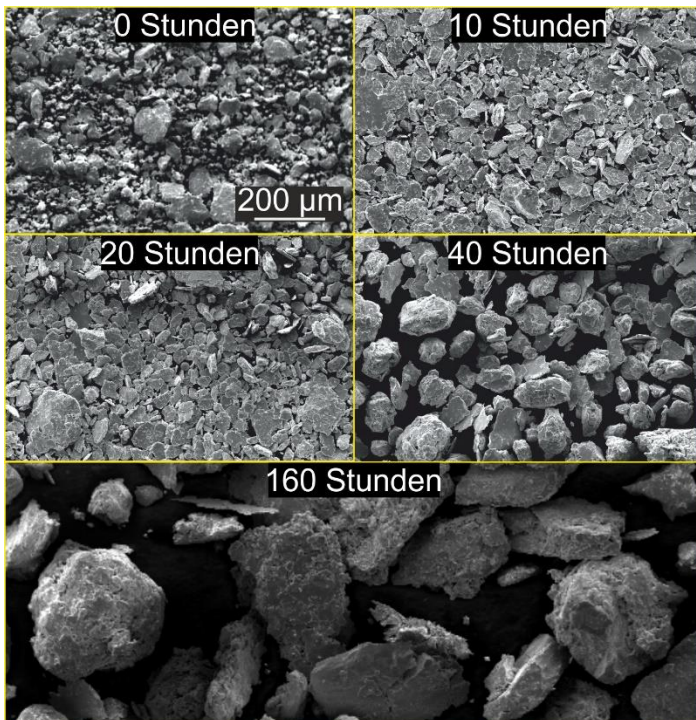


Abbildung 5.8: Veränderung der Pulverpartikelgröße und -form bei zunehmender Mahldauer von ferritischem ODS Stahl mit Nickelpulver (MSIV.1) in dem zweiten Mahlschritt; Maßstab ist für alle Bilder gleich groß.

Offensichtlich ist, dass die Pulverpartikelgröße während des Mahlvorganges stark zunimmt. Bereits vor dem zweiten Mahlschritt (0 Stunden) ist eine große Streuung der Pulverpartikelgröße erkennbar. Die Form der mechanisch legierten Pulverpartikel lässt sich als plattenartig beschreiben. Mit Beginn des zweiten Mahlvorganges werden die kleinen Nickelpartikel in den ferritischen Stahl legiert und schon nach zehn Stunden sind weniger sehr kleine Partikel sichtbar. Dieser Prozess setzt sich mit zunehmender Mahldauer fort und es bilden sich immer größere Partikel mit einem Durchmesser von 100 bis 200 μm . Nach 160 Stunden ist der Großteil der Partikel im Durchmesser auf mehrere hundert Mikrometer gewachsen.

Allein aus dieser Betrachtung heraus lässt sich aussagen, dass das Kaltverschweißen und Aufbrechen der Partikel nicht ausbalanciert ist und der Werkstoff eher zum Kaltverschweißen neigt.

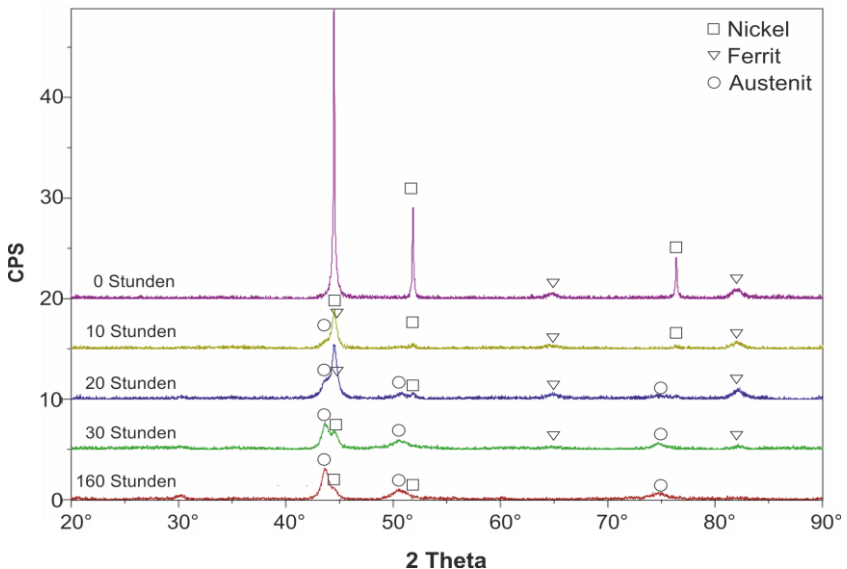


Abbildung 5.9: Fünf XRD Diffraktogramme, gemessen an mechanisch legiertem Pulver der MSIV.1, aufgetragen im zeitlichen Verlauf von 0 bis 160 Stunden Mahldauer.

In der Abbildung 5.9 sind die Diffraktogramme von 20 bis 90° des 2θ -Winkels für den zweiten Mahlschritt aufgetragen. Der erste Mahlschritt dauerte 40 Stunden und erzeugte eine ferritische ODS Legierung. Da sich die angezeigte Mahldauer auf den zweiten Mahlschritt bezieht, ist das ferritische ODS Pulver in der Abbildung 5.9 mit „0 Stunden“ benannt. Die Reflexe des Pulvergemisches aus ferritischem ODS Pulver und elementarem Nickelpulver sind eindeutig identifizierbar.

Durch die Verkleinerung der Kristallitgröße und das Einbringen von Spannungen im Gitter während des mechanischen Legierens sind die Ferritreflexe stärker aufgeweitet (vgl. Abbildung 2.12 auf Seite 53). Das Diffraktogramm des für 50 Stunden gemahlten Pulvers ist nicht abgebildet, da es exakt mit dem für 30 Stunden gemahltem Pulver übereinstimmt. Vergleicht man die erzeugten Diffraktogramme miteinander, erkennt man, dass bereits nach 10 Stunden der (200) Reflex des Nickels bei 51,8° fast vollständig verschwunden ist und der (111) Reflex der Austenit Phase bei 43,8° sichtbar wird. Mit zunehmender Mahldauer sinkt die Intensität aller durch den Ferrit erzeugten Reflexe. Nur bei einer sehr viel längeren Mahldauer von 160 Stunden sieht man einen stärker ausgeprägten Reflex des Austenits. Der Reflex des Ferrits ist aber selbst dann noch vorhanden.

Nach 20 bis 30 Stunden Mahlzeit ist kein durch Nickel erzeugter Reflex mehr detektierbar. Die dazugehörige Ausbeute ist mit 45 bzw. 30 % im Verhältnis höher als die Ausbeute nach einem einstufigen Mahlprozess, jedoch nicht ausreichend hoch, um einen reproduzierbaren Prozess zu ermöglichen. Um die in der Mahltrommel ablaufenden Prozesse zu verstehen, mussten mehr Erkenntnisse aus den Ergebnissen gezogen werden. Zwei wichtige Größen zur Beurteilung des mechanischen Legierens stellen die Kristallitgröße und die Versetzungsdichte dar. Diese beiden galt es in Abhängigkeit von der Laufzeit der Mahlung zu bestimmen.

Die Ermittlung der Scherrer Korngröße erfolgte entsprechend der Formel 2.34 unter Verwendung der FWHM und der integralen Reflexbreite (IP) des durch die (110) Ebene des Ferrits erzeugten Reflexes. Für die 200 Stunden Probe wurde der (111) Reflex des Austenits verwendet. Die Korngrößenbestimmung wurde ebenfalls über die mod. W-H Gleichung durchgeführt. Für alle Proben

wurden die Reflexe des Ferrits ausgewertet, außer bei der 200 Stunden Probe, in der auf Grund der starken Ausprägung die Reflexe des Austenits vermessen wurden.

Für die Auswertung mit der mod. W-H Funktion wurden die Ferrit und Austenit Reflexe entsprechend der Tabelle 5.7 verwendet. Nach Anwendung der Pseudo Voigt Gleichung zur Trennung der Reflexe wurden nur die Reflexe des Ferrits bis einschließlich der Mahldauer von 50 Stunden untersucht, da davon ausgegangen wird, dass das Nickel in die ferritische Matrix legiert wurde. Dadurch sollte in dieser eine Veränderung auftreten. Bei der Mahldauer von 160 Stunden wurden ausschließlich die Reflexe des Austenits ausgewertet.

Für die Bestimmung der Versetzungsdichte und Korngröße sind die elastischen Konstanten eines Materials notwendig.

Dies wurde in der Tabelle 5.5 für austenitischen und ferritischen Stahl aus mehreren Veröffentlichungen zusammengefasst dargestellt. Der Mittelwert der in den Veröffentlichungen genannten Werte wurde ermittelt und nachfolgend für alle Untersuchungen verwendet. Dies lässt sich auf Grund einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung der hier verwendeten Werkstoffe und der geringen Abweichung der Werte voneinander in erster Näherung vereinbaren.

Tabelle 5.5: Elastische Konstanten in GPa aus mehren Veröffentlichungen zusammengefasst.

Material	c_{11}	c_{12}	c_{44}	Quelle
FeCr12Ni12	211	140	123	[110]
FeCrNi	204	133	126	[111]
FeCr18Ni14	198	125	122	[112]
Mittelwert	204	133	124	hier verwendet

Entsprechend der Veröffentlichung [69] ließen sich unter Verwendung von c_{12}/c_{44} und $A_i = 2c_{44}(c_{11} - c_{12})$ sich die Werte für \bar{C}_{h00} und q bestimmen. Diese beiden Werte stellen den mittleren Kontrastfaktor einer Netzebene (\bar{C}_{h00}) und einen numerisch bestimmten Parameter (q) dar. Sie sind entsprechend dem vorherrschenden Charakter der Versetzungen in der

Tabelle 5.6 in Stufen und Schraubenversetzungen unterteilt. In einem Werkstoff mit niedriger Stapelfehlerenergie, wie es bei kubisch flächenzentrierten Stahl der Fall ist, wurde gezeigt, dass dieser zum Großteil Schraubenversetzungen aufweist [35]. Berechtigterweise werden daher die Werte für Schraubenversetzungen für q verwendet. Die C_{h00} Werte für bcc und fcc Gitter für Schrauben und Stufen Versetzungen sind bei einem berechneten A_i von 3,54 sehr ähnlich und können auf Grund dessen für Stufen und Schraubenversetzungen gleichermaßen verwendet werden.

Tabelle 5.6: Werte zur Bestimmung des Kontrastfaktors.

Versetzungstyp	C_{h00}		q	
	kfz	krz	kfz	krz
Stufe	0,30022	0,33259	1,66739	1,80893
Schraube	(0,30022)*	(0,33259)*	2,5	2,73444

*geschätzte Werte aus [69]

Mit diesen Werten lässt sich die Gleichung 2.44 für die krz und die kfz Gitterstruktur wie folgt schreiben:

$$\bar{C} \approx 0,33(1 - 2,73H^2) \text{ für krz}$$

$$\bar{C} \approx 0,30(1 - 2,5H^2) \text{ für kfz}$$

5.1

und sich nach dem Ermitteln der Werte von H durch die Formel 2.45 der mittlere Kontrastfaktor \bar{C} berechnen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.7 wiedergegeben.

Tabelle 5.7: Berechnete Kontrastwerte für die Reflexe des Ferrits und Austenits.

Phase	Winkel	Reflex	H ²	\bar{C}
Ferrit b=0,246nm	44,6°	(110)	0,25	0,10523
	64,9°	(200)	0	0,33260
	82,1°	(211)	0,25	0,10523
Austenit b=0,252nm	43,7°	(111)	0,33	0,05004
	50,7°	(200)	0	0,30023
	74,9°	(220)	0,25	0,11258

Durch Einsetzen der ermittelten Werte in die nicht quadrierte Form der Gleichung 2.46 lässt sich der modifizierte W-H Graph, wie in der Abbildung 5.10 gezeigt, auftragen. Die Punkte sind jeweils mit den dazugehörigen Reflexen beschriftet. Aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse wurde die Korngröße berechnet. Aus dem Anstieg der linearen Ausgleichsgerade in der Auftragung ΔK^2 über K^2C wurde die Versetzungsdichte berechnet.

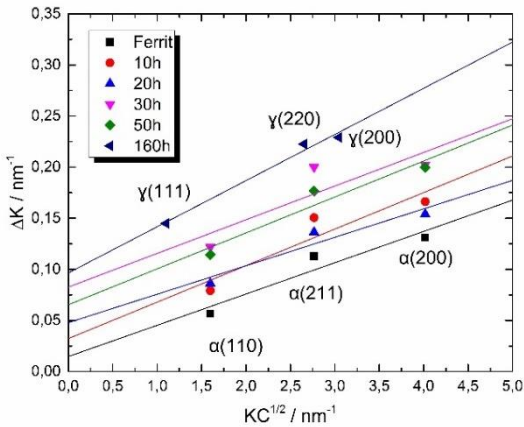


Abbildung 5.10: Auftragung der mod. W-H Funktion für die MSIV.1 zur Ermittlung der Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Die berechneten Korngrößen und die Versetzungsdichte im Verhältnis zur Mahldauer sind in der Abbildung 5.11 dargestellt. Die Abbildung ist in zwei

Bereiche gegliedert. Dabei ist bis 40 Stunden Mahldauer auf der x-Achse der Mahlvorgang des ersten Mahlschrittes zur Herstellung eines ferritischen ODS Stahls und daran anschließend bis zu einer Gesamtlaufzeit von 200 Stunden das mechanische Legieren des zweiten Mahlvorganges abgebildet. Die für die Scherrer Gleichung (2.34) verwendeten Werte der FWHM und integralen Reflexbreite sind direkt aus dem Programm Diffrac.EVA übernommen, nachdem die Standardkorrekturen (Kapitel 2.5.1) durchgeführt wurden.

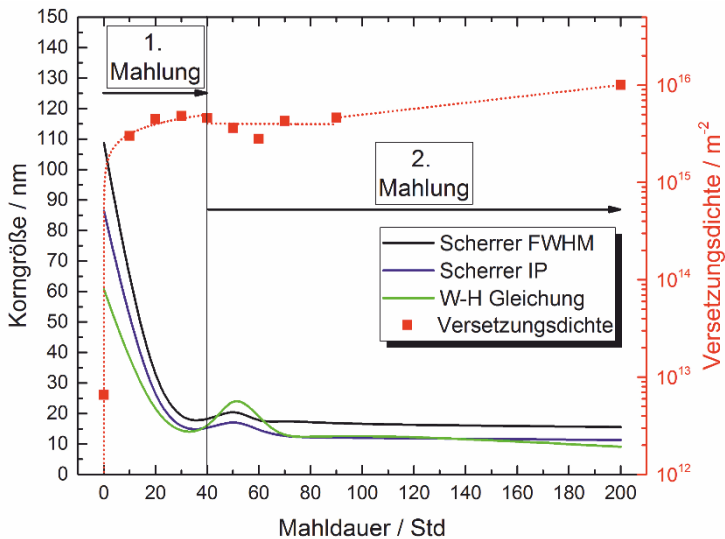


Abbildung 5.11: Korngröße ermittelt nach Scherrer mit FWHM, integraler Peakbreite und mod. W-H Gleichung für den zweiten Mahlschritt der MSIV.1 über die Mahldauer aufgetragen; Versetzungsdichte wurde aus der mod. W-H Gleichung bestimmt.

Das gasverdünste Ausgangspulver hat eine Versetzungsdichte von circa $7 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ und eine Kristallitgröße von 65 nm. Die Korngröße nach dem ersten Mahlschritt liegt, abhängig von der Auswertemethode, bei circa 60 bis

110 nm. Da eine Vergrößerung der Kristallitgröße während des Mahlens kein bekanntes Phänomen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die mod. W-H Funktion die Korngröße am genauesten wiedergibt. Schon während der ersten Stunden des mechanischen Legierens tritt eine Reduzierung der Korngröße auf. Diese geht einher mit einer starken Erhöhung der Versetzungsdichte um circa drei Größenordnungen, die dann mit einem Wert von circa $5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ in eine Sättigung verläuft. Die Korngröße hat entsprechend den Messergebnissen der Pulverdiffraktometrie nach 20 bis 30 Stunden eine durchschnittliche Größe von 10 bis 20 nm erreicht. Diese Korngröße ist vergleichbar mit Literaturdaten [60].

Dabei wird auch sichtbar, dass der erste Mahlschritt bei alleiniger Betrachtung der Korngröße und Versetzungsdichte bereits nach 20 Stunden abgeschlossen ist. Da der erste Mahlschritt für alle in dieser Arbeit vorgestellten Legierungen zwischen 20 und 40 Stunden beträgt, kann anhand der gezeigten Ergebnisse festgestellt werden, dass alle Pulver eine vergleichbare Mikrostruktur hinsichtlich Korngröße und Versetzungsdichte aufweisen sollten. Dies wiederum legitimiert die in dieser Arbeit gezeigten Vergleiche von Mahlstudien mit unterschiedlichen Mahldauern für den ersten Mahlschritt.

Der typische Kurvenverlauf des starken Anstiegs der Versetzungsdichte mit einem anschließenden schwächeren linearen Anstieg bis zu einer Sättigung kann auch in der Literatur gefunden werden [60]. Dort wird ebenfalls ein Abknicken der Kurve in eine Sättigung nach circa 20 Stunden Mahldauer erreicht, wobei die Dauer natürlich von den verwendeten Umdrehungszahlen abhängt.

Während der ersten zwanzig Stunden des zweiten Mahlprozesses nimmt die Korngröße leicht zu bzw. die Versetzungsdichte leicht ab. Dieses Phänomen ist der Überlagerung des Ferrit- und Nickelreflexes bei $44,6^\circ$ geschuldet. Trotz einer Trennung der beiden Reflexe sind leichte Schwankungen von den Werten der Korngröße und Versetzungsdichte nicht zu verhindern.

Nach einer totalen Mahldauer von 70 Stunden ist der Wert der Sättigung für die Versetzungsdichte wieder erreicht. Da kein Reflex des Nickels im Diffraktogramm (Abbildung 5.9, Seite 128) ab 20 bis 30 Stunden mehr sichtbar

sind und die Sättigung der Versetzungsdichte wieder erreicht ist, kann das mechanische Legieren als abgeschlossen betrachtet werden. Eine längere Mahldauer bei diesen Mahlparametern ist unter technologischen Gesichtspunkten nicht weiter erforderlich, wissenschaftlich jedoch interessant. Setzt man das mechanische Legieren fort, wird nämlich erkennbar, dass die Versetzungsdichte im austenitischen Pulver weiter ansteigt. Nach 200 Stunden Mahldauer ist ein leichter Anstieg der Versetzungsdichte auf einen Maximalwert von $1 \cdot 10^{16} \text{m}^{-2}$ ermittelt worden. Ein Anstieg über den Sättigungswert des Ferrits ist für den Austenit als sinnvoll zu erachten, da die kfz Gitterstruktur eine höhere Versetzungsdichte als die krz Gitterstruktur erreichen kann [113].

Vergleicht man die drei Auswertemethoden zur Bestimmung der Korngröße, wird ersichtlich, dass die mod. W-H Funktion die kleinsten und die Scherrer FWHM Methode die größten Korngrößen wiedergibt. Im Verlauf der Mahlung nähern sich die Kurven der mod. W-H Funktion und der Scherrer IP Methode an. Insgesamt lassen sich durch alle drei Verfahren ähnliche Resultate nachweisen, wodurch deren Eignung für die Darstellung der Kristallitgröße legitimiert wird.

Bei einer kritischen Fehlerbetrachtung der gewählten Methoden fällt auf, dass das Untergrund-zu-Reflexverhältnis der (200) und (211) Reflexe des Ferrits sehr gering ist (siehe Abbildung 5.9). Dadurch kann es zu Abweichungen beim Erfassen der Halbwertsbreiten kommen. Da von den beiden genannten Reflexen der (211) Reflex die höhere Intensität aufweist, sind die damit bestimmten ΔK Werte als präziser einzustufen. Aus dieser Betrachtung lässt sich aussagen, dass die Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden mit der Ordinatenachse eher zu große ΔK Werte ergeben. Das bedeutet, dass die berechneten Kristallitgrößen als Minimalwert zu betrachten sind und eher zu gering ausfallen.

Die vergleichsweise geringe Versetzungsdichte [60] in der vorliegenden Arbeit kann durch die geringe Drehzahl von nur 300 bis 400 Umdrehungen pro Minute im zweiten Mahlschritt und durch die Verwendung des Wertes von $M=2$ in der Formel zur Bestimmung der Versetzungsdichte erklärt werden. Das heißt, dass die hier gezeigten Werte Minimalwerte darstellen.

Außerdem ist der Vergleich zweier unterschiedlich geführter mechanischen Legierungsprozesse auf Grund der Vielzahl an unterschiedlichen Parametern nicht sinnvoll.

An dieser Stelle soll noch einmal auf die verstärkte Streuung der Versetzungsdichte im Bereich zwischen 40 und 90 Stunden eingegangen werden. Diese basiert sicherlich teilweise auf der statistischen Verteilung der Pulverpartikel, aber wird auch, wie bereits erwähnt, durch die Größe der Nickelpulverpartikel geprägt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Versetzungsdichte des Ferrits während des Mahlens nicht abnimmt. Da aber eine Überlagerung des Ferrit- und des Nickelreflexes vorliegt, ist die Höhe des ferritischen Peaks bei $44,6^\circ$ nur durch die Subtraktion des Nickelpeaks möglich. Da die Reflexhöhe des Nickels bei $44,6^\circ$ nur über das Intensitätsverhältnis abgeschätzt werden kann, unterliegt auch der errechnete Maximalwert des Ferrits statistischen Schwankungen. Die Folge ist eine größere Streuung der Werte.

Als weiteres Phänomen muss der Größenunterschied zwischen den Pulverpartikeln erwähnt werden, aus welchem sich folgende Hypothese ableiten lässt: Kleine Pulverpartikel werden in der Mahltrommel nicht so häufig von Kugeln getroffen wie größere, wodurch sich ein Ungleichgewicht bezüglich der Versetzungsdichte über das Spektrum der Pulverpartikelgröße einstellen kann. Dieser Effekt wird durch das unausgeglichene Verhältnis von Aufbrechen und Kaltverschweißen der Pulverpartikel während des Mahlens weiter begünstigt, da große Partikel stetig weiterwachsen und somit häufiger getroffen werden.

Um die Besonderheit des ablaufenden Legierungsprozesses in den ersten Stunden des zweiten Mahlschrittes zu verstehen und die aufgestellte Hypothese zu überprüfen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Diese Studien sind in der Tabelle 8.1 als MSXV.1 und MSXVI bezeichnet. Aus der Tabelle können zusätzlich auch die genauen Mahlparameter sowie die chemische Zusammensetzung entnommen werden. Die MSXVI.1 wurde im zweiten Mahlschritt insgesamt für 15 und die MSXV für 12 Stunden gemahlen unter Stickstoffatmosphäre gemahlen, um den Effekt des mechanischen Legierens auf die Ausbildung der Phasen und die Verteilung des elementaren

Nickel Pulvers genauer zu betrachten. Wichtig zu erwähnen ist, dass zu dem Grundpulver 15 wt. % Nickelpulver hinzugefügt wurden.

Zunächst soll die MSXVI.1 analysiert werden. Dafür wurden nach einer Mahldauer von 5 und 10 Stunden jeweils eine Pulverprobe aus der Mahltrommel entnommen. Nach der gesamten Mahldauer von 15 Stunden wurden durch Sieben vier Größenfraktionen kreiert, die die Pulverpartikel in die Größenordnungen kleiner 20 μm , 20 bis 150 μm , 150 bis 180 μm und größer 180 μm unterteilen. Durch den Siebprozess können nun die Pulver entsprechend ihrer Größe analysiert werden, wodurch sich die weiter oben aufgestellte Hypothese überprüfen lässt. Von diesen vier Pulvern wurden Diffraktogramme erstellt, die in der Abbildung 5.12 gezeigt sind. Bei deren Begutachtung fällt umgehend auf, dass die kleinste Fraktion einen ausgeprägten und scharfen Reflex von Nickel bei circa 52° und die größte Fraktion bereits einen prägnanten Reflex der austenitischen Phase bei $43,7^\circ$ aufweist.

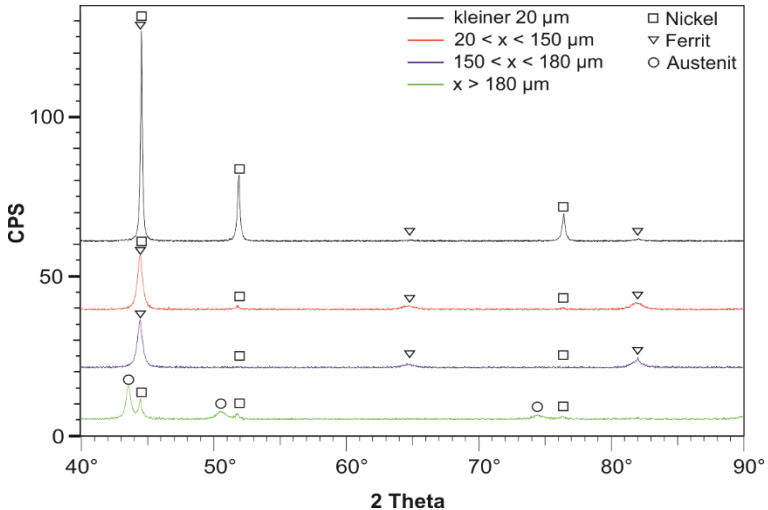


Abbildung 5.12: XRD Diffraktogramme von den verschiedenen Pulverpartikelgrößen nach dem Sieben der MSXVI.1.

Die gezeigten Reflexe wurden hinsichtlich der Phasenanteile ausgewertet und sind in der Abbildung 5.13 veranschaulicht. Dafür war es wieder notwendig, unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Partikelorientierungen in der Pulverprobe, die Intensität des zweitstärksten Reflexes von Nickel bei 52° auf den Nickelreflex bei $44,7^\circ$ zu beziehen und damit eine Trennung der überlagerten Nickel- und Ferritreflexe zu ermöglichen. Aus der Auftragung der Phasenanteile über die Pulverfraktionen in der Abbildung 5.13 wird ersichtlich, dass die kleinste Fraktion des Pulvers zu fast 80 % aus Nickelpulver besteht. Die beiden mittelgroßen Fraktionen bestehen hauptsächlich aus der ferritischen Phase. In den Diffraktogrammen ist eine starke Aufweitung der Reflexe sichtbar, die darauf hindeutet, dass die Versetzungsdichte erhöht und die Kristallitgröße verkleinert wurden. Das bedeutet, dass das mechanische Legieren auch unter Stickstoff erfolgreich stattfand.

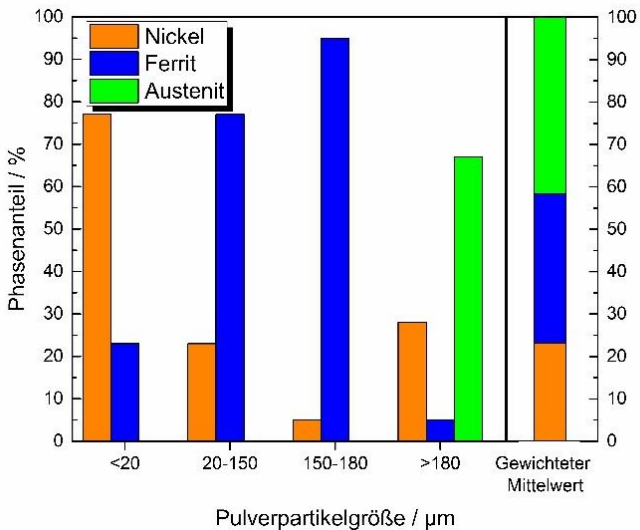


Abbildung 5.13: Aus Abbildung 5.12 errechneter Phasenanteile von Nickel, Ferrit und Austenit in den 4 gesiebten Pulverfraktionen der MSXVI.1 nach 15 Stunden Mahldauer; der gewichtete Mittelwert bezogen auf die Gesamtmenge des Pulvers ist rechts dargestellt.

Die Massenanteile der vier gesiebten Größenfraktionen betragen 2, 13, 22 und 61 %, genannt in der Reihenfolge der kleinsten bis zur größten Pulverpartikelgröße. Bei der Begutachtung der größten Fraktion wird ersichtlich, dass ein Großteil des Pulvers bereits in der Austenitphase vorliegt. Unter Berücksichtigung der genannten Massenanteile wurde ein gewichteter Mittelwert für die Phasenverteilung im gesamten Pulver berechnet. Bei dessen Begutachtung sieht man, dass mehr als 40 % des Pulvers bereits nach 15 Stunden Mahldauer in Austenit umgewandelt sind. Allerdings erscheint der Anteil der Nickelphase mit circa 22 % aber recht hoch.

Auf Grund der ersten Mahlung des ferritischen Pulvers weist dieses bereits einen hohen Eintrag von Versetzungen und eine verkleinerte Kristallitstruktur auf, womit eine Abnahme der Intensität der zugehörigen Reflexe im Diffraktogramm und ein schlechteres Reflex-Untergrund-Verhältnis einhergehen. Ein Teil des Pulvers kann zudem durch starke Verformung röntgenamorph geworden sein [114]. Da es sich bei dem im zweiten Schritt zugegebenen Nickelpulver um fast versetzungsfreies gaszerstäubtes Pulver handelt, sind die Reflexe wesentlich stärker sichtbar. Da das Nickelpulver hauptsächlich in der kleinsten Pulvergrößenfraktion gefunden wurde, kann daraus geschlossen werden, dass die zuvor getroffene Hypothese zutreffend ist. Große Pulverpartikel werden häufiger in der Mahltrommel getroffen und werden damit stärker mechanisch legiert.

Die drei Stunden kürzere Mahlung der MSXV wurde durchgeführt, um die notwendige Mahldauer ggf. auf 12 Stunden verkürzen zu können. Da besonders die Verteilung von Nickel von Interesse ist, wurde die elementare Verteilung von Nickel unterhalb der Sekundärelektronen (SE) Bilder in der Abbildung 5.14 im gesiebten Zustand dargestellt.

Bei der Untersuchung der Pulverfraktionen fällt auf, dass ein Großteil des Nickels bei den beiden Pulverfraktionen zwischen 20 und 180 μm auf der Oberfläche der Partikel anhaftet. Nur einzelne wenige Partikel weisen eine atomare Lösung von Nickel auf. Die größte Fraktion hingegen zeigt die typische geschichtete Struktur und besteht hauptsächlich aus der austenitischen Phase.

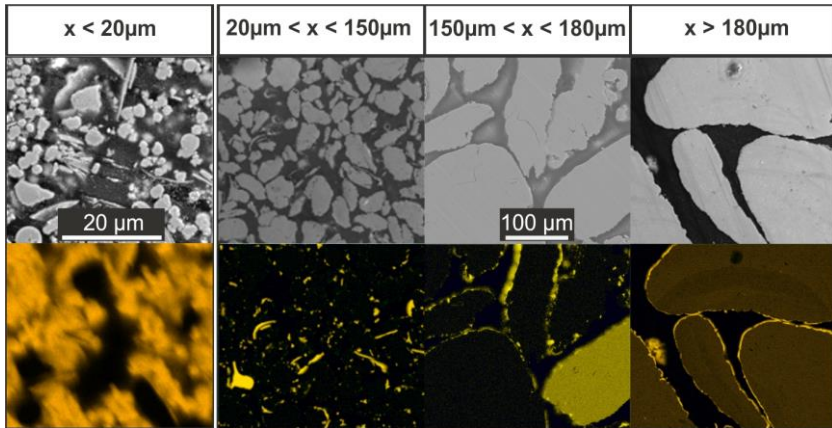


Abbildung 5.14: Vier Fraktionen des gesiebten Pulvers des Referenzmaterials ohne Yttrium (MSXV) nach 12 Stunden Mahldauer; SE-Bilder in der oberen Reihe; Elementverteilung von Nickel in der unteren Reihe.

Diese Darstellung folgt dem Trend, trotz einer Abweichung von drei Stunden in der Mahldauer, der in Abbildung 5.13 berechneten Phasenanteile der einzelnen Größenfraktionen der anderen Mahlstudie. Das heißt, dass die kleinsten Partikel hauptsächlich Nickelpulver beinhalten und die größten Partikel bereits eine atomare Lösung erzeugt haben. Die dazwischenliegenden Pulverpartikelgrößen bilden eine Mischung aus beidem.

Abschließend wurde die Phasenumwandlung im Bezug zur Mahldauer ausgewertet. In der Abbildung 5.15 sind die Phasenanteile der MSXVI der nicht gesiebten Proben, welche nach fünf, zehn und fünfzehn Stunden aus der Mühle entnommen wurden, über die jeweilige Mahldauer aufgetragen. Dafür wurden Pulverdiffraktogramme aufgezeichnet und wie zuvor beschrieben ausgewertet. Als Startpunkt wurden die in die Mahltrommel gegeben Phasenanteile, d.h. ferritischer ODS und 15 % Nickelpulver, verwendet. In der Darstellung ist erkennbar, dass die Phasenumwandlung ungefähr einem linearen Trend folgt. Vergleicht man die Werte nach 12 Stunden Mahldauer mit dem gesiebten Pulver sieht man, dass auch in dieser Berechnung noch

circa 5 % aller Phasen als elementares Nickel auftreten. Auf Grund der Ungenauigkeiten bei den Messungen von mechanisch legierten Pulver mittels XRDs, sollten hier nur die Trends und nicht die absoluten Werte der einzelnen Graphen betrachtet werden.

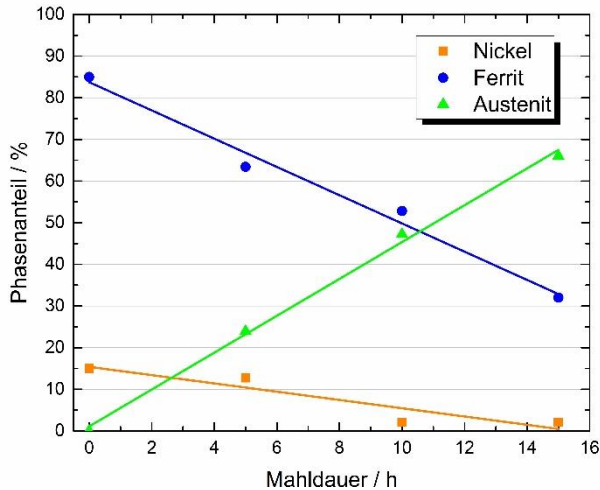


Abbildung 5.15: Der Phasenanteil der beim mechanischen Legieren auftretenden Phasen aufgetragen über die Mahldauer, gemessen an einer ungesiebten Probe der MSXVI.1.

Es ist anzumerken, dass sich der Phasenanteil von Nickel nach 15 Stunden mechanischen Legierens stark von dem aus den vier Pulverfraktionen errechneten gewichteten Mittelwert aus Abbildung 5.13 unterscheidet. Eine mögliche Erklärung, abgesehen von den rein statistischen Schwankungen, kann durch die genaue Untersuchung des verwendeten Messverfahrens gegeben werden. Es wird vermutet, dass der Messaufbau der Pulverdiffraktometrie das Ergebnis beeinflusst.

Für die Messung wird Pulver, wie in der Abbildung 2.11 auf der Seite 51 sichtbar, in einen Probenhalter geschüttet. Durch die Größenunterschiede

der Pulverpartikel entsteht teilweise eine Schichtung nach Pulvergröße. Zudem passen die kleinen Pulverpartikel sehr gut zwischen die stark verformten großen Pulverpartikel oder haften an deren Oberfläche (wie in der Abbildung 5.14 gezeigt). Bei der anschließenden Messung kommt es durch die umliegenden großen Partikel zur Abschwächung der durch Nickel gebeugten Strahlung. Daher ist der Anteil der noch vorhandenen Nickelphase nicht eindeutig messbar. Im gesiebten Zustand hingegen sind keine großen Partikel vorhanden, die eine Schwächung der Strahlung erzeugen. Daher wird bei dem gewichteten Mittelwert ein wesentlich höherer Messwert bestimmt. Aus den hier vorgenommenen Messungen bezüglich der Kristallitgröße und der Phasenumwandlung ließ sich schließen, dass die Mahldauer für den zweiten Mahlschritt bei den hier gewählten Mahlparametern (rpm: 800/600) bei circa 15 Stunden liegen sollte. Im Vergleich mit der zuvor untersuchten MSIV.1 (rpm: 400/300), die circa 30 Stunden Mahldauer benötigte, zeigt sich, dass für diesen speziellen Fall, die Mahldauer bei Verdoppelung der Umdrehungszahl die Mahldauer halbiert wird.

Es soll nun eine Betrachtung mit der berechneten Mahlenergie vollzogen werden. Dafür sind die drei Mahlstudien in der Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Mahlstudien IV, XV und XVI

Mahlstudie	Zyklen / U/min	Zeit / Std.	Mahlenergie / kNm	Ausbeute	Inertgas
IV.1	400/4 - 300/1	30	777.600	31 %	Ar
XV	800/4 - 600/1	12	1.097.280	100 %	N
XVI.1	800/4 - 600/1	15	1.371.600	100 %	N

Es wurde gezeigt, dass eine Dauer von 30 Stunden mechanischen Legierens für die Mahlstudie MSIV.1 ausreichend ist. Die dazugehörige berechnete Mahlenergie beträgt 0,78 MNm. Mit der MSXV wurde gezeigt, dass anscheinend eine Mahldauer von 12 Stunden nicht ausreicht, um das Nickel ausreichend gut zu verteilen und die 15 Stunden Mahldauer der MSXVI.1 notwendig sind. Die berechnete Mahlenergie der MSXVI.1 hingegen lag mit

1,37 MNm wesentlich höher als die der MSIV.1. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass bei höheren Umdrehungszahlen mehr Energie eingebracht werden muss, um eine homogene Verteilung der Elemente zu erzielen.

Woran liegt das?

Zunächst sollte angemerkt werden, dass bei dieser simplen Abschätzung die Veränderung des mechanischen Legierungsprozesses in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit berücksichtigt werden muss. Die angestiegene notwendige Energie bei höheren Umdrehungszahlen lässt sich durch die verstärkte Erzeugung von Wärme und Schallenergie erklären. Diese werden in der Formel 2.7 erwähnt, aber nicht in der Berechnung berücksichtigt. Das vernachlässigen dieser Faktoren wird hier allerdings sichtbar.

Somit wird deutlich: Die notwendige Mahldauer kann nicht direkt auf die vereinfacht berechnete Mahlenergie bezogen werden, da sich der ablaufende Mechanismus in der Mühle für unterschiedliche Umdrehungszahlen als zu komplex gestaltet.

Ein weiteres bisher nicht angesprochenes Ergebnis soll hier erwähnt werden. Die Ausbeute ist sehr stark von dem verwendeten Umgebungsmedium abhängig. Bei Versuchen der MSXVI.1 unter Verwendung von Argon betrug die Ausbeute nur circa 60 %. Das Mahlen unter Stickstoff hingegen ermöglichte eine Pulverausbeute von 100 %. Dadurch wurde eindeutig die Auswirkung des Stickstoffs in seiner Funktion als PCA nachgewiesen. Der Effekt des Stickstoffs kann wie folgt beschrieben werden:

Beim mechanischen Legieren befindet sich der Stickstoff auf der Oberfläche der Pulverpartikel und wird beim Kaltverschweißen der Partikel in den Randschichten der Pulverpartikel zwangsgelöst. Offenkundig ist, dass die Pulverpartikel spröder werden und sich das Verhältnis aus Kaltverschweißen und Aufbrechen hin zu einem Gleichgewicht verschiebt. Ein Anhaften wird somit verhindert [95,96,98,115–117] und die Pulverausbeute steigt an. Nach 15 Stunden Mahldauer beträgt der Stickstoffgehalt in dem Stahlpulver circa 0,06 wt. % (gemessen in der chemischen Analytik). Die Aufnahme von Stickstoff in der austenitischen Matrix ist stark von der Mahldauer abhängig. Zhou et al. [96] haben gezeigt, dass eine gewisse Anzahl an Versetzungen und

Leerstellen notwendig sind, damit Stickstoff während des mechanischen Legierens über diese Defekte in die austenitische Matrix eindringen kann. Bei einem unbehandelten noch nicht gemahlten Material ist daher ein sprunghafter Anstieg der Stickstoffabsorption auszumachen. Da das hier verwendete Material bereits als Ferrit gemahlen wurde und somit eine Versetzungsdichte von circa $2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ aufweist, kann der Stickstoff schneller in das Material eindringen. Dies und die höheren Umdrehungsgeschwindigkeiten erklären den abweichenden Stickstoffanteil im Vergleich zu den von Zhou et al. durchgeführten Messungen.

Aus den gezeigten Experimenten lassen sich die Mahlparameter für das finale Produkt festlegen. Diese sind definiert mit einer Mahldauer von 15 Stunden mit insgesamt 180 Zyklen bestehend aus 800 rpm für 4 Minuten und 600 rpm für 1 Minute unter der Verwendung von Stickstoff als Inertgas.

Neben Stickstoff haben weitere vorhandene Elemente in dem Stahlpulver ebenfalls große Auswirkungen auf den Mahlprozess und beeinflussen die Pulverausbeute enorm. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bis zum Erreichen der oben genannten Mahlparameter noch viele weitere Einflüsse untersucht. Der Prozess des mechanischen Legierens kann z.B. durch Hinzufügen eines kohlenstoffhaltigen PCAs, durch das Benutzen unterschiedlicher Mahlkugelmateriale oder die Verwendung verschiedener Inertgase, wie im Abschnitt 2.2.3 beschrieben, gezielt beeinflusst werden. Außerdem hat die chemische Zusammensetzung des Pulvers Auswirkungen auf den Herstellungsprozess und die Ausbildung der Mikrostruktur. Daher wird auf diese im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

5.1.5 Einfluss der chemischen Elemente

Die chemischen Elemente in der ODS Legierung lassen sich in zwei Gruppen gliedern. Die erste Gruppe besteht aus den eingewogenen Elementen und stellt die gewünschte Zusammensetzung dar. Die zweite Gruppe sind die durch den Herstellungsprozess eingetragenen Verunreinigungen, auf die im

Folgenden näher eingegangen wird. Im Besonderen soll deren Einfluss auf die Entstehung der Mikrostruktur und Teilchen herausgestellt werden.

Beim mechanischen Legieren sind alle Komponenten in der Mühle den großen wirkenden Kräften ausgesetzt, wodurch es zum Abrieb der Mahlkugeln, des Rotors und der Mahltrommeln kommt. Zu sehen sind die Auswirkungen in der Abbildung 4.2 auf Seite 87. Dieser Abrieb befindet sich letztlich in den gemahlten Pulverpartikeln und trägt somit zu den finalen Eigenschaften der ODS Legierung bei.

Daher dienten die chemischen Analysen der verarbeiteten Stäbe und Bleche einerseits der Kontrolle der Halbzeuge auf mögliche Verunreinigungen und andererseits zum Studieren des im diskontinuierlich durchgeführten Mahlprozess hergestellten Pulvers. Da es beim mechanischen Legieren des Austenits zu einem verstärkten Anhaften des Pulvers kam, konnte durch die chemische Analyse die Abweichung der Zusammensetzung durch den Effekt des Anhaftens ermittelt werden. Besonders wichtig war bei der chemischen Zusammensetzung das Verhältnis aus Yttrium, Titan und Sauerstoff, bei gleichzeitiger Gewährleistung von nur geringen Anteilen an Verunreinigungen, wie beispielsweise durch Kohlenstoff oder Stickstoff.

Der erste Mahlschritt fand stets unter Verwendung von 100Cr6 Kugeln statt und erzeugte durch den Abrieb der Mahlkugeln einen Eintrag von Kohlenstoff in das zu mahlende Stahlpulver. So wurde beispielsweise nach vierzig stündigem Mahlen von Fe₃Y und Ferrit und anschließenden dreißig stündigem Mahlen von dem erhaltenen Produkt mit Nickel, eine Erhöhung von Kohlenstoff von ungefähr 0,15 % erzeugt. Die Ergebnisse der chemischen Analyse der MSIV.1 sind in der Abbildung 5.16 dargestellt.

Bei Begutachtung der Ergebnisse fällt besonders der hohe Anteil an Sauerstoff und Zirkonium auf, welcher durch den Abrieb der Mahlkugeln im zweiten Mahlschritt eingebracht wird. Trotzdem konnte auf Grundlage vieler Veröffentlichungen damit gerechnet werden, dass das eingebrachte Zirkonium dazu beiträgt, nanoskalige Ausscheidungen zu bilden und die fein disperse Verteilung von ODS Partikeln zu fördern [107,118–121].

Aus diesem Grund wurden Mahlstudien zur Erhöhung der Pulverausbeute und Bildung von Nanopartikeln unter Verwendung von ZrO₂ als Mahlkugeln

im zweiten Mahlschritt durchgeführt (MSII – MSXI). In der MSXI und MSXII wurde der Einfluss von Titan untersucht. Des Weiteren wurde zur Verhinderung des Anhaftens Stearinsäure als PCA in der MSXIII und MSXIV verwendet. Die Auswirkungen der verwendeten Modifikationen des Legierungsprozesses sollen in den nächsten Abschnitten erläutert werden.

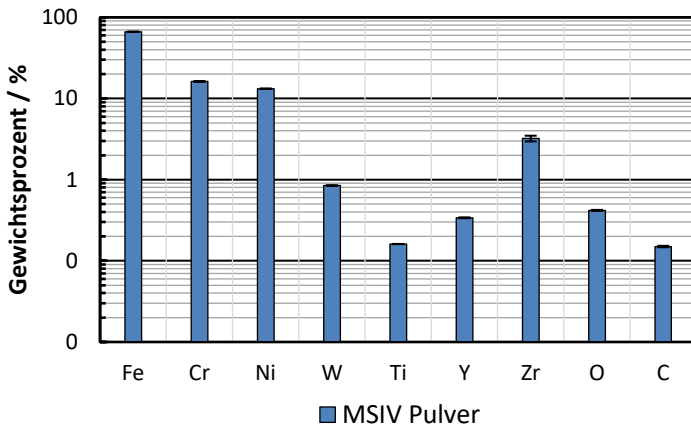


Abbildung 5.16: Chemische Zusammensetzung des gemahlene Pulvers der MSIV.1.

5.1.5.1 Einfluss von Zirkonium, Titan und Kohlenstoff

Um den Einfluss der drei genannten Elemente zu charakterisieren, wurde das Material der MSXI, MSXII und der MSXIII miteinander verglichen. Zusätzlich wurden die Pulver gegläht, um die Mikrostrukturentwicklung während und vor dem Umformprozess zu simulieren und zu studieren. Vor dem Umformen (HIP+HR oder Extrusion) wurden die Kapseln auf 1100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur mehrere Stunden zur homogenen Temperaturverteilung im Ofen gegläht. Dabei kam es bereits zum Ausscheidungsprozess von Partikeln, welche während der Umformung bestehen bleiben.

Die drei getesteten Pulver wurden aus Gründen der Vereinfachung im Folgenden in A, B und C mit der Zahl der Mahlschritte und einer Abkürzung der jeweiligen Merkmale umbenannt, so dass die Bezeichnung der Pulver A1-Zr, B2-Ti und C2-PCA lauten. Folgende Themengebiete wurden mit den drei Legierungen studiert:

- Der Effekt durch ZrO₂-Partikel wurde untersucht (A1-Zr).
- Der Einfluss von Titan auf die Ausbildung von Nanopartikeln wurde durch Vergleichsmessungen ermittelt (A1-Zr und B2-Ti).
- Die Langzeitbeständigkeit der Mikrostruktur im Pulver sowie das Wachstum der Nanopartikel wurden durch verschiedene Wärmebehandlungen gezeigt (B2-Ti).
- die Auswirkungen durch die Zugabe von einem kohlenstoffhaltigen PCA (Stearinsäure) auf die Mikrostruktur wurde durch einen Vergleich von zwei Pulvern festgestellt (B2-Ti und C2-PCA).

Die ermittelten chemischen Zusammensetzungen der drei Legierungen sind in der Tabelle 5.9 dargestellt.

Tabelle 5.9: Chemische Zusammensetzung von drei ausgewählten Pulvern zur Untersuchung mittels XAS und TEM.

Element	Pulverbezeichnung			Fe ₃ Y	Std. Abweichung
	A1-Zr (MSXI)	B2-Ti (MSXII)	C2-PCA* (MSXIII)		
Fe	61,7	67,0	67,3	67,0	0,8
Cr	15,0	16,0	16,3	-	0,2
Ni	16,2	14,4	14,1	-	0,3
W	1,41	1,48	1,51	-	0,03
Mn	3,7	0,37	0,36	-	0,03
Ti	-	0,15	0,16	-	0,005
V	-	0,15	0,16	-	0,005
Y	0,27	0,17	0,18	32,6	0,005
O	0,6	0,1	0,13	0,3	0,002
C	0,01	0,13	0,3*	0,1	0,04
Zr	1,1	0,02	-	-	0,003

*Stearinsäure als PCA verwendet

Dabei sind besonders der hohe Sauerstoff- und Zirkonium- und Kohlenstoffgehalte der einzelnen Proben farblich hervorgehoben, weil diese für die jeweilige Legierung besonders hoch waren.

In der Tabelle 5.10 sind die Herstellung und besonderen Merkmale der drei Werkstoffe notiert.

Tabelle 5.10: Beschreibung der drei im Vergleich untersuchten Pulver.

Probe	Mahl- schritte	Dauer / h	Ausbeute / wt. %	Besonderheit
A1-Zr	1	40 h	20	Austenitische Vorlegierung; 4:1 Verhältnis von 100Cr6 zu ZrO ₂ Kugeln
B2-Ti	2	40 / 20 h	100 / 90	2-stufiges Mahlen; nur 100Cr6 Kugeln; mit Ti
C2- PCA	2	40 / 12 h	100 / 100	Pulver/ Parameter wie bei B2-Ti; 0,25 wt. % PCA hinzugefügt

Zirkonium

Bis zu der Mahlung A1-Zr wurden hauptsächlich ZrO₂ Mahlkugeln auf Grund des geringeren Anhaftens des duktilen Pulvers und des, wie weiter oben beschriebenen, positiven Effektes von Zirkonium auf die Bildung von Nanopartikeln verwendet.

Nach einer 40 stündigen Mahldauer von austenitischem Grundpulver mit der Zugabe von Fe₃Y befand sich ein außerordentlich hoher Anteil an Zirkonium und somit auch an Sauerstoff mit 1,1 und 0,6 wt. % in der Legierung A1-Zr (vgl. Tabelle 5.9). ZrO₂ ist im Vergleich mit 100Cr6 Mahlkugeln härter und dadurch sehr abriebbeständig [15], was aber auf Grund des immensen Eintrags von Zr nicht bestätigt werden konnte. Die Mikrostruktur im nicht geglähten Zustand kann in der Abbildung 5.1 auf der Seite 112 eingesehen werden. Um die Auswirkungen von Zirkonium auf die Ausbildung von ODS

Partikeln zu untersuchen, wurde das Pulver für 2 Stunden bei 1100 °C wärmebehandelt.

In der Abbildung 5.17 ist ein STEM Bild der Mikrostruktur mit EDX Elementverteilungsbildern der Probe sichtbar. Zirkonium wurde teilweise gemeinsam mit Sauerstoff und Yttrium gefunden (weißer Kreis). In einigen Bereichen der Probe wurde aber auch bloßer ZrO_2 Abrieb mit mehreren Mikrometern im Durchmesser gefunden.

Yttrium ist nicht in das Matrixmaterial gelöst, sondern in eckigen Plättchen mit bis zu 150 nm im Durchmesser in der austenitische Phase eingebettet. Dies ist bedingt durch die ursprüngliche Form des zugegebenen Fe_3Y , welches nicht pulverartig, sondern in Form von dünnen Plättchen vorlag.

In der unmittelbaren Nachbarschaft sind zahlreiche Cr-Mn-Oxide vorzufinden, die sich auf Grund des hohen eingebrachten Sauerstoffgehalts gebildet haben. Das mit einem gelben Kreis markierte Gebiet, welches die hellen Stückchen am unteren Teil des HAADF STEM Bildes schneidet, zeigt, dass dies der Abrieb von ZrO_2 Mahlkugeln ist. Alleine durch die schiere Menge und der Größe der Bruchstücke muss davon ausgegangen werden, dass sich diese negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirken.

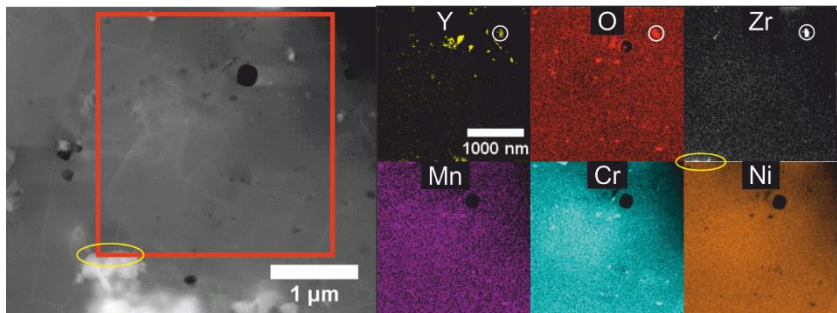


Abbildung 5.17: A1-Zr nach einer 40 stündigen Mahldauer unter Verwendung von 100Cr6 und ZrO_2 Kugeln im Verhältnis von 4:1. Im Anschluss wurde die Probe für zwei Stunden bei 1100 °C geglüht.

Die Cr-Mn-Oxide, sowie die riesigen ZrO_2 Stückchen in Kombination mit den inhomogenen großen yttriumreichen Ausscheidungen, werden bei einer weiteren thermischen Behandlung die Korngröße nicht stabilisieren können. Der Sauerstoffüberschuss wird ebenfalls dafür sorgen, dass die mechanischen Eigenschaften des Materials, besonders die Duktilität und Zähigkeit, weiter verringert werden. Trotz der Verwendung von ZrO_2 Mahlkugeln konnte, wie in der Tabelle 5.10 erkennbar, nur eine geringe Pulverausbeute von 20 wt. % erzielt werden.

Daraus lässt sich schließen, dass ZrO_2 Mahlkugeln, gleichwohl Zirkonium positive Eigenschaften auf die Teilchenbildung haben kann, nicht als Mahlkugelmateriale für die Herstellung von austenitischen ODS Stahl geeignet sind. Aus der Betrachtung der Mikrostruktur heraus überwiegen die negativen gegenüber den positiven Aspekten.

Titan

Die positiven Auswirkungen von Titan auf die Größe und Anzahl der Ausscheidungen in ferritischen ODS Stählen wurden bereits in zahlreichen Veröffentlichungen wiedergegeben [122,123]. Da jedoch im Austenit die Diffusionsgeschwindigkeit niedriger ist als in einem Ferrit, läuft auch die Bildung von Ausscheidungen verändert ab.

Zur Ermittlung des Einflusses von Titan wurden TEM EDX Abbildungen der B2-Ti aufgenommen und mit der A1-Zr in Abbildung 5.1 auf der Seite 112 verglichen. Ein für die B2-Ti Probe repräsentatives Gebiet ist in der Abbildung 5.18 sichtbar. Durch die Verwendung von 100Cr6 Mahlkugeln wurde kein Zr in die Probe eingebracht und ist dementsprechend nicht in den Elementverteilungsbildern abgebildet. Das Titan war bereits im gasverdünsten Grundpulver enthalten und sollte daher in einer homogenen Verteilung vorgelegen haben. Nach einer Gesamtmahldauer von 60 Stunden formten sich unerwarteter Weise trotzdem Titanausscheidungen mit einer Größe von bis zu 100 nm. Sauerstoff konnte nicht in der Nähe der titanreichen Ausscheidungen gefunden werden, was durch die gelben Kreise in der Abbildung verdeutlicht ist.

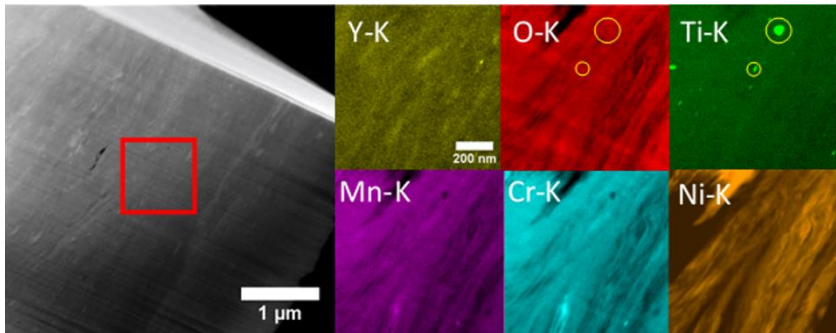


Abbildung 5.18: links: HAADF Bild einer TEM Lamelle von Pulver der B2-Ti, gemahlen im zweiten Schritt für 20 Stunden; rechts: EDX Bilder der einzelnen Elemente.

Da kein elementares Titan vor dem Mahlen hinzugefügt wurde, wurde die Annahme getroffen, dass sich Titan während des mechanischen Legierens in metallischer Form ausgeschieden haben muss.

Das Titan in metallischer Form vorliegt, wird zusätzlich durch die XAS Ergebnisse gestützt, welche in der Abbildung 5.19 gezeigt werden. Der frühe Anstieg der gemessenen Kurve B2-Ti (gekennzeichnet mit A) ist eindeutig durch Titan in einer metallischen Phase hervorgerufen worden.

Das Maximum an der Position B deutet ebenfalls auf die Anwesenheit einer metallischen Phase hin. Nach einer Fouriertransformation in den R-Raum, sichtbar in der Abbildung 5.20, ist das ausgeprägte Maximum der metallischen Phase an der mit dem Buchstaben A gekennzeichneten Stelle bei circa $2,1 \text{ \AA}$ wesentlich besser erkennbar.

Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass die gemessene Kurve nicht vollständig der metallischen Phase zugeordnet werden kann, sondern eine Mischung aus metallischem und oxidiertem Titan darstellt. Im R-Raum liegt das zugehörige Maximum der Oxidverbindung bei circa $1,4 \text{ \AA}$.

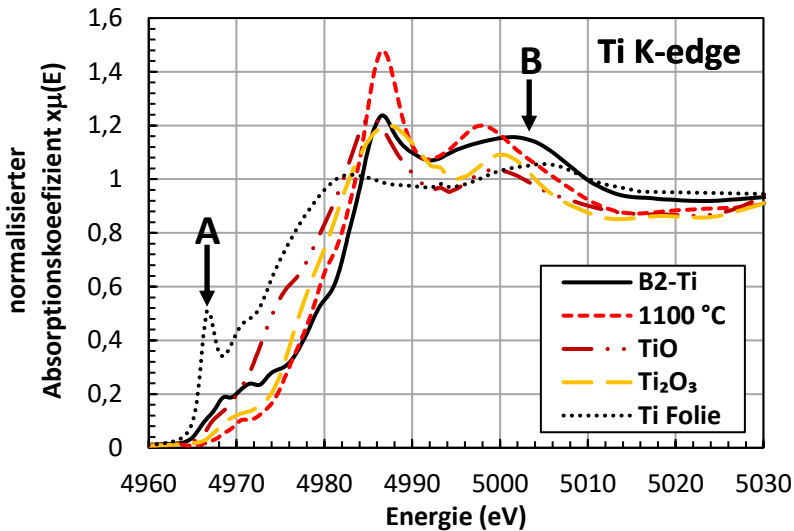


Abbildung 5.19: Graphische Darstellung der Titan K-Kante der B2-Ti vor und nach thermischer Behandlung für 440 Stunden.

Um genauere Informationen über den Oxidationszustand aus der Kurve zu ermitteln, wurde diese mit Referenzmaterialien der Phasen TiO und Ti₂O₃ verglichen. Dabei sollte auch der Einfluss der aufgewendeten Temperatur der Wärmebehandlung ermittelt werden. Die Abbildung 5.20 zeigt, dass bereits die bei 700 °C geglühten Pulverproben fast vollständig oxidiert sind. Die bei 1100 °C geglühte Probe weist hauptsächlich Merkmale der Ti₂O₃ Phase auf, jedoch mit einigen Abweichungen. Diese können durch weitere Phasen, wie fein verteilte komplexe Y-Ti-O Strukturen, erzeugt worden sein. Andere Forschungsergebnisse zeigen ebenfalls ein Auftreten von Ti₂O₃ neben Y-Ti-O reichen kleinen Partikeln in extrudierten ferritischen ODS Legierungen [124]. Wichtig zu erwähnen ist jedoch, dass ohne eine Wärmebehandlung des Pulvers weder im TEM noch in der APT Hinweise für die Bildung von Y-Ti-O Ausscheidungen gefunden wurden. Die Annahme, dass diese Partikel sich bereits während des mechanischen Legierens bilden, wie es in einem kürzlich

veröffentlichten Bericht von C.A. Williams [125] behauptet wurde, kann für die Herstellung von austenitischen ODS Stahl nicht bestätigt werden. Titan wurde nach dem mechanischen Legieren nicht in der Nähe von Yttrium gefunden.

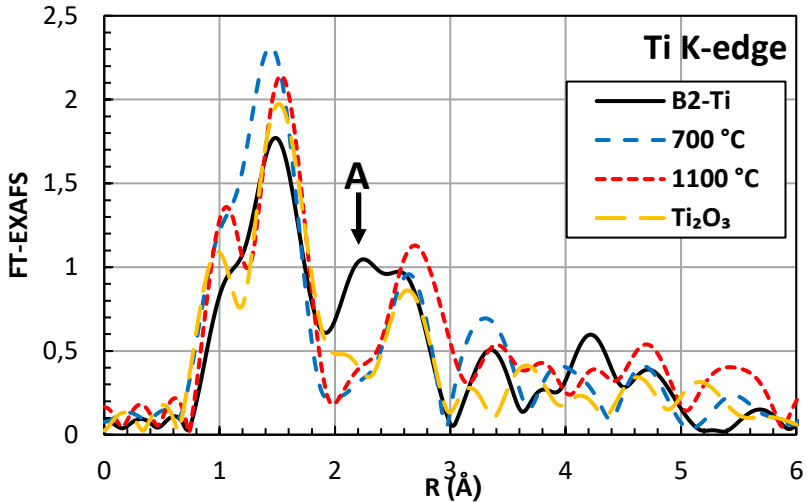


Abbildung 5.20: Fourier-Transformierte der Ti K-edge Spektren nach 440 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen im Vergleich mit Ti₂O₃.

Zusammengefasst werden kann, dass sich nach einer thermischen Behandlung Ti₂O₃ Partikel, neben einer Anzahl weiterer kleinerer Partikel mit unbestimmter Zusammensetzung, gebildet haben. Auf Grund der sehr geringen Gibbs-Energie von Ti₂O₃ von -1.092.659 J/mol ist die Erzeugung dieser sehr stabilen Phase als sinnvolle Feststellung einzustufen [126].

In TEM Aufnahmen von dem geglühten Material bei 700, 900 und 1100 °C für 440 Stunden (im Anhang in den Abbildung 8.1 - Abbildung 8.4) sind Anreicherungen von Yttrium an zuvor entstandenen Ti₂O₃ Teilchen zu erkennen. Nach 440 Stunden bei 900 °C haben sich erstmals messbare

größere Y-Ti-O Ausscheidungen gebildet. Das bedeutet, dass die gebildeten Ti_2O_3 Ausscheidungen stabil sind und sich mit der Anwesenheit von Yttrium zu Komplexoxiden umformen. Demnach muss angenommen werden, dass einzig das Titan im metallischen Zustand für die Entstehung der präferierten $Y_2Ti_2O_7$ Teilchen zur Verfügung steht und sich die großen Ti_2O_3 Teilchen nicht auflösen.

Sakasegawa et al. [127] haben die Entstehung von $Y_2Ti_2O_7$ in ferritischen ODS Stählen untersucht und dabei entdeckt, dass bis zu einem Durchmesser der Ausscheidungen von 18 nm nicht die für die $Y_2Ti_2O_7$ Ausscheidungen notwendige stöchiometrische Verteilung von 1 zwischen Yttrium und Titan zu finden ist. Es wurde angenommen, dass sich die Ausscheidungen erst durch fortschreitende Diffusionsprozesse entwickeln und daher die kleinen Ausscheidungen ein stark streuendes Verhältnis von Y/Ti aufweisen. Erst sobald eine nicht definierte kritische Größe der Partikel erreicht wird, formen sich aus den $Y_xTi_yO_z$ Partikeln die erwünschten $Y_2Ti_2O_7$ Ausscheidungen.

Diese Annahme ist mit den hier gefundenen Partikeln im Pulver kompatibel. Durch die erhöhten Temperaturen beim Glühen kommt es zu einer stärker geordneten Gitterstruktur, was durch die verringerte Breite der Peaks besonders im Bereich von 1 bis 2 Å in der Abbildung 5.20 deutlich wird. Eine längere thermische Belastung, wie in dieser Studie, führt dann ausschließlich zum Wachsen der Teilchen.

Diese Entdeckung steht aber auch im Widerspruch zu einigen Studien, die an extrudiertem oder heißgewalztem Material durchgeführt wurden. Beispielsweise haben Ribis et al. [34] gezeigt, dass besonders die sehr kleinen Ausscheidungen die Pyrochlorstruktur des $Y_2Ti_2O_7$ aufweisen. Begründet wird dies mit einer wesentlich kleineren Grenzflächenenergie von $Y_2Ti_2O_7$ im Gegensatz zu Y_2O_3 . Auf Grund dessen läuft das Wachstum dieser kleinen Partikel wesentlich langsamer ab. Berücksichtigt man dies, sollte bei einer wesentlich längeren thermischen Behandlung eine bimodale Verteilung aus kleinen $Y_2Ti_2O_7$ Partikeln und größeren Partikeln mit anderer chemischer Zusammensetzung entstehen. So würden die großen Ti_2O_3 oder auch Cr_2O_3 Ausscheidungen stark in ihrer Größe anwachsen können. Zur Vermeidung einer bimodalen Verteilung müssen die Mahlparameter, sowie die chemische

Zusammensetzung für jede austenitische ODS Legierung einzeln entwickelt werden.

Nichtsdestotrotz konnte durch die durchgeführten Messungen eine Erklärung für die Existenz und das Wachstum der titanreichen Phase, von der viele Veröffentlichungen berichteten [18,105,124,128], gegeben werden. Auf die genaue strukturelle Zusammensetzung der Nanoteilchen wird in dem Kapitel 5.3 eingegangen.

Kohlenstoff

Kohlenstoff nimmt innerhalb des Werkstoffes eine besondere Position ein. Kohlenstoff wurde als Verunreinigung durch den Abrieb der Rotoren, der Mahltrommel und den Mahlkugeln in das Material eingetragen, aber auch in Form von Stearinsäure als PCA gezielt dem Pulver hinzugefügt. Kohlenstoff hat einen Gewichtsanteil von 75,93 % in Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$).

Aus diesem Grund wird einerseits in diesem Abschnitt gezeigt, wie sich der Kohlenstoff in dem mechanisch legierten Pulver nach Erhitzen auf 1100 °C für 40 Stunden verhält und andererseits wie und wann der Kohlenstoff über Abrieb in das Pulver gelangte. Anschließend wird die Prozesskette untersucht, um die Auswirkungen eines PCAs auf das Ergebnis und die Homogenität bezüglich der Verteilung der Elemente zu überprüfen und mit der Mikrostruktur im Halbzeug zu vergleichen.

Diese ausführlichen Untersuchungen wurden durchgeführt, da sich durch die Hinzugabe eines PCA die Pulverausbeute beim Mahlprozess auf 100 % erhöhen ließ. Der Anteil des notwendigen PCA ist hierbei abhängig von der Mahldauer und den gewählten Mahlgeschwindigkeiten [116,129].

Bei der Analyse der MSXIII und MSXIV ließen sich der durch Verunreinigung und durch den PCA eingebrachte Anteil von Kohlenstoff, auf Grund der exakten Einwaage, sehr gut innerhalb einer Messung trennen.

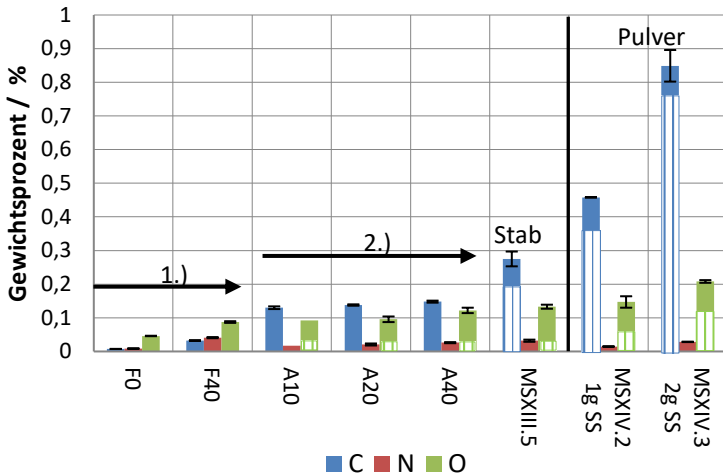


Abbildung 5.21: Verunreinigungen im Verlauf eines zweistufigen Mahlprozesses (Mahlschritte sind mit 1.) und 2.) gekennzeichnet) der MSXIII.5 als Pulver und als Stab; Vergleichend ist Pulver der MSXIV.2 und MSXIV.3 dargestellt; Linien stellen die berechnete Verunreinigung durch Stearinsäure und Zugabe von elementaren Pulvern dar.

Dadurch war es möglich den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalt der MSXIII und MSXIV über den mechanischen Legierungsprozess hinweg bis zum fertigen Stab zu ermitteln. Die gemessenen Werte in Gewichtsprozent sind über die einzelnen Mahldauern in der Abbildung 5.21 aufgetragen. „F“ steht in dieser für die Ferritmühle (erste Mahlung) und „A“ für die Austenitmühle. Hinter diesem Index steht als Zahl die Mahldauer des jeweiligen Schrittes in Stunden geschrieben.

Es ist zu erkennen, dass es während des ersten Mahlschrittes zur Herstellung von ferritischem ODS Stahl bereits zu einer Erhöhung des Stickstoff- und Sauerstoffanteils in dem Pulver von 0,009 auf 0,04 bzw. 0,046 auf 0,087 wt. % kommt. Das ist dem in der Mühle enthaltenden Restsauerstoff sowie dem hinzugefügten elementaren Chrompulver geschuldet. Trotz mehrfachen

Spülens mit Argon oder Stickstoff konnte diese Verunreinigungen nicht verhindert werden.

Der Kohlenstoffanteil wurde durch Abrieb während der ersten Mahlung um 0,022 % erhöht. Während des zweiten Mahlschrittes ist nur ein geringer Anstieg von Sauerstoff und Kohlenstoff erkennbar. Jedoch zeigt sich eine enorme Erhöhung des Kohlenstoffanteils zwischen der ersten und der zweiten Mahlung. Dieser ist bedingt durch die Zugabe von Stearinsäure und müsste sich laut Berechnungen um 0,19 % auf einen Wert von circa 0,21 % erhöhen. Es wurde aber nur eine Erhöhung auf 0,14 % detektiert. Erst im Stabmaterial nach der Extrusion konnte ein erhöhter Kohlenstoffanteil von 0,275 % festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung dafür kann die unregelmäßige Verteilung von Kohlenstoff in dem gemessenen Pulver sein.

Der Sauerstoff- und Stickstoffeintrag war weitestgehend auf einem konstanten Niveau verblieben. In der Abbildung mit linierten Balken gekennzeichnet sind die berechneten, durch Stearinsäure verursachten, Verunreinigungen dargestellt. Subtrahiert man deren Anteil bleibt ein Eintrag von Kohlenstoff im Verlauf der beiden Mahlschritte von insgesamt 0,085 % übrig. Diese setzen sich aus einer Erhöhung von 0,025 % durch den ersten und 0,06 % durch den zweiten Mahlschritt zusammen.

Der höhere Kohlenstoffeintrag im zweiten Mahlschritt ist durch die Zugabe von elementarem Nickelpulver zu erklären, welches im Grundzustand einen Anteil von 0,156 wt.% Kohlenstoff enthält. Bezieht man das in die Berechnungen ein, so ergibt sich eine Erhöhung des Kohlenstoffanteils um 0,023 %. Die finalen Werte für die Erhöhung von Kohlenstoff durch Abrieb, exklusive der von außen eingebrachten Verunreinigungen, betragen 0,025 und 0,037 % für die jeweils 40 stündigen Mahlschritte.

Im Vergleich sind die Pulver der MSXIV.2 und MSXIV.3 abgebildet, welche mit 0,5 % und 1 % Stearinsäure gemahlen wurden. Dementsprechend weisen diese einen Kohlenstoffanteil von 0,46 und 0,85 wt. % vor. Vergleicht man den Eintrag an Kohlenstoff zwischen den drei Mahlstudien, sieht man, dass der Abrieb von Kohlenstoff hauptsächlich nur von der Mahldauer abhängig ist. Ob eine ferritische oder austenitische Matrix während des Mahlens vorliegt, hat keinen Einfluss auf den Kohlenstoffeintrag.

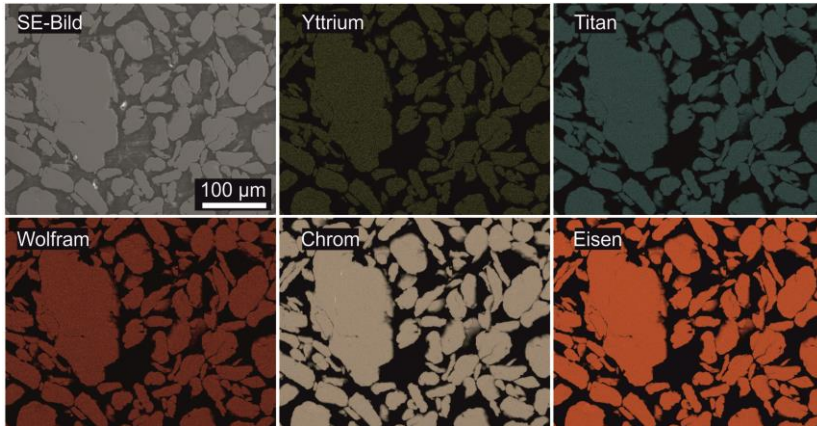


Abbildung 5.22: Ferritisches ODS Pulver der MSXIV.2 nach dem ersten mechanischen Legieren für 20 Stunden (vgl. Tabelle 8.1).

Abschließend musste geklärt werden, inwiefern Stearinsäure als PCA die Elementverteilung während des mechanischen Legierens beeinflusst. Aus diesem Grund sind in der Abbildung 5.22 und der Abbildung 5.23 das Pulver der MSXIV.2 nach dem ersten und dem zweiten Mahlschritt in REM EDX Bildern präsentiert. Für das Material der C2-PCA wurden 0,5 g Stearinsäure auf 200 g Pulvermenge vor dem mechanischen Legieren in die Mahltrommel für 12 Stunden hinzugefügt. Man beachte in den Abbildungen die unterschiedlichen Vergrößerungen, die an die jeweilige Pulverpartikelgröße angepasst wurden.

Aus der Betrachtung der Abbildung 5.22 wird ersichtlich, dass in dem ferritischen Pulver nach 20 Stunden Mahldauer alle Elemente, und besonders auch das Yttrium, homogen in den Partikeln verteilt sind. Nach dem Hinzufügen von Nickel und dem mechanischen Legieren für 12 Stunden tritt eine lamellare Struktur auf, die aus Nickel und der ferritischen Matrix besteht. Diese ist der Abbildung 5.23 gezeigt. Die Abstände der Nickellamellen zueinander sind kleiner als $5\ \mu\text{m}$. Dies wird per Definition nicht als atomare Lösung bezeichnet [15]. Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass sich

auf Grund des hohen Nickelanteils und den hohen Temperaturen bei der Umformung eine austenitische Phase bildet. Die Diffusion wird zusätzlich etwaige Konzentrationsunterschiede ausgleichen.

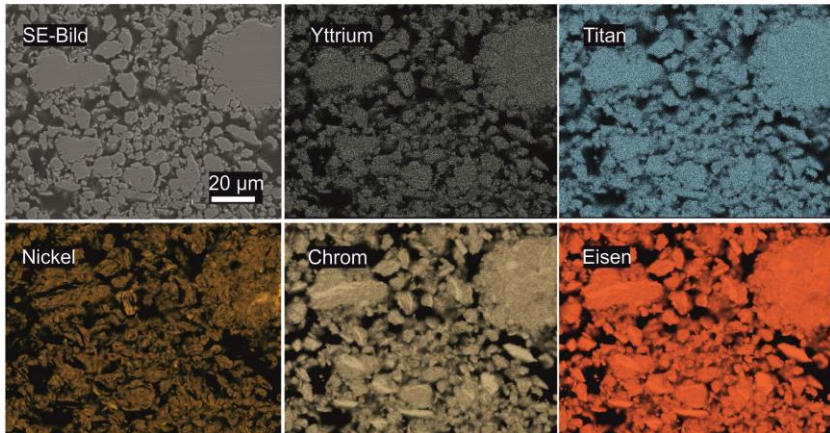


Abbildung 5.23: Austenitisches ODS Stahl Pulver der MSXIV.2 nach dem zweiten mechanischen Legieren für 12 Stunden unter Einsatz eines PCAs (vergl. Tabelle 8.1).

Anschließend wurde der Einfluss des kohlenstoffreichen PCAs nach einer Wärmebehandlung von 40 Stunden bei 1100 °C durchgeführt. Dies dient der Untersuchung, ob und wie der PCA die Entstehung von Ausscheidungen beeinflusst.

Folgender Ansatz soll dabei überprüft werden:

Die ODS Ausscheidungen bilden sich ebenfalls bevorzugt an Korngrenzen, Versetzungen oder Gitterdefekten bzw. in Gebieten, in denen eine Diffusion von Sauerstoff zu den ausgeschiedenen Yttriumatomen erleichtert ist. Sind jedoch die Versetzungen und Bereiche mit Spannungen mit Kohlenstoff besetzt, werden sich auf Grund der reduzierten Anzahl an energetisch günstigen Positionen weniger ODS Partikel bilden. Zusätzlich wird das vorhandene Titan von Kohlenstoff zu Karbiden gebunden und in der Diffusion

beschränkt, was ebenfalls die Wahrscheinlichkeit zur Bildung der gewünschten $Y_2Ti_2O_7$ Phase verringert. In einem HAADF Bild im STEM Modus mit der Elementverteilung wurde die Mikrostruktur ausgewertet. Die Abbildung 5.24 zeigt in dem linken oberen HAADF Bild einige vergrößerte Teilchen. Zwei davon wurden per Linienscans, dargestellt durch die Pfeile mit den Bezeichnungen A und B, genauer analysiert. Der dazugehörige Elementverlauf ist in den beiden unteren Graphen aufgezeigt.

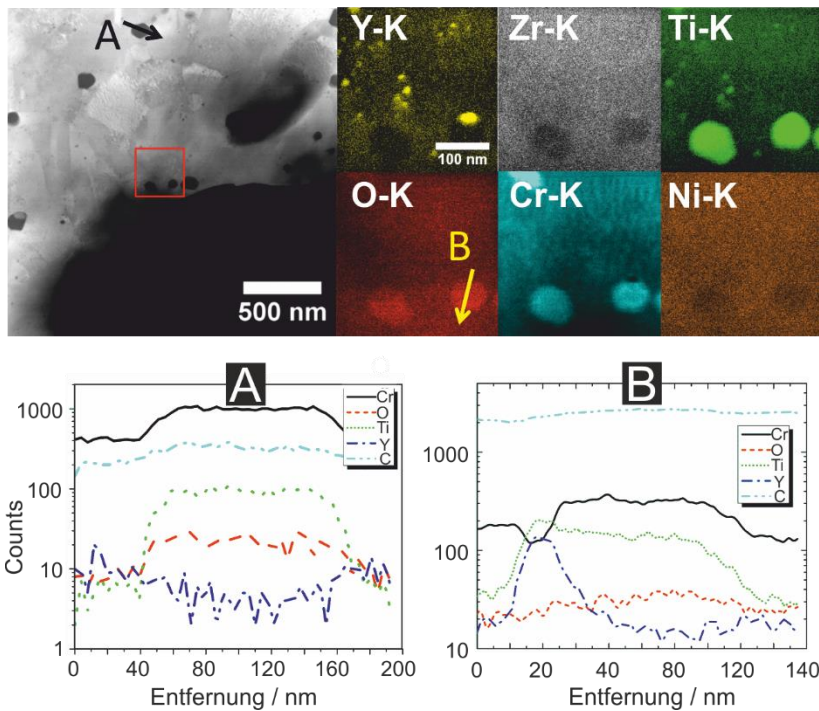


Abbildung 5.24: HAADF STEM Abbildung der C2-PCA nach 40 Stunden Wärmebehandlung bei 1100 °C mit der Elementverteilung aus dem EDX; unten: Zwei zusätzliche Linienscans „A“ und „B“ zur Ermittlung der chemischen Struktur der großen Ausscheidungen.

Aus diesem lässt sich entnehmen, dass die zugehörigen Kurven der Elemente Chrom, Kohlenstoff, Titan und Sauerstoff einen starken Anstieg in dem Bereich des in „A“ gemessenen, circa 160 nm großen Teilchens, aufweisen. Zu beachten ist, dass die Ordinate in logarithmischer Darstellung aufgetragen wurde. Partikel B weist eine ähnliche Zusammensetzung wie Partikel A auf, jedoch ist an diesem eine kleinere circa 20 nm große Ausscheidung aus Y-Ti-O angelagert. Die großen Ausscheidungen sind frei von Yttrium. Durch die hohe Diffusivität des Kohlenstoffes werden Chrom und Titan zu Karbiden gebunden. Titan und Yttrium bilden trotzdem gemeinsam Ausscheidungen mit einem Durchmesser kleiner 20 nm, wie man in den Bildern der Elementverteilung dieser beiden Elemente sehen kann.

Auf Grund der energetisch günstigen Position an Tripelpunkten, also dort wo sich drei Körner berühren, treten die Partikel häufig auf diesen Positionen der Korngrenze auf [46].

Berechnet man das optimale Verhältnis von Yttrium, Titan und Sauerstoff unter der Annahme, dass diese komplett in $Y_2Ti_2O_7$ umgesetzt werden, und vergleicht es mit dem wahren Gehalt in der Probe P2-PCA in der Tabelle 5.11, wird deutlich, dass schon kleine Abweichungen die Mikrostruktur stark verändern können.

Ein zu hoher Titangehalt und etwas zu wenig Sauerstoff sorgen in der Probe C2-PCA dafür, dass sich große Titankarbide bilden können, deren Entstehung durch den hohen Anteil an Kohlenstoff begünstigt wird. Trotzdem findet man in vielen Veröffentlichungen die Empfehlungen zu einem wesentlich höheren Titangehalt, welcher dann den Kohlenstoff und Stickstoff abbinden kann [130,131] und damit eine positive Wirkung auf die Mikrostruktur hat.

Tabelle 5.11: Verhältnis von Yttrium, Titan und Sauerstoff.

Elemente:	Verhältnis		
	Yttrium	Titan	Sauerstoff
Optimum	1	0,54	0,86
C2-PCA	1	0,89	0,72

Die Y K-edge Spektren der Röntgenabsorptionsspektroskopie für die Proben B2-Ti und C2-PCA nach dem mechanischen Legieren im wärmebehandelten Zustand sind vergleichend in der Abbildung 5.25 visualisiert. Durch den Vergleich ist es möglich einen direkten Einfluss von dem kohlenstoffreichen PCA auf das mechanische Legieren auszumachen. Im Anhang in der Abbildung 8.5 sind der Vollständigkeit halber die XANES und EXAFS Spektren für Titan dargestellt, aber zum Evaluieren des mechanischen Legierens sind die Ergebnisse der Y K-Kante besser geeignet.

Der erste Anstieg der Kurve der Abbildung 5.25 und die Energie direkt an der Absorptionskante, bezeichnet mit A und B zeigen auf, dass das Yttrium in beiden Legierungen B2-Ti und C2-PCA direkt nach dem mechanischen Legieren in metallischer Form vorliegt.

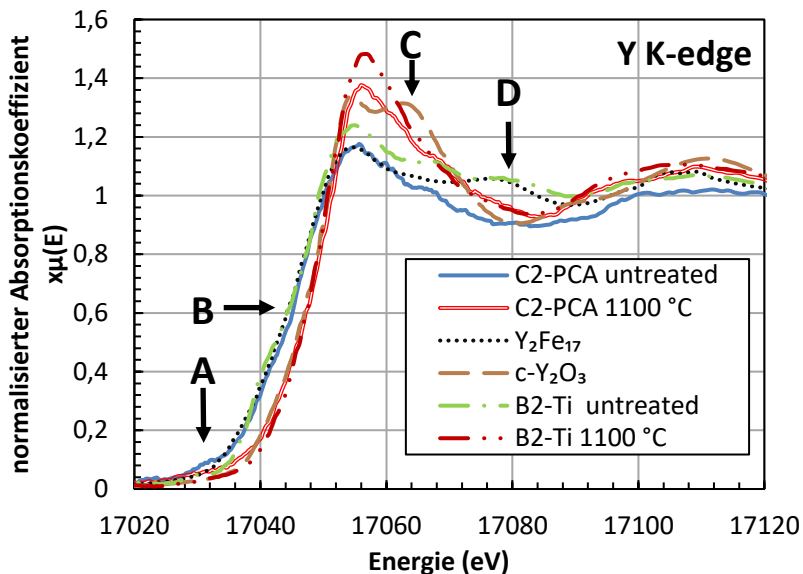


Abbildung 5.25: Vergleich der B2-Ti und C2-PCA zur Ermittlung des Einflusses von Kohlenstoff.

Mit Titan (siehe Anhang) verhält es sich ähnlich, außer dass das Titan in C2-PCA etwas stärker oxidiert ist, was man an den Intensitäten der ersten Koordinationsschale von Titan erkennt. Bei 2,2 Å ist der Peak der metallischen Phase erkennbar, welche für beide Materialien nach der Wärmebehandlung verschwunden ist.

Yttrium ist nach einer Wärmebehandlung bei 1100 °C ebenfalls komplett oxidiert, was dem Minimum im Punkt D zu entnehmen ist. Die Doppelspitze des Referenzmaterials c-Y₂O₃ ist bei beiden Materialien nicht sehr stark ausgeprägt, aber im Vergleich mit den Kurven direkt nach dem mechanischen Legieren erhöht. Yttrium ist zwar oxidiert, aber nur teilweise in die Y₂O₃ Phase übergegangen.

Aus diesen Erkenntnissen lässt sich ableiten, dass der Prozess des mechanischen Legierens trotz eines PCAs erfolgreich abgelaufen ist. Das bedeutet, dass die Bildung der Ausscheidungen nicht direkt durch das Hinzufügen eines PCAs betroffen ist, aber sehr wohl die Entstehung von Cr(Ti)-O(C) reichen Ausscheidungen gefördert wird.

Da die Proben aus gepresstem und wärmebehandeltem Pulver bestehen und nicht den dynamischen Rekristallisationsprozess bei der Extrusion oder dem Heißwalzen erfahren haben, können keine Schlussfolgerungen auf die reale Mikrostruktur oder die Eigenschaften von Halbzeugen gezogen werden. Ausschließlich konnte gezeigt werden, dass der PCA ein mechanisches Legieren ermöglicht und dieser keinen direkten Einfluss auf die ODS Partikelbildung hat.

Trotzdem sollen nachfolgend einige theoretische Überlegungen zu diesem Themengebiet diskutiert werden:

Es ist hinreichend bekannt, dass sich der Kohlenstoff als Zwischengitteratom bevorzugt in die Zugspannungsfelder von Versetzungen einlagert. Dies geschieht zur Verringerung der Gesamtenergie des Systems. Außerdem weist Kohlenstoff auf Grund der geringen Größe eine sehr hohe Diffusivität auf. Kombiniert man dieses Wissen mit der Kenntnis, dass die Rekristallisation von der gespeicherten Energie, der Temperatur und von möglichen grob ausgeschiedene Phasen, die als Rekristallisationsfläche dienen, abhängt, so ergibt sich folgende Frage:

Bildet der Kohlenstoff grobe Ausscheidungen, die die Rekristallisation erleichtern, oder hält er infolge einer Verringerung der Zugspannungen durch Versetzungen die Rekristallisation zurück?

Um diese Frage zu beantworten, müssen Halbzeuge, die einen kohlenstoffreichen PCA enthalten, hergestellt und nach längeren Wärmebehandlungen untersucht werden. Dies wird in einem späteren Kapitel zur thermischen Stabilität durchgeführt. Nachdem die Mikrostruktur im Pulver ausführlich diskutiert wurde, soll zunächst nun die Mikrostrukturentwicklung vom Pulver hin zum Halbzeug gezeigt werden.

5.2 Mikrostrukturentwicklung von Pulver zum Halbzeug ohne PCA

Nachdem die Einflüsse der Elemente auf die Mikrostruktur im Pulver untersucht wurden, wird in diesem Abschnitt die Mikrostruktur der MSIX nach drei unterschiedlichen Prozessschritten charakterisiert. Dafür wurden STEM EDX Aufnahmen von gemahlenem Pulver und von heißgewalztem Material mit und ohne eine thermische Behandlung von 1100 °C für 40 Stunden aufgenommen und verglichen.

Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Mahlstudien sind in der Tabelle 5.12 auf Seite 169 niedergeschrieben.

Die Abbildung 5.26 zeigt die Mikrostruktur einer Pulverprobe. Die Probenpräparation wurde nach dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren (Abschnitt 4.4.2.1 auf Seite 103) durchgeführt. Ein relativ großer Bildausschnitt wurde dabei verwendet, um einen Überblick über die Mikrostruktur zu erhalten und mögliche große Ausscheidungen zu analysieren. Die hellen Stellen in der links abgebildeten HAADF Aufnahme stellen Oxide dar. Hauptsächlich Chrom und auch Titan haben Oxide mit einer Größe von bis zu 100 nm gebildet. Dies ist begründet durch deren höhere Affinitäten zum Sauerstoff im Vergleich mit Eisen. Wolfram ist homogen verteilt, jedoch sieht man in der Elementverteilung von Wolfram und Nickel

mehrere circa 500 nm große dunkle Gebiete. Analysen dieser Zonen haben gezeigt, dass es sich dabei um ZrO_2 handelt. Der Abrieb der Mahlkugeln ist als komplett inkohärente Phase zwischen den Körnern des Austenits eingelagert. Yttrium ist relativ homogen in der Matrix verteilt und hat noch keine größeren Ausscheidungen gemeinsam mit Titan gebildet.

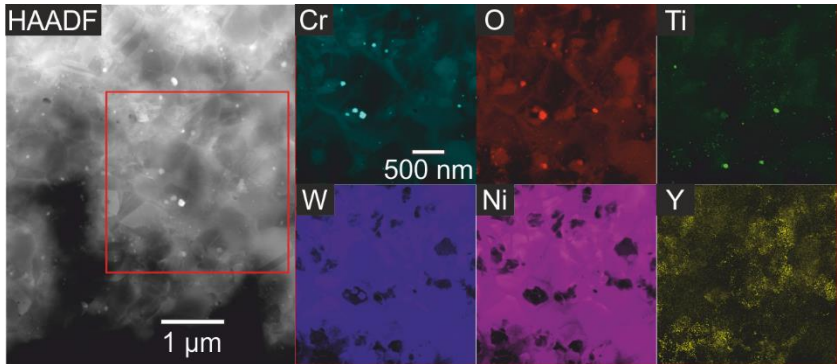


Abbildung 5.26: STEM EDX Aufnahmen von Pulver der MSiX nach 20 Stunden Mahldauer; Probenherstellung bei 700 °C / 1000 MPa.

Die zur Herstellung der TEM Proben aufgewendeten 700 °C haben ausgereicht, um bei einem Druck von 1000 MPa die Diffusion zu ermöglichen, durch welche die Konzentrationsunterschiede von Nickel ausglich und Chromoxide ausgeschieden wurden. Die gezeigten Chromoxide könnten allerdings auch bereits beim Mischen der Pulver durch die Zugabe von elementarem Chrompulver in die Mahltrommel gelangt sein. Diese würden sich durch ihre chemische Stabilität während des Mahlens nicht zwangslösen. Bei zukünftigen Mahlstudien sollte daher die Zugabe von elementarem Chrompulver vermieden werden.

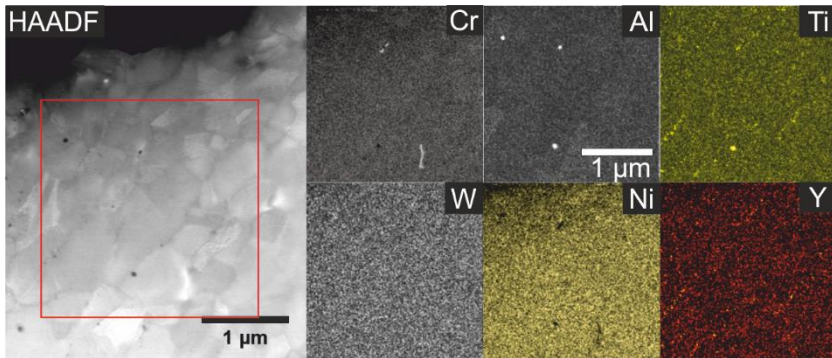


Abbildung 5.27: STEM EDX Aufnahmen von heißgewalztem Material der MSIX.

Nach dem Heißwalzen des Pulvers wurde ein Gebiet ähnlicher Größe analysiert, sichtbar in der Abbildung 5.27. Man erkennt, dass die Elemente Wolfram und Nickel sehr homogen in der Matrix verteilt sind. Jedoch sind Aluminiumoxide als Verunreinigungen in Form von runden Partikeln detektierbar. Diese werden durch den Herstellungsprozess des Stahlpulvers eingebracht und können nur sehr schwer verhindert werden.

An einer Korngrenze ist eine Anreicherung von Chrom ersichtlich. Bei dieser könnte es sich auch wieder um das anfangs hinzugefügte, elementare Chrompulver handeln, welches während des mechanischen Legierens hier in der lamellenartigen Form angelagert wurde. Die für die Bildung der ODS Partikel verantwortlichen Elemente Titan und Yttrium sind sehr fein verteilt und haben gemeinsam sehr kleine Ausscheidungen vor allem auch auf den Korngrenzen gebildet. Vereinzelt sind etwas größere Titanausscheidungen in Kombination mit Aluminium erkennbar. Durch die hohen Walztemperaturen von 1100 °C ist die Weglänge der Atome bei der Diffusion durch die austenitische Matrix wesentlich größer. Die Mikrostruktur ist daher gegenüber dem Pulver stark verändert und wesentlich homogener. Diese Veränderung der Mikrostruktur ist auch auf die Umformung und die dabei ablaufende dynamische Rekristallisation zurückzuführen.

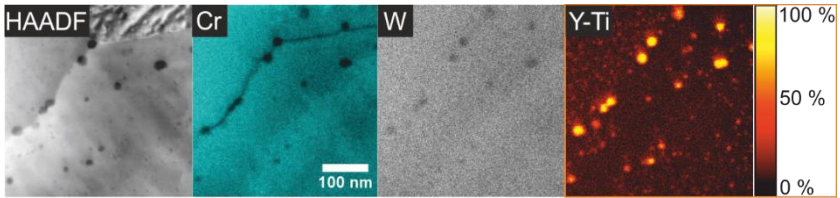


Abbildung 5.28: STEM EDX Aufnahmen der heißgewalzten MSIX nach 40 Stunden bei 1100°C.

Interessanterweise konnte in dem untersuchten Gebiet der TEM Probe kein ZrO_2 gefunden werden. Auf Grund des sehr kleinen untersuchten Bereichs muss davon ausgegangen werden, dass dieses inhomogen im Gefüge verteilt vorliegt. Eine Anreicherung von Wolfram an den Korngrenzen, wie es in ferritischen ODS Stählen beobachtet werden kann, ist auch im heißgewalzten Zustand nicht sichtbar.

Nach einer thermischen Behandlung von 40 Stunden bei 1100 °C haben sich sehr viele feine Ausscheidungen innerhalb der Körner gebildet. Die Mikrostruktur ist in der Abbildung 5.28 dargestellt. Um die neu auftretenden Effekte nach der Wärmebehandlung aufzuzeigen wurde eine höhere Vergrößerung für die Aufnahmen gewählt. Bilder der Aluminium-, Wolfram- und Nickelementverteilung sind nicht gezeigt, da diese Elemente nicht messbar bzw. sehr homogen verteilt waren. Bei Chrom hingegen kam es zu einer Verarmung auf den Korngrenzen von circa 3,5 wt. % gegenüber dem Matrixmaterial. Der Diffusionsprozess über die Korngrenzen ermöglichte es den Substitutionsatomen durch die Interaktion mit Leerstellen zu energetisch günstigeren Positionen zu wandern.

In diesem Zusammenhang ist auch auffällig, dass besonders die Korngrenzen von yttrium- und titanreichen Partikeln dekoriert sind. Die Ausscheidungen auf den Korngrenzen sind im Verhältnis zu den sich im Korn befindenden ODS Partikeln bis zu 10 Mal größer im Durchmesser. Der Anteil an Ausscheidungen ist insgesamt sehr hoch, und trotz einer langen Wärmebehandlung von 40 Stunden bei hohen Temperaturen sind die Ausscheidungen relativ homogen verteilt. Nachdem die Mikrostruktur im Überblick in den verschiedenen

Stadien präsentiert wurde, soll anschließend die ODS Partikel untersucht werden. Um die Größenverteilung der Ausscheidungen und deren Beziehung zum Matrixmaterial besser zu beschreiben, werden im nächsten Kapitel hochauflösende TEM Bilder der ODS Teilchen ausgewertet.

5.3 Charakterisierung der Dispersoide im Halbzeug

Die erzielten Ergebnisse zur Beschreibung der Dispersoide sind in zwei Abschnitte unterteilt. Der erste Teil bezieht sich auf die Orientierungsbeziehung zwischen der austenitischen Matrix und den Ausscheidungen, während der zweite Teil die Bestimmung der Größenverteilung in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und der Glühdauer charakterisiert.

Daran anschließend wird ein Vergleich der Mikrostruktur der heißgewalzten und extrudierten Materialien gezeigt. Abschließend wird auf den Einfluss von einem PCA auf die Entstehung von ODS Ausscheidungen eingegangen und ein Zusammenhang zwischen der Ausscheidungsgröße mit der Korngröße hergestellt.

Die heißgewalzten Materialien MSVI, MSVIII und MSIX sind insgesamt zu fünf Blechen verarbeitet worden. Dies sind die Materialien, die hinsichtlich der ODS Partikel genauer untersucht wurden.

Die chemische Zusammensetzung der heißgewalzten Materialien und der extrudierten MSXIII und XIV sind in der Tabelle 5.12 zusammengefasst. Die Hintergrundfarben der Zeilen in der Tabelle geben den Zustand des Werkstoffes an: das Material ist extrudiert bzw. gewalzt (grün), nur gewalzt (orange) oder nur extrudiert (blau) worden.

Tabelle 5.12: Chemische Zusammensetzung der heißgewalzten Bleche (orange) und Stäbe (blau) in wt. %; Beide Formgebungsverfahren wurden bei der MSVI und MSVIII angewendet (grün).

MS	Fe	Cr	Ni	Ti	Y	W	V	Mn	Zr	O	C	1. / 2. Schritt	Ausbeute 1. / 2. Mahlung
VI	Bal.	16,7	13,7	0,20	0,19	0,9	-	-	0,45	0,38	0,08	30 h / 30 h	100 % / 65-75 %
VIII	Bal.	16,1	14,0	0,15	0,19	1,6	0,7	0,7	0,25	0,25	0,03	40 h / 30 h	100 % / 85-90 %
IX	Bal.	16,3	14,6	0,13	0,17	1,2	-	0,4	0,26	0,13	0,06	20 h / 20 h	100 % / 80-90 %
XIII	Bal.	14,6	12,1	0,15	0,14	1,4	0,16	0,4	-	0,11	0,35	40 h / 10 h	100 % / 100 %
XIV	Bal.	16,0	14,4	0,1	0,1	1,0	0,01	0,1	-	0,27	0,49	40 h / 12 h	100 % / 100 %

5.3.1 TEM

HRTEM Aufnahmen der MSVI, MSVIII im heißgewalzten und der MSXIII im extrudierten Zustand wurden hier exemplarisch für die Untersuchung der Orientierungsbeziehung herangezogen. Durch Kippung der TEM Probe auf eine Zonenachse der austenitischen Matrix konnten diese näher untersucht werden.

Zunächst soll auf einige Besonderheiten, die bei der Untersuchung von sehr kleinen Körnern mit ODS Partikeln und einer hohen Versetzungsdichte auftreten, eingegangen werden.

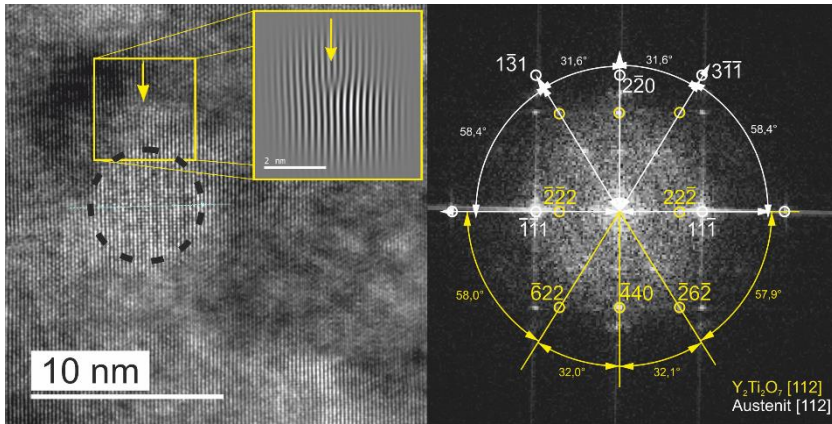


Abbildung 5.29: Eine circa 6 nm große Ausscheidung mit einem Ashby-Brown Kontrast (schwarz umrandet) in der heißgewalzten MSVI; das Bild der FFT des (111) Reflexes vom Austenit zeigt eine Versetzung; eine achsenparallele Beziehung zwischen der Matrix M und Partikel P ist mit $M(112) \parallel P(112)$ erkennbar; alle anderen Ebenen der Matrix und Partikel sind jeweils in Paaren parallel zueinander.

In der Abbildung 5.29 ist eine im Durchmesser circa 6 nm große Ausscheidung in der heißgewalzten MSVI zu erkennen. Durch die Überlagerung der Gitter der austenitischen Matrix, unter- und oberhalb der Ausscheidung, und des Partikels entsteht ein Ashley-Brown Kontrast oder Moiré Effekt. Dieser stellt eine Superposition der Gitter der Ausscheidung und der Matrix dar und ist durch das Hell-Dunkel Streifenmuster innerhalb des gestrichelten Bereichs im HRTEM Bild erkennbar. Jede helle Linie stellt dabei eine perfekte Übereinstimmung der Gitter dar, unter der Voraussetzung, dass keine Verdrehung der beiden Gitter vorliegt. Demnach liegt zwischen zwei hellen Linien genau eine eingeschobene Halbebene, die auch als geometrisch notwendige Versetzungen bezeichnet werden.

Auf der rechten Seite ist die schnelle Fourier-Transformierte (FFT) des HRTEM Bildes sichtbar. Die Indizierung der Reflexe wurde über die Winkel und dem Abstand im reziproken Gitter bestimmt. Durch ein FFT ausschließlich von dem

Partikel im Vergleich mit einem FFT von dem Matrixmaterial können wie einzelnen Reflexe zugeordnet werden.

Die Intensitäten der einzelnen Reflexe sowie deren mögliche Auslöschungen, wurden durch die Atomformfaktoren mit Hilfe von Softwaresimulationen ermittelt. Auf Grund von Symmetrien ist es nicht notwendig alle Reflexe zu indizieren. Es muss beachtet werden, dass zusätzliche Reflexe erzeugt werden können.

Diese werden durch Defekte im Gitter, Stapelfehler, Zwillinge oder Versetzungen generiert. Wenn neben der ODS Ausscheidung eine weitere Phase in der Abbildung enthalten ist, werden zusätzliche Reflexe dieser Phase sichtbar. Damit können zum Beispiel auch weitere ODS Partikel mit einer anderen Orientierung zur Matrix oder auch andere unerwünschte Verunreinigungen gemeint sein. Weitere Reflexe treten wegen dem durch den Moiré-Effekt (engl. moiré fringes - MF) erzeugten Muster auf.

Durch eine inverse FFT (IFFT) des Reflexes der (111) Netzebene der austenitischen Matrix wurde oberhalb der Ausscheidung eine Versetzung sichtbar gemacht. Das bedeutet, dass die Zonenachsen der austenitischen Matrix sowie des Partikels beide annähernd auf die [112] Zonenachse orientiert sind. Man erkennt, dass beide Kristalle die gleiche Orientierung aufweisen, d.h. die Reflexe der (111), (110) und (311) Achsen der Matrix und des Partikels sind achsenparallel. Das FFT ist aber leicht unscharf, was einerseits mit der Dicke der Probe und andererseits auch mit den Verzerrungen des Gitters zu begründen ist. Zusätzlich ist eine exakte Orientierung auf die Zonenachse bei nanokristallinen Materialien sehr schwierig und nur in sehr dünnen Bereichen möglich.

In der Abbildung 5.30B, welche die heißgewalzte MSVI zeigt, tritt der Moiré Effekt sehr deutlich hervor. Alleine durch diesen kann bereits ausgesagt werden, dass auf Grund des gleichförmigen Linienverlaufes, alle abgebildeten Partikel die gleiche Orientierung aufweisen. In der Abbildung 5.30A ist ein Überblick der Mikrostruktur gegeben, welche größere Ausscheidungen auf den Korngrenzen zeigt.

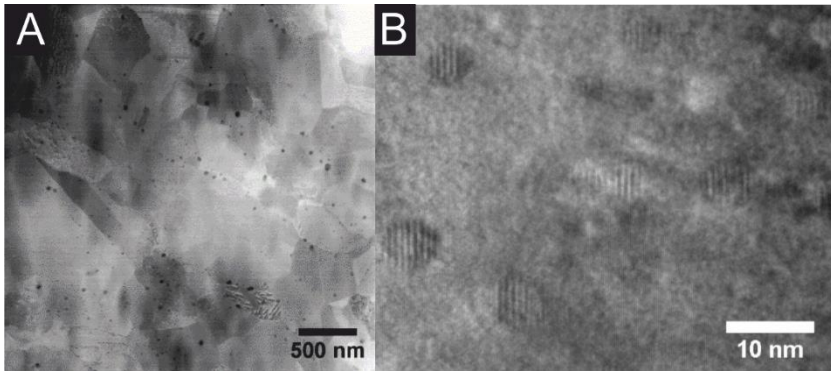


Abbildung 5.30: (A) Überblick der Mikrostruktur der MSVI im heißgewalzten Zustand; (B) Vergrößerung eines Gebiets mit kleinen ODS Ausscheidungen mit Moiré Muster [132].

Die Analyse der Fehlpassung und der Orientierungsbeziehung zwischen den Partikeln und der Matrix erfolgte an teils wärmebehandelten Proben der MSVIII, MSXIII und MSXIV.

In Veröffentlichungen aus den letzten Jahren wurden die Ausscheidungen in einer ferritischen Matrix analysiert und neben willkürlichen auch folgende Orientierungsbeziehung gefunden: eine sogenannte „cube-on-cube“ Orientierung. Dabei sind die $\{100\}$ Ebenen und die jeweiligen $\langle 100 \rangle$ Richtungen der Ausscheidung und Matrix parallel zueinander.

In dem hier untersuchten Material ist diese Achsenbeziehung nicht erkennbar. Stattdessen bildet sich eine „cube-on-edge“ Orientierung aus. Miao et al. haben dabei bisher zwei Typen von Kohärenz bzw Teilkohärenz für die Oxidausscheidungen in der Austenitphase festgestellt [133]:

- $[001]_M \parallel [110]_P$ mit $(200)_M \parallel (440)_P$
- $[011]_M \parallel [110]_P$ mit $(200)_M \parallel (440)_P$

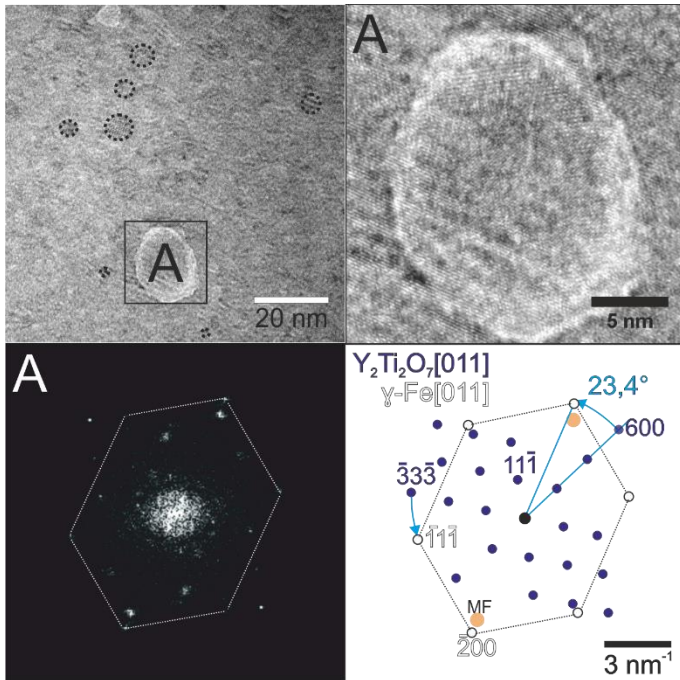


Abbildung 5.31: oben: Mikrostruktur der heißgewalzten MSVIII nach einer Wärmebehandlung von 40 Stunden bei 1100 °C neben der Vergrößerung von Gebiet A; unten: FFT von Gebiet A und Simulation des Beugungsbildes der Ausscheidungen und Matrix.

Zusätzlich zu den genannten wird als eine weitere Möglichkeit der Orientierungsbeziehung eine Verdrehung um die mit der Matrix gemeinsame $[110]$ Zonenachse beschrieben.

Vergleicht man diese Erkenntnisse mit den Ergebnissen aus der Abbildung 5.31, sieht man, dass die Ausscheidung im Gebiet (A) entlang der Zonenachse $[011]$ um genau $23,4^\circ$ zur kohärenten Orientierung verdreht ist.

Durch die genannte Drehung würde die Beziehung $(200)_M \parallel (600)_P$ und $(-11-1)_M \parallel (-33-3)_P$ entstehen, die der in der Literatur gefundenen Orientierung entspräche.

Auf Grund der Gitterabstände und Winkelbeziehung wurde das Teilchen als $Y_2Ti_2O_7$ identifiziert. Die mit MF bezeichneten starken Reflexe sind Pseudoreflexe des Moiré-Effektes (im oben rechten Bild sichtbar).

Wegen der Dicke der Probe sind die genauen Atomabstände nicht direkt im HRTEM Bild sichtbar. Die Abstände im reziproken Gitter sind jedoch eindeutig zuzuordnen.

Die Pyrochlorstruktur des $Y_2Ti_2O_7$ ähnelt der kfz-Einheitszelle und unterscheidet sich im reziproken Gitter nur durch die Strukturamplitude, resultierend aus den unterschiedlichen Atomformfaktoren. Die Folge dessen ist eine abweichende Intensität einzelner Reflexe sowie möglicherweise nicht vollständig ausgelöschte Reflexe.

Da die untersuchte Ausscheidung recht groß war und bei großen Ausscheidungen eine ungerichtete Orientierung der Partikel zur Matrix begünstigt wird, wurden auch kleinere Partikel analysiert, um deren Orientierungsbeziehung und eine mögliche Größenabhängigkeit der Orientierungsbeziehung zu ermitteln. In der Abbildung 5.32 sind mehrere Ausscheidungen in der Mikrostruktur der MSXIII abgebildet. Unten links in der Abbildung ist das FFT des gesamten Bildausschnittes sichtbar. Durch Vergleiche mit FFTs einzelner Bereiche wurden die jeweiligen Reflexe eindeutig identifiziert und den Partikeln zugeordnet.

In der inversen FFT, welche aus den gelb markierten Reflexen erzeugt wurde, sind die Grenzen des großen Partikels bei näherer Betrachtung erkennbar. Durch diese Eineindeutigkeit ließ sich die große Ausscheidung als $Y_2Ti_2O_7$ bestimmen, welche eine [100] Zonenachse orthogonal zur Bildebene aufweist.

Die übrigen Reflexe konnten mehreren kleinen Ausscheidungen zugeordnet werden, von denen einige in dem HRTEM Bild blau gekennzeichnet sind. Diese kleinen blau gekennzeichneten Ausscheidungen besitzen eine übereinstimmende Orientierung innerhalb der Matrix.

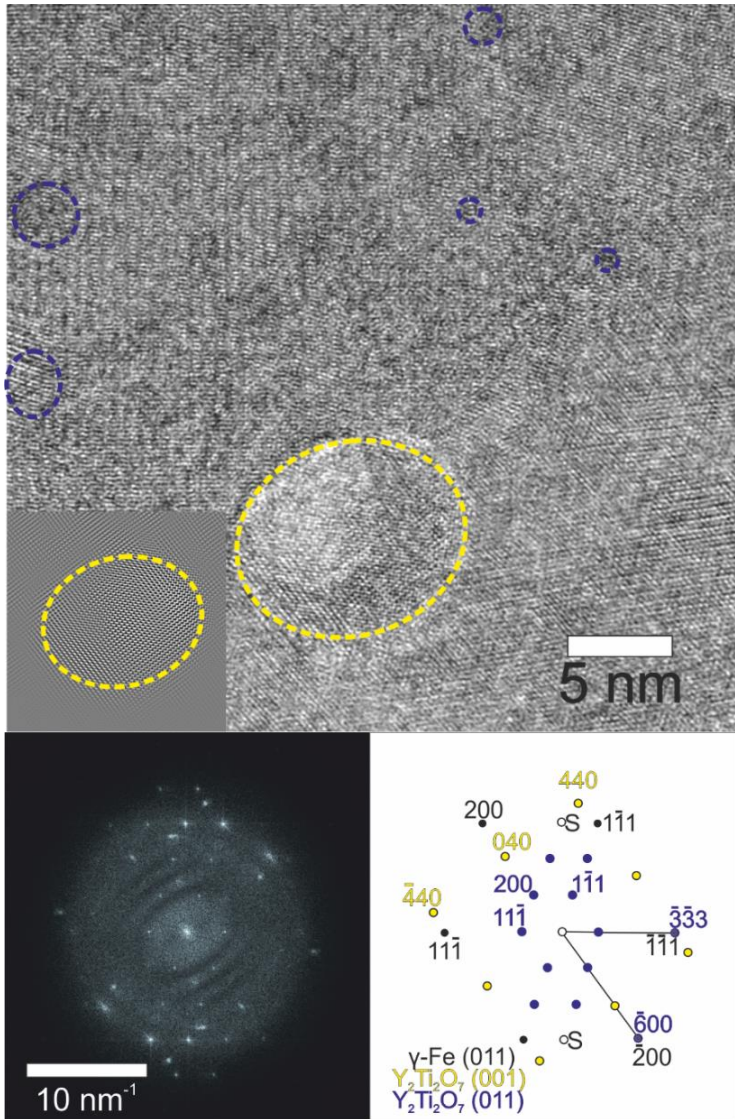


Abbildung 5.32: Orientierungsbestimmung von Ausscheidungen der MXIII im extrudierten Zustand in Abhängigkeit von der Größe der Ausscheidungen.

Die Achse senkrecht zur Bildebene wurde für die Matrix und die blau markierten Ausscheidungen als [110] Zonenachse identifiziert. Dabei sieht man, dass der Reflex der $(333)_P$ mit dem $(111)_M$ überlagert vorliegt. Dieselbe Überlagerung ist auch bei den $(600)_P$ und $(200)_M$ Reflexen auffindbar. Die kleinen Ausscheidungen haben dementsprechend folgende Orientierungsbeziehung zur Matrix:

- $[011]_M \parallel [011]_P$ mit $(200)_M \parallel (600)_P$ und $(111)_M \parallel (333)_P$

Die große, gelb gekennzeichnete Ausscheidung hat ebenfalls eine gerichtete Orientierungsbeziehung zur Matrix, welche angegeben werden kann mit:

- $[011]_M \parallel [001]_P$ mit $(200)_M \parallel (600)_P$

Die anschließenden Berechnungen der Fehlpassung δ der netzebenen wurde mit der Gleichung 2.12 und den in der Tabelle 5.13 gegebenen Kennwerten durchgeführt. Um die Werte vergleichen zu können, sollen einige Kennwerte zu ODS Partikeln im Ferrit genannt werden.

Klimenkov et al. haben die Orientierungsbeziehung von ODS Partikeln (Y_2O_3) im Ferrit untersucht. Folgende Orientierungsbeziehungen konnten dort gefunden werden: $(111)_M \parallel (110)_P$, $(100)_M \parallel (100)_P$ und $(110)_M \parallel (110)_P$. Jedoch wurden keine Kohärenzen auf Grund von zu großen Fehlpassungen beider Gitter gefunden. Bezogen auf die präferierten $Y_2Ti_2O_7$ Ausscheidungen beträgt die Fehlpassung für die Ausscheidungen im Ferrit im günstigsten Fall 12,6 % für die $(110)_M \parallel (110)_P$ Orientierung [34].

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Fehlpassungen der ODS Partikel im Austenit, wird deutlich, dass die Fehlpassung zum Austenit wesentlich kleiner ist. Die in der Abbildung 5.32 dargestellten Beziehungen ergeben eine Fehlpassung von 5,45 % für die Ebenen $(111)_M \parallel (333)_P$ und $(200)_M \parallel (600)_P$. Das bedeutet, dass jede 18te Netzebene $d(600)$ der Ausscheidung und jede 17te Netzebene $d(200)$ des Austenits komplett übereinstimmen. Dazwischen liegt genau eine Netzebene, was zur Folge hat, dass genau eine notwendige Versetzung alle 3,026 nm entsteht. Partikel mit einem kleineren Durchmesser

und dieser Orientierung erzeugen dementsprechend keine geometrisch notwendige Versetzung.

Bei der Untersuchung weiterer Partikel größer 20 nm in der MSXIII konnten keine kohärente Übereinstimmung mit dem Gitter gefunden werden.

Tabelle 5.13: Strukturdaten der Matrix und Partikel.

Phase	Gitterparameter a / Å	Struktur	d _{hkl} ausgewählter Reflexe / nm		
			111	200	220
Austenit [134]	3,56	kfz	0,2055	0,1780	0,1259
			333	440	600
Y ₂ Ti ₂ O ₇ [135]	10,099	Pyrochlor	0,1943	0,1785	0,1683
Y ₂ TiO ₅ [136]	10,256	Orthorhombisch	0,1974	0,1813	0,1709
Y ₂ O ₃ [137]	10,256	Bixbyite	0,2040*	0,1874	0,1767

*der Reflex ist durch die Streuamplitude ausgelöscht

Bei einer genaueren Betrachtung der MSXIV in der Abbildung 5.33 sieht man die auf die Zonenachse [110] orientierte Y₂Ti₂O₇ Ausscheidung in dem HRTEM Bild. Rechts daneben befinden sich die FFTs des blau und gelb umrandeten Bereichs mit den indizierten Reflexen.

Für die Erzeugung der IFFT, die in dem unteren linken Bildausschnitt abgebildet ist, wurden jeweils zwei (222) und (400) Reflexe verwendet. Die eingezeichneten Gitterabstände entsprechen den Netzebenenabständen der d₂₂₂=0,299 nm, d₆₂₂=0,150 nm, d₄₀₀=0,247 nm einer Y₂Ti₂O₇ Ausscheidung.

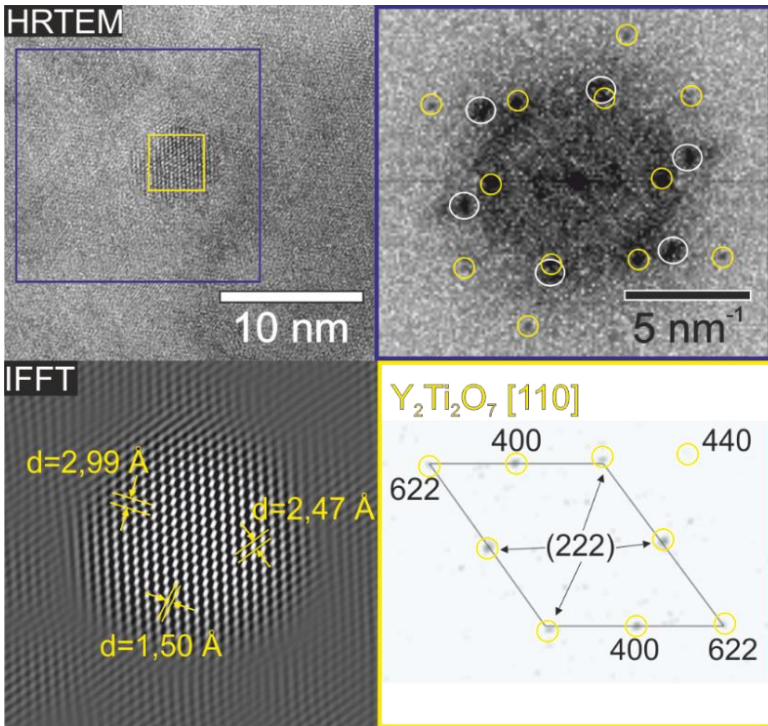


Abbildung 5.33: oben: HRTEM Aufnahme einer Ausscheidung der MSXIV im extrudierten Zustand neben der FFT des blauen Bereichs; unten: IFFT der (111) Reflexe der Ausscheidung, neben der invertierten FFT des gelben Bereichs.

Ein Einfluss des erhöhten Kohlenstoffanteils von 0,27 auf 0,46 wt. % auf die Ausscheidungen im extrudierten Zustand ist bei einem Vergleich der MSXIII und der MSXIV nicht erkennbar. Zusammenfassend lässt sich Aussagen, dass Ausscheidungen mit einem Durchmesser kleiner 5 nm häufig eine kohärente oder semikohärente Orientierungsbeziehung besitzen, die sich in eine inkohärente Orientierungsbeziehung umwandeln, sobald die Partikeldurchmesser durch thermisch begründetes Wachstum einen Durchmesser von 10 bis 20 nm erreichen. Hierbei wird ein Verdrehen bzw. Verkippen der Ausscheidungen im Verhältnis zu der austenitischen Matrix beobachtet [138].

Mao [139] hat im Jahr 2015 ebenfalls Untersuchungen zur Orientierungsbeziehung von ähnlichen Ausscheidungen ($YTaO_4$) in einem 12Cr ODS Stahl unternommen und dort einen Gegensatz zu den hier dargestellten Ergebnissen gefunden. Kleine $YTaO_4$ Ausscheidungen mit einem Durchmesser kleiner 5 nm wurden mit einer inkohärenten und größere $YTaO_4$ Ausscheidungen mit einer kohärenten bzw. teilkohärenten Beziehung zur ferritischen Matrix gefunden. Dabei wurde festgestellt, dass es nicht zu einem Vergrößern der inkohärenten kleinen Ausscheidungen kommt, da die Vergrößerung der gestörten Grenzfläche mit einer Energieerhöhung einhergehen müsste. Die Teilchengrößen waren aus diesem Grund stabil. Das heißt, dass die inkohärenten Teilchen nicht wachsen und nicht in die kohärenten Teilchen übergehen können.

Dieses Phänomen konnte in dieser Arbeit hier nicht bestätigt werden. Auf Grund der erhöhten Gitterverspannungen durch die Erzeugung von Versetzungen beim Wachsen der Partikel ändert sich die Orientierung der $Y_2Ti_2O_7$ Ausscheidungen hin zur Inkohärenz. Dieses Phänomen wurde auch in einigen Veröffentlichungen bestätigt [133,140]. In einer anderen Studie konnte das hier vorgefundene Verhalten auch für Y-Al-O Ausscheidungen gezeigt werden [141].

Nachdem bereits im Pulver gezeigt wurde, dass Zirkonium gemeinsam mit Yttrium auftritt (vgl. Abbildung 5.17 auf Seite 149) soll in diesem Abschnitt der Einfluss von Zirkonium auf die Bildung der Teilchen nochmals aufgegriffen werden. In der heißgewalzten MSVI, die einen außerordentlich hohen Gewichtsanteil von Zirkonium (0,45 %) aufweist, wurde nach Teilchen mit der Beteiligung von Zirkonium gesucht. Unter Verwendung der TEM Methoden mit gekoppelter EDX Spektroskopie ist in der Abbildung 5.34 entsprechend der Intensität die Verteilung der vier Elemente Argon, Yttrium, Titanium und Zirkonium präsentiert.

Argon, das beim mechanischen Legieren als Inertgas verwendet wurde, wird während des Herstellungsprozesses des Pulvers als Verunreinigung mit eingetragen. In dem Gefüge ist es daher häufig als Gasbläschen an den Teilchen zu finden [142].

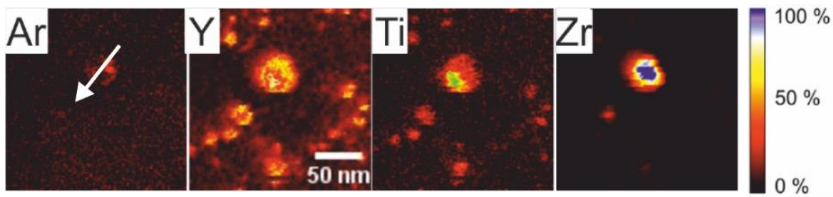


Abbildung 5.34: Einfluss von Zirkonium auf die Bildung von Ausscheidungen in der heißgewalzten MSVI.

Auffällig an der Mikrostruktur ist, dass sich zahlreiche größere Ausscheidungen mit einer Größe von 10 bis 50 nm aus Yttrium und Titan gebildet haben. Das Größte der dargestellten Teilchen hauptsächlich aus Zirkonium mit angelagertem Yttrium und Titan. Ebenfalls an dem Zirkonium anliegend kann Argon gefunden werden. Entlang des weißen Pfeils wurde ein Linienprofil erzeugt, das die soeben beschriebene Darstellung im Anhang in der Abbildung 8.6 verdeutlicht.

Studien haben gezeigt, dass es durch die Zugabe von Zirkonium zur Bildung einer sogenannten *Core-Shell* Struktur kommen kann, die sich abhängig von der Größe der Nanopartikel verändert. Sehr kleine Teilchen weisen eine willkürliche Verteilung von Yttrium, Titan und Zirkonium auf, die sich beim Wachstum und bei Temperaturen von 1000 °C zu einer geordneten *Core-Shell* Struktur ausbildet. Bei höheren Temperaturen wandert das Titan ab und bildet Titanoxide und Y-Zr-O bleibt als größeres Teilchen zurück [143].

Deutlich sichtbar in der gezeigten Abbildung ist, dass Zirkonium vor allem nur in sehr großen Teilchen vorhanden ist. Die wesentlich kleineren Partikel sind geprägt durch eine Y-Ti-O Struktur. Die *Core-Shell* Struktur konnte hier ebenso wenig wie eine positive Wirkung auf die Größe der Nanoteilchen durch Zirkonium nachgewiesen werden. Der Linienscan in der Abbildung 5.34 zeigt, dass sich das Yttrium und Titan an das Zirkonium angelagert hat, aber keine *Core-Shell* Struktur auftritt. Dementsprechend kann man anhand des Bildes davon ausgehen, dass das Zirkonium in diesem Fall eher eine negative Wirkung hat, da es zur Vergrößerung der Ausscheidungen führt.

Da die Bleche bei 1100 °C gewalzt wurden, ist davon auszugehen, dass entweder die Prozesstemperatur zu hoch war, um den genannten positiven Effekt zu erzielen, oder aber die Core-Shell Struktur sich bereits wieder aufgelöst hat. Aussagen lässt sich trotzdem, dass Zirkonium auch im Halbzeug, zumindest unter Einbringung als Zirkoniumoxid als Abrieb der Mahlkugeln, nicht den erhofften positiven Effekt auf die ODS Teilchen erzielen kann.

Nachdem die Orientierungsbeziehungen der Teilchen und der Einfluss von Zirkonium auf dessen Entstehung ermittelt wurden, werden im nächsten Schritt die Größenverteilung, die Form und deren Entwicklung bei einer kurzzeitigen Wärmebehandlung mit der APT an der MSXIII untersucht. Die Legierung wurde mit einem kohlenstoffhaltigen PCA hergestellt, und durch die APT wird der Effekt des Kohlenstoffs auf die Ausbildung der Teilchen im Halbzeug untersucht.

5.3.2 APT

In diesem Abschnitt wurde untersucht, wie sich die Mikrostruktur nach einer kurzzeitigen Temperaturerhöhung bei Anwesenheit von Kohlenstoff verhält. Durch das Einbringen eines PCA erfolgte eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts auf 0,3 Gewichtsprozent.

Zusätzlich geben die erzielten Ergebnisse Aufschluss über die Zusammensetzung, Form und Verteilung der Nanopartikel. Durch gezieltes Tempern des extrudierten Stabes für zwei Stunden bei 700, 900 und 1100 °C wurde der Diffusionsprozess initiiert und anschließend die Veränderung der Nanopartikel und der Mikrostruktur analysiert.

In der Abbildung 5.35 sind die Ergebnisse einer Messung einer Probe im extrudierten Zustand ohne weitere Wärmebehandlung sichtbar. Die Abbildung soll einen Überblick über die Elementverteilung geben und als Referenz dienen. Kritische Elemente sind vor allem jene, welche durch eine Verringerung der Gibbs-Energie eine Verbindung mit Kohlenstoff eingehen.

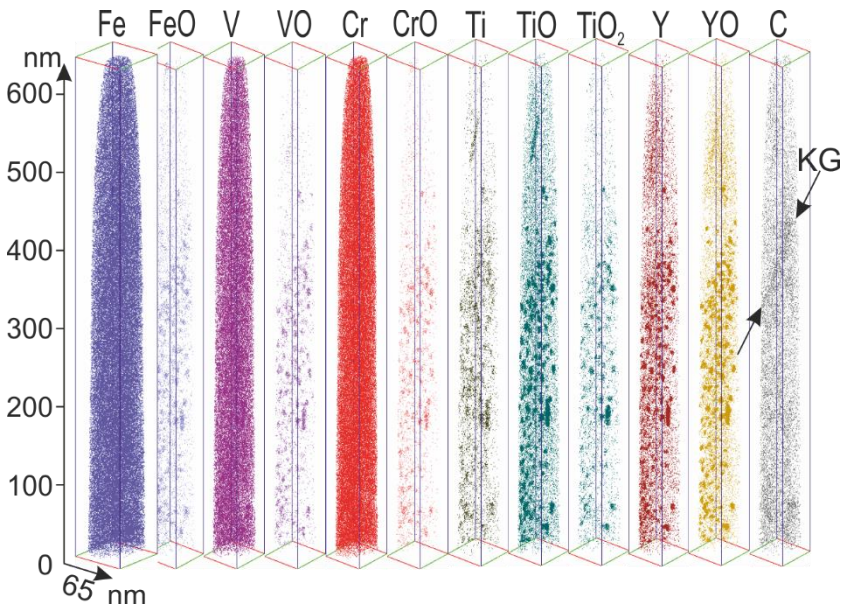


Abbildung 5.35: Ergebnisse einer Messung einer APT-Nadel der MSXIII.5 im extrudierten Zustand.

Dazu gehören Chrom, Mangan, Vanadium, Wolfram und auch Eisen. In dem Referenzmaterial sind fein verteilte Ausscheidungen von den erwarteten titan- und yttriumreichen Oxiden sichtbar. Diese treten zusammen auf und bilden die thermodynamisch bevorzugten $Y_2Ti_2O_7$ - und Y_2TiO_5 -Phasen.

Die Spitze der Nadel und die ersten 200 nm haben nur sehr wenige Ausscheidungen, welche zusätzlich im Bereich einiger weniger Nanometer liegen. Auch im Ausgangszustand sind also Bereiche mit einer erhöhten Dichte von Ausscheidungen neben Bereichen mit einer geringeren Häufigkeit sichtbar. Hervorzuheben ist die homogene Verteilung von Kohlenstoff. In der Mitte der Nadel befindet sich eine Korngränze ((KG) - mit Pfeilen verdeutlicht), an welcher sich eine Anreicherung von Kohlenstoff und auch von Nanopartikeln erkennen lässt.

Nach einer Wärmebehandlung von 700 °C hat sich die Mikrostruktur schon

merklich verändert. Einige größere Ausscheidungen sind bei beiden Proben der Abbildung 5.36 sichtbar.

Eine genaue Analyse zur Bestimmung der möglichen Veränderung der Partikeldurchmesser wird weiter unten präsentiert. In der Mitte der Probe 1 sieht man eine Verarmung an Ausscheidungen, was die Annahme einer nicht vollständig homogenen Verteilung der Ausscheidungen bestätigt. Kohlenstoff ist zudem in der unmittelbaren Nähe der Ausscheidungen zu finden. In der Probe 2 sieht man ein sehr großes Gebiet von 300 nm, welches hauptsächlich aus Chrom, Wolfram, Vanadium und Kohlenstoff besteht. Die Elemente der austenitischen Matrix sind innerhalb dieses Gebietes verarmt. Bei diesem Gebiet handelt es sich um eine kohlenstoffreiche Ausscheidung.

Durch Diffusionsprozesse und die hohe Diffusivität des Kohlenstoffes auf Grund der geringen Größe kommt es sehr schnell zur Bildung von kohlenstoffreichen Ausscheidungen. Simple thermodynamische Simulationen mit dem Programm JMat Pro lassen auf die $M_{23}C_6$ Phase schließen (Anhang Abbildung 8.7). Außerdem ist es höchstwahrscheinlich, dass sich die Carbide bereits während des Extrusionsprozesses gebildet haben, da der Kohlenstoff bereits bei sehr geringen Temperaturen diffundieren kann und sich über die Zwischengitterplätze fortbewegt. Auf Grund des geringen Volumens der APT-Proben kann keine Abschätzung über die Größe der Carbide gemacht werden.

Die durch das mechanische Legieren und den Umformprozess eingebrachten vielen Versetzungen erzeugen durch ein Aufstauen an Korngrenzen zusätzliche Spannungsfelder und fungieren, wie im Abschnitt 2.3.2 beschrieben, selbst als Versetzungsquelle.

Die Kohlenstoffatome können vereinfacht durch diese Zugspannungszonen und verstärkt mit Leerstellen geprägte Gebieten diffundieren und gelangen so zu den Korngrenzen. Nach der Oberflächendiffusion ist die Korngrenzendiffusion jene, die am wenigsten Energie für einen Gitterplatzwechsel von Atomen benötigt.

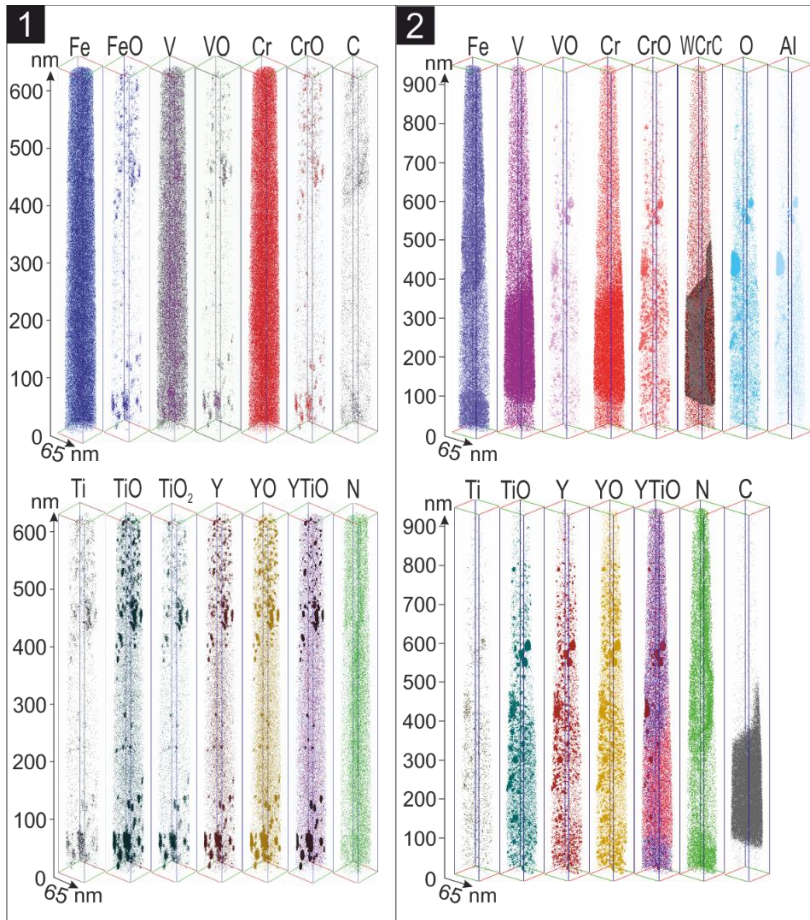


Abbildung 5.36: Mikrostruktur der MSXIII.5 nach einer Wärmebehandlung von 700 °C für zwei Stunden.

Wie ebenfalls im Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde, tritt an den Korngrenzen durch die Fehlorientierung eine regellose Anordnung der Atome auf, welche die verringerte notwendige Energie für die Diffusion erklärt. Dadurch ist es möglich, das sich in den Körnern, aber bevorzugt auf den Korngrenzen,

kohlenstoffreiche Ausscheidungen ansammeln. Abhängig von der Temperatur sind unterschiedliche stöchiometrische Zusammensetzungen der Carbide bevorzugt.

Bei genauerer Betrachtung der Ausscheidung sieht man, dass auch Vanadium-, Chrom- und Eisenoxid in den Teilchen enthalten sind. Dabei befindet sich das Vanadium bevorzugt in dem Kern der Teilchen.

In der Probe 2 wurden auch Aluminiumoxidausscheidungen mit einer Größe von bis zu 50 nm detektiert. Aluminium ist als Begleitelement des Stahls häufig in geringen Anteilen im Stahl vorhanden.

Nach einer thermischen Behandlung für 2 Stunden bei 1100 °C ist erneut eine starke Vergrößerung der Ausscheidungen zu beobachten. Dabei fällt auf, dass Vanadiumoxid und Chromoxid in und am Rand der Ausscheidungen zu finden sind. Die eingetragenen Verunreinigungen durch Aluminium sind auch in dieser Probe vorhanden. Außerdem sind wesentlich weniger Cluster sichtbar, was auf ein Wachstum der Teilchen auf Kosten kleinerer Teilchen hindeutet. Die dazugehörige Abbildung befindet sich im Anhang (Abbildung 8.8).

Die wissenschaftliche Auswertung zur Ermittlung der Form der Ausscheidungen erfolgte über die Formel 2.55 und 2.56. Die Abbildung 5.37 zeigt, dass die Ausscheidungen sphärisch und möglicherweise facettiert sind. Diese Form ändert sich auch nicht durch eine zwei stündige Wärmebehandlung bei 700 bzw. 1100 °C.

Da die Ortsauflösung der Atomsonde in z-Richtung am besten ist und die Partikel in den vorliegenden Größen (<20 nm) und in den beschränkten Probenbereichen der Nadeln sphärisch vorliegen, kann die Formel 2.55 vereinfacht werden zu:

$$l_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n 3(z_i - \bar{z})^2}{n}}$$

5.2

Dadurch reicht es aus den Gyrationradius in z-Richtung zu bestimmen und man erhält laut Berechnungen durch London et al. [124] eine höhere Genauigkeit bezüglich der Größe der Partikel. Durch die Auswertung

verschiedener Verfahren konnte anhand von Nanoclustern im ferritischen ODS gezeigt werden, dass dieses Verfahren am genauesten die Größen der Partikel wiedergibt.

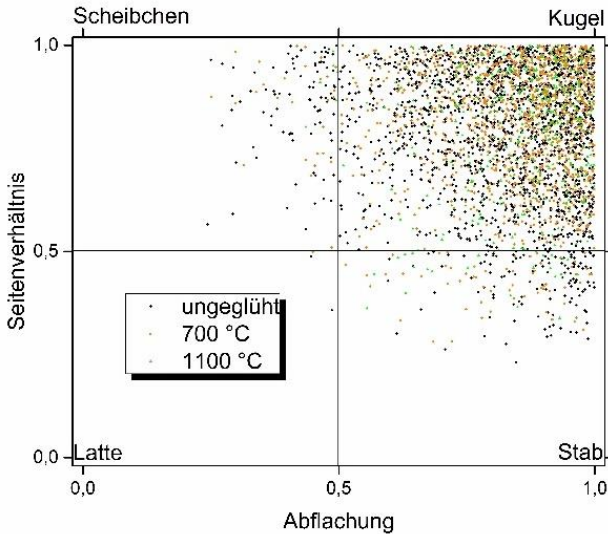


Abbildung 5.37: Form der Ausscheidungen und deren Änderung nach dem Glühen.

Durch Einsetzen von g_z aus Formel 2.53 in 5.2 und anschließendem Einsetzen in Formel 2.56 ergibt sich der Guinier-Radius der Ausscheidungen mit:

$$r_G = \sqrt{5}l_z \hat{=} \frac{d}{2}$$

5.3

Die Verteilung der Partikeldurchmesser der Ausscheidungen nach dem Glühen für zwei Stunden bei 700 und 1100 °C ist in der Abbildung 5.38

aufgetragen. Partikeldurchmesser kleiner 1 nm wurden dabei nicht berücksichtigt, da sie auf die mechanischen Eigenschaften keinen wesentlichen Einfluss haben.

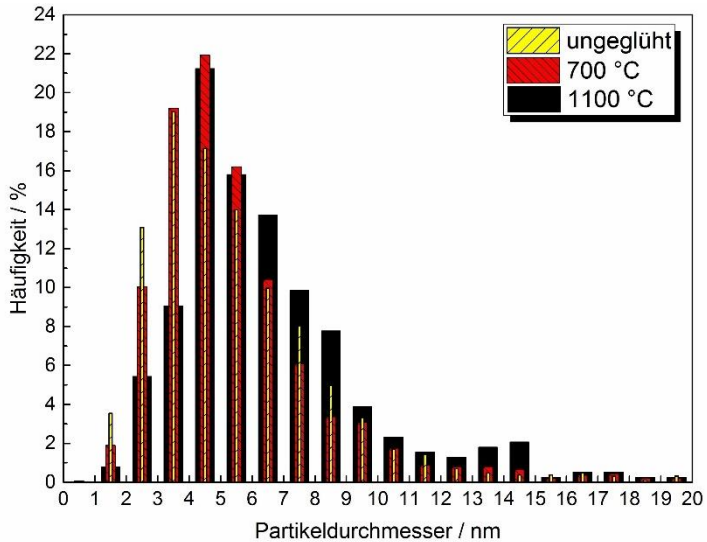


Abbildung 5.38: Veränderung des Partikeldurchmessers von Ausscheidungen, bestehend aus Y/Ti/YO/Ti im extrudierten Zustand und nach 2 Stunden Glühen.

Alle drei Balkendiagramme folgen einer logarithmischen Normalverteilung. Jedoch sieht man auch am Anstieg der Häufigkeiten der Partikeldurchmesser in der Größenordnung von 13 bis 15 nm, dass die bei 1100 °C behandelten Proben erste Ansätze einer leicht bimodalen Verteilung der Ausscheidungsgrößen aufzeigen. Für genauere Aussagen sind längere Wärmebehandlungen und eine größere Stichprobenanzahl notwendig. Damit könnte der Effekt genauer studiert werden. Die sehr kleinen Partikel mit einer Größe von 1 bis 2 nm nehmen während der thermischen Behandlung stark in ihrer Häufigkeit

ab und wachsen, veranlasst durch das Bestreben zur Minimierung des Verhältnisses aus Oberflächen- zu Volumenenergie, stark an.

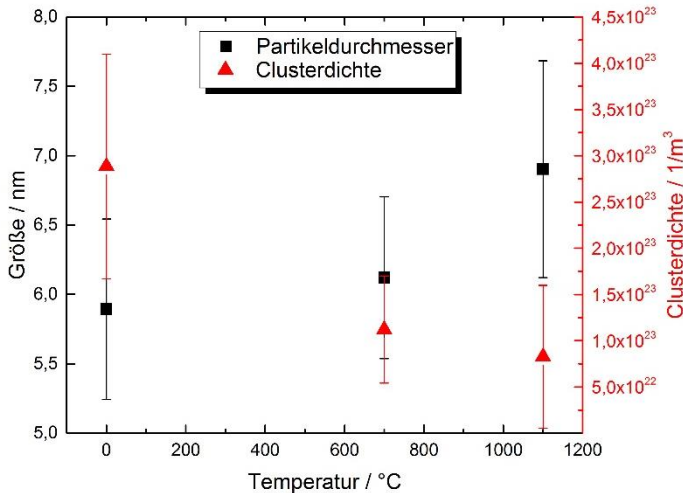


Abbildung 5.39: Änderung des Partikeldurchmessers und der Clusterdichte der MSXIII nach zwei stündigem Glühen bei 700 und 1100 °C im Vergleich zum ungeglühten Zustand.

Die Abbildung 5.39 fasst die wichtigsten Erkenntnisse aus den APT Messungen zusammen: den mittleren Partikeldurchmesser mit der Standardabweichung (schwarz) und die Clusterdichte (rot), beides aufgetragen in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung. Schon nach einem Tempern von nur zwei Stunden bei 700 °C hat sich die Clusterdichte um den Faktor drei verringert und bleibt auch für Temperungen bei höheren Temperaturen bei circa 10.000 Ausscheidungen pro μm^3 bestehen. Als Approximation der ermittelten Werte wurde die in der Abbildung gezeigte Gleichung verwendet. Der Verlauf des in Rot gezeichneten b-Splines stellt dabei auf Grund der geringen Anzahl an

Wärmebehandlungstemperaturen nur einen möglichen Verlauf dar, während durch Literaturdaten ein hyperbolischer Verlauf prognostiziert wird [144]. Die starke Abnahme der Anzahl an Ausscheidungen und das Wachstum des Durchmessers gehen direkt in die Zener-Smith Gleichung (2.23) ein. Durch die starke Abnahme der Anzahl der Ausscheidungen verringert sich die Rückhaltekraft für das Kornwachstum um den Faktor 3 und ermöglicht dadurch ein vereinfachtes Fortschreiten der Rekristallisation.

Es soll nun nach der ODS Partikelanalyse eine Antwort auf die bereits gestellte Frage gegeben werden:

Bildet der Kohlenstoff grobe Ausscheidungen, die die Rekristallisation erleichtern, oder hält er infolge einer Verringerung der Zugspannungen durch Versetzungen die Rekristallisation zurück?

Die sekundäre Rekristallisation ist nicht nur abhängig von den Rückhaltekraften der Partikel und der treibenden Kraft zur Verringerung der Oberfläche der Korngrenzen, sondern auch von Verunreinigungen wie Kohlenstoff. Kohlenstoff, als kleines Zwischengitteratom auf den Oktaederlücken der kfz-Einheitszellen eingelagert, kann bereits bei geringen Temperaturen wandern, da die Diffusion abhängig von der Größe des sich bewegenden Atoms ist. Da die Aktivierungsschwelle entlang Versetzungen, Korngrenzen und freien Oberflächen geringer ist, wird die Diffusion bevorzugt entlang dieser ablaufen. Die erhöhten Diffusionsgeschwindigkeiten führen zu der Ausbildung von Karbiden, welche daraufhin zügig wachsen [145].

Das Kornwachstum durch sekundäre Rekristallisation wird besonders an großen, nicht verformbaren Partikeln beobachtet, welche durch die gebildeten Karbide im Gefüge vorhanden sind [146]. Diese wiederum erzeugen energetisch günstige Positionen, an welchen die Rekristallisation auf Grund einer bereits vorhandenen großen Oberfläche mit einer verringerten Energie stattfinden kann. Es ist deshalb entscheidend nicht nur den Anteil von Karbiden durch einen abriebarmen Mahlprozess zu verringern, sondern auch auf einen PCA auf Kohlenstoffbasis bei der Herstellung von ODS-Werkstoffen zu verzichten. Zusätzlich ist die Unterdrückung des

Wachstums von kleinen zu groben ODS-Partikeln eminent wichtig, um die Rückhaltekraft möglichst hoch zu halten und die Versetzungsbewegung zu verhindern.

Später in dieser Arbeit wird noch die Auswirkung eines kohlenstoffreichen PCAs auf die Kornstruktur bei einer Langzeitwärmebehandlung näher beschrieben. Doch nun soll zunächst diskutiert werden wie das ODS-Partikelwachstum verhindert werden kann.

Durch die Bildung von Partikeln mit einer geringen Oberflächenenergie wird die Triebkraft des Partikelwachstums verringert, wodurch die Partikel stabiler in ihrer Größe sind. Ribis et. al. [34] haben die Grenzflächenenergien für typische Ausscheidungen im ODS-Stahl für die (100)-Ebene berechnet. Für Y_2O_3 ergab sich ein Wert von 350 mJ/m^2 und entsprechend für $Y_2Ti_2O_7$ ein Wert von 260 mJ/m^2 . Das bedeutet, dass $Y_2Ti_2O_7$ stabiler bei höheren Temperaturen ist. Zusätzlich wurde eine vierfach schnellere Größenzunahme des Y_2O_3 gegenüber der von $Y_2Ti_2O_7$ festgestellt. Mao et al. [140] stellten in einer anderen Studie fest, dass 95 % der von Ihnen untersuchten $Y_2Ti_2O_7$ -Partikel eine semi-kohärente Orientierungsbeziehung zur Matrix aufweisen. Dadurch erhöht sich die Rückhaltekraft gegenüber Versetzungs- und Korngrenzenbewegungen weiter.

Zusammengefasst bedeutet es, dass die $Y_2Ti_2O_7$ -Partikel auch im Austenit gegenüber den Y_2O_3 -Partikeln präferiert werden. Die Orientierungsbeziehung ist allerdings nicht nur abhängig von der Gitterstruktur der Einheitszelle und der Orientierung und Ausrichtung der Ebene der Ausscheidung zum Matrixmaterial, sondern, wie in dieser Arbeit bereits ausgeführt, auch von der Größe der Partikel. Miller et al. [147] haben den Größeneinfluss untersucht und entdeckt, dass Partikel mit einer Größe von 5 bis 10 nm im Durchmesser die gewünschte $Y_2Ti_2O_7$ - und Y_2TiO_5 -Struktur aufweisen. Kleinere Ausscheidungen haben eine nicht stöchiometrische Verteilung der Elemente und keine definierte Kristallstruktur. Die Partikel mit einem Durchmesser von 20 bis 50 nm wurden als $TiN(O,C)$ identifiziert. Auch Alinger et. al. [19] bestätigen, dass vor allem bei einer Umformung bei hohen Temperaturen von $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ Titan und Yttrium notwendig sind, um eine große Anzahl feiner Ausscheidungen zu erhalten.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit denen in der APT erhaltenen Ergebnissen, so ist erkennbar, dass Kohlenstoff nicht direkt die Bildung und Stabilität der Ausscheidungen beeinflusst, aber indirekt durch die rasche Diffusion des Kohlenstoffes bei niedrigen Temperaturen und der Bildung von Cr(W,V)-reichen Karbiden die Neubildung der Mikrostruktur ermöglicht. Titan ist ein Element, welches in der austenitischen Matrix eine 7,6-mal schnellere Diffusion aufweist, als die Selbstdiffusion der Fe-Atome [7]. Anders als beim interstitiell eingelagerten Kohlenstoff verläuft die Diffusion bei Titan, wie bei allen anderen Substitutionsatomen, über Leerstellen im Gefüge. Durch das mechanische Legieren und die Umformung sind einerseits viele Versetzungen und Leerstellen entstanden, aber auch die Korngröße hat sich verkleinert. Die Korngrenzendiffusion und die Diffusion über Versetzungen erfordert nur circa die Hälfte der Aktivierungsenergie der regulären Gitterdiffusion [148], wodurch Titan und weitere Atome erleichtert diffundieren können [8]. Titan trägt daher zur Erzeugung von vielen kleinen thermisch stabilen $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Partikeln bei, welche sich aus Gründen der Energieminimierung im System ausgeschieden haben.

5.4 Mikrostrukturanalyse im Halbzeug

Nachdem die ODS Partikel ausgiebig untersucht wurden, wird in diesem Abschnitt die gesamte Mikrostruktur der Halbzeuge begutachtet. Im ersten Teil wird auf die Ausbildung des Gefüges in Abhängigkeit von der Pulverherstellung eingegangen. Dafür werden die Auswirkungen eines PCAs auf die Mikrostruktur vor und nach einer Wärmebehandlung im extrudierten Zustand gezeigt. Weitergehend wird der Einfluss durch das Sieben von Pulver demonstriert, indem die Mikrostruktur von drei heißgewalzten Pulvergrößenfraktionen hier ausgewertet wird. Die Ergebnisse der heißgewalzten Bleche werden dann bezüglich des Gefüges mit einem extrudierten Stab verglichen.

Anschließende Wärmebehandlungen zeigen die thermische Stabilität der Körner und Partikel und ermöglichen eine Korrelation der beiden Größen miteinander. Aus diesen Ergebnissen konnten dann die Aktivierungsenergien für das Partikelwachstum berechnet werden. Durch Wärmebehandlungen konnte auch die Veränderung der Versetzungsdichte, die eine wichtige Größe für die mechanischen Eigenschaften ist, für die unterschiedlichen Glühtemperaturen bestimmt werden. Um dieses Kapitel abzuschließen wurden mit Hilfe der Zener-Smith Gleichung 2.23 die experimentell bestimmten Korngrößen mit den theoretisch berechneten Korngrößen verglichen und diskutiert.

5.4.1 Einfluss eines PCAs und weiterer Elemente auf die Entwicklung der Mikrostruktur und Partikel im Halbzeug

In diesem Abschnitt ist der Einfluss eines PCAs und weiterer Elemente wie Wolfram und Chrom auf die Mikrostruktur untersucht worden. Chrom dient hauptsächlich dem Korrosionsschutz und ist im Rahmen dieser Arbeit in allen Legierungen mit 12 bis 18 wt. % vorhanden. Bereits bekannt von den ferritischen ODS stählen ist, dass die mechanischen Eigenschaften, wie die Erhöhung der Streckgrenze und Zugfestigkeit, stark vom Wolframgehalt abhängig sind. Allerdings wird durch die Zugabe dieses Elements auch die Bruchdehnung gesenkt. Daher ist der Wolframgehalt als Regulator der mechanischen Eigenschaften anzusehen, der insbesondere das Verhältnis aus Festigkeit und Duktilität der Legierung einstellt. Die beiden genannten Elemente haben demnach unterschiedliche Auswirkungen auf die Mikrostruktur im Halbzeug. Zahlreiche Veröffentlichungen berichteten über die Verarmung von Chrom an den Korngrenzen oder der Anreicherung von Wolfram. Bereits gezeigt wurde, dass eine Verarmung von Chrom auch im Austenit erkennbar ist.

In der kfz-Phase gegenüber der krz-Phase des Ferrits herrschen geringere Diffusionsgeschwindigkeiten aller Elemente vor, so dass sich größere Ausscheidungen im Austenit langsamer bilden als im Ferrit.

In der Abbildung 5.40 ist die Mikrostruktur der MSXIV im extrudierten Zustand abgebildet. Dabei ist deutlich eine Verarmung von Chrom um circa 3 Gewichtsprozent auf den Korngrenzen gegenüber dem angrenzenden Korn messbar.

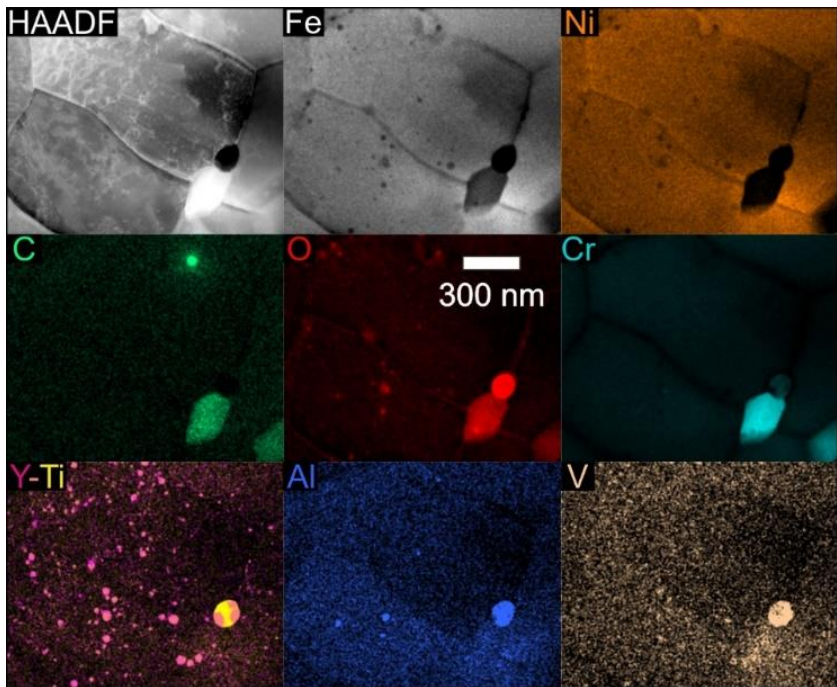


Abbildung 5.40: EDX STEM Bilder der MSXIV im extrudierten Zustand.

Diese Werte sind vergleichbar mit denen des heißgewalzten Materials der MSIX in der Abbildung 5.28 auf der Seite 167.

Auf Grund des wesentlich höheren Kohlenstoffgehalts in der extrudierten MSXIV steht die Verarmung im direkten Zusammenhang mit der Bildung von chromreichen Karbiden und Oxiden, die an den Korngrenzen bevorzugt in Tripelpunkten zu finden sind. Direkt daran angrenzend ist eine circa 100 nm große $\text{Al}_{2-x}(\text{Ti},\text{V})_x\text{-O}_3$ Ausscheidung erkennbar. Die Nähe der beiden Ausscheidungen zueinander lässt sich durch die verringerte Oberflächenenergie wegen der gemeinsamen Grenzfläche erklären.

Die Abbildung 5.41 zeigt die Mikrostruktur nach einer Wärmebehandlung von 1500 Stunden bei 1100 °C bei einer etwas geringeren Vergrößerung. Noch größere Ausscheidungen aus Chrom, Vanadium, Titan, Sauerstoff und Kohlenstoff haben sich gebildet mit einer Größe von mehreren Mikrometern. Wichtig anzumerken ist, dass Wolfram komplett homogen verteilt ist und exakt der elementaren Verteilung von Eisen entspricht. Aus diesem Grund ist es hier nicht weiter abgebildet. Ausscheidungen, wie sie in der APT Messung gefunden wurden, waren nicht sichtbar.

Yttrium und Titan sind gemeinsam im unteren, linken Teil der beiden Bilder dargestellt. Durch die Überlagerung der beiden zugeordneten Farben Violett (Yttrium) und Gelb (Titan) entsteht die Farbe Pink, welche in zahlreichen kleinen Ausscheidungen im extrudierten Zustand sichtbar ist. Bei der 1100 °C wärmebehandelten Probe sind keine pinken Ausscheidungen mehr erkennbar. Auf Grund dieser Beobachtung, war es von Interesse die Phasenzusammensetzung der Partikel in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur zu bestimmen.

Entsprechend der Farben wurde aus diesen Bildern die Phasenzusammensetzung für die folgenden Zustände ausgewertet: extrudiert und jeweils bei 700, 900 und 1100 °C für 1500 Stunden wärmebehandelt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.42 und der Abbildung 5.43 zusammengefasst.

Die Bilder der Ausscheidungen für alle drei Temperaturen und die vier gewählten Zeiten für die Wärmebehandlung sind in der Abbildung 8.9 im Anhang abgebildet. Die Partikeldurchmesser sind in der Abbildung 8.10 im Anhang zu finden. Auf Grund der starken Streuung der Partikelgrößen ist der Partikeldurchmesser jedoch bei vergleichenden Messungen nicht besonders

aussagekräftig in Bezug auf die Stabilität der Partikel, da sehr große Partikel wie beispielsweise die Titanausscheidungen durch vielen kleinen Ausscheidungen bei einer Gewichtung über die Anzahl der Partikel ausgeglichen werden.

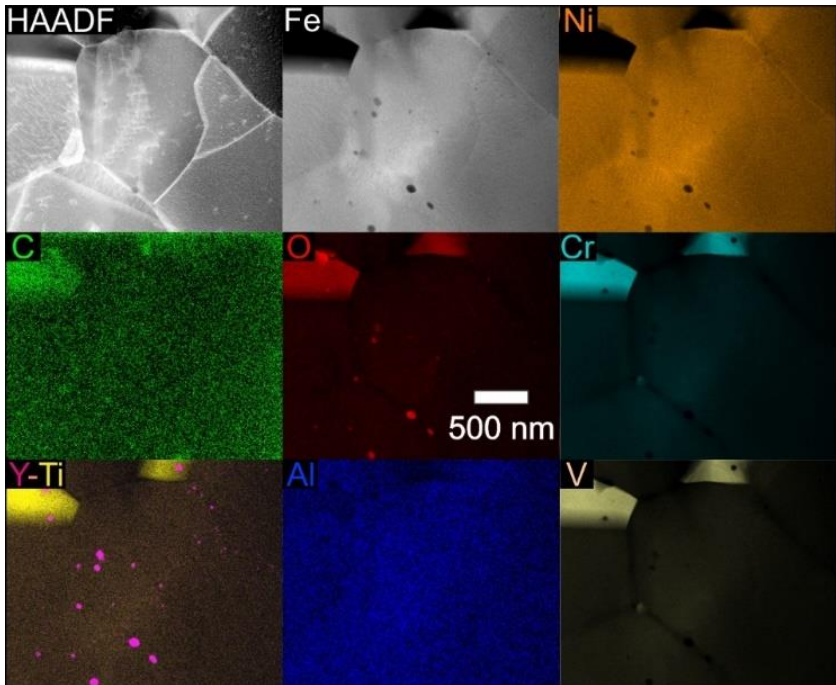


Abbildung 5.41: EDX STEM Bilder der MSXIV im extrudierten Zustand und anschließender Glühung für 1500 Stunden bei 1100 °C.

Von daher sind in den hier präsentierten Darstellungen der Flächenanteil der einzelnen Phasen und die Abweichung vom Mittelwert als geeigneterer Methoden zur Auswertung gewählt worden. Aus der Abbildung 5.42 ist ersichtlich, dass die Y-Ti-O Phase, welche unter anderem $Y_2Ti_2O_7$, $YTiO_5$ und

weitere nicht stöchiometrische Verhältnisse beinhaltet, den Großteil aller Teilchen ausmacht.

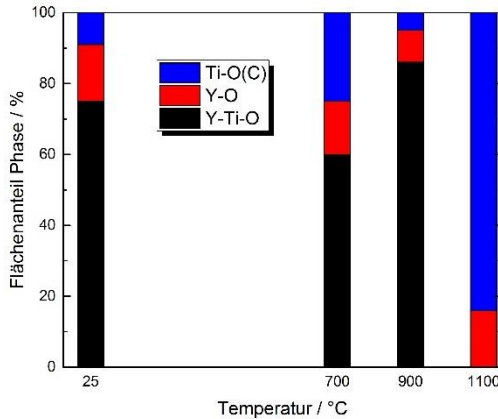


Abbildung 5.42: Flächenanteil der einzelnen Phasen der Ausscheidungen nach einer 1500 stündigen Wärmebehandlung der MSXIV.

Nach den Wärmebehandlungen bei 700 und 900 °C bleibt der Anteil weitestgehend konstant und zeigt sich erst nach 1500 Stunden bei 1100 °C deutlich verändert. Sehr große titanreiche Ausscheidungen haben sich gebildet und es konnten keine Y-Ti-O Partikel mehr gefunden werden.

Diese Beobachtung wird auch durch die Darstellung der Abweichung der Partikeldurchmesser bestätigt. In der Abbildung 5.43 sieht man, dass die Y-Ti-O und die Y-O Partikel nur einer geringen Standardabweichung vom Mittelwert des Durchmessers mit circa 5 bis 8 nm zeigen. Titanreiche Ausscheidungen hingegen besitzen auch schon nach 700 °C deutliche Abweichungen und zeigen einen größeren mittleren Durchmesser. Nach der Wärmebehandlung bei 1100 °C ist für die Y-O Teilchen ebenfalls eine Vergrößerung des Durchmessers und dessen Abweichung messbar. Eine genaue Analyse und Diskussion der Auswirkungen eines PCAs auf die Mikrostruktur als Ganzes werden erst in dem Abschnitt 5.4.4 durchgeführt,

nachdem auch die Korngrößen und deren thermische Stabilität bestimmt wurde. Hier sollte vorerst nur der Einfluss der chemischen Elemente und eines PCAs auf die Partikelgröße und -verteilung vorgenommen werden.

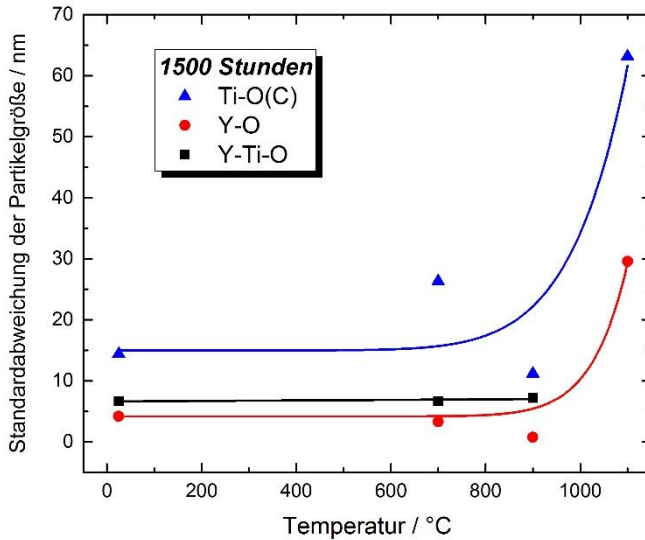


Abbildung 5.43: Standardabweichung des mittleren Partikeldurchmessers der einzelnen Phasen nach einer Wärmebehandlung von 1500 Stunden.

In diesem Zusammenhang ist es allerdings wichtig zu erwähnen, dass das aufgezeigte Verhalten der Ausscheidungen bezüglich deren Wachstums und chemischen Veränderungen in anderen Proben ohne Verwendung eines kohlenstoffreichen PCAs nicht vorgefunden wird. Beispielsweise wird gezeigt werden, dass die MSVIII ohne PCA nach einer Wärmebehandlung von 100 Stunden bei 1100 °C kein nennenswertes Wachstum der Partikel aufweist.

5.4.2 Auswirkungen durch Sieben von Pulver auf die Mikrostruktur

Pulver der MSVIII und der MSIX wurden nach dem mechanischen Legieren gesiebt, um die Auswirkungen der einzelnen Pulverpartikelgrößen auf die Mikrostruktur zu studieren. Der Eintrag von Sauerstoff und Kohlenstoff durch die hinzugefügten Pulver und den Legierungsprozess ist in der Abbildung 5.44 aufgezeigt. Dabei ist erkennbar, dass die kleinste und die größte Fraktion jeweils den höchsten Anteil an Verunreinigungen aufweisen.

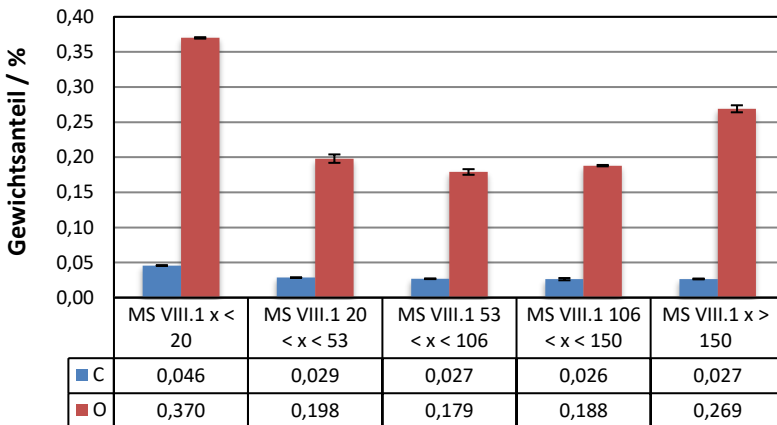


Abbildung 5.44: Anteil von Sauerstoff und Kohlenstoff in den einzelnen gesiebten Fraktionen der MSVIII.

Einerseits ist dies durch den hohen Anteil an Nickelpulver in der kleinsten Pulverfraktion und andererseits bei den großen Pulverpartikeln durch ein stärkeres mechanisches Legieren und dem damit verbundenen Einbringen von Verunreinigungen zu erklären. Die chemische Verteilung der Hauptlegierungselemente ist in der Abbildung 5.45 sichtbar. Bei allen Fraktionen größer 20 µm entspricht diese den gewünschten Werten. Ähnlich

wie bei der Pulveranalyse der MSXV (Abbildung 5.14 auf Seite 140) ist die kleinste Fraktion geprägt durch die sehr feinen Nickelpulverpartikel. Aus der Betrachtung der chemischen Zusammensetzung heraus lässt sich schließen, dass bevorzugt die gesiebten Fraktionen im Bereich von 20 bis 150 μm auf Grund des geringen Sauerstoffanteils und einem ausreichend hohen Anteil an Nickel verwendet werden sollten.

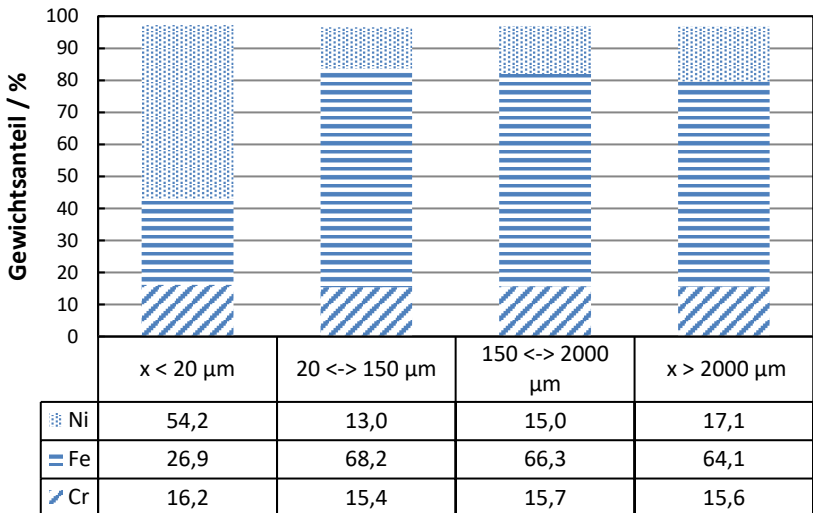


Abbildung 5.45: Anteil der Hauptlegierungselemente in den gesiebten Fraktionen, ermittelt in der chemischen Analyse.

Bei der MSVIII enthielt eine Kapsel nicht gesiebtes Pulver, eine zweite Kapsel die erwähnte Fraktion zwischen 20 und 150 μm und die dritte Kapsel Pulverpartikel mit einem Durchmesser größer 150 μm . Zur Darstellung der Mikrostruktur wurden SEM EBSD Bilder verwendet. Die invertierten Polfigur Abbildungen (IPF) wurden benutzt, um die Korngrößen miteinander zu vergleichen. Drei IPF der MSVIII sind beispielhaft dafür in der Abbildung 5.46

dargestellt. Im Bild A ist die nicht gesiebte, im Bild B die Probe mit Pulver zwischen 20 und 150 μm und im Bild C Pulver größer 150 μm sichtbar. Die Normale der betrachteten Ebene ist stets parallel zur Walzrichtung orientiert. Die Mikrostruktur der anderen beiden genannten MS ist im Anhang einsehbar (Abbildung 8.11).

Für die Ermittlung der Korngröße sind mehrere Verfahren geläufig, von denen zwei hier vorgestellt werden sollen. Es handelt sich um die flächenmäßig gewichtete und die ungewichtete Korngrößenverteilung. Bei der zuletzt genannten wird die Größe auf die Anzahl der Körner bezogen.

In dieser Arbeit wird stets, wenn nicht anders angegeben, die gewichtete Korngröße verwendet, da davon ausgegangen wird, dass damit die aus der Mikrostruktur ermittelten mechanischen Eigenschaften (Hall-Petch) adäquater abgebildet werden können, sobald eine bimodale Korngrößenverteilung vorliegt.

In zahlreichen Veröffentlichungen wird die Korngröße häufig über die Anzahl aller Körner gemittelt, um eine durchschnittliche Korngröße zu bestimmen. Das missachtet allerdings, dass die mechanischen Eigenschaften eines Werkstoffes stark durch vereinzelte besonders große Körner mitbestimmt werden. Kleine hoch verfestigte Körner nehmen bei Belastung weniger Verformungsenergie auf als noch vorhandene große Körner, da es in diesen noch nicht zu einem Aufstauen von Versetzungen an der Korngrenze gekommen ist. Das bedeutet, dass durch eine bimodale Struktur bzw. größere Körner die Duktilität eines Werkstücks erhöht werden kann. Zusätzlich können größere Körner auch hilfreich für die Ermüdungsfestigkeit sein, da das Spannungsfeld vor einer Risspitze wesentlich besser von einem großen, als von einem kleinen hochverfestigten Korn aufgenommen werden kann. Das heißt, dass die Spannungen direkt vor der Risspitze minimiert und die Ermüdungsfestigkeit erhöht werden.

Eine bimodale Korngrößenverteilung tritt für alle drei heißgewalzten Bleche in unterschiedlicher Ausprägung auf. Die mittlere Pulverfraktion der heißgewalzten MSVIII in dem Bild B zeigt im Durchschnitt die größten Körner, was der Korngrößenverteilung in der unteren rechten Ecke entnommen werden kann. Zur Darstellung wurde der Flächenanteil auf der Ordinate

aufgetragen, wodurch die bimodale Verteilung wesentlich stärker hervorgehoben wird.

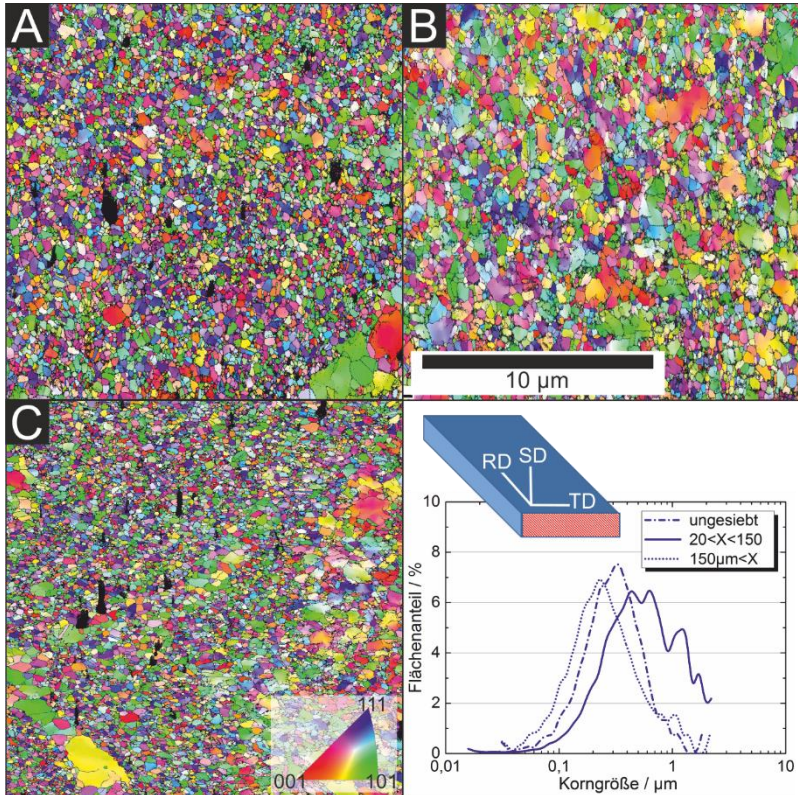


Abbildung 5.46: Mikrostruktur von drei heißgewalzten Blechen der MSVIII in drei Pulvergrößenfraktionen: A - ungesiebt, B - 20 bis 150 µm, C - Pulver größer 150 µm; Korngrößenvergleich und dargestellte Ebene sind unten rechts abgebildet.

Die Breite einer Kurve stellt dabei ein Kriterium der Bimodalität dar. Je geringer die Halbwertsbreite der Kurve, desto homogener ist die Korngrößenverteilung. Zusätzlich kann die Abweichung zwischen der

mittleren gewichteten und ungewichteten Korngröße als Wert der bimodalen Korngrößenverteilung verwendet werden. Insgesamt ist die Verwendung der gewichteten Korngrößenverteilung eher als konservativer Ansatz zu bewerten, da die mittleren Korngrößen dadurch im Schnitt wesentlich größer bestimmt werden, als über das Verfahren der ungewichteten Korngrößenverteilung. Bei der Ermittlung der Erhöhung der Streckgrenze durch die Korngröße nach Hall-Petch sind daher die Werte geringer, aber womöglich exakter.

Die stark voneinander abweichenden Werte der durchschnittlichen Korngröße der drei Fraktionen sind in der Tabelle 5.14 aufgelistet. Es ist erkennbar, dass die bimodale Verteilung am stärksten für die mittlere Pulverfraktion (20-150 μm) ausgeprägt ist. Erklären lässt sich dies durch die zuvor gezeigte Elementverteilung im Pulver in der Abbildung 5.14 auf Seite 140. Wie in dem theoretischen Abschnitt zur Rekristallisation beschrieben, ist die stärkste Triebkraft zur Rekristallisation durch einen chemischen Gradienten gegeben, der bei der „MSVIII 20-150 μm “ am stärksten ausgeprägt gewesen sein dürfte (vgl. Abbildung 5.15). Es wurde auch deutlich, dass das Pulver dieser Fraktion sehr inhomogen gemahlen wurde. Die Versetzungsdichte der einzelnen Partikel in dieser Fraktion ist daher unterschiedlich groß. Diese Unterschiede stellen während der Umformung eine weitere starke Erhöhung der Triebkraft zur Rekristallisation dar.

Daraus folgt, dass Körner, die eine starke Rekristallisation durchlaufen, bevor sich ODS Partikel gebildet haben, wesentlich stärker anwachsen können. Gebiete, in denen eine Verarmung an Partikeln vorliegt, gewähren ebenfalls eine erleichterte Rekristallisation. Beide Faktoren zusammen sorgen für eine stärkere Ausprägung einer bimodalen Korngrößenverteilung in der MSVIII 20-150 μm .

Von allen heißgewalzten Materialien wurden TEM Aufnahmen gemacht und daraus die Partikelgröße bestimmt (siehe Anhang Abbildung 8.12). Für alle heißgewalzten Bleche wurden die Partikelgrößen in Kombination mit den Korngrößen in einem späteren Kapitel benutzt, um den Anteil der jeweiligen Komponente zur Erhöhung der Streckgrenze zu berechnen.

Tabelle 5.14: Korngrößenunterschiede der MSVIII zur Ermittlung einer bimodalen Verteilung.

Durchschnitt der:	VI	IX 20-150	VIII	VIII 20-150	VIII >150
Ungewichtete Korngröße / nm	117	217	135	110	151
Flächengewichteten Korngröße / nm	861	647	353	690	406
Differenz	744	430	200	580	255

In der Abbildung 5.47 ist ein Überblick über die Durchmesser der Nanopartikel der fünf hergestellten Bleche präsentiert. Die Partikelgrößen sind in Fraktionen zusammengefasst und bezüglich ihrer Häufigkeit aufgetragen. In Rot ist die MSVI, in Grün die MSIX und in Blau die MSVIII dargestellt. Die gestreiften Säulen entsprechen dem wärmebehandelten Zustand und die einheitlich gefärbten Säulen sind stellvertretend für das nicht geglühte Material. Die Reihenfolge von links nach rechts ist abgestimmt auf den ansteigenden Wolframgehalt. In dem Diagramm wird gezeigt, dass knapp 90 Prozent aller Partikel der heißgewalzten Proben im Durchmesser kleiner als 5 nm sind. Nach einer Wärmebehandlung kommt es bei allen Partikeln zu einem Wachstum, welches sich im Anstieg der „kleiner 10 nm“ Fraktion bemerkbar macht.

Zusätzlich sieht man, dass durch das Sieben und besonders in der 20 bis 150 μm Fraktion thermisch sehr stabile Ausscheidungen erzeugt wurden. Zurückgeführt werden kann das auf den geringsten Anteil an Verunreinigungen aller Legierungen in der Gruppe der MSVIII. Im Vergleich mit der MSVI und MSIX besitzt die MSVIII auch den höchsten Gehalt an Wolfram, das möglicherweise auch zur Stabilisierung der Mikrostruktur beiträgt. Eine explizitere Aussage diesbezüglich würde eine gezielte Studie benötigen, bei der nur der Wolframgehalt bzw. die Mahldauer verändert wird. Bei der vorliegenden Untersuchung stand aber das Sieben und dessen Einfluss im Vordergrund. Für einen einfachen Vergleich sind die mittleren Partikeldurchmesser vor und nach der Wärmebehandlung in der Tabelle 5.15 verzeichnet. Auch dort zeigt sich, dass die geringste Standardabweichung der

mittleren Partikelgröße und die insgesamt kleinsten Partikelgrößen nach der Wärmebehandlung der MSVIII der mittleren Fraktion „20 bis 150 µm“ auftraten.

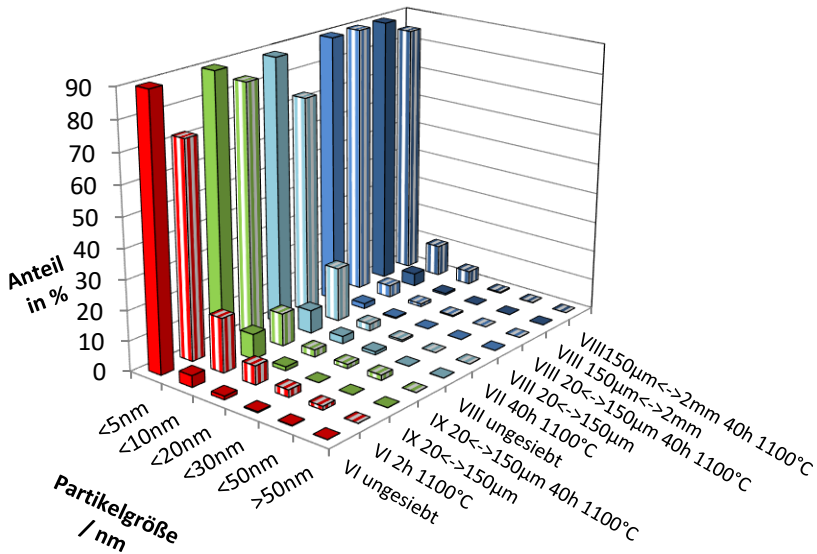


Abbildung 5.47: Partikelgrößen aller heißgewalzten Bleche vor und nach einer Wärmebehandlung bei 1100 °C [149].

Es wird davon ausgegangen, dass sich während des Formgebungsprozesses nicht alle Nanopartikel in einer stöchiometrischen Verteilung ausgeschieden haben oder deren Größe unterhalb der Detektierbarkeit lagen. Durch die Ostwald-Reifung kam es bei der anschließenden Wärmebehandlung zu einem Auflösen der kleinen Partikel zugunsten der größeren, wodurch die stärkere Streuung ebenfalls erklärt werden kann. Die Partikel der MSVI wachsen dabei

am stärksten, während die Partikel der MSVIII am wenigsten wachsen. Da zwischen diesen drei Materialien (MSVI, MSIX, MSVIII) mehrere Parameter verändert wurden (Mahldauer, chemische Zusammensetzung), können keine definitiven Aussagen nur auf Grund dieser Studie gezogen werden.

Jedoch fällt auf, dass die Partikeldurchmesser mit steigendem Wolfram-, Vanadium- und Mangangehalt kleiner werden (vgl. Tabelle 5.12 auf Seite 169). Bei der Mahldauer kann kein eindeutiger Trend mit der Partikelgröße verknüpft werden. Dementsprechend lässt sich schlussfolgern, dass das in der Matrix eingelagerte Wolfram, Vanadium und Mangan die Diffusion behindern und damit nicht nur zur Mischkristallverfestigung beitragen, sondern gegebenenfalls auch die Partikelgröße positiv beeinflussen können.

Zur Bewertung und Zusammenfassung der Auswirkungen des Siebens und der chemischen Zusammensetzung der drei Mahlstudien können abschließend die chemische Zusammensetzung (Verunreinigungen), die Korngröße sowie die Verteilung der Korngröße, die ODS Partikelgrößenverteilung und deren thermische Stabilität herangezogen werden.

Die thermische Stabilität TS wird durch das Wachstum des mittleren Partikeldurchmessers d und der Standardabweichung s berechnet. Die thermische Stabilität wird definiert mit:

$$TS = d_1 \left(\frac{d_1}{d_0} \right) + s_1 \left(\frac{s_1}{s_0} \right).$$

5.4

In der Formel stellen d_1/s_1 und d_0/s_0 die mittleren Partikeldurchmesser / mittleren Standardabweichungen jeweils nach und vor der Wärmebehandlung dar. Dadurch wird berücksichtigt, dass nicht nur das Wachstum der Partikel, sondern auch die größere Streuung der Partikelgröße für eine Reduzierung der mechanischen Festigkeit auf Grund von einer Orientierungsänderung bei großen Partikeln (Abschnitt 5.3 ab Seite 168) sorgen. Daher werden beide Größen gewichtet und miteinander addiert. Im optimalen Fall würde die Standardabweichung gleich Null sein und die Partikelgröße konstant bleiben, wodurch man einen geringen Wert erhalten sollte. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der Tabelle 5.16

wiedergegeben. Die fünf Kategorien sind in einer Skala von ± 3 bewertet. Die Summe ergibt letztlich die Gesamtbewertung der Mahlstudien mit einem Maximalwert von +15.

Tabelle 5.15: Partikeldurchmesser und Abweichungen vor und nach der Wärmbehandlung der heißgewalzten Bleche (ermittelt mittels TEM Aufnahmen).

Mahlstudie	Mittlerer Partikeldurchmesser	Standardabweichung
VI	1,35	2,82
VI 2h / 1100 °C	6,03	5,36
IX 20-150 µm	2,33	1,98
IX 20-150 µm 40h 1100 °C	4,14	5,21
VIII	2,93	3,21
VIII 40h 1100 °C	3,53	3,06
VIII 20-150 µm	1,18	1,17
VIII 20-150 µm 40h 1100 °C	2,33	2,15
VIII > 150 µm	3,03	1,31
VIII > 150 µm 40h 1100 °C	3,12	3,25

Diese simple Einteilung ermöglicht auf einem Blick die Bewertung der Mahlstudien der heißgewalzten Bleche. Mit zunehmendem Wolframgehalt (VI < IX < VIII) verbessern sich auch die mikrostrukturellen Eigenschaften. Man sollte dies aber nicht nur am Wolframgehalt festmachen. Die MSVIII wurde am längsten gemahlen (homogenes Gefüge) und enthält am wenigsten Zirkonium als Verunreinigung. Vanadium in der MSVIII ist außerdem dafür bekannt die Hochtemperatureigenschaften und die Stabilität der Ausscheidungen zu verbessern [150]. Aus der Bewertung der Mikrostruktur ist ersichtlich, dass die MSVIII die besten Eigenschaften in sich vereint. Die Bewertung des Siebens ist dabei etwas schwieriger. Die thermische Stabilität der Partikel ist auch ohne Sieben sehr gut. Einzig bei der chemischen Analyse bei der Menge an Verunreinigungen (Zr) sieht man einen großen Unterschied.

Diese sind aber in TEM- und REM-Aufnahmen auf Grund des geringen Volumenanteils in den kleinen Untersuchungsbereichen kaum auffindbar, sodass man in der Mikrostrukturbetrachtung keine Unterschiede ausmachen kann.

Tabelle 5.16: Bewertung der Eigenschaften der heißgewalzten Bleche.

Eigenschaft	Mahlstudie				
	VI	IX 20-150	VIII	VIII 20-150	VIII > 150
Verunreinigungen	-	+	+	+++	+
Korngröße*	++	+	+	++	+
Bimodalität	--	o	+	-	+
ODS Partikel Größe	++	+	+	++	+
thermische Stabilität	--- (37,1)	- (21,1)	+++ (7,2)	+++ (8,6)	++ (11,3)
Summe:	-2	+2	+7	+9	+6

*es wurde die ungewichtete Korngröße verwendet, da die „Bimodalität“ die gewichtete Korngröße berücksichtigt.

Sieben und vor allem das Entfernen der größten Pulverfraktion führt aber sehr wohl insgesamt zu einer stärkeren Bimodalität in der Verteilung der Korngröße. Daraus folgt, dass das Sieben letztlich dabei hilft grobe Verunreinigung (Zirkoniumoxid) zu entfernen, jedoch nur durchgeführt werden muss, wenn man eben diese in den Prozess selbst eingebracht hat.

5.4.3 Veränderung der Mikrostruktur durch eine Wärmebehandlung im extrudierten Zustand

Die Wärmebehandlung bei 1100 °C stellt eine thermische Beanspruchung weit jenseits der Anwendungstemperatur dar, simuliert jedoch teilweise das Verhalten der Mikrostruktur auf eine thermische Belastung bei geringeren

Temperaturen für einen wesentlich längeren Zeitraum oder dient der Simulation des bei gleicher Temperatur stattfindenden Formgebungsprozesses.

Die nach der Tabelle 5.16 beste heißgewalzte Legierung, die „MSVIII 20-150 μm “, wurde zu einem Strang gepresst und anschließend mit Hilfe von REM EBSD Messungen untersucht. Die Mikrostrukturen, die am Rand des extrudierten Stabes aufgenommen wurden, sind auf der linken Seite und jene, die in der Mitte des Stabes aufgenommen wurden, auf der rechten Seite der Abbildung 5.48 gezeigt.

Die Richtung der Normalen der in der Ebene dargestellten Mikrostrukturen ist parallel zur Extrusionsrichtung. Anhand der Farben in den IPF Bildern ist zu erkennen, dass die Körner in beiden Bereichen des Stabes bevorzugt in $\langle 100 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ Richtung orientiert sind.

Die dargestellten Mikrostrukturen im nicht geglühten Zustand sind sich beide sehr ähnlich, zeigen aber ein unterschiedliches Verhalten bei einer Wärmebehandlung.

Die unten dargestellten Gefüge wurden für 100 Stunden bei 1100 °C wärmebehandelt. In allen Zuständen ist eine leichte bimodale Korngrößenverteilung durch bloßes Betrachten erkennbar. In Extrusionsrichtung gestreckte Körner sind dabei von kleineren Körnern mit einer nicht ganz so stark ausgeprägten Orientierung dekoriert.

Nach der thermischen Behandlung weisen die Körner im Randbereich noch immer eine bimodale fast unveränderte Größenverteilung auf. Die Mitte hingegen zeigt eine unerwartete feinere Kornstruktur. Gründe dafür müssen in den vorangegangenen Herstellungsschritten gesucht werden.

Grundsätzlich bewirkt der Prozess des mechanischen Legierens keine komplett homogene Atomverteilung, wie bereits in den untersuchten Pulvern in vorherigen Kapiteln gezeigt wurde (vgl. Abbildung 5.14 und Abbildung 5.23). Im Pulver enthaltene Verunreinigungen fördern zusätzlich dazu die Ausbildung einer bimodalen Korngrößenverteilung [146].

Da die MSVIII mit ZrO_2 Kugeln gemahlen wurde, können Bruchstücke der Kugeln die Rekristallisation in lokalen Gebieten fördern, was jedoch nicht die Verkleinerung der Korngröße in der Mitte des Stabes erklären würde.

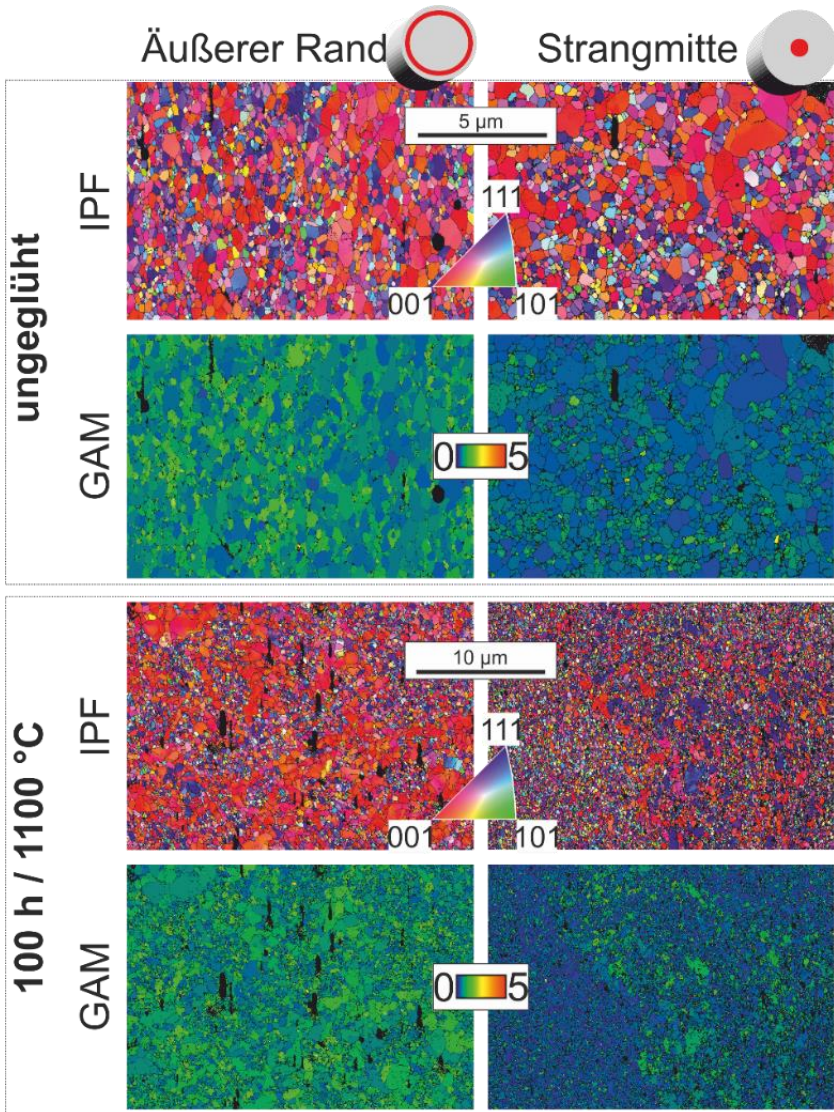


Abbildung 5.48: IPF Karten und gemittelte Kornmisorientierungsbilder (GAM) der MSVIII, aufgenommen am Rand und in der Mitte des Stabes vor und nach dem Glühen [132].

Stattdessen ist diese Struktur dem Extrusionsprozess und einer inhomogenen Verteilung von Ausscheidungen über den Querschnitt des Stabes geschuldet. Beim Extrudieren entsteht ein Spannungsgradient entlang des Querschnittes mit einer Nullspannung in der Stabmitte.

Am Rand des Stabes kommt es durch die erhöhten Schub- und Reibspannungen während der Extrusion zu einem starken Anstieg der gespeicherten Energie in Form von Versetzungen. Dieser Anstieg wird zu der bereits in den Pulverpartikeln vorhandene Versetzungsdichte hinzugefügt, so dass besonders am Rand diese stark ansteigt. Gleichzeitig ist die Versetzungsdichte in den einzelnen Pulverpartikeln auch vom Grad des mechanischen Legierens der einzelnen Pulverpartikel abhängig.

Über die Darstellung der durchschnittlichen Kornmissorientierung (engl. grain average misorientation - GAM) lässt sich eine Abschätzung bezüglich der gespeicherten Energie (bedingt durch Versetzungen) vornehmen, da die beiden Werte miteinander korrelieren. Für die Bestimmung der GAM wurden die gleichen Parameter für den äußeren Rand und die Strangmitte verwendet. Die GAM Abbildungen bestätigen die erwartete höhere Missorientierung am Rand des Strangs.

Interessanterweise weisen nach dem Extrudieren in der Mitte nur vereinzelte kleine Körner eine hohe GAM auf. Weiterhin sieht man, dass selbst nach einer langen thermischen Belastung von 100 Stunden bei 1100 °C die GAM nicht verringert wurde. Das bedeutet, dass die gespeicherte Energie nicht durch eine an die Extrusion anschließende Wärmebehandlung, die eine Rekristallisation initiiert, verringert wird. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die in dem Gefüge vorhandenen Ausscheidungen den statischen Rekristallisationsprozess und damit das Wachsen der Körner erfolgreich unterdrücken bzw. behindern.

Die während des Prozesses ablaufende dynamische Rekristallisation findet jedoch unabhängig davon statt, sobald die gespeicherte Energie groß genug oder die Rückhaltekräfte durch Partikel zu gering sind. Dementsprechend lässt sich folgende Kernaussage formulieren:

- *In der Mitte des Stabes hat eine dynamische Rekristallisation stattgefunden, die aber auf Grund einer nur geringeren Energieeinbringung während des Extrusionsprozess im Vergleich zum Randbereich nicht weiter fortschreitet. Die sich gebildeten Partikel sind stabil und treten zahlreich genug auf, um die neu entstandenen Korngrenzen zu pinnen.*

Entsprechend der Ergebnisse aus den XRD Messungen des Pulvers (Abbildung 5.11 insgesamt 70 Stunden Mahldauer) ist anzunehmen, dass die Kristallitgröße im Pulver durchschnittlich bei circa 20 nm lag. Im Vergleich dazu weisen die gebildeten Körner im Halbzeug in etwa eine Korngröße von 300 nm auf. Durch den Größenunterschied ist bestätigt, dass eine Erholung und dynamische Rekristallisation während des Extrusionsprozesses auch in der Stabmitte stattfand.

Die gespeicherte Energie im Rand und der damit verbundenen höheren Triebkraft für Kornwachstum könnte bei einer längeren thermischen Wärmebehandlung dafür sorgen, dass am Rand verstärkt eine bimodale Struktur auftritt und die Rekristallisation fortgesetzt wird. Eine noch längere Mahldauer zur homogeneren Verteilung der Versetzungsdichte und der chemischen Elemente kann dem nur begrenzt entgegenwirken. Für längere Mahldauern und eine damit verbundene homogenere Verteilung der Elemente wurden ebenfalls bimodale Korngrößenverteilung gefunden [105,151,104].

Auch wenn keine Triebkraft zum weiteren Wachstum der Körner in der Stabmitte durch die GAM Bildern identifiziert wurde, lässt sich damit nicht die Verringerung der Korngröße in der Stabmitte erklären. Eine mögliche Begründung könnte jene sein:

- *Es findet eine Polygonisation und die Ausbildung von GWKG aus KWKG statt. Das bedeutet, dass sich aus den Subkorngrenzen in den größeren Körnern neue GWKG durch das Hinzufügen von thermischer Energie gebildet haben, die dann durch die EBSD Aufnahmen identifiziert wurden.*

Um die durch das Strangenpressen geprägte Mikrostruktur vollständig zu untersuchen und die erzielten Ergebnisse zu verifizieren, wurden nachfolgend die Orientierungen der Kristallite und die Versetzungsdichte ermittelt. Für alle getesteten Materialien konnte eine gerichtete Textur festgestellt werden, welche Informationen über den in der Vergangenheit durchlaufenden Prozess enthält. Bilder von sogenannten Orientierungsdichtefunktionen (ODF) der Gefüge nach einer virtuellen Kippung der IPF Bilder auf die Extrusionsebene wurden erzeugt und sind in der Abbildung 5.49 aufgezeigt.

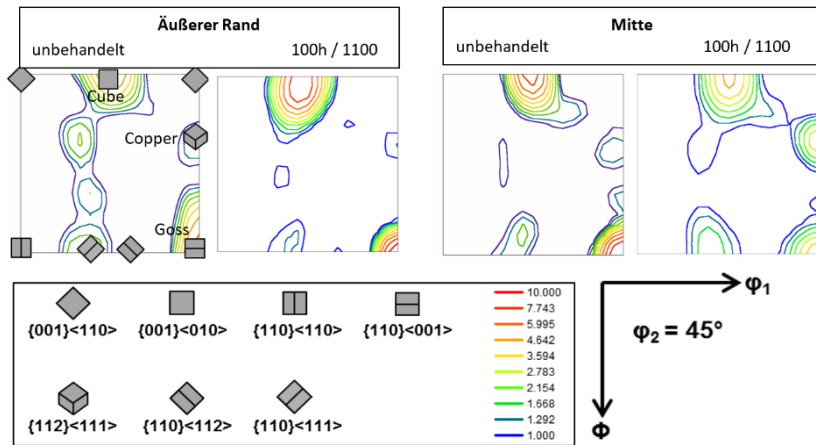


Abbildung 5.49: ODF Karten der $\phi_2=45^\circ$ Schnitte der Extrusionsebene der in der Abbildung 5.48 dargestellten Mikrostruktur der MSVIII Stäbe mit ϕ_1 und ϕ in einem dargestellten Bereich von 0 bis 90° .

Dabei sind ϕ_1 und ϕ von 0 bis 90° dargestellt, während ϕ_2 mit 45° festgelegt wurde. Links sind die ODF Abbildungen der Bereiche des Randes vor und nach einer Wärmebehandlung und entsprechend rechts der innere Bereich gezeigt. Die Abbildungen sind in einer logarithmischen Skala aufgetragen. Nach der Extrusion weisen alle Bereiche des Stabes eine gerichtete Textur der

sogenannten Cube $\{001\} \langle 100 \rangle$ und Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ Orientierung auf. Eine schwächer betonte Copper Orientierung ist ebenfalls auszumachen, aber für nicht geglühte Materialien eher zu vernachlässigen. Nach der Wärmebehandlung hat sich die Textur am Rand und in der Mitte der Probe verändert. Insgesamt nimmt die gerichtete Orientierung der Körner etwas ab und die Copper Textur tritt in der Mitte der Probe stärker hervor. Dies ist häufig ein Indiz für eine erhöhte Anzahl an Stapelfehlern, eine stärkere Kaltverformung und eine bevorzugte $\{112\} \langle 111 \rangle$ Orientierung [146].

Da sich auch die ODF Bilder nach einer Wärmebehandlung nicht signifikant ändern, kann davon ausgegangen werden, dass die Körner nicht nur im Wachstum, sondern auch in ihrer Orientierung festgehalten werden.

Auch wenn sich die Legierung „MSVIII 20-150 μm “ bisher bzgl. ihrer Eigenschaften als sehr gut erwiesen hat, bleibt das Problem der verringerten Pulverausbeute bestehen, wodurch auch diese Legierung mit den verwendeten Herstellungsparametern nicht für den industriellen Einsatz verwendet werden kann. Daher ist es notwendig auch die Mahlstudien mit einer Ausbeute von 100 Prozent weiter zu untersuchen. Diese sind namentlich die MSXIII, MSXIV und die zuletzt hergestellte MSXVI.1, welche schon als Pulver ausführlich untersucht wurde (Abbildung 5.12 und Abbildung 5.15 auf den Seiten 137 bis 141).

Im nächsten Schritt wurde daher zunächst die Versetzungsdichte im Halbzeug der MSXIII.5 nach der Extrusion und einer Wärmebehandlung von zwei Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen charakterisiert. Kommt es zu einem Abfall der Versetzungsdichte bei einer kurzzeitigen Wärmebehandlung, bedeutet das, dass die Erholung und gegebenenfalls auch die Rekristallisation weiter fortschreiten.

Ein Phänomen, welches sich in der Röntgendiffraktometrie von umgeformtem Massivmaterial zeigt, ist, dass bei der Untersuchung der orthogonal zur Extrusionsrichtung liegenden Ebene nach den Wärmebehandlungen eine Texturänderung sichtbar wird. Diese zeigt sich in den unterschiedlich stark ausgeprägten Intensitäten in den Diffraktogrammen in der Abbildung 5.50.

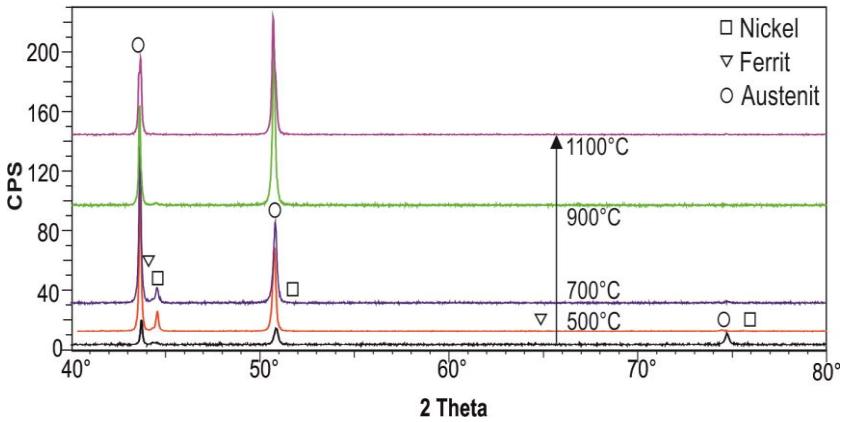


Abbildung 5.50: Diffraktogramme eines extrudierten Stabes der MSXIII.5 gegläht bei unterschiedlichen Temperaturen für 2 Stunden.

Ohne eine Wärmebehandlung sind im extrudierten Zustand alle Reflexe nur schwach ausgeprägt. Bei einer Wärmebehandlung von 500 und 700 °C ist ein Nickelreflex sowie ein starker Anstieg des (111) Reflexes des Austenits bei 43,7° auszumachen. Nach dem Zuführen von thermischer Energie durch Temperaturen von 900 bzw. 1100 °C ist der (200) Reflex bei 50,7° am Stärksten ausgeprägt.

Dies entspricht keiner regellosen Orientierung, wie sie etwa bei Untersuchungen von Pulverpartikeln vorliegt. Bei einer regellosen Verteilung wäre die Intensität des (111) Reflexes in etwa doppelt so stark ist wie die des (200) Reflexes. Demnach lässt sich schlussfolgern, dass es nach Umformung durch Extrusion und einer nachfolgenden Wärmebehandlung von mindestens 900 °C zu einer bevorzugten Orientierung der (200) Ebene parallel zur Oberfläche kommt.

Die aus den zuvor diskutierten Diffraktogrammen bestimmten Kenngrößen wurden verwendet (vgl. Abschnitt 5.1.4 auf Seite 123), um die Graphen der quadrierten Form der mod. W-H Gleichung, wie im der Abbildung 5.51 gezeigt, zu erzeugen. Der Anstieg der linearen Approximationen wurde ermittelt und daraus die Versetzungsdichte für die einzelnen Zustände

berechnet. Die Versetzungsdichten sind in der Abbildung 5.52 für die MSXIII.5 im extrudierten Zustand und nach einer zweistündigen Wärmebehandlung bei 500, 700, 900 und 1100 °C zusammen mit den aus den EBSD Aufnahmen ermittelten Korngrößen aufgetragen.

Die Korngröße ist der linken und die Versetzungsdichte der rechten Ordinatenachse zugeordnet. Durch diese Darstellung ist es möglich den Zusammenhang der Prozesse der Erholung und des Kornwachstums mit der daraus resultierenden Verringerung der Versetzungsdichte zu betrachten. Man sieht, dass es bereits durch eine kurzzeitige Wärmebehandlung bei geringen Temperaturen auf Grund der hohen gespeicherten Energie zu einem starken spontanen Wachstum kommt. Dementsprechend sinkt auch die Versetzungsdichte von $1,5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ auf $5,5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ab.

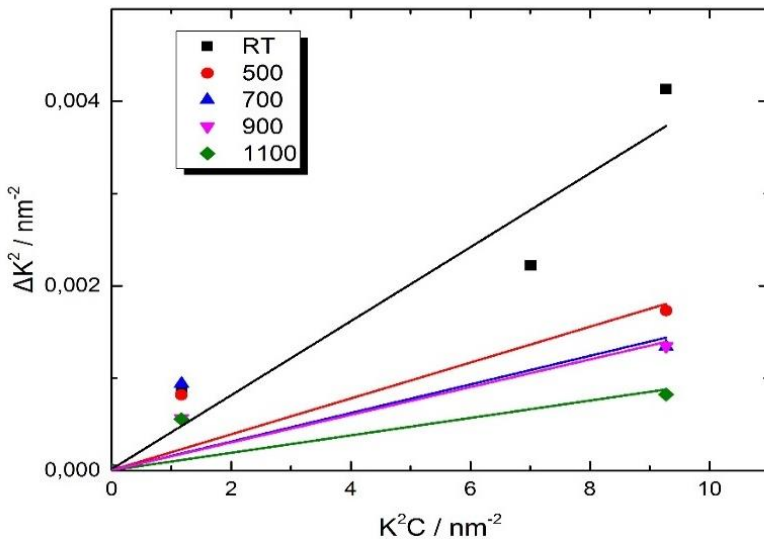


Abbildung 5.51: Mod. W-H Funktion der extrudierten und anschließend geglühten Proben der MSXIII.5.

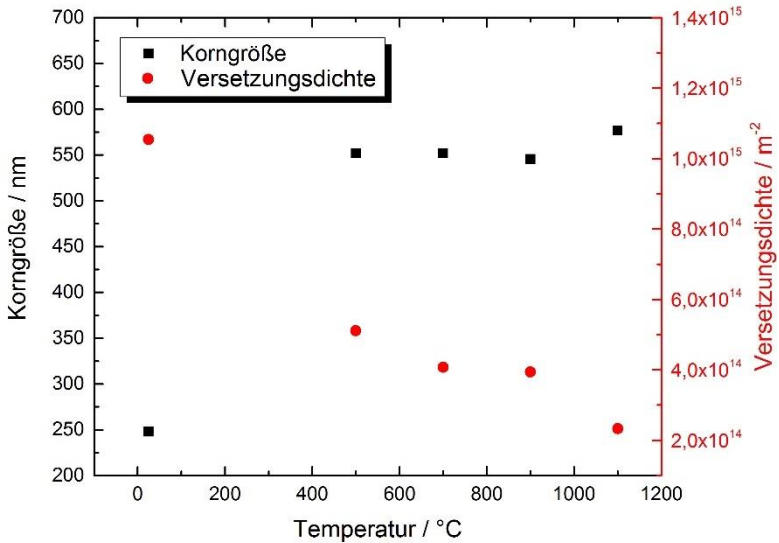


Abbildung 5.52: Korngröße und Versetzungsdichte der MSXIII.5 in Abhängigkeit von einer kurzzeitigen Temperung von 2 Stunden.

Bei höheren Temperaturen bis zu 1100 °C ist kein signifikanter Unterschied in der Korngröße auszumachen, während die Versetzungsdichte weiter leicht abnimmt. Verknüpft man diese Werte mit den aus dem Pulver ermittelten Versetzungsdichten, ergibt sich folgende Betrachtung:

Im gemahlten Pulver kann von einer Versetzungsdichte von $5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ausgegangen werden. Durch den Umformprozess der Extrusion hat sich diese mindestens auf einen Wert von circa $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ verringert. Bei der Extrusion kommt es einerseits zur starken Umformung, jedoch auch zur Erholung und Ausheilung von Versetzungen sowie zur Neubildung von versetzungsfreien Körnern durch Rekristallisation.

Man erkennt, dass mit dem Absinken der Versetzungsdichte eine anfängliche Vergrößerung der Körner auftritt. Dieses Phänomen konnte bei der MSVIII nicht beobachtet werden und war exklusiv bei der Legierung mit einem PCA registrierbar. Dieses Verhalten ist typisch für den ungehinderten

Wachstumsprozess bei erhöhter Temperatur. Allerdings muss auch angemerkt werden, dass die Umwandlung in einen Austenit direkt nach dem Strangpressen nicht abgeschlossen war. Stattdessen lag ein Gefüge aus einer austenitischen und ferritischen Phase vor, was eindeutig auf eine zu kurze Mahldauer von nur 10 Stunden und eine inhomogene Verteilung von Nickel in der MSXIII.5 zurückzuführen war. Von daher sind die Korngröße und auch die Versetzungsdichte im extrudierten Zustand bei der MSXIII nicht stellvertretend für einen abgeschlossenen Legierungsprozess bzw. nicht stellvertretend für ein einphasiges Gefüge und wurden daher bei der nachfolgenden Betrachtung außen vor gelassen.

Insgesamt ist die Versetzungsdichte verglichen mit unbehandeltem, gasverdünstem Pulver ($8 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$) nach dem Formgebungsprozess stark erhöht. Bei einer an die Extrusion anschließenden statischen Wärmebehandlung wurde der Mikrostruktur die Möglichkeit gegeben, durch Erholung die Versetzungsdichte weiter zu reduzieren und durch Diffusionsprozesse von Nickel eine rein austenitische Phase zu erzeugen, welche spätestens ab einer Temperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wurde.

Bei Betrachtung des Verlaufes, sieht man, dass mit zunehmenden Temperatur die Versetzungsdichte durch Erholung und einer möglichen Rekristallisation weiter reduziert werden konnte. Trotzdem wurde auch bei hohen Temperaturen von 1100°C die Versetzungsdichte bei einem erhöhten Wert von circa $2 \text{ bis } 4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ gehalten. Jedoch muss angemerkt werden, dass die MSXIII.5 in diesem Versuch lediglich nur für 2 Stunden wärmebehandelt wurde. Um eine genaue Aussage über die Langzeitbeständigkeit der Mikrostruktur zu erhalten, sind Langzeitglühungen bei diesen Temperaturen durchzuführen.

5.4.4 Einfluss der Pulverpartikelgröße auf die Korngrößenverteilung

In diesem Abschnitt wird der direkte Zusammenhang der Ausscheidungen und Korngröße aufgezeigt sowie auf die unterschiedlichen Einflüsse und

Mechanismen eingegangen, die die Größe der Körner und Ausscheidungen im Halbzeug beeinflussen.

Bereits in dem Abschnitt 2.4 wurden die Rückhaltekräfte und Triebkräfte der Rekristallisation als gegeneinander wirkende Kräfte dargestellt und die Ausscheidungen der MSXIV im Abschnitt 5.4.1 auf Seite 192 charakterisiert. Nun sollen das Gefüge und die Korngröße in Relation zum Partikelwachstum dieser Legierungen bei einer langfristigen Wärmebehandlung gestellt werden. Die Legierung wurde mit Hilfe eines PCAs hergestellt und enthält dementsprechend einen hohen Anteil von 0,49 wt. % Kohlenstoff.

Das Gefüge dieser Legierung im extrudierten Zustand ist in der Abbildung 5.53 in vier Zuständen gezeigt. Trotz des hohen Kohlenstoffanteils zeigt die Mikrostruktur nach 1500 Stunden Wärmebehandlung bei 700 und 900 °C das Potential, welches in austenitischen ODS Legierungen vorhanden ist. Die Korngrößen bleiben nicht nur stabil, sondern bilden bei einer Wärmebehandlung kleinere Körner aus. D

ie MSXIV demonstriert also unabhängig vom Kohlenstoff ein ähnliches Verhalten wie die zuvor gezeigte MSVIII. Aus den gezeigten EDSB Bildern wurden die Korngrößen bestimmt, die in der Abbildung 8.14 zusammengefasst und mit einer logarithmischen Normalfunktion gefittet wurden.

In diesen ist die Korngrößenverkleinerung deutlich erkennbar. Im Gegensatz zur PCA freien MSVIII reichen die Rückhaltekräfte der Partikel auf die Korngrenzen bei 1100 °C jedoch nicht aus, um ein Wachstum der Körner bis auf mehrere Mikrometer im Durchmesser zu verhindern.

Das Wachstum geschieht, sobald es an kritischen Punkten zu einer Destabilisierung der Mikrostruktur kommt. Große Ausscheidungen oder eine lokale Verarmung an Ausscheidungen, die die Rekristallisation begünstigen, können solche Gründe sein.

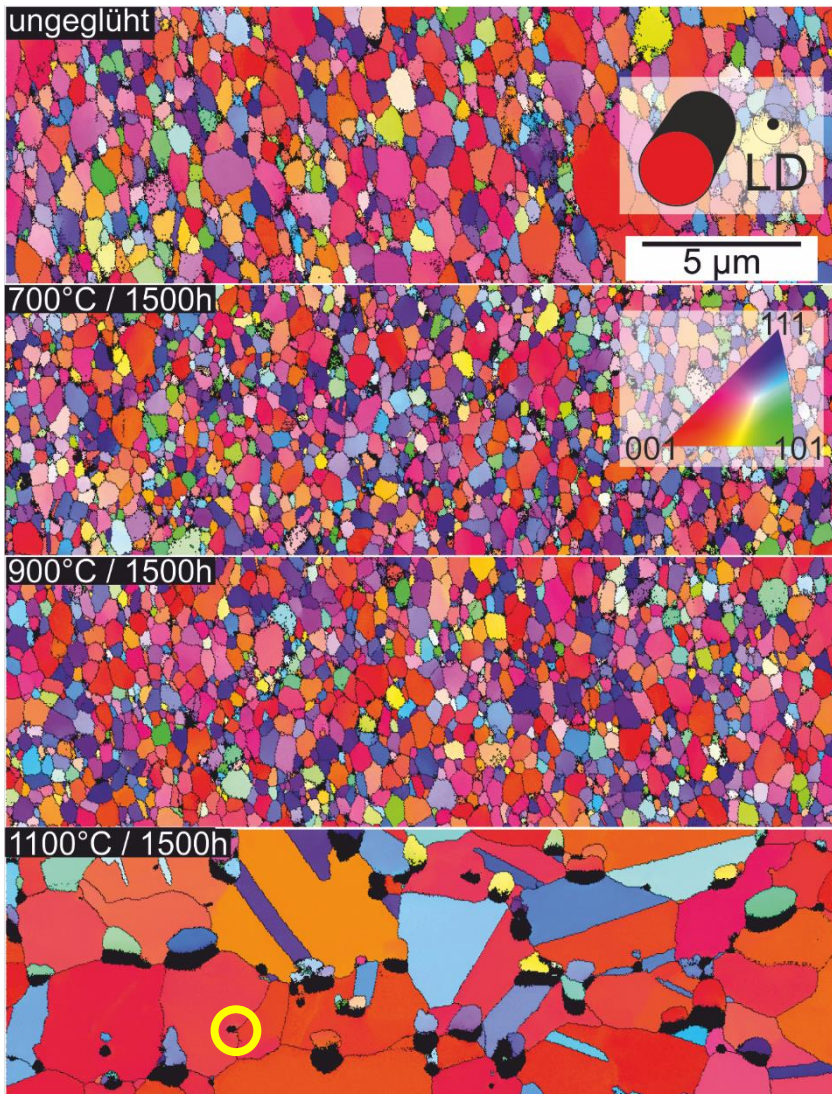


Abbildung 5.53: Veränderung der Mikrostruktur der MSXIV: IPF Karten in Ausgangszustand nach dem Extrudieren und nach thermischer Behandlung bei drei Temperaturen für 1500 Stunden.

Im Vergleich zu der MSVIII, die für 100 Stunden gegläht wurde, sieht man deutliche Unterschiede in der Korngröße, welche nicht nur durch die längere Wärmebehandlung erklärt werden können. Als Folge dessen werden sich auch die mechanischen Eigenschaften verändert haben, da diese direkt durch die Mikrostruktur geprägt sind. Bei der Bestimmung der Korngröße wurden Auslagerungszwillinge aus den Kalkulationen herausgerechnet, da sie zwar innerhalb eines Korns auftreten, aber unter die Definition der GWKG (einem Winkel über 15°) fallen. Sie haben außerdem nur einen sehr geringen Einfluss von einigen Nanometern.

Die dunklen, nicht indizierten Gebiete in der IPF bei 1100 °C nach 1500 Stunden stellen vornehmlich große Karbide dar, welche eine Größe von mehreren Mikrometern im Durchmesser aufweisen können und sich auf den Korngrenzen und besonders an Tripelpunkten in der austenitischen Matrix gebildet haben. Auf Grund ihrer Größe haben sie keinen nennenswerten positiven Effekt mehr auf die mechanischen Eigenschaften. Im unteren Bild (1100 °C / 1500h) sieht man aber, dass kleinere Carbide sehr wohl positive Auswirkungen haben können. In dem mit einem gelben Kreis markierten Gebiet sieht man, wie eine Korngrenze von einem kleineren circa 300 nm großen Carbid zurückgehalten wird.

Als eine weitere Besonderheit ist das Erscheinen von Wolframkarbiden in Verbindung mit Chrom nach einer Wärmebehandlung von 900 °C nach 1250 Stunden zu nennen, die in der Abbildung 8.15 im Anhang gezeigt werden. Thermodynamische Simulationen in der Abbildung 8.7 haben verdeutlicht, dass es sich dabei wohl um eine $M_{23}C_6$ Phase handelt, die bei Temperaturen von 1100 °C nicht mehr vorhanden ist.

Vergleicht man die aus den TEM Untersuchungen ermittelten Partikelgrößen mit den Korngrößen bei den unterschiedlichen Temperaturen für die jeweiligen Haltezeiten, lässt sich das Diagramm aus der Abbildung 5.54 erzeugen. Darin ist das Wachstum der durchschnittlichen Korngröße von circa 0,8 µm auf 3,7 µm nach 1500 Stunden bei 1100 °C zusammen mit dem erwähnten Effekt der Verkleinerung der Korngröße bei 700 und 900 °C sichtbar. Auf Grund der Vielzahl an Proben und der aufwendigen Probenpräparation und Messzeit für die EBSD Aufnahmen wurden diese

Messungen nur für die Proben nach einer Wärmebehandlung von 750 Stunden und 1500 Stunden Wärmebehandlung sowie im Ausgangszustand durchgeführt. Für TEM Messungen wurde in Kooperation mit Dresden deren TALOS Mikroskop verwendet, wodurch eine verkürzte Messzeit und eine hohe Auflösung erzielt werden konnten. Die Standardabweichungen der mittleren Partikelgröße und die die Anzahl der Partikel pro μm^2 sind im Anhang in der Abbildung 8.16 und der Abbildung 8.17 verzeichnet.

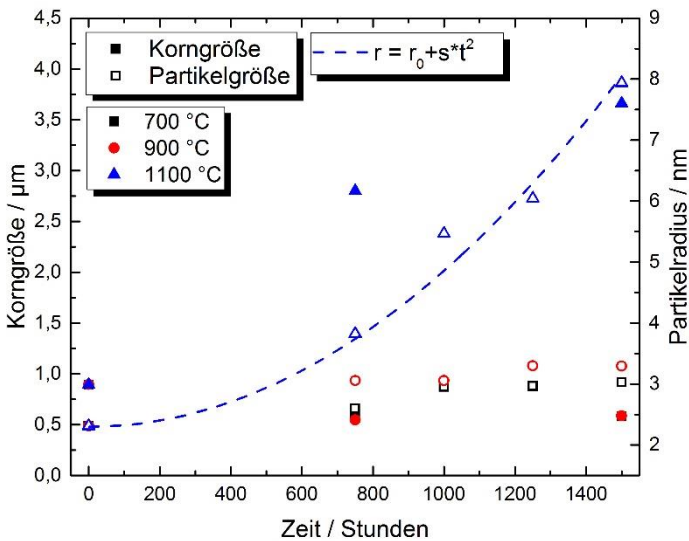


Abbildung 5.54: Wachstum der Ausscheidungen bei verschiedenen Glühtemperaturen und -zeiten in dem extrudierten Stab der MSXIV in Anwesenheit eines PCAs.

Man erkennt eine starke Abhängigkeit der Korngröße von der Partikelgröße, wobei die Partikelgröße bei allen Temperaturen und Haltezeiten leicht ansteigt, während die Korngröße auf Grund der Neubildung von GWKG zunächst abnimmt. Die eingezeichneten Markierungen der Korngrößen der 700 und 900 °C Proben liegen exakt aufeinander. Das Kornwachstum der bei

1100 °C wärmebehandelten Probe fand nicht linear statt, sondern nahm im Verlauf der Zeit ab. Diese Feststellung ist durchaus als sinnvoll einzustufen, da mit fortschreitendem Kornwachstum auf Grund einer abnehmenden Krümmung der Korngrenzen (Formel 2.28 auf Seite 45) und insgesamt weniger kleinen Körnern (Formel 2.27) auch die Triebkraft zur Rekristallisation abnimmt.

Im Vergleich sieht man als gestrichelte Linie die Entwicklung des durchschnittlichen Partikelradius bei 1100 °C mit einer quadratischen Funktion gefittet mit r als Radius der Partikel, r_0 dem Partikelradius vor der Wärmebehandlung, s als werkstoffabhängige Konstante und t als Zeit.

In vielen Veröffentlichungen wird eine $r \sim t^{1/3}$ Abhängigkeit beschrieben und würde damit der Ostwald-Reifung entsprechen. Diese Beziehung kann hier nicht gefunden werden. Es kann aber beobachtet werden, dass die Korngröße direkt mit der Partikelgröße gekoppelt ist und bei einer Partikelvergrößerung auch die Körner stark wachsen.

Die Rückhaltekräfte, die auf die Korngrenze wirken, werden durch das Partikelwachstum kleiner als die treibende Kraft der sekundären Rekristallisation, wodurch es ab einer kritischen Temperatur und Inkubationszeit zu einem Wachstum kommen kann. Dieses Phänomen konnte bei der MSVIII nicht beobachtet werden, so dass daraus geschlossen werden kann, dass in der MSXIV die Partikel auf Grund von destabilisierten Einflussfaktoren nicht so hochtemperaturstabil sind wie in der MSVIII. Eine mögliche Erklärung für die Destabilisierung könnte die verstärkte Ausbildung von Chromkarbiden und die schnellere Diffusion des Kohlenstoffs sein.

Es ist bekannt, dass die Partikel auch einen großen Einfluss auf die Verteilung der Korngröße und auf die Ausbildung einer bimodalen Kornstruktur haben. Humphreys beschreibt, dass sehr viele bereits vor der Rekristallisation bestehende Partikel die primäre Rekristallisation nicht verhindern und die Korngrenzen erst später durch etwas größere Partikel festgehalten werden [41].

Demnach ist es für die finale Korngröße in der Mikrostruktur entscheidend, dass die Partikel nach der primären Rekristallisation ein weiteres Kornwachstum verhindern. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das auch

in allen hier vorgestellten Legierungen vorhandene Titanoxid sehr wichtig ist, da es nachweisbar das Kornwachstum im Stahl bei Temperaturen bis zu 1300 °C verhindern kann [152,153]. Jedoch wurde auch ersichtlich, dass die Titanoxide stärker wachsen als die yttriumreichen Partikel, wodurch das Kornwachstum durch die Titanoxide wohl nicht über einen längeren Zeitraum behindert werden kann (einsehbar im Anhang in der Abbildung 8.9.)

Da der Kohlenstoff nachweislich einen starken Einfluss auf die Diffusion hat, wurden in diesem Zusammenhang auch die Korngrößen der bereits zuvor untersuchten heißgewalzten Bleche (siehe Abbildung 5.46 auf Seite 201), welche ohne PCA hergestellt wurden, in der Abbildung 5.55 mit den berechneten Korngrößen nach Zener (Gleichung 2.23) verglichen. Für die Berechnung des Volumenanteils der Partikel wurden die Werte der chemischen Analyse für Yttrium, Titan und Sauerstoff, sowie die bekannten Werte für die Dichte der jeweiligen Phasen verwendet. Die Radien der Partikel sind der Tabelle 5.15 auf Seite 206 zu entnehmen.

Aus der Abbildung 5.55 ist erkennbar, dass für drei der fünf Legierungen die Korngröße sehr gut mit der berechneten Korngröße nach Zener übereinstimmt. Die MSVI und die VIII 20150 μm weichen doch erheblich ab und besitzen wesentlich größere Körner als angenommen.

Bei den errechneten Werten für die MSVIII und die MSXIV, zu sehen in der Abbildung 8.18 und Abbildung 8.19 im Anhang, ist der allgemeine Verlauf gut abgebildet, jedoch liegen die berechneten Korngrößen stets unterhalb der tatsächlichen Korngrößen. Dies lässt sich durch die bereits angeführte Erklärung von Humphreys gut nachvollziehen.

Ähnlich wie man es im Pulver beobachten konnte, muss man davon ausgehen, dass sich die Partikel schon vor dem Umformen beim Erhitzen der Stahlkapsel auf Verarbeitungstemperatur, innerhalb der einzelnen Pulverpartikel ab circa 900 °C ausbilden.

Während der Neubildung des Gefüges können die Korngrenzen dadurch nicht sofort festhalten werden.

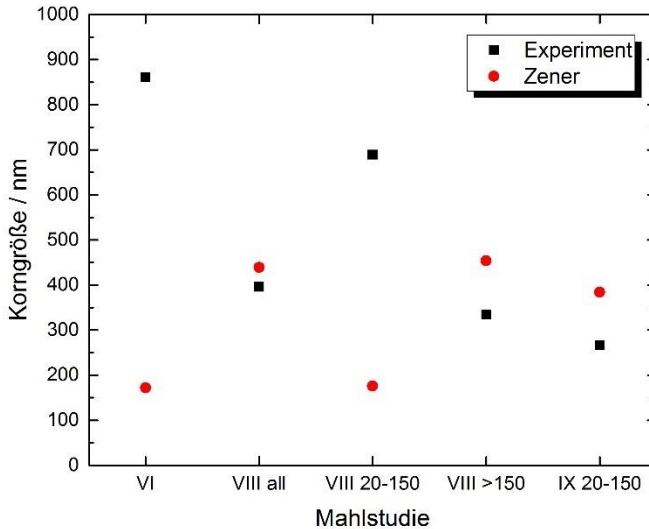


Abbildung 5.55: Die Korngröße der heißgewalzten Mahlstudien im Vergleich mit der durch Zener kalkulierten Korngröße.

Das bedeutet, dass die zeitliche Komponente, also der Wettlauf zwischen Rekristallisation und ODS Partikelbildung, entscheidend für die finale Mikrostruktur ist. Ein weiterer Einflussfaktor, der eine mögliche Abweichung erklärt, ist die Größenbestimmung der Partikeldurchmesser über TEM Bilder, die nur Informationen über ein sehr beschränktes Gebiet widerspiegelt. Als weitere Erklärung dafür, dass die MSVI und MSVIII 20-150 μm größere Korngrößen ausweisen, muss der chemische Gradient genannt werden. MSVI enthält die meisten Verunreinigungen und die MSVIII 20-150 μm besitzt einen großen chemischen Gradienten auf Grund der inhomogenen Verteilung von Nickel. Allerdings ist diese auch bei MSIX 20-150 μm gegeben und dort tritt keine große Abweichung zwischen Berechnung und dem experimentellen Wert auf. Aus diesem Grund, werden die anderen genannten Faktoren einen größeren Einfluss auf die Legierung haben müssen.

Um mehr über die eigentlichen Vorgänge der Bildung der ODS Teilchen und deren thermische Stabilität zu untersuchen, werden in diesem Schritt das Wachstum der Partikel über einen Arrhenius-Ansatz ausgewertet. Dabei entspricht die Arrhenius Gleichung folgendem bekanntem allgemeinen Aufbau:

$$k_I = A * e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

5.5

Mit k_I als Geschwindigkeitskonstante, A als präexponentieller Faktor, E_a als Aktivierungsenergie für das Wachstum der Teilchen, R als universelle Gaskonstante und T als Temperatur. Die Formel wurde umgestellt und anschließend $\ln(k)$ über $1/T$ aufgetragen.

Tabelle 5.17: Durchschnittliche Durchmesser der Partikel der MSXIV nach unterschiedlichen Wärmbehandlungen.

Temperatur / °C	Haltezeit / Stunden				
	0	750	1000	1250	1500
700	4,63	5,19	5,91	5,93	6,06
900	4,63	6,11	6,11	6,60	6,59
1100	4,63	7,64	10,93	12,08	15,88

Die Geschwindigkeitskonstante k_I ist dabei das Verhältnis des im TEM gemessenen Partikelradius r zu den ursprünglichen Partikelradius r_0 und ist durch die Gleichung 5.6 definiert:

$$k_I = (r^n - r_0^n)$$

5.6

Die durchschnittlichen Durchmesser der Partikel sind der Tabelle 5.17 zu entnehmen. Der exponentielle Faktor n wurde in den beiden Gleichungen für Volumen- und Korngrenzendiffusion (2.30 und 2.31 auf Seite 47) verwendet und entspricht den Werten 3 bzw. 4. Für R steht die universelle Gaskonstante

mit $R=8,31447 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Die Temperatur wurde in Kelvin aufgetragen. Die erstellten Diagramme sind in der Abbildung 5.56 präsentiert.

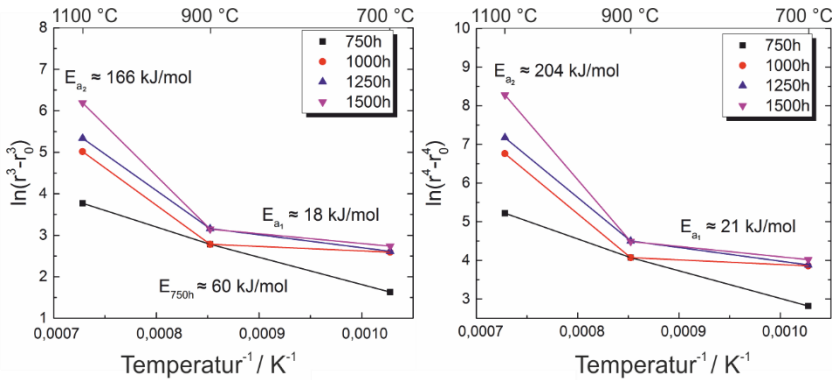


Abbildung 5.56: Auftragung von $\ln k$ über die Temperatur zur Ermittlung der Aktivierungsenergie nach unterschiedlichen Glühdauern und drei gewählten Temperaturen; links: Volumendiffusion; rechts: Korngrenzendiffusion.

Dabei fällt auf, dass nur bei der für 750 Stunden geblühten Probe eine Ausgleichsgerade durch die drei Messpunkte gezogen werden kann, wobei die Gerade in dem linken Diagramm der Volumendiffusion die geringere Abweichung aufweist. Die Aktivierungsenergie entspricht circa $60 \pm 6 \text{ kJ/mol}$ und ist damit in einem Bereich, wo Diffusion von interstitiellen Atomen, wie Kohlenstoff oder Sauerstoff in der Eisenmatrix möglich ist [154] oder es zur Oxidation kommen kann [155]. Bei den anderen Haltezeiten von 1000, 1250 und 1500 Stunden sieht man eine Aufteilung in zwei Bereiche. Bis 900 °C ergibt der gemittelte Anstieg der drei Graphen circa eine Aktivierungsenergie von $18 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ und danach erhöht sich diese auf circa $166 \pm 33 \text{ kJ/mol}$. Der erstgenannte Wert gehört ebenfalls zur Diffusion der interstitiellen Atome. Der größere Wert hingegen deutet auf die Diffusion von Substitutionsatomen hin. Jedoch liegt die Energie für die Diffusion von Elementen wie Titan oder Yttrium im Eisen bei circa 400 kJ/mol , wodurch es

sich bei der Diffusion wahrscheinlich um andere Atome in der Matrix handelt, die auch in oder am Rand der Partikel gefunden wurden.

Einzig die MSXIV und die MSXVI haben keine Verunreinigungen durch Zirkonium und weisen einen linearen Anstieg der Kerbschlagzähigkeit mit steigender Temperatur auf.

Da beide Materialien einen ähnlichen Verlauf zeigen und sich die MSXVI von dem Referenzmaterial der MSXV nur durch die ODS Partikel unterscheidet, lässt sich daraus schließen, dass die ODS Partikel einen starken Einfluss auf die Kerbschlagarbeit haben. Vor allem in Bereich niedriger Temperaturen verringern diese die Kerbschlagarbeit. Aber auf Grund der Anwendung im Hochtemperaturbereich sollte dieser Effekt nur geringe Auswirkungen auf die Verwendbarkeit der Legierung haben.

Die Berechnung wurde auch für die MSXIII, welche zwei Stunden gegläht und anschließend in der Atomsonde untersucht wurde, durchgeführt. Auf Grund von nur drei getesteten Temperaturen (25, 700 und 1100 °C) wurde mit einem Datenpunkt weniger gerechnet. Die ermittelte Aktivierungsenergie beträgt etwa 50 kJ/mol. Vergleicht man die Ergebnisse mit der Abbildung 5.43 auf Seite 197, wird deutlich, dass es bei einer Temperatur von 1100 °C zu einer Auflösung, Neubildung und zum Wachstum von Ausscheidung kommt. In der MSXIV werden die $Y_2Ti_2O_7$ zu Gunsten der stabilen Verbindungen aus $Ti(Cr)O_2$ und Y_2O_3 aufgelöst, während die anwesenden Karbide durch Diffusion weitergewachsen sind. Die Bildung von größeren Karbiden und Oxiden bei geringeren Temperaturen bis 900 °C und die Entstehung von sehr feinen $Y_2Ti_2O_7$, welche sich vornehmlich auf Grund der geringen Löslichkeit von Yttrium in der austenitischen Matrix ausgeschieden, aber kaum durch Diffusion von Yttrium oder Titan vergrößert haben, kann durch die berechneten Aktivierungsenergien erklärt werden. Es muss trotzdem beachtet werden, dass solche Berechnungen nur als eine Abschätzung dienen und starken Streuungen unterliegen. Diese Streuungen sind einerseits durch die Partikelgrößenbestimmung durch das TEM, durch die Dicke der Proben und der gewählten Vergrößerung abhängig.

Insgesamt wird aus der Abbildung 5.56 deutlich erkennbar, dass die Prozesse nicht rein diffusionsgesteuert durch die Ostwald-Reifung erklärbar sind. Bei

hohen Glühtemperaturen kommt es auch zur Auflösung und Umbildung der ODS- Partikel (vgl. Abbildung 5.43).

5.5 Mechanische Eigenschaften und die Korrelation mit der Mikrostruktur

Kerbschlagbiegeversuche, Zugversuche und Härtemessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die erzielten mechanischen Ergebnisse zusammenfassend dargestellt, und es wird versucht mögliche Abweichungen von den erwarteten Werten durch die Mikrostruktur zu begründen. Dazu werden Bruchbilder von Zugversuchen gezeigt und größere Ausscheidungen auf diesen mittels REM mit EDX Spektroskopie charakterisiert. Vergleichend werden Ergebnisse aus extrudiertem und heißgewalztem Material präsentiert und diskutiert.

5.5.1 Dynamische Bruchzähigkeit

Austenitischer Stahl weist auf Grund der kfz-Gitterstruktur eine ausgeprägte Hochlage der Kerbschlagarbeit über einen ausgedehnten Temperaturbereich auf. Im Gegensatz zum ferritischen Stahl ist kein Duktil-Spöd-übergang (DBT) erkennbar. In der Abbildung 5.57 sind vergleichend einige Verläufe der Kerbschlagarbeit in einem Temperaturbereich von -170 °C bis $+500\text{ °C}$ dargestellt. Dabei stellt die MSXV, welche keine ODS Partikel enthielt, aber über die pulvermetallurgische Route hergestellt wurde, die Referenz für austenitisches Material dar. Die große Streuung im Tieftemperaturbereich lässt sich durch Verunreinigungen in der Probe und die Inhomogenität, bedingt durch das mechanische Legieren, in einzelnen Proben erklären.

Die getesteten ODS Werkstoffe lassen sich grob in drei Klassen gliedern: Legierungen, die unter der Verwendung von ZrO_2 Kugeln hergestellt wurden (MSIII-MSXII), jene die unter der Verwendung eines PCAs produziert wurden

(MSXIII-MSXIV) und Proben, die ohne die genannten Einflüsse hergestellt wurden.

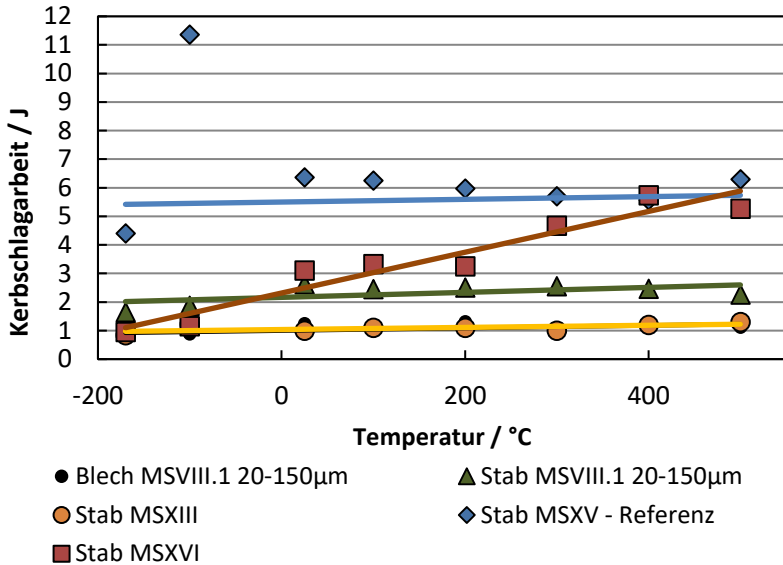


Abbildung 5.57: Ergebnisse von Kerbschlagbiegeversuchen ausgewählter Materialien im Temperaturbereich von -170 bis 500 °C.

Bei den Materialien mit ZrO_2 oder der Verwendung eines PCAs ist deutlich eine konstant schlechte Performance im gesamten Temperaturbereich sichtbar. Diese lässt sich auf die sich im Gefüge befindenden großen Ausscheidungen (Cr_2O_3 , Chromcarbid) oder den in der Matrix eingebetteten Bruchstücken der Kugeln (ZrO_2) zurückführen. Ein großes Bruchstück konnte beispielsweise auf der Bruchfläche einer Kerbschlagprobe der MSVI gefunden werden und ist in der Abbildung 5.58 dargestellt. Eine Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit durch Sieben ist dabei nicht ersichtlich, da zwar die ZrO_2 Stückchen größer 150 µm entfernt wurden, aber auch die wesentlich

kleineren Teilchen einen negativen Einfluss auf die vom Material aufgenommene Kerbschlagarbeit erzeugen.

Beim Vergleich der Herstellungsrouten reagiert das Stabmaterial insgesamt nur unwesentlich besser als die heißgewalzten Bleche auf die Schlagbeanspruchung.

Demnach lässt sich schlussfolgern, dass die niedrige Kerbschlagzähigkeit durch die Verunreinigungen durch Zirkoniumoxid erzeugt wurden. Auch in dem extrudierten Material der gesiebten MSVIII 20-150 μm wurden nachweislich grobe Zr-reiche Partikel gefunden (Abbildung 5.59).

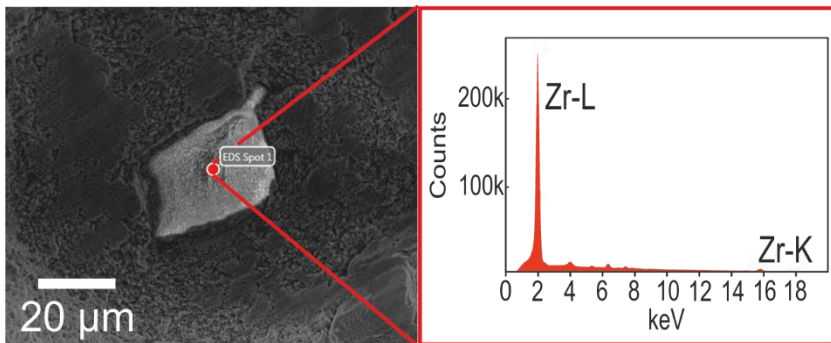


Abbildung 5.58: links: Bruchstück einer ZrO₂ Kugel auf der Bruchfläche der MSVI; rechts: Auswertung der EDX Punktanalyse.

Einzig die MSXIV und die MSXVI haben keine Verunreinigungen durch Zirkonium und weisen einen linearen Anstieg der Kerbschlagzähigkeit mit steigender Temperatur auf.

Da beide Materialien einen ähnlichen Verlauf zeigen und sich die MSXVI von dem Referenzmaterial der MSXV nur durch die ODS Partikel unterscheidet, lässt sich daraus schließen, dass die ODS Partikel einen starken Einfluss auf die Kerbschlagarbeit haben. Vor allem in Bereich niedriger Temperaturen verringern diese die Kerbschlagarbeit. Aber auf Grund der Anwendung im

Hochtemperaturbereich sollte dieser Effekt nur geringe Auswirkungen auf die Verwendbarkeit der Legierung haben.

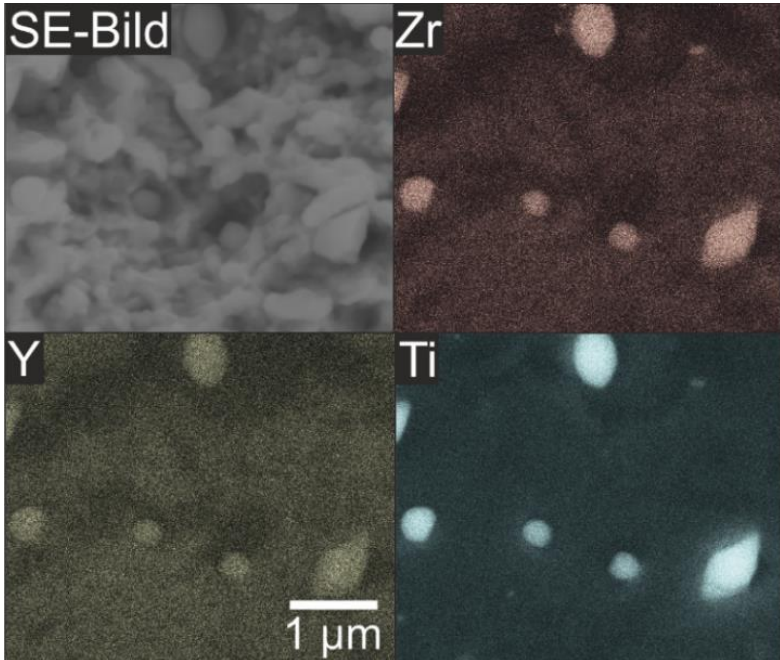


Abbildung 5.59: Bruchfläche der MSVIII 20-150 µm im extrudierten Zustand, neben elementenspezifischen Bildern der Bruchfläche für Zr, Y und Ti.

In der Abbildung 5.60 sind zwei weitere Graphen der MSXIV direkt nach der Extrusion und im wärmebehandelten Zustand nach zwei Stunden bei 700 °C eingezeichnet. Zum Vergleich ist wieder die MSXV ohne ODS Partikel und die beste ODS Legierung (MSXVI) abgebildet.

Eine starke Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit durch eine kurzzeitige Wärmebehandlung der MSXIV ist im gesamten Testtemperaturbereich messbar. Der Verlauf entspricht dabei dem der nicht geglähten MSXVI,

wodurch der Eindruck, dass die Kerbschlagarbeit durch die Teilchen temperaturabhängig wird, bekräftigt wird.

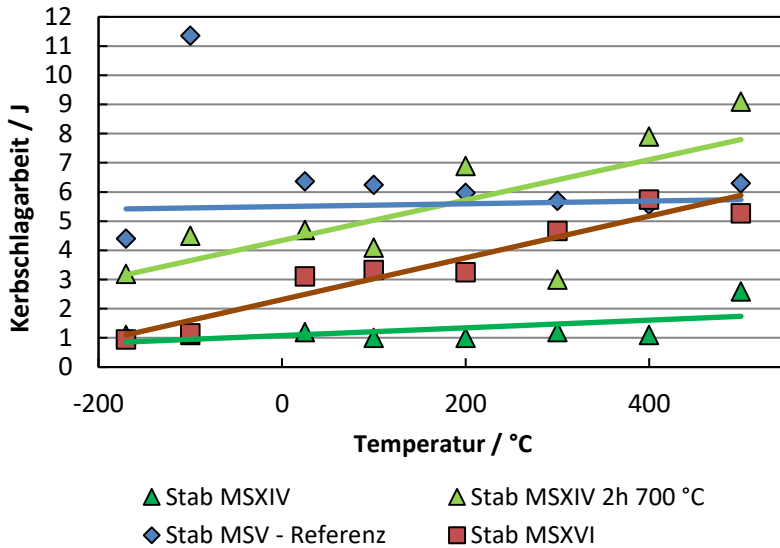


Abbildung 5.60: Einfluss einer Wärmebehandlung von zwei Stunden bei 700 °C auf die Kerbschlagzähigkeit.

Eine Verringerung der Versetzungsdichte, eine ermöglichte Diffusion von Nickel und die Umwandlung der Matrix in eine einphasigen austenitischen Werkstoff durch eine Wärmebehandlung führ zu einer starken Zunahme der Kerbschlagzähigkeit.

Durch die Bildung und die Anwesenheit der ODS Partikel bleibt jedoch eine Temperaturabhängigkeit bestehen. Unter diesen Gesichtspunkten sollten zukünftige Proben, wenn diese nicht vollständig nach dem Umformen in einen Austenit umgeformt wurden, vor der Verwendung einer Wärmebehandlung unterzogen werden. Durch einen optimierten Mahlprozess ist dies jedoch nicht notwendig.

5.5.2 Spannungs-Dehnungsverhalten

Zugversuche wurden auf Grund der geringen Menge an produziertem Material auf circa 2 Proben pro Mahlstudie und Temperatur beschränkt. Zunächst wird dabei auf das soeben beobachtete Verhalten der MSXIV in Folge einer Wärmebehandlung eingegangen. Die Abbildung 5.61 zeigt die Zugversuchskurven der MSXIV im extrudierten (links) und im geglähten Zustand (rechts). Besonders die Verläufe der Kurven der geglähten MSXIV sind repräsentativ für viele weitere MS im nicht geglähten Zustand.

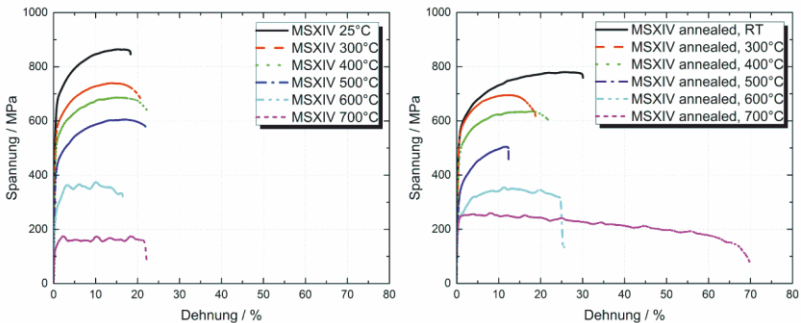


Abbildung 5.61: Spannungs-Dehnungsdiagramm der MSXIV; getestet bei unterschiedlichen Temperaturen im extrudierten (links) und im wärmebehandelten Zustand (2 Stunden /700 °C) (rechts).

Daran wird auch deutlich, dass alle anderen Legierungen ohne PCA nach der Umformung in der Phase des Austenits vorliegen. Die Abnahme der Duktilität im mittleren Temperaturbereich ist typisch für austenitische ODS Legierungen und konnte bei allen ODS Stählen festgestellt werden. Durch die Wärmebehandlung von 700 °C für zwei Stunden hat sich die Festigkeit etwas verringert, jedoch wurde eine höhere Duktilität bei den 600 und 700 °C Messungen erzielt. Da 700 °C als Einsatztemperatur angestrebt sind, sind die Werte der wärmebehandelten Probe als repräsentativ einzustufen.

Besonders bemerkenswert ist die hohe Duktilität der austenitischen ODS Legierungen bei erhöhten Temperaturen, welche jene von ferritischen ODS Stählen um ein Mehrfaches übertreffen.

Nachdem der allgemeine Verlauf der Zug-Dehnungskurven von austenitischen ODS Legierungen verdeutlicht wurde, wurde bei der Auswertung im nachfolgenden Schritt über die aus diesen Diagrammen extrahierten mechanischen Kennwerte der Legierungen vergleichend in Bezug auf deren Mikrostruktur diskutiert. Dafür sind die gemittelten Kennwerte der Streckgrenze und Zugfestigkeit der fünf heißgewalzten Bleche und von einigen Stäben in der Abbildung 5.62 eingezeichnet. Auf die eingetragenen Messpunkte bei 25, 300, 400, 500, 600 und 700 °C wurde auf Grund der Übersichtlichkeit verzichtet.

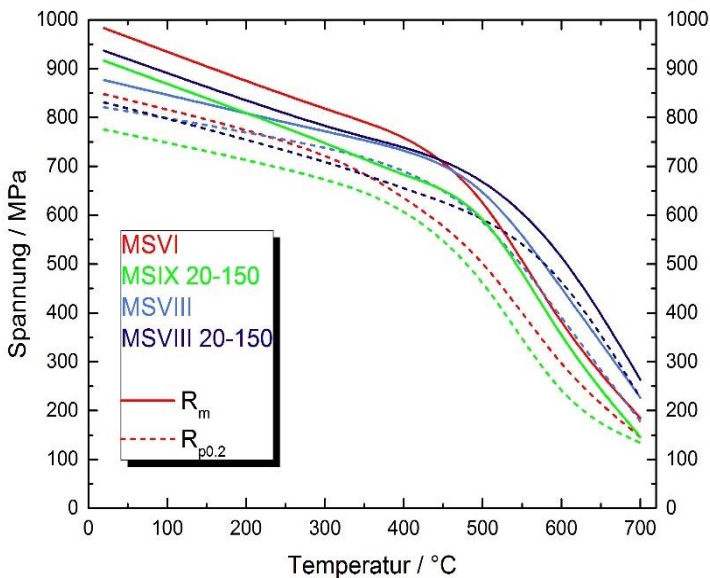


Abbildung 5.62: Zugfestigkeit und Streckgrenze aller heißgewalzten Proben im Vergleich in Abhängigkeit von der Temperatur.

Leider konnten keine Zugversuchsproben der MSVIII >150 µm auf Grund der hohen Porosität des gewalzten Bleches angefertigt werden. Somit wurden keine mechanischen Tests mit dieser Probe durchgeführt. Bei der Bewertung der mechanischen Eigenschaften der heißgewalzten Bleche fällt sofort ins Auge, dass die MSVIII 20-150 µm die höchste Festigkeit bei Temperaturen oberhalb von 450 °C aufweist. Die MSVI hat bei Raumtemperatur die schlechteste Festigkeit. Bei 700 °C hingegen weist die MSIX die niedrigsten Festigkeitswerte auf.

Auch insgesamt ist diese Legierung über den gesamten Temperaturbereich (mit Ausnahme der Raumtemperaturmessung) als ungenügend zu bezeichnen. Die Werte der Zugfestigkeit der vier Legierungen liegen insgesamt bei 700 °C in einem Bereich von 150 bis 270 MPa und bei Raumtemperatur bei circa 870 bis 970 MPa. Um eine Bewertung der mechanischen Kennwerte vorzunehmen, soll ein Vergleich mit den Ergebnissen aus der Mikrostrukturanalyse vollzogen werden.

Aus Gründen der Vereinfachung und der besseren Vergleichbarkeit ist dafür die Tabelle 5.16 hier noch einmal abgebildet:

Eigenschaft	Mahlstudie				
	VI	IX 20-150	VIII	VIII 20-150	VIII > 150
Verunreinigungen	-	+	+	+++	+
Korngröße*	++	+	+	++	+
Bimodalität	--	o	+	-	+
ODS Partikel Größe	++	+	+	++	+
Thermische Stabilität	--- (37,1)	- (21,1)	+++ (7,2)	+++ (8,6)	++ (11,3)
Summe:	-2	+2	+7	+10	+6

Bei der Betrachtung der Bewertungstabelle wird deutlich, dass die mechanischen Kenndaten bei Raumtemperatur durch die Korngröße und die Partikelgröße geprägt sind. Diese beiden Eigenschaften sind bei der MSVI sehr positiv bewertet (+4) und sinken auf (+2) für die schwächste Legierung ab.

Insgesamt besitzen alle getesteten Legierungen bei Raumtemperatur außerordentlich hohe Festigkeitswerte. Jedoch sind diese nicht für die Anwendung als Hochtemperaturmaterial und für die letztendliche Bewertung der Legierungen ausschlaggebend. Im Hochtemperaturbereich zeichnet sich ab einer Temperatur von 450 °C ein klarer Trend ab.

Die beiden Bleche der MSVIII im nicht gesiebten Zustand und der Fraktion 20-150 µm zeigen deutlich höhere Zugfestigkeiten und Streckgrenzen als ihre Konkurrenten. *Woran liegt das?*

Der größte Unterschied liegt in der thermischen Stabilität der Ausscheidungen. Da auch die MSVI anfangs sehr kleine Ausscheidungen aufwies, kann eine daraus resultierende kohärente Orientierungsbeziehung (vgl. Kapitel 5.3) nicht der entscheidende Faktor sein, da diese Ausscheidungen nicht thermisch stabil waren. In dieser Arbeit wurde auch verdeutlicht, dass die Phase der Ausscheidungen ebenfalls eine große Rolle auf die thermische Stabilität spielt. Der Grund dafür ist die unterschiedlich große Grenzflächenenergie zwischen dem Partikel und der Matrix, sowie die Orientierungsbeziehung. Dafür ist es wichtig den Volumenanteil der einzelnen Phasen der Ausscheidungen zu ermitteln. Die Berechnung erfolgt dabei unter der Annahme, dass das gesamte Yttrium in $Y_2Ti_2O_7$ umgesetzt und übriges Ti als Ti_2O_3 gebunden wird. Diese Annahme wird gestützt durch die im TEM ermittelten Phasen und die Elementverteilungsbilder (Abbildung 5.28 / Seite 167; Abbildung 5.31 / Seite 173). Zusätzlich wird angenommen, dass das komplette Zr als ZrO_2 vorliegt.

Auf dieser Basis sind in der Tabelle 5.18 die Volumenanteile der Ausscheidungen dargestellt. Sie zeigen auf, dass die MSIX einen deutlich geringeren Volumenanteil von ODS Ausscheidungen zur Stabilisierung der Korngrenzen und Versetzungsbewegung bei erhöhter Temperatur besitzt. Die beiden anderen Legierungen (VI und VIII) unterscheiden sich in zwei wichtigen Kriterien voneinander:

1. *Der Anteil an Ti_2O_3 Ausscheidungen*
2. *Der Anteil der Verunreinigungen durch ZrO_2 Ausscheidungen und dem überschüssigen Sauerstoff*

Tabelle 5.18: Berechnete Volumeanteile in % der Ausscheidungen der heißgewalzten Bleche.

Ausscheidungen	MSVI	MSIX	MSVIII
$Y_2Ti_2O_7$	0,188	0,166	0,185
Ti_2O_3	0,065	0,025	0,031
Summe	0,253	0,196	0,216
ZrO_2	0,400	0,113	0,218
Exzess Sauerstoff	0,009	0,000	0,003

Die Folgen dieser Beobachtung werden durch die Begutachtung der Mikrostrukturen erkennbar:

TEM und REM Bilder der Mikrostruktur der Pulver und der Halbzeuge zeigen, dass sich große Ti_2O_3 Ausscheidungen nach einer Wärmebehandlung gebildet haben. Im Vergleich mit $Y_2Ti_2O_7$ sind diese thermisch weniger stabil und folglich nicht so effizient im Festhalten der Korngrenzenbewegung. Durch die Ostwald-Reifung wachsen einige wenige große Ausscheidungen auf Kosten der fein verteilten Ausscheidungen. ZrO_2 bildet ebenfalls große Ausscheidungen, an welche sich ungünstigerweise Yttrium und Titan anlagern. Ähnlich wie beim Ti_2O_3 kommt es auch hier zur Reduzierung der Anzahl an Ausscheidungen, jedoch zusätzlich auch noch zur Reduzierung der $Y_2Ti_2O_7$ Partikel, da Yttrium und Titan beim Anlagern nicht mehr für die Bildung kleiner Nanopartikel zur Verfügung stehen. Die Folge dessen ist die Reduktion der thermischen Stabilität und die gleichzeitige Instabilisierung der $Y_2Ti_2O_7$ Ausscheidungen. Die Verunreinigungen senken durch ihre Neigung zur Sprödigkeit und die Größe einzelner ZrO_2 Bruchstücke die Duktilität und erhöhen die Streuung der Messdaten. Es konnten wie auf den Bruchflächen der Kerbschlagbiegeproben auch auf den Bruchflächen der Zugproben Bruchstücke aus ZrO_2 mit Durchmesser von 40 μm auf den Bruchflächen mehrerer Proben entdeckt werden. Die Auswirkungen auf die Bruchdehnungen der heißgewalzten Bleche sind in der Abbildung 8.22 im Anhang verdeutlicht.

Der große Anteil an ZrO_2 Ausscheidungen und Bruchstücke im Matrixmaterial verursachte bereits eine besonders niedrige Kerbschlagzähigkeit in allen Temperaturbereichen. Auch auf der Bruchfläche der Zugversuchsproben der heißgewalzten MSVI ließ sich ZrO_2 nachweisen. Insgesamt verformt sich das Matrixmaterial duktil bei allen getesteten Temperaturen. Die Bruchfläche der MSVI ist in der Abbildung 5.63 dargestellt. Das Bruchverhalten dieser Probe weicht von dem der anderen Legierungen ab.

Ein Vergleich der Bruchflächen der Proben getestet bei Raumtemperatur und bei 700 °C ist in der Abbildung 8.20 im Anhang gezeigt. Bei eingehender Betrachtung der Bruchflächen sind Sekundärrisse und eine deutliche Abnahme des Querschnitts der Proben erkennbar. Die Bruchfläche der 700 °C-Probe weist andere Merkmale auf. Wesentlich weniger Dimpel sind erkennbar und die Oberfläche entspricht der eines transkristallinen Spaltbruchs. Durch die Abkühlung der Probe unter Vakuum kann aber auch Oberflächendiffusion stattfinden, wodurch sich die Bruchflächen abrunden. Dadurch ist der Bruch nicht mehr eindeutig identifizierbar. Alle anderen Legierungen weisen bei allen Temperaturen ein duktileres Verhalten auf. Stellvertretend für alle anderen Mahlstudien ist im Anhang die Abbildung 8.21 gezeigt. Auf den beiden abgebildeten Bruchoberflächen ist eine Wabenstruktur mit vielen Dimpeln auszumachen, welche typisch für eine duktile Verformung sind.

Der ursprüngliche Durchmesser der Zugproben von 2 cm reduzierte sich durch die Zugversuche auf 1,32 bzw. 1,54 cm bei den Proben, die bei Raumtemperatur bzw. bei 700 °C getestet wurden. Im direkten Vergleich mit den extrudierten Stäben liegt die Festigkeit der MSVI und MSVIII bei den heißgewalzten Legierungen stets höher, als die der extrudierten Stäbe. Eine mögliche Erklärung dafür wird nach der Betrachtung und Diskussion der mechanischen Kennwerte der extrudierten Stäbe in der Abbildung 5.64 gegeben. In diesem Diagramm werden neben der MSVIII jene Mahlstudien berücksichtigt, die eine Pulverausbeute von 100 Prozent erzielt haben. Dazu zählen die mit einem kohlenstoffreichen PCA hergestellte MSXIV und die MSXVI, auf welche nun genauer eingegangen werden soll.

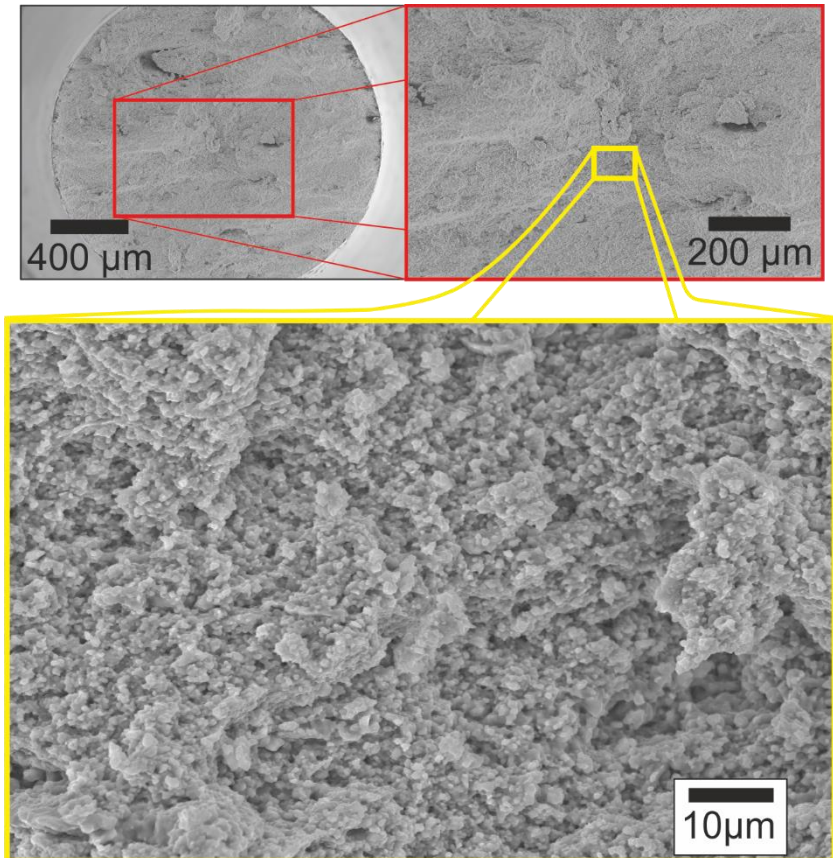


Abbildung 5.63: Bruchfläche einer bei 700 °C getesteten Zugversuchsprobe der MSVI, dargestellt in drei verschiedenen Vergrößerungen; transkristalliner Trennbruch und teilweise eine Wabenstruktur sind erkennbar.

Das besondere an der MSXVI ist die Mahlung unter Stickstoff. Dieser fungiert ebenfalls wie ein PCA, ohne jedoch Kohlenstoff einzutragen, wodurch eine Reduzierung der Langzeitstabilität der Körner und Partikel ausbleibt. Bei der Betrachtung der Bruchflächen von Zugversuchsproben der MSXVI wurden erwartungsgemäß keine ZrO_2 Ausscheidungen gefunden. Stattdessen

wurden, wie in der Abbildung 8.21 sichtbar, runde Titanoxidausscheidungen mit einer Größe von circa 5 μm entdeckt. Deren Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften, gilt es bei zukünftigen Untersuchungen zu prüfen.

Die drei angesprochenen Mahlstudien (MSVIII, XIV und XVI) stehen im Vergleich mit dem Referenzmaterial der MSXV.

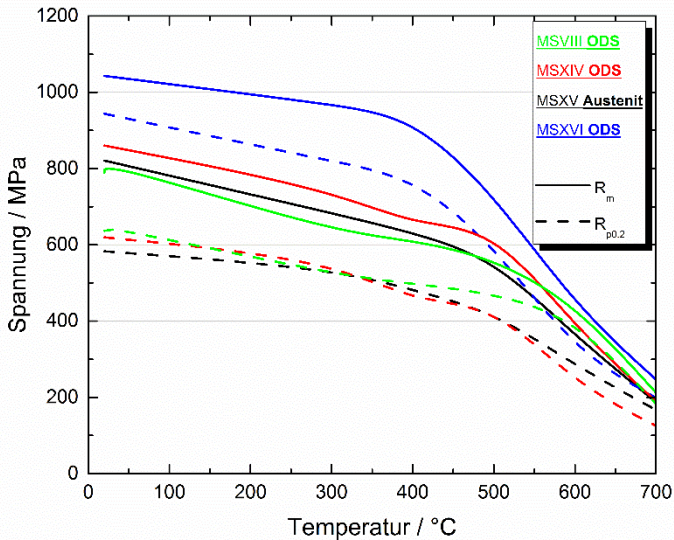


Abbildung 5.64: Verlauf der maximalen Zugspannung über die Temperatur von ausgewählten extrudierten Mahlstudien im Vergleich.

Die MSXV hat den gleichen Mahlprozess unter Stickstoff vollzogen wie die MSXVI, enthält jedoch kein Yttrium, wodurch Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften eindeutig auf den Einfluss der Partikel zurückzuführen sind. Die Kurven der Zugfestigkeit und der Streckgrenze für die vier Stäbe sind in der Abbildung 5.64 im Temperaturbereich bis 700 °C sichtbar. Augenscheinlich erzielt die MSXVI die höchste Festigkeit aller in

dieser Arbeit vorgestellten Legierungen über den gesamten Temperaturbereich. Nun gilt es zu klären, warum dies der Fall ist. Der Einfluss der Streckgrenzenerhöhung der Partikel bei Raumtemperatur liegt bei circa 350 MPa und bei 700 °C bei etwa 65 MPa gegenüber der Referenz. Bei beiden Legierungen ist ein nicht unerheblicher Teil an Stickstoff von dem legierten Pulver aufgenommen worden. Stickstoff, sowie die hohe Versetzungsdichte sorgen für innere Spannungen und der Erhöhung der Festigkeit. Bevor letztlich geklärt werden kann, weshalb die Eigenschaften der MSXVI so herausragend sind, sollen noch die anderen Legierungen mit dem Referenzmaterial verglichen werden:

Beim Vergleich der MSVIII und XIV mit der MSXV ohne Yttrium fällt auf, dass die Streckgrenzen der ODS Legierungen nur marginal höher liegen, als die der MSXV. Die erhöhten mechanischen Kennwerte der Referenzlegierung sind durch die erhöhte Versetzungsdichte nach dem mechanischen Legieren zu erklären. Das erklärt jedoch nicht, warum kein konkreter Einfluss der Teilchen auf die Streckgrenze durch die ODS Teilchen erkennbar ist. Es bedarf einer genaueren Betrachtung der Gefüge der einzelnen Legierungen. Die Mikrostruktur der MSVIII und XIV wurde bereits in der Abbildung 5.48 und der Abbildung 5.53 vorgestellt. Zum Vergleich sind die Kornstrukturen der MSXV und XVI nach dem Extrudieren in der Abbildung 5.65 gezeigt. Um jeweils mehrere Körner sichtbar abzubilden mussten unterschiedliche Vergrößerungen gewählt werden.

Die Korngröße der MSXV im extrudierten Zustand ist im Vergleich mit den ODS Stählen sehr groß. Trotzdem ist der Wert der Streckgrenze für eine Mikrostruktur dieser Art unverhältnismäßig hoch. Messungen der chemischen Zusammensetzung haben schließlich nachgewiesen, dass Yttrium inhomogen in der MSXV enthalten ist (Tabelle 8.3 im Anhang). Die hohe Standardabweichung weist auf die inhomogene Verteilung des eingetragenen Yttriums hin. Trotz der Reinigung der Mahltrommel kam es zu einer Kreuzkontamination von Yttrium zwischen den verschiedenen Mahlstudien. Die MSXIV war vor der MSXV in der gleichen Mahltrommel und mit demselben Rotor gemahlen worden. Darüber wurde das Yttrium auch in die

MSXV eingebracht. Demnach gibt es also Gebiete in der Legierung, in denen Yttriumoxid Partikel vorhanden sind und die die Zugfestigkeit erhöhen.

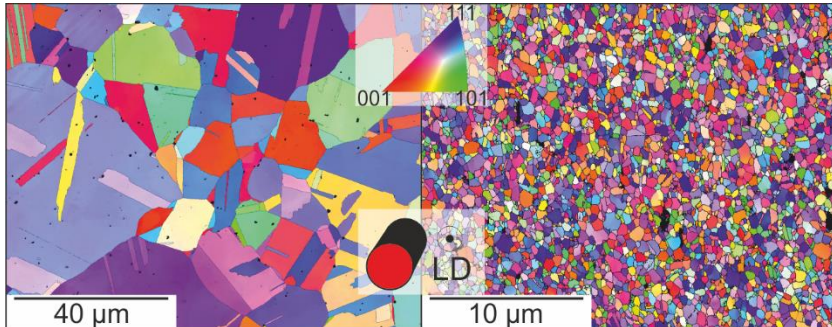


Abbildung 5.65: links: MSXV L-Richtung (Querschnitt); rechts: MSXVI L-Richtung (Querschnitt).

Gleichzeitig zu den unerwarteten gesteigerten mechanischen Werten der MSXV wurde die Ursache für die schlechten mechanischen Werte der MSVIII und XIV gefunden. Bei der Probenfertigung werden drei Zugproben nebeneinander aus dem Querschnitt des Stabes entnommen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, besitzt der Randbereich eher größere Körner, die nicht so hochtemperaturstabil sind wie die Körner in der Mitte des Stabes. Dadurch enthalten auch die Zugproben größere Körner aus dem Randbereich, wodurch die Festigkeitswerte sinken und die Streuung steigt. Dennoch demonstrieren beide Legierungen bei Temperaturen von 700 °C den Vorteil durch ODS Partikel gegenüber der Referenzlegierung.

Die herausragenden Eigenschaften der MSXVI sind verknüpft mit einer sehr geringen Korngröße und besonders vielen Ausscheidungen auf Grund des erhöhten Gehalts an Yttrium in der Legierung. Stickstoff als Prozessgas in der Matrix erzeugt ebenfalls Spannungen und Ausscheidungen, die es zu untersuchen gilt. Das Gefüge in longitudinaler und transversaler Blickrichtung der extrudierten MSXVI ist in der Abbildung 5.66 dargestellt. Daneben ist die Korngrößenverteilung in nicht gewichteter Form aufgetragen. Die beiden

betrachteten Ebenen (T und L-Richtung) besitzen einen mittleren ungewichteten Korndurchmesser von 0,37 und 0,32 mit einer zugehörigen Standardabweichung von circa 0,31 und 0,23 Mikrometer. Die Verteilung der Korngrößen folgt einer logarithmischen Normalverteilung.

Die Form der Körner ist also nach dem Extrusionsprozess mit einem Verhältnis (Länge - Höhe) von 2:1 in Extrusionsrichtung beschrieben. Es liegen damit keine isotropen Eigenschaften vor.

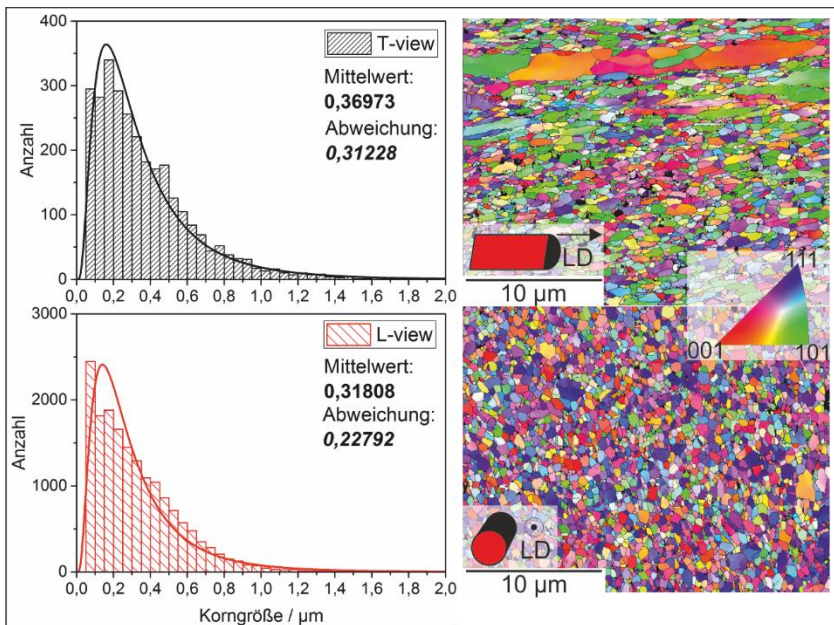


Abbildung 5.66: Vergleich der ungewichteten Korngröße in transversaler (oben) und longitudinaler (unten) Richtung; jeweils rechts ist die zugehörige Mikrostruktur gezeigt.

Man erkennt außerdem eine bimodale Kornverteilung in der T-Richtung, bei der wenige größere Körner eine bandartige Struktur ausgebildet haben. Daraus kann man ableiten, dass trotz der bereits guten Eigenschaften noch

weiteres Potential zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften der Legierung MSXVI vorhanden ist. Das Homogenisieren der Korngröße ist aber weiterhin eine der vielen Herausforderungen für die Zukunft auf dem Gebiet der ODS Legierungen.

Nachdem die für die Auslegung von Bauteilen wichtigen Festigkeitswerte ausführlich gezeigt und diskutiert wurden, galt es für die Betrachtung der Versagenssicherheit bei hohen Temperaturen die Duktilität zu untersuchen. Diese ist auch in Bezug auf die Umformbarkeit und Verarbeitbarkeit der Legierung von hoher Bedeutung. Wie man in den Spannungs-Dehnungsdiagrammen der Abbildung 5.61 bereits sehen konnte, ist die klassisch definierte Gleichmaßdehnung als Diskussionsgegenstand als nicht sinnvoll zu erachten, da es beim Zugversuch bei erhöhten Temperaturen zu Schwankungen im Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve kommt. Diese entstehen durch das Festhalten und Losreißen von Versetzungen an Barrieren, ähnlich dem Portevin-Le-Chatelier-Effekt, bei dem die Kohlenstoffatome die Versetzungsbewegung kurzzeitig behindern. Aus diesem Grund wird zu Vergleichszwecken hier die Bruchdehnung als Wert der Duktilität verwendet.

In der Abbildung 5.67 sind die Bruchdehnungen der extrudierten Materialien im Vergleich mit einer ferritischen ODS Legierung [20] gezeigt. Die Bruchdehnungen aller austenitischen Stähle liegen erwartungsgemäß weit höher als die der ferritischen ODS Legierung. Das ist ein herausragender Vorteil von austenitischen gegenüber ferritische (-martensitischen) ODS Stählen. Ein vollständiger Vergleich zwischen der MSXVI und einer ferritischen ODS Legierung ist im Anhang zu finden (Abbildung 8.24). Die Dehnungswerte der austenitischen ODS Legierungen schwanken zwischen 21 und 36 % bei Raumtemperatur und 16 und 56 % bei 700 °C.

Besonders beachtenswert ist, dass die MSXVI dem allgemeinen Verlauf der Referenzlegierung (MSXV), die keine ODS Partikel enthält, folgt, aber auf Grund der ODS Partikel bis zu Temperaturen von 500 °C eine verringerte Duktilität aufweist. Die Verringerung der Duktilität durch ODS Partikel ist eindeutig durch diesen Vergleich der MSXV und XVI nachgewiesen.

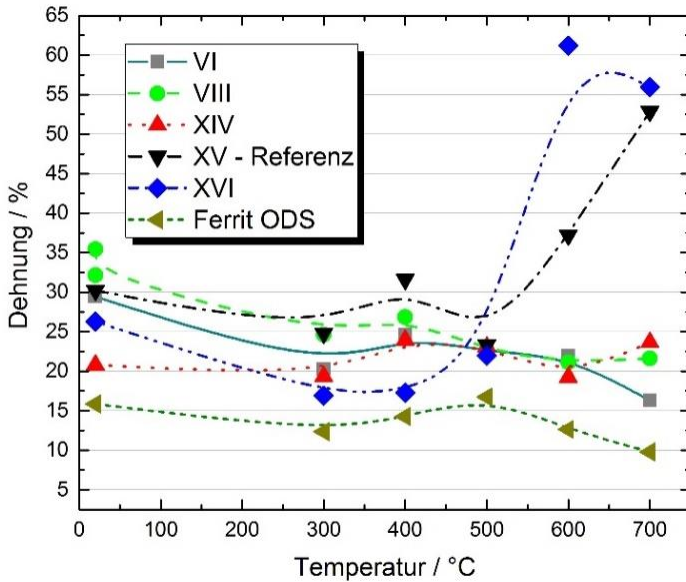


Abbildung 5.67: Bruchdehnung der extrudierten ODS Stähle im Vergleich. Die Splines zeigen den Trend der Mahlstudien (VI, VIII, XIV, XV, XVI) und einer ferritischen ODS Legierung auf.

Um eine allgemeine Aussage über die Auswirkungen der ODS Partikel und der damit zusammenhängenden Korngröße auf die mechanischen Eigenschaften zu tätigen, wurden die Streckgrenze und die Bruchdehnung mit den Korngrößen sämtlicher extrudierten Legierungen in der Abbildung 5.68 korreliert. Wie durch den Effekt der Kornverfestigung zu erwarten war, steigt im Allgemeinen die Streckgrenze mit abnehmender Korngröße an. Man erkennt aber auch, dass die Korngröße nicht die einzige ausschlaggebende Größe für die mechanische Festigkeit darstellt. Dies wird deutlich, da trotz vergleichbarer Korngröße der VIII, XIV und XVI die Werte für die Streckgrenze stark schwanken. Zurückzuführen ist das auf die erhöhte Menge an Ausscheidungen in der MSXVI und den hohen Anteil an Verunreinigungen in der MSXIV. Die Kennwerte der MSXIII und XIV im direkten Vergleich geben

auch Aufschluss über die Veränderung der mechanischen Eigenschaften bei Erhöhung des Kohlenstoffanteils. Die MSXIII (0,35 wt. %) und die MSXIV (0,49 wt. %) zeigen, dass eine Erhöhung des Kohlenstoffanteils von (0,14 wt. %) zu Folgendem führt:

Die Streckgrenze sinkt um circa 250 MPa, während die Bruchdehnung um circa 12 % auf eine totale Dehnung von rund 8 % abnimmt. Angemerkt werden muss aber, dass das Wachstum der Korngröße um circa 600 nm auch auf die nicht vollständige Umwandlung in die Austenitphase in der MSXIII zurück zu führen ist. Daraus folgt, dass auch wenn in der Mikrostrukturuntersuchung keine Unterschiede zwischen den beiden Legierungen erkennbar waren, die mechanischen Eigenschaften negativ durch einen erhöhten Kohlenstoffanteil beeinflusst werden.

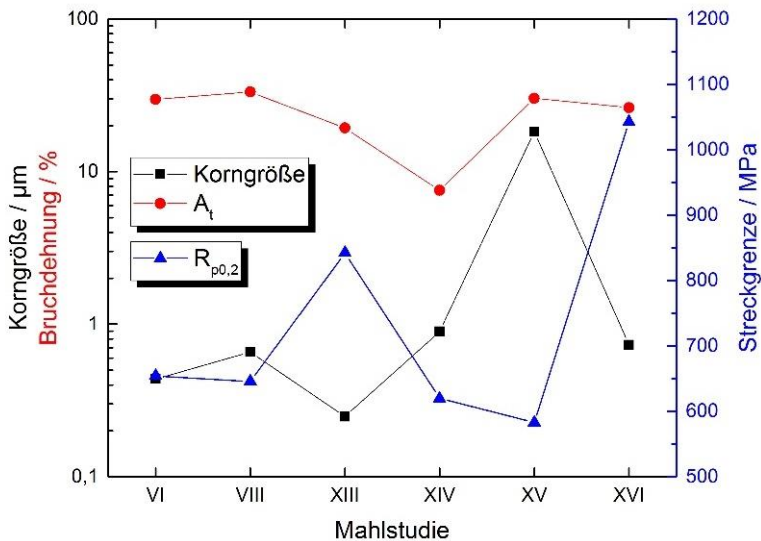


Abbildung 5.68: Vergleich der Korngröße, Bruchdehnung und Streckgrenze für die extrudierten Mahlstudien.

Keine signifikanten Unterschiede lassen sich zwischen der MSVI und VIII im extrudierten Zustand ausmachen, obwohl im Vergleich der beiden Legierungen im heißgewalzten Zustand deutliche Unterschiede in der Mikrostruktur und den mechanischen Eigenschaften erkennbar waren. Diese Unterschiede können auf zwei voneinander verschiedenen Phänomenen beruhen:

Erstens könnte die Menge des verwendeten Pulvers für die Kapseln für HIP+HR und Extrusion einen Einfluss auf die finalen Eigenschaften haben. In den Kapseln für die Extrusion wurden circa 3000 g eingefüllt, während die Kapsel für das Heißwalzen nur circa 800 bis 1200 g fassten. Die Geometrie für die Kapseln für die Extrusion war durch die Strangpressanlage teilweise vorgegeben. Ein Mindestdurchmesser von 80 mm und eine Mindestlänge von 100 mm mussten eingehalten werden. Damit waren abhängig von der Pulverausbeute circa 15 bis 22 Mahlungen für eine gefüllte Extrusionskapsel notwendig. In einer Kapsel zum HIP+HR wurden nur 6-8 einzelne Mahlungen benötigt. Aus diesem Mengenunterschied und den Gegebenheiten eines diskontinuierlichen Prozesses mit anhaftendem Pulver kam es zu Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Pulverchargen. Dadurch besitzen die extrudierten Stäbe eine potentiell größere Variationsbreite in der Legierungszusammensetzung und eine höhere Chance auf einen kritischen Fehler durch Verunreinigungen oder Poren.

Als zweite mögliche Erklärung sind die unterschiedlichen Umformprozesse selbst zu nennen. Während des Heißwalzens wurde die Kapsel mehrere Male zwischengeglüht, während beim Extrudieren die gesamte Umformung innerhalb von circa 15 bis 20 Sekunden abgeschlossen ist. Durch das Heißwalzen wurden häufiger neue Versetzungen eingebracht, die anschließend im Ofen beim Zwischenglühen als Defekte zur Bildung von Partikeln dienen. Beim Extrudieren wird dem Werkstück während des Umformprozesses wesentlich weniger Zeit gelassen, um die gewünschten ODS Partikel auszuschleiden. Diese beiden Unterschiede in Kombination führen letztlich zu einem signifikanten Unterschied zwischen dem heißgewalzten und extrudierten Material.

Trotzdem zeigen alle ODS Legierungen in allen Zuständen höhere mechanische Kennwerte als die MSXV Referenzlegierung. Durch die Optimierung der Herstellungsparameter konnte mit der MSXVI eine austenitische ODS Legierung hergestellt werden, die über eine hohe Festigkeit und eine optimale Duktilität verfügt.

5.5.3 Härtemessungen

Die Härte ist eine weitere mechanische Kenngröße eines Materials und dient als wichtiger Parameter für den Verschleiß und die Wechselwirkung mit anderen Werkstoffen. Im Allgemeinen lässt sich aus den ermittelten Härtewerten die Zugfestigkeit mit ungefähr dem dreifachen Wert der Härte abschätzen [156].

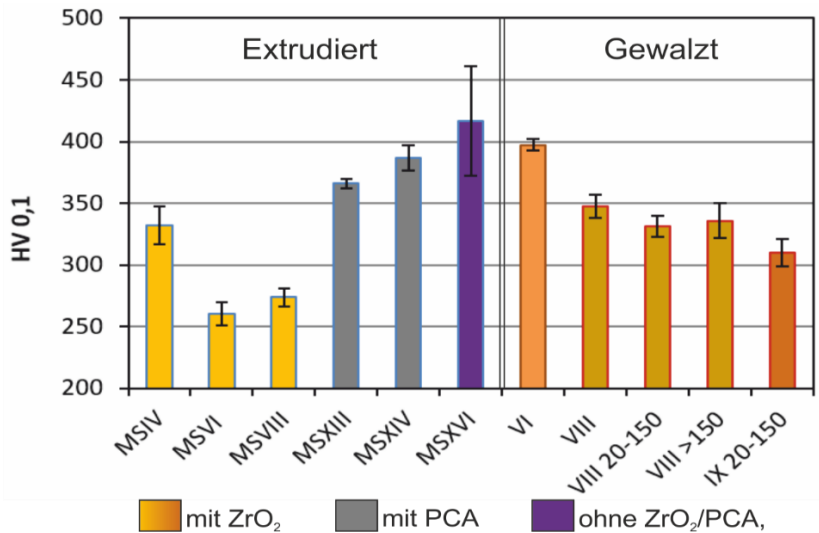


Abbildung 5.69: Härtewerte von extrudiertem und gewalzttem Material im Vergleich.

Daher sind Härtemessungen hervorragend geeignet, um Werkstücke, von denen insgesamt wenig Probenmaterial zur Verfügung steht, zu charakterisieren, ohne die aufwendige Probenherstellung für Zugversuche durchzuführen. In der Abbildung 5.69 sind die Härtewerte der extrudierten und heißgewalzten Legierungen aufgeführt.

Die gezeigten heißgewalzten Bleche weisen im Vergleich zu den extrudierten Materialien mit derselben chemischen Zusammensetzung eine wesentlich höhere Härte auf. Die Härtemessungen in dem Diagramm sind durch drei Farben gekennzeichnet. Die orangenen MS wurden mit ZrO_2 Kugeln gemahlen, während die graue MS unter Zugabe eines PCAs verarbeitet wurde. Die lilafarbene MS wurde ohne jegliche Zusätze gemahlen und weist die höchste Härte auf. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Zugversuch fällt auf, dass die gemessenen Härtewerte nicht das zuvor genannte Verhältnis von Härte und Streckgrenze aufweisen.

Die ermittelte Streckgrenze beträgt ungefähr den 2,3-fachen Wert der Härte. Dieses Verhalten kann ebenfalls der verringerten Streckgrenze durch den inhomogenen Produktionsprozess und den Verunreinigungen zugeschrieben werden, welche bei den Härtemessungen keinen Einfluss zeigten. Neben den Kennwerten des Materials nach dem Formgebungsprozess ist es wichtig, die Härtewerte des Materials nach einer längeren Wärmebehandlung zu ermitteln. Diese simuliert die Veränderung der Mikrostruktur unter Betriebsbedingungen. Aus diesem Grund wurden Härtemessungen von Proben der MSXIV nach einer Wärmebehandlung durchgeführt.

Die Härte der MSXIV wurde bei allen Proben als Mittelwert von 10 Eindrücken in der Abbildung 5.70 eingezeichnet und als B-Spline verbunden. Insgesamt, sieht man bereits nach zwei Stunden Wärmebehandlung einen deutlichen Abfall der Härte für alle drei getesteten Temperaturen. Dieser Härteabfall korreliert sehr gut mit dem in der Abbildung 5.52 auf Seite 216 dargestellten Abfall der Versetzungsdichte und dem Wachstum der Korngröße.

Bei einer längeren Wärmebehandlung ist der Härtewert für Temperaturen von 700 und 900 °C stabil, während bei Temperaturen von 1100 °C die Härte weiter absinkt. Dieser Abfall lässt sich durch die Betrachtung der Mikrostruktur in der Abbildung 5.53 erklären, welche eine wesentlich

vergrößerte Körner aufweist. Theoretisch sollte sich die Triebkraft für das Kornwachstum mit einer verlängerten Wärmebehandlung ebenfalls verringern. Jedoch zeigen die gemessenen Härtewerte einen davon abweichenden Verlauf auf.

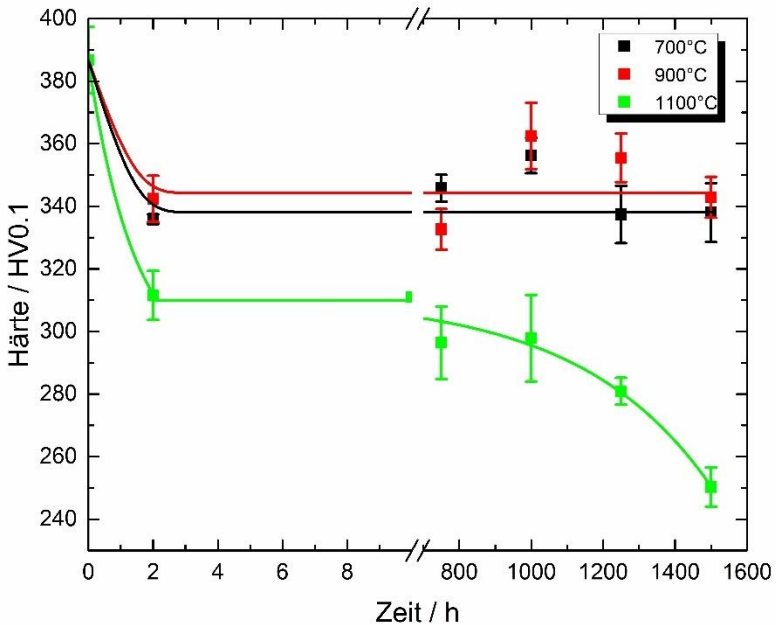


Abbildung 5.70: Härteverlauf nach unterschiedlichen Glühdauern und Temperaturen der MSXIII/ MSXIV.

Die Erklärung hierfür ist sehr komplex und wird durch mehrere miteinander zeitgleich ablaufende Prozesse bestimmt, die nachfolgend zusätzlich zu den bereits weiter oben erwähnten Mechanismen beschrieben werden. Durch den Orowan-Mechanismus und dem Umgehen von Teilchen kann es zu einer Bildung einer neuen Phasengrenze zwischen der Ausscheidung und der austenitischen Matrix kommen, welche ein inkohärentes Teilchen in der

Matrix hinterlässt. Wie in dem Abschnitt 2.3.1 auf Seite 32 erklärt, verringern sich dadurch die Rückhaltekräfte dieser Teilchen auf Versetzungen und Korngrenzen enorm. Zudem verringert sich bei langanhaltenden Wärmebehandlungen auch die Anzahl an Ausscheidungen (vgl. APT Messungen in der Abbildung 5.39 auf Seite 188). Diese beiden Faktoren tragen dazu bei, dass es zu einer Destabilisierung des Gefüges kommt, bei der ein Kornwachstum getriggert und die Bewegung und die Annihilation von Versetzungen vereinfacht wird.

All diese komplexen Prozesse werden zusätzlich, wie bereits weiter oben erklärt, durch die Kohlenstoffdiffusion begünstigt. Bei Betrachtung des Verlaufes der Härte bei einer Wärmebehandlung von 1100 °C muss davon ausgegangen werden, dass der Wachstumsprozess der Körner und Partikel selbst nach 1500 Stunden bei hoch kohlenstoffhaltigen Legierungen noch nicht abgeschlossen ist.

5.5.4 Theoretische Berechnung der Streckgrenze und Vergleich mit dem Experiment

In diesem Abschnitt werden die Korngrößen und die Partikelgrößen mit den Streckgrenzen ausgewählter Legierungen verglichen.

Bei Untersuchungen von ODS Legierungen wurde gezeigt, dass die Korngrößen- und die Teilchenverfestigung den Hauptteil des Anstiegs der Streckgrenze verursachen [35]. Dies wird in dieser Arbeit berücksichtigt und unter Verwendung der bekannten rms-Methode werden diese Parameter wie folgt gewichtet:

$$\sigma_{y\text{-rms-ohne } \sigma_{ss}} = \sqrt{\sigma_d^2 + (\sigma_i + \sigma_{WH} + \sigma_p + K_y D^{-1/2})^2}$$

5.7

Wie von Kocks [157] herausgefunden wurde, müssen die Versetzungsdichte und die übrigen Mechanismen der Streckgrenzenerhöhung getrennt

voneinander betrachtet werden. In der hier dargestellten Formulierung wird der Mechanismus der Mischkristallhärtung nicht dargestellt, da nach Miao [35] die interstitiellen Atome und Substitutionsatome, welche auf Grund eines Spannungsfeldes um die jeweilige Einlagerung eine Festigkeitssteigerung erzielen, einen vernachlässigbar kleinen Anteil im Gegensatz zu der Versetzungsverfestigung und der Korngrenzenverfestigung beitragen [35]. Es gibt zwar eine Möglichkeit diesen Anteil der Verfestigung anhand einer simplen Formel aus dem Jahr 1944 von Lacy und Glensamer [28] zu bestimmen, jedoch wurde gezeigt, dass diese keine zuverlässigen Ergebnisse liefert [31,92]. Eine andere Methode ist die Abschätzung des Anteils der Mischkristallverfestigung durch einen Vergleich der experimentell bestimmten Streckgrenze mit den Ergebnissen der chemischen Analyse. Die anderen Größen wurden folgendermaßen ermittelt oder gewählt:

Die Peierlsspannung entspricht der notwendigen Spannung, um eine Versetzung durch ein perfektes Gitter der Matrix zu bewegen. In dieser Arbeit wird auf Grundlage anderer Forschungsergebnisse ein Wert von 41 MPa angenommen [31].

Die Versetzungsdichte wird aus dem extrudierten Material bestimmt und den Berechnungen aus der Abbildung 5.52 entnommen. Eingesetzt in die Formel 2.9 kann damit die Erhöhung der Streckgrenze durch Versetzungen bestimmt werden. In dieser Formel findet man auch die Konstante α , für die häufig unterschiedlich große Werte zu finden sind. Die ersten Berechnungen werden mit einem Wert $\alpha=0,38$ [30] durchgeführt, dessen Wert dann nachfolgend verändert und seine Auswirkungen charakterisiert werden. In anderen Veröffentlichungen wurde ein Wert von 1 für α in ODS Legierungen ermittelt [92].

Der Zuwachs der Versetzungsdichte während des Zugversuches, bezeichnet als σ_{WH} , kann als unwesentlich klein betrachtet werden, da die Versetzungsdichte im extrudierten Zustand bereits sehr hoch ist und diese innerhalb des elastischen Bereichs während des Zugversuchs nur unwesentlich zunimmt. Daher wurde der Wert bei den nachfolgenden Berechnungen vernachlässigt.

Die aus dem extrudierten Stab ermittelte Versetzungsdichte wurde ebenfalls auf das heißgewalzte Material übertragen, da dieses dem gleichen Umformgrad beim Formgebungsprozess unterlag. Zur Berechnung der Schubmoduln jedes Werkstoffes wurden die aus den Zugversuchen experimentell bestimmten E-Moduln verwendet. Dafür wurde zugrunde gelegt, dass es sich bei dem extrudierten Stab um ein isotropes Material handelt. Die Formel ist gegeben mit:

$$G = \frac{1}{2(1 + \nu)} E$$

5.8

mit ν als Poissonzahl, G als Schubmodul und E als der E-Modul. Als Poissonzahl für Stahl wurde der Wert 0,28 verwendet.

Die Festigkeitssteigerung wurde aus der Formel 2.21 nach Hirsch und Humphreys bestimmt. Der Abstand L der Partikel zueinander ist durch die modifizierte Gleichung von Gladman gegeben mit [158]:

$$L = \frac{r}{3f}$$

5.9

wobei f für alle in dieser Arbeit verwendeten Legierungen als ein theoretischer Wert anhand der chemischen Zusammensetzung berechnet wurde. Die einzelnen Werte betragen circa $0,01 \pm 0,004$. Auf Grund der bei der MSXIII bestimmten Ausscheidungsanzahl zusammen mit Daten aus etlichen Veröffentlichungen, wurde die empirische Gleichung angepasst und stimmt so mit der bekannten Gleichung zur Bestimmung des Abstandes der Partikel zueinander überein [158]:

$$L = \frac{1}{\sqrt[3]{N_p}}$$

5.10

N_p entspricht hierbei der ermittelten Anzahl der Ausscheidungen pro Volumeneinheit. Der Burgersvektor wurde mit 0,252 nm angenommen und die Korngrößen aus den EBSD Bildern bestimmt. Der Hall-Petch Koeffizient K_y wurde aus mehreren Veröffentlichungen herausgesucht und streut sehr stark mit z.B. 164 MPa* $\mu\text{m}^{1/2}$ [35] bzw. 501 MPa* $\mu\text{m}^{1/2}$ [159]. In dieser Arbeit wurde der Wert 164 MPa verwendet, sodass die erzielten Ergebnisse eher als zu gering als zu hoch einzustufen sind.

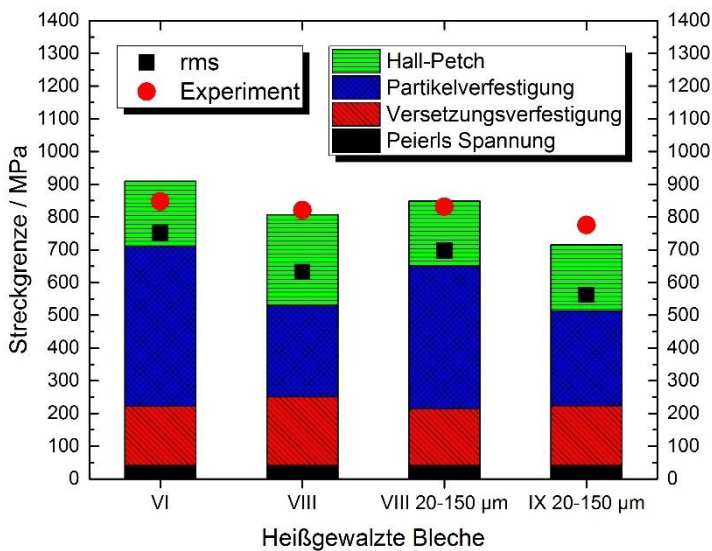


Abbildung 5.71: Fließgrenzenfestigkeit in den einzelnen Bestandteilen dargestellt als lineare Summation der einzelnen Mechanismen, als Ergebnis der rms-Methode (Formel 2.11) und als gemessener Wert aus den Zugversuchen.

Die ermittelten Partikelgrößen für die heißgewalzten Bleche sind in der Tabelle 5.15 dargestellt. Die kalkulierten Werte sind über ein Balkendiagramm linear aufsummiert in der Abbildung 5.71 dargestellt.

Zum Vergleich sind die mit der rms-Methode kalkulierten und die experimentell bestimmten Werte eingefügt. Vergleicht man die beiden verwendeten Methoden, erscheint die lineare Kombination der einzelnen Werte als sinnvoll, da die Balkendiagramme recht gut mit den Werten der Experimente übereinstimmen.

Bei der Bewertung der erzielten Ergebnisse ist nicht nur die Abweichung von den experimentellen Daten entscheidend, sondern auch das Verhältnis der ermittelten Werte untereinander. Bei beiden verwendeten Methoden stimmt das Verhältnis der errechneten Streckgrenzen unterhalb der fünf Bleche. Jedoch sollten zu keinem Zeitpunkt die im Experiment erhaltenen Werte überschritten werden, da noch weitere verfestigende Mechanismen wie, z.B. die zuvor erwähnte Mischkristallverfestigung noch gar nicht in die Berechnungen berücksichtigt wurden. In der Abbildung 8.25 im Anhang sind die Abweichungen hervorgehoben, durch die erkennbar ist, dass circa 100 bis 200 MPa zwischen den Werten der rms-Methode und den Werten des Experiments liegen. Aus den Abweichungen wird auch sichtbar, dass die lineare Summation zu hohe Werte erzielt, da die experimentellen Werte überschritten wurden.

Als Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten kann der Einfluss der Mischkristallverfestigung angesehen werden. Die Berechnung von dessen Einfluss auf die Streckgrenzenerhöhung gestaltet sich aber als schwierig.

Für die allgemeine Berechnung der Erhöhung der Streckgrenze durch Mischkristallverfestigung von Stahl sind bisher nur wenige experimentell ermittelte Daten für einzelne Legierungen vorhanden, welche anhand der unterschiedlichen Atomradien von Substitutionsatomen gegenüber dem Matrixgitter und den daraus resultierenden Spannungen eine Erhöhung der Streckgrenze voraussagen. Aus diesen Daten wurde eine empirische Formel nach Lacy und Glensamer entwickelt [28]:

$$\sigma_{ss} = 0,00689 * k * X_{at}^u$$

5.11

Dabei ist $0,00689$ der Umrechnungsfaktor von PSI nach MPa, k der von der Atomsorte abhängige Verfestigungskoeffizient (entnommen aus [32]), X_{at} ist der Anteil der substituierten Elemente in Atomprozent und u ist eine Konstante mit dem Wert $0,75$.

Bei Anwendung der Methode [28] ergeben sich die in der Tabelle 5.19 gezeigten Werte für die Mischkristallverfestigung in den heißgewalzten Blechen unter Verwendung der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 5.12 auf Seite 169) und der Parameter, beschrieben in [32].

Tabelle 5.19: Errechnete Werte für die Mischkristallhärtung nach Lacy et al. [28].

	MSVI	MSVIII	IX
σ_{ss} / MPa	401	480	446

Diese Werte erscheinen sehr hoch, zeigen jedoch eine Tendenz für die Mischkristallhärtung auf, die mit ansteigendem Wolframgehalt der einzelnen Legierungen erhöht wird. Bei diesen Berechnungen wird angenommen, dass die substituierten Elemente (W, Mn, V, Cr, Ni) komplett im Gitter gelöst sind. Wie aber in dieser Arbeit festgestellt wurde, bilden sich chromreiche und titanreiche Oxide, wodurch der Wert der Mischkristallverfestigung sinkt und der Wert der Partikelverfestigung steigt. Dies geschieht jedoch nicht im gleichen Maße, da der Einfluss kleiner Ausscheidungen eine größere Wirkung hat als gelöstes Chrom in der Eisenmatrix.

Wie zuvor erwähnt, wird der Einfluss von α in der Gleichung 2.9 ermittelt. Dabei wird auf Grund der Schwankungen nicht nach den Werten gesucht, welche am ehesten mit den experimentellen Daten übereinstimmen, sondern deren Tendenz widerspiegeln. In der Abbildung 5.72 sind 4 verschiedene Werte für α aufgetragen. In den experimentellen Daten sieht man, dass es eine große Differenz zwischen der MSVIII und der MSIX gibt, welche nicht nur durch die Mischkristallverfestigung erklärt werden kann. Als weiterer Punkt ist anzumerken, dass es sich bei dem geprüften Material nicht, wie für die Bestimmung des Schubmoduls angenommen, um einen isotropen Werkstoff

handelt. Die Form der Körner wurde mit einem Verhältnis von circa 0,5 ermittelt, wodurch eine Streckung entlang der Walz- bzw. Extrusionsrichtung der Körner bestätigt wurde. Bei der Begutachtung von Alpha in der Abbildung 5.72 wird deutlich, dass dessen Wert zwischen 0,8 und 1 liegen muss, da dadurch das Verhältnis der vier heißgewälzten Bleche besser abgebildet wird als bei niedrigeren Werten. Das würde mit dem in einer Veröffentlichung proklamierten Wert von $\alpha=1$ für ODS Legierungen übereinstimmen [92]. Anschließend sollte versucht werden zu bestimmen, warum die Streckgrenzen der einzelnen Legierungen solche Unterschiede aufweisen. Die Mahldauer und die eingebrachte Energie sind bei dieser Betrachtung ein wichtiges Kriterium. Dabei wurde in dieser Arbeit verdeutlicht, dass im ersten Mahlschritt die Versetzungsdichte stark zunimmt und bei circa $5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ in eine Sättigung verläuft.

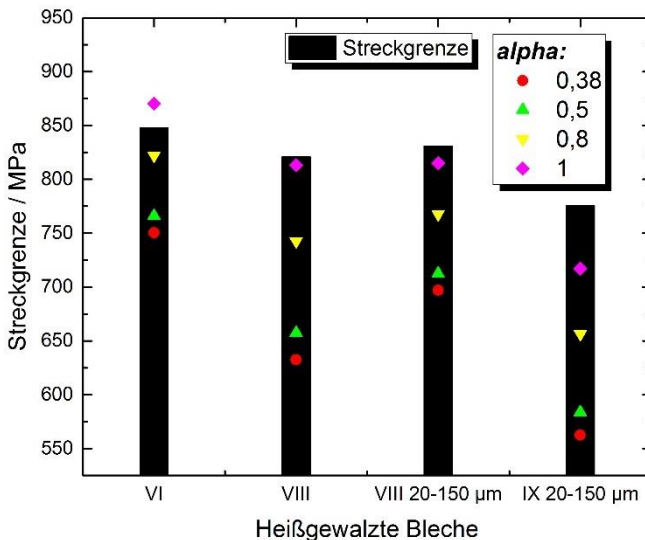


Abbildung 5.72: Abhängigkeit von alpha in der Gleichung 2.9 zur Bestimmung der Versetzungsverfestigung in den gewalzten Blechen ohne Berücksichtigung der Mischkristallhärtung.

Kubisch flächenzentriertes Material speichert bei Verformung weniger Energie im Gitter in Form von Versetzungen gegenüber kfz-Werkstoffen, wodurch sich eine geringere maximale Versetzungsdichte erklären lässt [113]. Eine starke Erhöhung der Versetzungsdichte wurde bei Mahlungen in der Ferritmühle nur innerhalb der ersten zwanzig Stunden festgestellt. Es ergab sich ein Wert von circa $5 * 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Beim Austenit konnten nach 200 Stunden ein höherer Wert von circa $1 * 10^{16} \text{ m}^{-2}$ gemessen werden. Es lässt sich daraus ableiten, dass die ferritischen ODS Legierungen nach dem ersten Mahlschritt bei Mahldauern zwischen 20 und 40 Stunden eine ähnliche Versetzungsdichte aufweisen. Die Mahldauer des ersten und zweiten Schrittes der Legierungen MSVI, VIII und IX betragen 30, 40 und 20 Stunden im ersten bzw. 30, 30 und 20 Stunden im zweiten Schritt. Dadurch ergibt sich folgende Reihenfolge für die Versetzungsdichte im Pulver:

$$\rho_{V-VIII} \geq \rho_{V-VI} \geq \rho_{V-IX}$$

5.12

In der durchgeführten Berechnung der Abbildung 5.71 wurde mit einer einheitlichen Versetzungsdichte für alle drei Bleche gerechnet. Einzig der Schubmodul, der aus den Zugversuchen ermittelt wurde, variierte für die einzelnen MS. Es wurde davon ausgegangen, dass durch den Formgebungsprozess die Bleche in etwa ähnliche Versetzungsdichten aufweisen, unabhängig davon, wie viele Versetzungen zuvor im Pulver waren. Die Abbildung 5.11 auf Seite 133 hat außerdem gezeigt, dass eine Mahldauer von 20 Stunden im ersten Schritt zu keiner weiteren Erhöhung der Versetzungsdichte im ferritischen Pulver führt.

Die Mahldauer des ersten Mahlprozesses ist für die vergleichenden Messungen irrelevant. Der zweite Mahlschritt hingegen hat gezeigt, dass die Versetzungsdichte im Austenit bei fortschreitender Mahldauer weiter ansteigt. Somit ist die Dauer des zweiten Mahlprozesses für die finalen Eigenschaften ausschlaggebend. Da auch in diesem Fall die MSIX kürzer als die beiden anderen Legierungen gemahlen wurde, darf die Aussage der Gleichung 5.12 als korrekt angesehen werden. Unter dieser Prämisse müsste

der Anteil der Versetzungsfestigung für die Legierungen der MSVI und VIII noch weiter erhöht sein. Da allerdings die Ergebnisse und die Verhältnisse zwischen den Graphen in guter Näherung mit den experimentalen Daten übereinstimmen, kann angenommen werden, dass nach dem Erreichen einer gewissen Versetzungsdichte und dem dadurch beim Umformen initiierten Rekristallisationsprozess, diese Unterschiede vernachlässigbar klein werden. Dies wiederum würde bestätigen, dass die zuvor festgelegte optimale Mahldauer von 20 Stunden im ersten Mahlschritt und 15 Stunden im zweiten Mahlschritt mit den Parametern der MSXVI, unter den Aspekten der Versetzungsdichte und Rekristallisation, als vollkommen ausreichend erachtet werden können. Die MSXVI ist damit die Legierung, für die weitere Untersuchungen in Zukunft geplant sind.

Auf Grund des erhöhten Yttriumanteils gegenüber den anderen Legierungen (0,25 wt. %), sind vermehrt Y_2O_3 Ausscheidungen zu finden. Die vollständige chemische Zusammensetzung der Legierung ist im Anhang in der Tabelle 8.7 zu entnehmen. Vorläufige TEM Ergebnisse des Materials mit der Orientierungsbestimmung der Ausscheidungen sind im Anhang in der Abbildung 8.26 und der Abbildung 8.27 zu sehen.

Die chemische Zusammensetzung stellt ebenfalls einen wichtigen Teil dar. Insbesondere der erhöhte Zirkonium- und Sauerstoffgehalt der MSVI dürfen bei der Betrachtung nicht vernachlässigt werden. Durch den hohen Anteil an Zirkoniumoxid lässt sich die hohe Festigkeit erklären. Zirkoniumoxid geht zwar auf Grund der geringen Löslichkeit nicht in der austenitischen Matrix in Lösung, jedoch können die Zirkoniumoxidpartikel als eine weitere Zweitphase neben den bereits vorhanden ODS Ausscheidungen angesehen werden [60], welche einerseits die Kerbschlagzähigkeit negativ, aber andererseits die Festigkeit bei Raumtemperatur positiv beeinflussen.

Insgesamt werden jedoch größere Ausscheidungen gebildet bzw. grobe Bruchstücke aus ZrO_2 in die duktile austenitische Phase gemahlen, wodurch es zu keiner kohärenten oder semikohärenten Beziehung zwischen Ausscheidung und Teilchen kommt. Demzufolge sind die Hochtemperatureigenschaften der MSVI denen der MSVIII unterlegen. Diese Aussage darf jedoch nicht mit dem gezielten Hinzufügen von elementarem Zirkonium

verglichen werden, welches durchaus auch die Hochtemperatur-eigenschaften positiv zu beeinflussen vermag [118,120].

6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt werden die erzielten Erkenntnisse stichpunktartig wiedergegeben. Die Reihenfolge der dargestellten Ergebnisse entspricht der der Arbeitspakete der vorliegenden Arbeit.

6.1 Entwicklung eines *reproduzierbaren* Herstellungsprozesses von austenitischen ODS Stählen

- Durch XAS Messungen konnte gezeigt werden, dass es anders als im Ferrit im austenitischen Stahlpulver während dem mechanischen Legierens nicht zu einer homogenen Verteilung von Yttrium kommt.
- Daher war eine Einführung eines zweistufigen Mahlprozesses zur Erhöhung der Ausbeute bei der Pulverproduktion und Gewährleistung einer atomaren Lösung von Yttrium in der metallischen Matrix notwendig.
- Die Ermittlung der Dauer der beiden Schritte des neu eingeführten zweistufigen Mahlprozesses wurde vorgenommen. Yttrium muss nicht perfekt homogen verteilt und nicht für 40 Stunden in das ferritische Pulver legiert werden, da ein zweiter Mahlschritt folgte.
- Die Mahlparameter wurden mit 1200/800 rpm im Zyklus von 4 Minuten/ 1 Minute und einer Gesamtdauer von 20 Stunden für den ersten Mahlschritt ermittelt. Die Parameter für den zweiten Schritt wurden mit 800/600 rpm im 4 Minuten/ 1 Minute Zyklus für insgesamt 15 Stunden als optimal definiert.
- 100Cr6 Mahlkugeln mit einem Kugel-Pulver-Verhältnis von 10:1 sind zu wählen, da sich ZrO_2 als hinderlich für die Erschaffung einer thermisch stabilen Mikrostruktur erwiesen hat.

- Erfolgreiche Implementierung eines reproduzierbaren Herstellungsverfahrens (100% Ausbeute) von austenitischen ODS Stählen durch das Verwenden von Stickstoff als Inertgas. Dieses stickt während des mechanischen Legierens die Oberfläche auf, was die Sprödigkeit während des Prozesses erhöht und somit eine Balance aus Kaltverschweißen und Aufbrechen der Pulverpartikel erzeugt.
- Eine geeignete Kapselgeometrie für das direkte Extrudieren von Stäben und Rohren mit Verbesserungen der Schmierung durch eine Fase und eine optimierte Positionierung des Absaugstutzens wurde konzipiert und erfolgreich umgesetzt.
- Entwicklung einer neuen Methode zum Verschließen der gefüllten Kapseln durch Flachpressen mit einem modifizierten Mutternsprenger.
- Herstellung von fünf heißgewalzten Blechen, acht direkt extrudierten Stäben und zwei Rohren.
- Die Pulverdifraktometrie wurde zur Bestimmung der vorliegenden gebildeten Phasen und zur Prozesskontrolle des mechanischen Legierens in den Herstellungsprozess eingebunden.
- Es hat sich gezeigt, dass das elementare duktile Nickelpulver bei niedrigeren Umdrehungszahlen besser in das Grundpulver legiert wird als bei gleichem Energieeintrag mit hohen Drehzahlen -> Die berechnete Mahlenergie ist nicht immer aussagekräftig für den Grad des mechanischen Legierens und steht damit im Widerspruch zu anderen Veröffentlichungen [27].
- Durch die Bestimmung der Versetzungsdichte ließ sich ebenfalls die geeignete Mahldauer für den ersten Mahlschritt mit 20 Stunden abschätzen, da dann eine Sättigung der Versetzungsdichte mit einem Wert von circa $5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ erreicht ist.
- Für die Herstellung von TEM Proben aus Pulvermaterial wurde erfolgreich ein neues Verfahren entwickelt.

- Durch TEM und APT Messungen wurden vergleichbare Ergebnisse der Partikeldurchmesser ermittelt.
- Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu beigetragen den Parametersatz für APT Messungen am KIT an ODS Werkstoffen zu definieren und zu verbessern.
- SEM EDX Analysen ließen die Pulvercharakterisierung anhand der Elementverteilung zu und lieferten übereinstimmende Resultate mit der XRD Phasenanalyse.

6.2 Verständnis zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die finalen Eigenschaften

Der Einfluss der Elemente Zirkonium, Titan, Kohlenstoff und möglicher Verunreinigungen auf die Mikrostruktur werden in diesem Abschnitt zusammengefasst:

- Die Verwendung von ZrO_2 als Mahlkugeln erzeugt eine höhere Pulverausbeute.
- Der Abrieb von ZrO_2 Kugeln erzeugt große Bruchstücke zwischen 1 und 50 μm , die dramatisch die Kerbschlagzähigkeit und die thermische Stabilität der ODS Partikel negativ beeinflussen, indem sich Titan und Yttrium an diese anlagert und damit nicht zur Bildung der ODS Partikel zur Verfügung steht.
- Zu viel Sauerstoff wird durch ZrO_2 in die Legierung eingebracht, der dann als Exzess-Sauerstoff mit Chrom, Vanadium und Titan grobe Ausscheidungen bildet.
- Auf Basis der XAS Resultate liegt Titan als Legierungselement nach dem mechanischen Legieren teilweise in metallischer, teilweise in oxidischer Form vor.

- Titan ermöglicht die Bildung von den präferierten $Y_2Ti_2O_7$ Ausscheidungen, wenn keine Verunreinigungen im Matrixmaterial zu finden sind.
- Der Gewichtsanteil von Chrom ist nach einer Wärmebehandlung von 40 Stunden bei 1100 °C der heißgewalzten Legierung IX und Legierungen mit einem PCA auf den Korngrenzen um circa 3 % reduziert.
- Dementsprechend behindern ODS Partikel auch die Diffusion anderer Elemente und können einer Verarmung entgegenwirken.
- Kohlenstoff wurde als Verunreinigung während des Mahlprozesses und als ein PCA der Legierung hinzugefügt.
- Durch einen PCA kann die Pulverausbeute auf 100 % gesteigert werden, während nachweislich der Prozess des mechanischen Legierens weiterhin stattfindet.
- Mit einem kohlenstoffhaltigen PCA ist zwar nach einer Mahldauer von 10 Stunden (MSXIII.5) und dem Extrudieren bei 1100 °C ein ferritisch/ austenitisches Gefüge entstanden. Allerdings verringert Kohlenstoff die mechanischen Eigenschaften nachhaltig.
- Der Abrieb der Mahlkugeln ist linear abhängig von der Mahldauer und unabhängig von dem Matrixmaterial (Ferrit / Austenit).
- Minimierung von Kohlenstoff-Verunreinigungen ist durch Herstellung in größeren Chargen möglich.

6.3 Charakterisierung der Nanopartikel

Ziel war es die Orientierungsbeziehung der Partikel und Matrix zu analysieren. Die Einflüsse von Zr und einem PCA wurden untersucht und eine kurzzeitige Wärmebehandlung von zwei Stunden ermöglichte erste Aussagen zum Stabilität der Mikrostruktur:

- Dispersoide mit einem sehr kleinen Durchmesser von wenigen Nanometern ($\lesssim 5 \text{ nm}$) besitzen eine kohärente Beziehung zu der austenitischen Matrix.
- Die kleinen Ausscheidungen zeigen eine Orientierung mit der austenitischen Matrix von $[011]_M \parallel [011]_P$ mit $(200)_M \parallel (600)_P$ und $(111)_M \parallel (333)_P$.
- Teilkohärente Orientierungsbeziehungen wurden für größere Partikel gefunden ($\lesssim 10 \text{ nm}$).
- Die analysierten größeren Ausscheidungen haben eine Beziehung von $[011]_M \parallel [001]_P$ mit $(200)_M \parallel (600)_P$ mit der Matrix.
- Noch größere Ausscheidungen sind inkohärent eingebettet und besitzen eine Verdrehung um die Zonenachse zur Matrix oder eine komplett ungerichtete Orientierung.
- Die Ausscheidungen konnten eindeutig als $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ identifiziert werden.
- Nanopartikel innerhalb eines Kornes besitzen nachweislich häufig die gleiche Orientierungsbeziehung zur Matrix.
- Eine Fehlpassung von 5,63 % für die Ebenen $(111)_M \parallel (333)_P$ und $(200)_M \parallel (600)_P$ wurde gefunden. Das bedeutet, dass jede 18te (600) Netzebene der Ausscheidungen des Typs $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und jede 17te (200) Netzebene des Austenits komplett übereinstimmen.
- Die geometrisch notwendigen Versetzungen entstehen bei dieser Orientierungsbeziehung alle 3,026 nm.
- APT Messungen haben gezeigt, dass Vanadium und Chrom auch in den ODS Teilchen vorzufinden ist.
- Die Form der ODS Teilchen ist hauptsächlich sphärischer Natur, die sich durch eine Wärmebehandlung auch nicht ändert.
- Zwei Stunden bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Überschuss an Kohlenstoff in der Legierung XIII führt bereits zu einem durchschnittlichen Wachstum des Durchmessers der Ausscheidungen um circa 1 nm und einer Reduzierung der Anzahl der Ausscheidungen um den Faktor 3.

6.4 Auswirkungen der verschiedenen Herstellungsverfahren auf die Mikrostruktur und die thermische Stabilität

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse des Pulversiebens vermerkt. Langzeitwärmebehandlungen in Anwesenheit von Zr oder eines PCAs ermöglichten den Einfluss dieser Elemente auf die Mikrostruktur genauer zu untersuchen. Experimentell ermittelte Korngrößen wurden mit den theoretischen Korngrößen verglichen, sowie die unterschiedliche Mikrostruktur in einem heißgewalzten Blech und einem extrudierten Stab gezeigt. Die Aktivierungsenergien in Abhängigkeit der Prozesstemperatur und die Korrelation der Partikel- und Korngröße wurden dargestellt. Der Einfluss des Siebens und des Herstellungsprozesses auf die Mikrostruktur und die Ausbildung der ODS Partikel ist nachfolgend zusammengefasst:

- Die Anwesenheit eines kohlenstoffreichen PCAs im Gefüge führt bei einem langfristigen Einsatz zur Vergrößerung der Kornstruktur durch Bildung von Cr-V-Ti-O Clustern.
- W-Cr-C konnte in den APT und TEM Messungen in Proben, die Stearinsäure als PCA verwendeten, nach einer Wärmebehandlung von 700 und 900 °C gefunden werden.
- Die Zusammensetzung der ODS Ausscheidungen ist nicht stabil und ändert sich ab bei 1100 °C stark, wenn Kohlenstoff anwesend ist.
- Die $Y_2Ti_2O_7$ Ausscheidungen formen sich bei einer Temperatur von 1100 °C zu in Legierungen mit einem kohlenstoffreichen PCA in Y_2O_3 und Ti-O oder Ti-C reichen Ausscheidungen um.
- Die Ausbildung einer bimodalen Verteilung des Durchmessers ist bei Anwesenheit von Kohlenstoff detektiert worden.
- Die Partikelgrößen für alle hergestellten Halbzeuge beträgt im durchschnitt zwischen 2 und 10 nm.
- Das gesiebte Pulver der Größenfraktion 20-150 μm weist die thermisch stabilste Konfiguration der ODS Partikel auf

- Sieben erhöht die bimodale Kornverteilung, da die größte Pulverfraktion aussortiert wurde, die gleichzeitig die homogenste Elementverteilung aufweist.
- Die wenigsten Verunreinigungen (C und ZrO₂) sind in der mittleren Pulverfraktion festgestellt worden.
- Extrudiertes Material weist einen Gradienten der Korngröße und der GAM über dem Querschnitt auf.
- Die Ausprägung der Textur verringert sich bezüglich des Querschnitts dabei von außen (Cube-, Goss-Textur) nach Innen.
- In der Mittelfaser wird eine Copper-Textur gemessen, welche eine erhöhte Anzahl an Stapelfehlern anzeigt, die durch mehr Ausscheidungen bedingt ist.
- Die MSVIII zeigt eine thermisch stabile Mikrostruktur, welche sich auch nach 100 Stunden bei 1100 °C nicht (in der Mitte) bzw. kaum (am Rand) verändert.
- Die Versetzungsdichte wird von circa $5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ auf $1 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ während des Umformens reduziert.
- Eine zusätzliche Wärmebehandlung bei 1100 °C für 2 Stunden verringert diese weiter auf $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$.
- Die Korndurchmesser korrelieren mit dem Wachstum der ODS Ausscheidungen.
- Ein Vergleich der ermittelten Korngröße und der mittels Zener-Smith Gleichung berechneten Größe zeigt in drei von fünf Fällen eine gute Übereinstimmung.
- Die Aktivierungsenergien für die Bildung der ODS Teilchen sind diffusionsgesteuert und betragen bis circa 900 °C circa 20 J/mol und anschließend ungefähr 170 J/mol.

6.5 Korrelation der Mikrostruktur mit den mechanischen Kenndaten

- Die Kerbschlagzähigkeit wird dramatisch durch Verunreinigungen (C, ZrO₂) gesenkt.
- ZrO₂ wurde auf den Bruchflächen der Kerbschlagproben gefunden.
- Die ODS Partikel erzeugen trotz einer kfz Matrix eine lineare Temperaturabhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit.
- Es konnte kein negativer Einfluss der durch das Sieben erhöhten „bimodalen“ Korngrößenverteilung auf die mechanischen Eigenschaften festgestellt werden.
- Es muss hervorgehoben werden, dass die Abschätzung der Hochtemperatureigenschaften auf Grund von Messungen der mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur nicht möglich ist.
- Im Vergleich der MSVI, VIII und IX ist ein enormer Einfluss durch das Verhältnis von Yttrium, Titan und Sauerstoff auszumachen.
- Zu viel Titan führt zu Ti₂O₃ Ausscheidungen und ein Überschuss an Sauerstoff erzeugt beispielsweise eine Cr₂O₃ Phase, die sich negativ auf die Rekristallisation auswirkt.
- Die Anzahl der Teilchen ist entscheidend für die thermische Stabilität und die auf die Korngrenzen wirkende Rückhaltekraft.
- Die ODS Teilchen haben das Potential auch bei Temperaturen von 1100 °C die Korngrenzenbewegung zu behindern (MSVIII).
- Die Form der Körner ist mit einem Verhältnis der Breite zur Höhe von 2:1 zu beschreiben.
- Die Korngröße kann durch eine logarithmische Normalverteilung abgebildet werden, wenn keine Gewichtung über die Fläche erfolgt.

- Eine vielversprechende hohe Hochtemperaturduktilität von circa 55 % mit einer maximalen Festigkeit von circa 270 MPa bei 700 °C wurde bei der MSXVI gemessen.
- Durch die Korrelation der Korngröße und der Streckgrenze konnte eine direkte Abhängigkeit nachgewiesen werden.
- Die Bruchdehnung korreliert mit dem Anteil an Kohlenstoff in der Legierung.
- Die Zugfestigkeit der Legierungen entspricht circa dem 2,3-fachen HV0.1 Wert der jeweiligen Legierung.
- Die experimentelle Festigkeit ließ sich in guter Näherung durch die berechnete Festigkeit (Versetzungsdichte, Partikelverstärkung, Peierlsspannung, Korngrößenverfestigung) mit der rms-Methode abbilden.
- Der Einfluss der Mischkristallverfestigung in Anwesenheit von ODS Partikeln muss reduziert sein, da der berechnete Anteil der Mischkristallverfestigung zu einem Überschätzen der Streckgrenze führt.
- Als Wert für α zur Berechnung der Streckgrenzenerhöhung durch die Versetzungsdichte konnte ein Wert zwischen 0,8 und 1 abgeschätzt werden. Dies steht im Einklang mit Literaturdaten der ferritischen ODS Stähle.

25. September 2017

7 Bewertung der Ergebnisse und Ausblick

Die abschließende Bewertung soll Erkenntnisse der vorliegenden Dissertation in kurzer und prägnanter Weise herausstellen und kritisch bewerten. Anschließend wird auf die Grenzen dieser Arbeit eingegangen und wo in Zukunft weitere Forschungsthemen angesiedelt sein könnten.

7.1 Bewertung der Ergebnisse

In einem ersten Schritt ist es gelungen geeignete Parameter zur Herstellung eines austenitischen ODS Stahls zu bestimmen. Damit wurde das große Problem des Kaltverschweißen des Pulvers in der Mahltrommel und den daraus folgenden Problemen der inhomogenen Verteilung der Elemente, die Änderung der chemischen Zusammensetzung und die Verunreinigungen durch ZrO_2 oder durch einen kohlenstoffreichen PCA beseitigt. Durch die ermittelten Prozessparameter und das Ausloten der Grenzen für die Mahldauer ist gewährleistet, dass der Abrieb während des mechanischen Legierens minimiert und die Wirtschaftlichkeit des mechanischen Legierens maximiert werden. Die Notwendigkeit eines zweistufigen Mahlprozesses beruht dabei auf folgenden Ergebnissen:

- Die XAS Messungen zeigten, dass durch mechanisches Legieren im austenitischen Stahl im Vergleich zu den ferritischen Stählen keine homogene Lösung von Yttrium erzeugt werden konnte.
- Die Ausbeute während des mechanischen Legierens wurde stark erhöht, während die Mahldauer für das duktile Material (Austenit, Nickel-Pulver) reduziert wurde.

Durch zahlreiche Entwicklungen konnte der Herstellungs- und Untersuchungsprozess optimiert werden. Dabei sind mit der Kapselgeometrie, der Probenpräparation und dem Verschließen des Absaugstutzens mehrere notwendige Entwicklungen getätigt worden, die es ermöglichten, weltweit das erste direkt gepresste Rohr aus austenitischem ODS Stahl herzustellen. Da es sich dabei nur um eine Machbarkeitsstudie handelt, ist in Zukunft auf diesem Gebiet tieferegehende Forschung notwendig, um größere bzw. längere Rohre herzustellen.

Die Ermittlung der Versetzungsdichte über die mod. Williamson-Hall Gleichung beruhte nur auf circa 3 bis 4 Messpunkten und kann daher ausschließlich als vergleichende Messmethode herangezogen werden. Trotzdem sind die ermittelten Werte schlüssig und vor allem durch die vergleichenden Messungen innerhalb der Herstellung eines Strangs als vernünftig aufzufassen. Dem Wert der Sättigung der Versetzungsdichte kann man aus diesen Gründen vertrauen.

Es konnte der Einfluss durch Zr als Abrieb und Kohlenstoff als PCA auf die Mikrostruktur im Pulver und auch im Halbzeug gezeigt werden. Auf Grund dieser Ergebnisse musste versucht werden, nicht nur auf einen kohlenstoffhaltigen PCA zu verzichten, sondern auch den Abrieb aller Komponenten durch einen optimierten Mahlprozess (Mahlparameter, Mahldauer) zu minimieren. Die Auswertung in Bezug auf Wolfram und Chrom fiel schwieriger aus. Chrom erzeugt gemeinsam mit Exzess-Sauerstoff Ausscheidungen, die bei einer Wärmebehandlung stark anwachsen. Jedoch wurde nur bei zwei Legierungen (IX und XIV) eine Verarmung von Chrom auf den Korngrenzen gemessen, sodass hier keine konkrete Aussage möglich ist und es in Zukunft gezielter Messungen bedarf, um die Abhängigkeiten von Chrom auf die Mikrostruktur zu ermitteln. Wolfram war bei allen Legierungen in der austenitischen Matrix gelöst. Nur bei Anwesenheit von Kohlenstoff (z.B. in der MSXIII und der MSXIV) konnten Ausscheidungen mit der Zusammensetzung von Cr-W-C gefunden werden. Es fand keine Segregation auf den Korngrenzen statt, wie sie für den ferritischen ODS Stahl gefunden wurde.

Eine Vielzahl von ODS Ausscheidungen wurden untersucht, um deren Orientierungsbeziehung, deren Zusammensetzung und deren thermische Stabilität zu prüfen. Die gefundenen Orientierungsbeziehungen weichen teilweise von den in der Literatur gefundenen Daten ab, sind aber durch die FFT der TEM Bilder bestätigt und auf Grund der Abweichungen der Netzebenen der Matrix und Ausscheidungen als sinnvoll anzunehmen.

Es wurde nachgewiesen, dass es eine Korrelation zwischen der Korngröße und der Größe der Partikel gibt und dass die Partikel in der gewünschten Phase $Y_2Ti_2O_7$ zahlreich und homogen verteilt in dem Matrixmaterial auftreten. Durch Versuche mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen war es möglich eine direkte Abhängigkeit der Partikelgröße und deren thermische Stabilität mit dem Grad der Verunreinigungen durch Kohlenstoff zu ermitteln. Durch die Berechnung der Aktivierungsenergie wurde gezeigt, dass der Wachstumsprozess der ODS Teilchen auf Grund der starken Temperaturabhängigkeit diffusionsgesteuert abläuft und in zwei Bereiche, oberhalb und unterhalb von 900 °C, eingeteilt werden kann. Insgesamt konnte demonstriert werden, dass unter günstigen Umständen (MSVIII) die ODS Teilchen eine thermisch stabile Mikrostruktur schaffen (1100 °C für 100 Stunden). Dies war bisher ausschließlich für ferritische, jedoch nicht für austenitische ODS Stähle gelungen.

Die mechanischen Ergebnisse sind vielversprechend. Besonders die hohe Duktilität der austenitischen ODS Legierungen von circa 65 % bei 700 °C ragt hervor. Im Vergleich mit Ergebnissen anderer Studien, die eine maximale Zugfestigkeit von circa 400 MPa bei 700 °C zeigen, fällt die Zugfestigkeit der hier gezeigten Materialien geringer aus. Diese hohen Werte für die Zugfestigkeit wurden jedoch durch signifikante Einbußen der Duktilität mit Werten von nur noch 15 % erkauft. Eine größere Menge an Yttrium und Titan, sowie keine einphasige austenitische Matrix sind die Hauptgründe für die genannten Unterschiede.

Die Kerbschlagzähigkeit der hier gezeigten Materialien hingegen muss durch die Verringerung von Verunreinigungen weiter verbessert werden. Das sollte

durch eine Produktion in größeren Chargen ermöglicht werden, da dadurch der Anteil an Verunreinigungen und eine homogenere Mikrostruktur über das gesamte Bauteil ermöglicht werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass die aus der Mikrostruktur vorhergesagten Eigenschaften sehr gut mit den experimentell bestimmten Ergebnissen übereinstimmen. Das bedeutet, dass man anhand der Mikrostruktur bereits auf die mechanischen Eigenschaften schlussfolgern kann. Der größte Anteil zur Verfestigung ist dabei durch die Partikelverfestigung gegeben.

Abschließend sollte erwähnt werden, dass Studien, bei denen nur ein Parameter verändert wird, wesentlich einfacher auszuwerten sind. Jedoch sollte im Rahmen dieser Arbeit als Kernpunkt ein technologisch neuer Prozess zur Herstellung von austenitischen Stählen entwickelt werden. Dieser fängt bei dem gasverdünsten Pulver an und führt über die Entwicklung des mechanischen Legierens von duktilem Material zu dem Prozess des Umformens mit einer abschließenden Wärmebehandlung. Unter diesen Gesichtspunkten war es unausweichlich mehrere Parameter zwischen den einzelnen Mahlstudien zu verändern, um in einer effektiven Art und Weise die Prozessentwicklung aus wissenschaftlicher Sicht und auch von einem technologischen Standpunkt heraus voranzutreiben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die gesetzten Ziele erreicht, teilweise sogar deutlich übertroffen, auch wenn langfristige Versuche zur thermischen Stabilität der Mikrostruktur und zum Kriech-Ermüdungsverhalten noch anstehen.

7.2 Ausblick

In diesem Abschnitt werden einige der erlangten Erkenntnisse benutzt, um einen Ausblick auf die Weiterentwicklung von austenitischen Stählen zu gewährleisten, mögliche Verbesserungen zur Werkstoffoptimierung anzusprechen und für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet präzise zusammenzufassen.

7.2.1 Pulverpartikelgröße

Bei der Herstellung durch mechanisches Legieren wurde der immense Einfluss der initialen Pulverpartikelgrößen herausgearbeitet. Von daher sollten bei zukünftigen Mahlungen die Pulvergrößen der verwendeten Pulver einander angepasst werden. Das Nickelpulver, welches in einem zweiten Mahlschritt mit dem ferritischen ODS Pulver gemahlen wurde, sollte möglichst die gleiche Pulverpartikelgröße aufweisen, um eine homogene Verteilung und einen gleichmäßigen Mahlprozess zu generieren.

Diese Anforderung lässt sich insgesamt auf das komplette Gebiet des mechanischen Legierens beziehen.

7.2.2 Chemische Zusammensetzung

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, hat der Anteil an Verunreinigungen einen äußerst großen Einfluss auf die finalen mechanischen Eigenschaften (Zirconiumdioxid, Sauerstoff), aber auch auf die thermische Stabilität (Kohlenstoff). Die Verringerung von Verunreinigung durch Herstellung in größeren Mühlen stellt dabei einen wichtigen Schritt der Prozessoptimierung dar. Nicht nur eine Verminderung des Abriebs ist die Folge, sondern größere Chargen erzeugen auch homogenere Eigenschaften in einem Werkstück, wenn dieses aus Pulver, welches in einer oder einigen wenigen Mahlungen hergestellt wurde, besteht.

Mit der Verwendung von Stickstoff als geeignetes Inertgas während des mechanischen Legierens ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Optimierung. Veröffentlichungen haben gezeigt, dass Stickstoff während des Mahlens zu einer Verringerung der Größe der Kristallite führt [160] und das Aufbrechen der Pulverpartikel während des Prozesses fördert. Der in dem Pulver gemessene Stickstoffgehalt nach 15 Stunden Mahldauer beträgt zwischen 0,06 und 0,12 wt. %. Dieser lässt sich gegebenenfalls durch die Zugabe von zusätzlichen Elementen wie Tantal und Vanadium ebenfalls zu

feinen Ausscheidungen abbinden. Vanadium stabilisiert die durch den Abrieb der 100Cr6 Bälle erzeugte M_7C_3 Phase, welche im Gegensatz zu der $M_{23}C_6$ Phase in Anwesenheit von Vanadium nicht vergrößert [152]. Jedoch sollte auf Grund der besseren Temperaturbeständigkeit von TiN auch der Titangehalt auf circa 0,25 wt. % angehoben werden. Dadurch könnten Nitride, zusätzlich zu den Oxidpartikeln im Gefüge, bestehen, die die Versetzungsbewegungen blockieren und die mechanischen Eigenschaften weiter verbessern [116,160]. In zukünftigen mechanischen Legierungsprozessen muss zudem der Sauerstoffgehalt angepasst werden, da dieser in den zuletzt durchgeführten Messungen abgesunken ist und demzufolge nicht mehr das kalkulierte optimale Verhältnis aus Y-Ti-O besteht.

In der Literatur wird die Zugabe von Lanthan zur Bildung einer Oxidschicht mit Chrom an der Oberfläche als eine weitere Möglichkeit erwähnt, um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Lanthan dient der Verhinderung der Bildung von Chromoxid und Chromcarbid und bildet eine Oxidschicht gemeinsam mit Chrom an der Oberfläche des Werkstoffes. Dadurch wird die Diffusion von Chrom aufgehalten und eine lokale Verarmung bzw. Anreicherung von Chrom verhindert [161,162].

Das genau definierte chemische Verhältnis der Anteile von Yttrium, Titan und Sauerstoff zur Bildung von $Y_2Ti_2O_7$ Ausscheidungen sollte während des Herstellungsprozesses eingehalten werden. Cunningham et al. [163] haben gesondert den Sauerstoffgehalt untersucht und festgestellt, dass zu wenig Sauerstoff zu wenigen, großen Ausscheidungen führt. Ein zu hoher Oxidgehalt führt durch Oxidbildung mit weiteren Elementen der Matrix zu einem Anstieg der Härte und einer Abnahme der Duktilität. Jedoch wurde weder eine Verringerung der Anzahl der Ausscheidungen noch eine Vergrößerung der gewünschten ODS Partikeln gemessen.

7.2.3 Prozessparameter

Nachdem geeignete Prozessparameter für die Herstellung von austenitischen ODS Stählen entwickelt wurden, können diese durch Variation der Mahldauer möglicherweise zu einer noch feineren Verteilung der ODS Partikel führen. Außerdem ist es ratsam, bei zukünftigen Mahlstudien eine geeignete Vorlegierung mit einem ausreichend hohen Chromanteil zu verwenden, da die Zugabe von Chrompulver auch mit einer Erhöhung des Sauerstoffanteils einhergeht. Zusätzlich muss durch davon ausgegangen werden, dass auf Grund der starken Reaktivität von Chrom und Sauerstoff das elementare Chrompulver Chromoxide gebildet hat, die sich während des mechanischen Legierens nicht mehr auflösen.

Auch wenn gezeigt wurde, dass der Werkstoff bei 1100 °C für 100 Stunden in seiner Mikrostruktur stabil bleibt, so wird durch die hohen Prozesstemperaturen die Rekristallisation gefördert, die durch die heterogene Verteilung von Versetzungen in den gemahlten Partikeln eine bimodale Kornverteilung erzeugt.

Dieser Prozess kann durch folgende Verfahrensschritte minimiert werden. Es muss dafür gesorgt werden, dass die ODS Teilchen sich homogen in dem Matrixmaterial verteilen und im besten Fall eine atomare Lösung bilden. Dadurch scheiden sich die Teilchen bei einer Erhöhung der Temperatur durch eine starke Übersättigung der Matrix aus. Das hat zur Folge, dass sich sehr viele feine Partikel in der Matrix bilden. Damit diese jedoch bei sehr hohen Temperaturen nur langsam wachsen und die Korngrenzenbewegung unterdrücken, muss dafür Sorge getragen werden, dass der Diffusionsprozess der Atome, die an der Teilchenbildung beteiligt sind, möglichst unterdrückt wird. Daher sollte die Verarbeitungstemperatur von 1100 °C auf 900 °C gesenkt werden, um durch eine anschließende gezielte Wärmebehandlung die optimalen Eigenschaften des Materials zu erzeugen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente haben zahlreiche Einflussfaktoren aufgedeckt, welche einen Anteil an der Hochtemperaturbeständigkeit haben. Deutlich herausgestellt wurde, dass durch den interstitiell eingelagerten Kohlenstoff und durch das Eintragen von großen inkohärent eingebetteten ZrO_2 Stückchen der Diffusionsprozesse verändert werden und auch eine unetige Rekristallisation der Körner erleichtert wird.

In Zukunft muss daher auf Grundlage der vorliegenden Arbeit der kohlenstoff- und zirkoniumoxidfreie Herstellungsprozess in Anwesenheit von Stickstoff als PCA weiterentwickelt und optimiert werden.

7.3 Publikationen

Diese Arbeit wurde im Rahmen der Helmholtzgesellschaft durchgeführt und finanziert durch das Themengebiet: "Materials Research for the Future Energy Supply".

Dabei entstanden folgende Publikationen:

Als Hauptautor:

1. Gräning, T., Rieth, M., Hoffmann, J., Möslang, A.
Production, microstructure, and mechanical properties of two different austenitic ODS steels
(2017) Journal of Nuclear Materials, 487, pp. 348-361

Als Co-Autor:

1. Straßberger, L., Chauhan, A., Gräning, T., Czink, S., Aktaa, J.
High-temperature low-cycle fatigue behavior of novel austenitic ODS steels
(2016) International Journal of Fatigue, 93, pp. 194-20

2. Jonane, I., Lazdins, K., Timoshenko, J., Kuzmin, A., Purans, J., Vladimirov, P., Gräning, T., Hoffmann, J.
Temperature-dependent EXAFS study of the local structure and lattice dynamics in cubic Y2O3
(2016) Journal of Synchrotron Radiation, 23 (2), pp. 510-518
3. Reiser, J., Rieth, M., Möslang, A., Greuner, H., Armstrong, D.E.J., Denk, T., Gräning, T., Hering, W., Hoffmann, A., Hoffmann, J., Leiste, H., Mrotzek, T., Pippan, R., Schulmeyer, W., Weingärtner, T., Zabernig, A.
Tungsten (W) Laminate pipes for innovative high temperature energy conversion systems
(2015) Advanced Engineering Materials, 17 (4), pp. 491-501
4. Cintins, A., Anspoks, A., Purans, J., Kuzmin, A., Timoshenko, J., Vladimirov, P., Gräning, T., Hoffmann, J.
ODS steel raw material local structure analysis using X-ray absorption spectroscopy
(2015) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 77 (1), art. no. 012

Literaturverzeichnis

- [1] Heise online, Energiebedarf steigt weltweit bis 2035 um mehr als ein Drittel, n.d. <https://www.heise.de/newsticker/meldung/Energiebedarf-steigt-weltweit-bis-2035-um-mehr-als-ein-Drittel-2552871.html> (accessed May 30, 2017).
- [2] K. Ehrlich, Auswirkung von Ausscheidungen auf das bestrahlungsinduzierte Schwellverhalten und die Hochtemperaturversprödung in dem austenitischen Stahl X10 CrNiMoTiB 15 15, *Zeitschrift Für Met.* 94 (2003) 485–491.
- [3] R.L. Klueh, A.T. Nelson, Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors, *J. Nucl. Mater.* 371 (2007) 37–52. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.05.005.
- [4] R.L. Klueh, J.P. Shingledecker, R.W. Swindeman, D.T. Hoelzer, Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys, *J. Nucl. Mater.* 341 (2005) 103–114. doi:10.1016/j.jnucmat.2005.01.017.
- [5] R.L. Klueh, J.M. Vitek, W.R. Corwin, D.J. Alexander, Impact behavior of 9-Cr and 12-Cr ferritic steels after low-temperature irradiation, *J. Nucl. Mater.* 155–157 (1988) 973–977. doi:10.1016/0022-3115(88)90451-5.
- [6] G.R. Odette, M.J. Alinger, B.D. Wirth, Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels, *Annu. Rev. Mater. Res.* 38 (2008) 471–503. doi:10.1146/annurev.matsci.38.060407.130315.
- [7] T. Okita, W.G. Wolfer, F. a. Garner, N. Sekimura, Effects of titanium additions to austenitic ternary alloys on microstructural evolution and void swelling, *Philos. Mag.* 85 (2005) 2033–2048. doi:10.1080/14786430412331331871.
- [8] C. David, B.K. Panigrahi, S. Balaji, A.K. Balamurugan, K.G.M. Nair, G. Amarendra, C.S. Sundar, B. Raj, A study of the effect of titanium on the void swelling behavior of D9 steels by ion beam simulation, *J. Nucl. Mater.* 383 (2008) 132–136. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.08.049.
- [9] S.G. Epstein, A.A. Bauer, R.F. Dickerson, Solubility limits of yttrium and the lanthanide rare-earth elements in chromium and chromium-iron alloys, U.S. Atomic Energy Commission, 1959. doi:10.2172/4194051.
- [10] B.W. Zhang, G. Liu, K. Han, The Fe-Y (Iron-Yttrium) System, *J. Phase Equilibria.* 13 (1992) 304–308.
- [11] S. Kardellass, C. Servant, N. Selhaoui, A. Iddaoudi, M.A. Amar, L. Bouirden, A thermodynamic assessment of the iron–yttrium system, *J. Alloys Compd.* 583 (2014) 598–606. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.010.
- [12] C. Suryanarayana, Synthesis of nanocomposites by mechanical alloying, *J. Alloys*

Compd. 509 (2011) S229–S234. doi:10.1016/j.jallcom.2010.09.063.

- [13] C. Suryanarayana, T. Klassen, E. Ivanov, Synthesis of nanocomposites and amorphous alloys by mechanical alloying, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 6301–6315. doi:10.1007/s10853-011-5287-0.
- [14] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [15] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, New York, NY, 2004.
- [16] T. Okuda, M. Fujiwara, Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 1600–1603. doi:10.1007/BF00455428.
- [17] S. Ukai, M. Fujiwara, Perspective of ODS alloys application in nuclear environments, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 749–757. doi:10.1016/S0022-3115(02)01043-7.
- [18] P. He, T. Liu, A. Möslang, R. Lindau, R. Ziegler, J. Hoffmann, P. Kurinskiy, L. Commin, P. Vladimirov, S. Nikitenko, M. Silveir, XAFS and TEM studies of the structural evolution of yttrium-enriched oxides in nanostructured ferritic alloys fabricated by a powder metallurgy process, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 990–998. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.08.038.
- [19] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, The development and stability of Y-Ti-O nanoclusters in mechanically alloyed Fe-Cr based ferritic alloys, *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 382–386. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.042.
- [20] J. Hoffmann, *Ferritische ODS-Stähle - Herstellung, Umformung und Strukturanalyse*, KIT Scientific Publishing, 2013. <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000037770>.
- [21] Y. Kimura, S. Takaki, S. Suejima, R. Uemori, H. Tamehiro, Ultra Grain Refining and Decomposition of Oxide during Super-heavy Deformation in Oxide Dispersion Ferritic Stainless Steel Powder., *ISIJ Int.* 39 (1999) 176–182. doi:10.2355/isijinternational.39.176.
- [22] L. Toulbi, M. Ratti, G. André, F. Onimus, Y. de Carlan, Use of neutron and X-ray diffraction to study the precipitation mechanisms of oxides in ODS materials, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 225–228. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.071.
- [23] I. Hilger, M. Tegel, M.J. Gorley, P.S. Grant, T. Weißgärber, B. Kieback, The structural changes of Y₂O₃ in ferritic ODS alloys during milling, *J. Nucl. Mater.* 447 (2014) 242–247. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.01.026.
- [24] T. Liu, H. Shen, C. Wang, W. Chou, Structure evolution of Y₂O₃ nanoparticle/Fe composite during mechanical milling and annealing, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 23 (2013) 434–439. doi:10.1016/j.pnsc.2013.06.009.
- [25] P.K. Parida, A. Dasgupta, K. Jayasankar, M. Kamruddin, S. Saroja, Structural studies of Y₂O₃ dispersoids during mechanical milling and annealing in a Fe-15 Y₂O₃ model ODS alloy, *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 331–336. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.06.016.
- [26] A. Hubbard, *Finely Dispersed Particles: Micro-, Nano-, and Atto-Engineering*, Aleksandar M. Spasic, Jyh-Ping Hsu (Eds.). Taylor & Francis, New York, (2006), J.

Colloid Interface Sci. 302 (2006). doi:10.1016/j.jcis.2006.06.049.

- [27] H. Zoz, R. Reichardt, H. Ren, Energy Balance during Mechanical Alloying, Measurement and Calculation Method supported by the MALTOZ®-software, *Adv. Powder Metall.* (1999) 1–14.
- [28] C.E. Lacy, M. Gensamer, The tensile properties of alloyed ferrites, *Trans. Am. Soc. Met.* 32 (1944) 88.
- [29] M.R. Daymond, P.J. Bouchard, Elastoplastic deformation of 316 stainless steel under tensile loading at elevated temperatures, *Metall. Mater. Trans. A.* 37 (2006) 1863–1873. doi:10.1007/s11661-006-0129-4.
- [30] J.H. Kim, T.S. Byun, D.T. Hoelzer, S.W. Kim, B.H. Lee, Temperature dependence of strengthening mechanisms in the nanostructured ferritic alloy 14YWT: Part I-Mechanical and microstructural observations, *Mater. Sci. Eng. A.* 559 (2013) 101–110. doi:10.1016/j.msea.2012.08.042.
- [31] S. Maropoulos, J.D.H. Paul, N. Ridley, Microstructure–property relationships in tempered low alloy Cr–Mo–3.5Ni–V steel, *Mater. Sci. Technol.* 9 (1993) 1014–1020. doi:10.1179/mst.1993.9.11.1014.
- [32] Q. Li, Modeling the microstructure-mechanical property relationship for a 12Cr-2W-V-Mo-Ni power plant steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 361 (2003) 385–391. doi:10.1016/S0921-5093(03)00565-3.
- [33] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, *Phase transformations in metals and alloys.*, CRC Press, 2009.
- [34] J. Ribis, Y. De Carlan, Interfacial strained structure and orientation relationships of the nanosized oxide particles deduced from elasticity-driven morphology in oxide dispersion strengthened materials, *Acta Mater.* 60 (2012) 238–252. doi:10.1016/j.actamat.2011.09.042.
- [35] Y. Miao, *Advanced Characterizations of Austenitic Oxide Dispersion-Strengthened (Ods) Steels for High-Temperature Reactor Applications*, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2015.
- [36] D.J. Bacon, U.F. Kocks, R.O. Scattergood, The effect of dislocation self-interaction on the orowan stress, *Philos. Mag.* 28 (1973) 1241–1263. doi:10.1080/14786437308227997.
- [37] L. Proville, B. Bakó, Dislocation depinning from ordered nanophases in a model fcc crystal: From cutting mechanism to Orowan looping, *Acta Mater.* 58 (2010) 5565–5571. doi:10.1016/j.actamat.2010.06.018.
- [38] U.F. Kocks, A statistical theory of flow stress and work-hardening, *Philos. Mag.* 13 (1966) 541–566. doi:10.1080/14786436608212647.
- [39] P.B. Hirsch, F.J. Humphreys, Plastic deformation of two-phase alloys containing small non-deformable particles, *Phys. Strength Plast.* (1969) 189–216.
- [40] N. Louat, The inhibition of grain-boundary motion by a dispersion of particles, *Philos.*

-
- Mag. A. 47 (1983) 903–912. doi:10.1080/01418618308243128.
- [41] F.J. Humphreys, M. Hatherly, Recrystallization and related annealing phenomena, Repr. with, Pergamon, Oxford [u.a.], 1996.
- [42] M.A. Miodownik, Grain boundary engineering with particles, *Scr. Mater.* 54 (2006) 993–997. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.11.040.
- [43] P.M. Hazzledine, Grain boundary pinning in two-phase materials, *Czechoslov. J. Phys.* 38 (1988) 431–443. doi:10.1007/BF01605420.
- [44] M.F. Ashby, J. Lewis, On the Interaction of Inclusions with Migrating Grain Boundaries, in: J.J. Burke, N.L. Reed, V. Weiss (Eds.), *Surfaces Interfaces II*, Springer US, Boston, MA, 1968: pp. 395–415. doi:10.1007/978-1-4757-0178-4_13.
- [45] E. Nes, N. Ryum, O. Hunderi, On the Zener drag, *Acta Metall.* 33 (1985) 11–22. doi:10.1016/0001-6160(85)90214-7.
- [46] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik : Physikalische Grundlagen*, 2014. doi:10.1007/978-3-642-36603-1 ISBN.
- [47] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik : eine Einführung*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2013. <http://d-nb.info/1019989742/04>.
- [48] Hall, The deformation and ageing of mild steel III Discussion of results, *Proc. Phys. Soc. Sect. B.* 64 (1951) 747. doi:10.1088/0370-1301/64/9/303.
- [49] *V. deutscher Eisenhüttenleute, Werkstoffkunde Stahl*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1984. doi:10.1007/978-3-642-82091-5.
- [50] M.M. Cisneros, E. Valdés, D. Vázquez, H.F. López, H. Mancha, G. Mendoza, M. Méndez, Development of austenitic nanostructures in high-nitrogen steel powders processed by mechanical alloying, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 2139–2144. doi:10.1007/s11661-002-0045-1.
- [51] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. doi:10.1007/978-3-540-71105-6.
- [52] Y. Huang, F.J. Humphreys, Measurements of grain boundary mobility during recrystallization of a single-phase aluminium alloy, *Acta Mater.* 47 (1999) 2259–2268. doi:10.1016/S1359-6454(99)00062-2.
- [53] C.T. Chantler, A.C.L. Hayward, I.P. Grant, Theoretical Determination of Characteristic X-Ray Lines and the Copper Spectrum, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 123002. doi:10.1103/PhysRevLett.103.123002.
- [54] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. doi:10.1007/978-3-642-29761-8.
- [55] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009. doi:10.1007/978-3-8349-9434-9.
- [56] J. Rockenberger, L. Tröger, A. Kornowski, T. Vossmeier, A. Eychmüller, J. Feldhaus, H.

-
- Weller, EXAFS Studies on the Size Dependence of Structural and Dynamic Properties of CdS Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 2691–2701. doi:10.1021/jp963266u.
- [57] T.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 308–314. doi:10.1107/S0021889882012035.
- [58] S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier, X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders, *Mater. Sci. Eng. A.* 366 (2004) 229–238. doi:10.1016/S0921-5093(03)00572-0.
- [59] M. Brocq, B. Radiguet, J.M. Le Breton, F. Cuvilly, P. Pareige, F. Legendre, Nanoscale characterisation and clustering mechanism in an Fe-Y2O3 model ODS alloy processed by reactive ball milling and annealing, *Acta Mater.* 58 (2010) 1806–1814. doi:10.1016/j.actamat.2009.11.022.
- [60] K.G. Raghavendra, A. Dasgupta, P. Bhaskar, K. Jayasankar, C.N. Athreya, P. Panda, S. Saroja, V. Subramanya Sarma, R. Ramaseshan, Synthesis and characterization of Fe-15wt.% ZrO2 nanocomposite powders by mechanical milling, *Powder Technol.* 287 (2016) 190–200. doi:10.1016/j.powtec.2015.10.003.
- [61] T. Ungár, L.S. Tóth, J. Illy, I. Kovács, Dislocation structure and work hardening in polycrystalline ofhc copper rods deformed by torsion and tension, *Acta Metall.* 34 (1986) 1257–1267. doi:10.1016/0001-6160(86)90012-X.
- [62] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J. Theor. Appl. Phys.* 6 (2012) 6. doi:10.1186/2251-7235-6-6.
- [63] T. Ungár, J. Gubicza, P. Hanák, I. Alexandrov, Densities and character of dislocations and size-distribution of subgrains in deformed metals by X-ray diffraction profile analysis, *Mater. Sci. Eng. A.* 319–321 (2001) 274–278. doi:10.1016/S0921-5093(01)01025-5.
- [64] R. Kishor, L. Sahu, K. Dutta, A.K. Mondal, Assessment of dislocation density in asymmetrically cyclic loaded non-conventional stainless steel using X-ray diffraction profile analysis, *Mater. Sci. Eng. A.* 598 (2014) 299–303. doi:10.1016/j.msea.2014.01.043.
- [65] Y. Miao, K. Mo, Z. Zhou, X. Liu, K.C. Lan, G. Zhang, M.K. Miller, K.A. Powers, Z.G. Mei, J.S. Park, J. Almer, J.F. Stubbins, On the microstructure and strengthening mechanism in oxide dispersion-strengthened 316 steel: A coordinated electron microscopy, atom probe tomography and in situ synchrotron tensile investigation, *Mater. Sci. Eng. A.* 639 (2015) 585–596. doi:10.1016/j.msea.2015.05.064.
- [66] T. Ungár, S. Ott, P.. Sanders, A. Borbély, J.. Weertman, Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution X-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis, *Acta Mater.* 46 (1998) 3693–3699. doi:10.1016/S1359-6454(98)00001-9.
- [67] T. Ungár, Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening, *Scr.*

-
- Mater. 51 (2004) 777–781. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.05.007.
- [68] T. Ungár, Strain Broadening Caused by Dislocations, *Mater. Sci. Forum.* 278–281 (1998) 151–157. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.278-281.151.
- [69] T. Ungár, I. Dragomir, Á.: Révész, A. Borbély, The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 992–1002. doi:10.1107/S0021889899009334.
- [70] T. Ungár, M. Victoria, P. Marmy, P. Hanák, G. Szenes, New procedure of X-ray line profile analysis applied to study the dislocation structure and subgrain size-distributions in fatigued MANET steel, *J. Nucl. Mater.* 276 (2000) 278–282. doi:10.1016/S0022-3115(99)00223-8.
- [71] M. Wilkens, The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles, *Phys. Status Solidi.* 2 (1970) 359–370. doi:10.1002/pssa.19700020224.
- [72] S. Calvin, XAFS for Everyone, n.d. <https://www.crcpress.com/XAFS-for-Everyone/Calvin/p/book/9781439878637> (accessed April 25, 2017).
- [73] M. Newville, Fundamentals of XAFS, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 78 (2014) 33–74. doi:10.2138/rmg.2014.78.2.
- [74] D.C. Koningsberger, B.L. Mojet, G.E. van Dorssen, D.E. Ramaker, XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis D.C., *Top. Catal.* 10 (2000) 143–155. doi:10.1023/A:1019105310221.
- [75] A. Di Cicco, G. Aquilanti, M. Minicucci, E. Principi, N. Novello, A. Cognigni, L. Olivi, Novel XAFS capabilities at ELETTRA synchrotron light source, *J. Phys. Conf. Ser.* 190 (2009) 12043. doi:10.1088/1742-6596/190/1/012043.
- [76] B. Ravel, M. Newville, ATHENA , ARTEMIS , HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *J. Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 537–541. doi:10.1107/S0909049505012719.
- [77] A. Kuzmin, EDA: EXAFS data analysis software package, *Phys. B Condens. Matter.* 208–209 (1995) 175–176. doi:10.1016/0921-4526(94)00663-G.
- [78] V.L. Aksenov, M. V. Kovalchuk, A.Y. Kuzmin, Y. Purans, S.I. Tyutyunnikov, Development of methods of EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation beams: Review, *Crystallogr. Reports.* 51 (2006) 908–935. doi:10.1134/S1063774506060022.
- [79] M.K. Miller, Atom Probe Tomography and the Local Electrode Atom Probe, *Microsc. Microanal.* 10 (2004) 150–151. doi:10.1017/S1431927604881157.
- [80] D.R. Kingham, The post-ionization of field evaporated ions: A theoretical explanation of multiple charge states, *Surf. Sci.* 116 (1982) 273–301. doi:10.1016/0039-6028(82)90434-4.
- [81] J.M. Hyde, C.A. English, An analysis of the structure of irradiation induced Cu-enriched clusters in low and high nickel welds, in: *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, 2001: p. R6.6.1-R6.6.12.

-
- [82] J.M. Hyde, A. Cerezo, T.J. Williams, Statistical analysis of atom probe data: Detecting the early stages of solute clustering and/or co-segregation, *Ultramicroscopy*. 109 (2009) 502–509. doi:10.1016/j.ultramic.2008.10.007.
- [83] L.T. Stephenson, M.P. Moody, P.V. Liddicoat, S.P. Ringer, New techniques for the analysis of fine-scaled clustering phenomena within atom probe tomography (APT) data., *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 448–463. doi:10.1017/S1431927607070900.
- [84] B. Gault, M.P. Moody, J.M. Cairney, S.P. Ringer, *Atom Probe Microscopy*, Springer New York, New York, NY, 2012. doi:10.1007/978-1-4614-3436-8.
- [85] C.C. Eiselt, Eigenschaftsoptimierung der nanoskaligen ferritischen ODS-Legierung 13Cr-1W-0,3Y2O3-0,3TiH₂, metallkundliche Charakterisierung und Bestimmung von Struktur-Eigenschaftskorrelationen, Forschungszentrum Karlsruhe, 2010. <http://bibliothek.fzk.de/zb/berichte/FZKA7524.pdf>.
- [86] M.K. Miller, D.T. Hoelzer, K.F. Russell, Towards Radiation Tolerant Nanostructured Ferritic Alloys, *Mater. Sci. Forum.* 654–656 (2010) 23–28. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.23.
- [87] A.L. Rouffié, J. Crépin, M. Sennour, B. Tanguy, A. Pineau, D. Hamon, P. Wident, S. Vincent, V. Garat, B. Fournier, Effect of the thermal ageing on the tensile and impact properties of a 18%Cr ODS ferritic steel, *J. Nucl. Mater.* 445 (2014) 37–42. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.10.030.
- [88] T.S. Byun, J.H. Yoon, S.H. Wee, D.T. Hoelzer, S.A. Maloy, Fracture behavior of 9Cr nanostructured ferritic alloy with improved fracture toughness, *J. Nucl. Mater.* 449 (2014) 39–48. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.03.007.
- [89] M.A. Auger, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, V. De Castro, P. Fernández, G. Garcés, R. Pareja, Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained Fe-14Cr and ODS Fe-14Cr model alloys, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 213–216. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.060.
- [90] C.C. Eiselt, M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, Characteristic results and prospects of the 13Cr-1W-0.3Ti-0.3Y2O3 ODS steel, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 525–528. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.167.
- [91] P.D. Edmondson, A. London, A. Xu, D.E.J. Armstrong, S.G. Roberts, Small-scale characterisation of irradiated nuclear materials: Part I – Microstructure, *J. Nucl. Mater.* 462 (2014) 369–373. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.11.067.
- [92] P. Susila, D. Sturm, M. Heilmaier, B.S. Murty, V. Subramanya Sarma, Microstructural studies on nanocrystalline oxide dispersion strengthened austenitic (Fe-18Cr-8Ni-2W-0.25\ce{Y2O3}) alloy synthesized by high energy ball milling and vacuum hot pressing, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4858–4865. doi:10.1007/s10853-010-4264-3.
- [93] L. Raman, K. Gothandapani, B.S. Murty, Austenitic oxide dispersion strengthened steels: A review, *Def. Sci. J.* 66 (2016) 316–322. doi:10.14429/dsj.66.10205.
- [94] Z. Zhou, S. Yang, W. Chen, L. Liao, Y. Xu, Processing and characterization of a hiped oxide dispersion strengthened austenitic steel, *J. Nucl. Mater.* 428 (2012) 31–34.

doi:10.1016/j.jnucmat.2011.08.027.

- [95] M. Wang, Z. Zhou, H. Sun, H. Hu, S. Li, Microstructural observation and tensile properties of ODS-304 austenitic steel, *Mater. Sci. Eng. A* 559 (2013) 287–292. doi:10.1016/j.msea.2012.08.099.
- [96] Y. Xu, Z. Zhou, Processing and structure of a Nitrogen Alloyed Oxide Dispersion Strengthened Austenitic Stainless Steel by mechanical alloying, *J. Phys. Conf. Ser.* 419 (2013) 12052. doi:10.1088/1742-6596/419/1/012052.
- [97] E. Doege, B.-A. Behrens, *Handbuch Umformtechnik, XII*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. doi:10.1007/978-3-540-48924-5.
- [98] Y. Miao, K. Mo, Z. Zhou, X. Liu, K.C. Lan, G. Zhang, M.K. Miller, K.A. Powers, J. Almer, J.F. Stubbins, In situ synchrotron tensile investigations on the phase responses within an oxide dispersion-strengthened (ODS) 304 steel, *Mater. Sci. Eng. A* 625 (2015) 146–152. doi:10.1016/j.msea.2014.12.017.
- [99] Struers GmbH, Struers - TenuPol-5, (n.d.). www.struers.com/de-De/Products/Electrolytic-Preparation/Electrolytic-equipment/TenuPol# (accessed March 20, 2017).
- [100] A. Aitkaliyeva, J.W. Madden, B.D. Miller, J.I. Cole, J. Gan, Comparison of preparation techniques for nuclear materials for transmission electron microscopy (TEM), *J. Nucl. Mater.* 459 (2015) 241–246. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.01.042.
- [101] FEI, CompuStage High-Visibility, Low-Background, Double-Tilt Specimen Holder, (2015). <https://www.fei.com/accessories/CompuStage-High-Visibility-Low-Background-Double-Tilt-Specimen-Holder/> (accessed June 12, 2017).
- [102] J. Schindelin, C.T. Rueden, M.C. Hiner, K.W. Eliceiri, The ImageJ ecosystem: An open platform for biomedical image analysis., *Mol. Reprod. Dev.* 82 518–29. doi:10.1002/mrd.22489.
- [103] M. Wang, H. Sun, L. Zou, G. Zhang, S. Li, Z. Zhou, Structural evolution of oxide dispersion strengthened austenitic powders during mechanical alloying and subsequent consolidation, *Powder Technol.* 272 (2015) 309–315. doi:10.1016/j.powtec.2014.12.008.
- [104] J. Hoffmann, M. Klimentov, R. Lindau, M. Rieth, TEM study of mechanically alloyed ODS steel powder, *J. Nucl. Mater.* 428 (2012) 165–169. doi:10.1016/j.jnucmat.2011.09.034.
- [105] He, Pei, On the structure-property correlation and the evolution of Nanofeatures in 12-13.5% Cr oxide dispersion strengthened ferritic steels, 2013. doi:10.5445/KSP/1000037337.
- [106] G. Ressel, S. Primig, H. Leitner, The effect of zr incorporation caused by ball abrasion in a milled Fe-Y2O3 model alloy, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 1552–1558. doi:10.1007/s11661-013-2052-9.
- [107] K.A.A. Darling, M. Kapoor, H. Kotan, B.C.C. Hornbuckle, S.D.D. Walck, G.B.B. Thompson, M.A.A. Tschopp, L.J.J. Kecskes, Structure and mechanical properties of Fe-Ni-Zr oxide-

-
- dispersion-strengthened (ODS) alloys, *J. Nucl. Mater.* 467 (2015) 205–213. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.09.011.
- [108] A. Kimura, R. Kasada, N. Iwata, H. Kishimoto, C.H. Zhang, J. Isselin, P. Dou, J.H. Lee, N. Muthukumar, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, T.F. Abe, Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 176–179. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.300.
- [109] J.S.B. P. S. Gilman, Mechanical alloying, *Met. Powder Rep.* 54 (1999) 38. doi:10.1016/S0026-0657(00)86280-3.
- [110] G. Bradfield, Comparison of the elastic anisotropy of two austenitic steels, *J. Iron Steel Inst.* 202 (1964) 616–621.
- [111] K. Benyelloul, H. Aourag, Elastic constants of austenitic stainless steel: Investigation by the first-principles calculations and the artificial neural network approach, *Comput. Mater. Sci.* 67 (2013) 353–358. doi:10.1016/j.commatsci.2012.09.005.
- [112] M.C. Mangalick, N.F. Fiore, Orientation Dependence of Dislocation Damping and Elastic Constants in Fe-18Cr-Ni Single Crystals, *Trans. Met. Soc. AIME.* 242 (1968) 2363–2364.
- [113] G.M. Chong, W.W. Jian, W.Z. Hu, H. Yuan, P.C. Millett, Y.T. Zhu, Grain size effect on deformation mechanisms of nanocrystalline bcc metals, *Mater. Res. Letts.* (2012) doi: 10.1080/21663831.2012.739580.
- [114] G. Cocco, S. Enzo, L. Schifflini, L. Battezzati, X-ray diffraction study of the amorphization process by mechanical alloying of the Ni₄₀Ti system, *Mater. Sci. Eng.* 97 (1988) 43–46. doi:10.1016/0025-5416(88)90009-2.
- [115] M. Wang, Z. Zhou, H. Sun, H. Hu, S. Li, Effects of plastic deformations on microstructure and mechanical properties of ODS-310 austenitic steel, *J. Nucl. Mater.* 430 (2012) 259–263. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.07.014.
- [116] D. Nestler, S. Siebeck, H. Podlesak, B. Wielage, S. Wagner, M. Hockauf, Beitrag zum Einfluss von Trennmitteln und Atmosphären zur Prozesskontrolle beim Hochenergie-Kugelmahlen bei der Herstellung von partikelverstärkten Aluminiummatrix-Verbundwerkstoffen, *Materwiss. Werksttech.* 42 (2011) 580–584. doi:10.1002/mawe.201100832.
- [117] M. Nagini, R. Vijay, M. Ramakrishna, A. V. Reddy, G. Sundararajan, Influence of the duration of high energy ball milling on the microstructure and mechanical properties of a 9Cr oxide dispersion strengthened ferritic-martensitic steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 620 (2014) 490–499. doi:10.1016/j.msea.2014.10.050.
- [118] R. Rahmanifard, H. Farhangi, A.J. Novinrooz, Effect of zirconium and tantalum on the microstructural characteristics of 12YWT ODS steel nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 948–952. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.018.
- [119] H. Oka, M. Watanabe, S. Ohnuki, N. Hashimoto, S. Yamashita, S. Ohtsuka, Effects of milling process and alloying additions on oxide particle dispersion in austenitic stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 447 (2014) 248–253. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.01.025.

-
- [120] K.A. Darling, B.K. VanLeeuwen, J.E. Semones, C.C. Koch, R.O. Scattergood, L.J. Kecskes, S.N. Mathaudhu, Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection, *Mater. Sci. Eng. A*. 528 (2011) 4365–4371. doi:10.1016/j.msea.2011.02.080.
- [121] H.. P.A.. S.M. Brito P.; Pinto, Phase composition and internal stress development during the oxidation of iron aluminides, (2007). <http://edoc.mpg.de/377809>.
- [122] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H.S. Cho, H. Kishimoto, A. Kimura, Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels, *J. Nucl. Mater.* 367–370 A (2007) 222–228. doi:10.1016/j.jnucmat.2007.03.141.
- [123] S. Li, Z. Zhou, J. Jang, M. Wang, H. Hu, H. Sun, L. Zou, G. Zhang, L. Zhang, The influence of Cr content on the mechanical properties of ODS ferritic steels, *J. Nucl. Mater.* 455 (2014) 194–200. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.05.061.
- [124] A.J. London, S. Lozano-Perez, M.P. Moody, S. Amirthapandian, B.K. Panigrahi, C.S. Sundar, C.R.M. Grovenor, Quantification of oxide particle composition in model oxide dispersion strengthened steel alloys, *Ultramicroscopy*. 159 (2015) 360–367. doi:10.1016/j.ultramic.2015.02.013.
- [125] C.A. Williams, P. Unifantowicz, N. Baluc, G.D.W. Smith, E. a Marquis, The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing, *Acta Mater.* 61 (2013) 2219–2235. doi:10.1016/j.actamat.2012.12.042.
- [126] J. Kim, S. Kang, Stable phase domains of the TiO_2 – Ti_3O_5 – Ti_2O_3 – TiO – $\text{Ti}(\text{C x O y})$ – TiC system examined experimentally and via first principles calculations, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 2641–2647. doi:10.1039/C3TA14633B.
- [127] H. Sakasegawa, F. Legendre, L. Boulanger, M. Brocq, L. Chaffron, T. Cozzika, J. Malaplate, J. Henry, Y. De Carlan, Stability of non-stoichiometric clusters in the MA957 ODS ferritic alloy, *J. Nucl. Mater.* 417 (2011) 229–232. doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.056.
- [128] X. Boulnat, N. Sallez, M. Dadé, A. Borbély, J.L. Béchade, Y. De Carlan, J. Malaplate, Y. Bréchet, F. De Geuser, A. Deschamps, P. Donnadiou, D. Fabrègue, M. Perez, Influence of oxide volume fraction on abnormal growth of nanostructured ferritic steels during non-isothermal treatments: An in situ study, *Acta Mater.* 97 (2015) 124–130. doi:10.1016/j.actamat.2015.07.005.
- [129] S. Kleiner, F. Bertocco, F.A. Khalid, O. Beffort, Decomposition of process control agent during mechanical milling and its influence on displacement reactions in the Al-TiO₂ system, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 362–366. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.09.014.
- [130] M. Maalekian, *Wendehorst Baustoffkunde*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2011. doi:10.1007/978-3-8348-9919-4.
- [131] M.J. Alinger, G.R. Odette, D.T. Hoelzer, On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 392–406. doi:10.1016/j.actamat.2008.09.025.
- [132] T. Gräning, M. Rieth, J. Hoffmann, A. Möslang, Production, microstructure and

-
- mechanical properties of two different austenitic ODS steels, *J. Nucl. Mater.* 487 (2017) 348–361. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.02.034.
- [133] Y. Miao, K. Mo, B. Cui, W.Y. Chen, M.K. Miller, K.A. Powers, V. McCreary, D. Gross, J. Almer, I.M. Robertson, J.F. Stubbins, The interfacial orientation relationship of oxide nanoparticles in a hafnium-containing oxide dispersion-strengthened austenitic stainless steel, *Mater. Charact.* 101 (2015) 136–143. doi:10.1016/j.matchar.2015.01.015.
- [134] Y. Nishihara, Y. Nakajima, A. Akashi, N. Tsujino, E. Takahashi, K. -i. Funakoshi, Y. Higo, Isothermal compression of face-centered cubic iron, *Am. Mineral.* 97 (2012) 1417–1420. doi:10.2138/am.2012.3958.
- [135] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti, Crystal structural and optical properties of Cr-doped Y₂Ti₂O₇ and Y₂Sn₂O₇ pyrochlores, *Acta Mater.* 55 (2007) 2229–2238. doi:10.1016/j.actamat.2006.11.008.
- [136] K.R. Whittle, M.G. Blackford, R.D. Aughterson, G.R. Lumpkin, N.J. Zaluzec, Ion irradiation of novel yttrium/ytterbium-based pyrochlores: The effect of disorder, *Acta Mater.* 59 (2011) 7530–7537. doi:10.1016/j.actamat.2011.09.021.
- [137] M. Coduri, M. Scavini, M. Allieta, M. Brunelli, C. Ferrero, Defect Structure of Y-Doped Ceria on Different Length Scales, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4278–4289. doi:10.1021/cm402359d.
- [138] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, A. Kimura, Structure of oxide nanoparticles in Fe-16Cr MA/ODS ferritic steel, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1782–1785. doi:10.1016/j.matlet.2010.05.039.
- [139] X. Mao, T.K. Kim, S.S. Kim, Y.S. Han, K.H. Oh, J. Jang, Crystallographic relationship of YTaO₄ particles with matrix in Ta-containing 12Cr ODS steel, *J. Nucl. Mater.* 461 (2015) 329–335. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.03.018.
- [140] X. Mao, K.H. Oh, S.H. Kang, T.K. Kim, J. Jang, On the coherency of Y₂Ti₂O₇ particles with austenitic matrix of oxide dispersion strengthened steel, *Acta Mater.* 89 (2015) 141–152. doi:10.1016/j.actamat.2015.01.060.
- [141] L.L. Hsiung, M.J. Fluss, S.J. Tumeay, B.W. Choi, Y. Serruys, F. Willaime, A. Kimura, Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 1–13. doi:10.1103/PhysRevB.82.184103.
- [142] M. Klimiankou, R. Lindau, A. Möslang, TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic-martensitic steels, *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 347–351. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.04.083.
- [143] H. Xu, Z. Lu, S. Ukai, N. Oono, C. Liu, Effects of annealing temperature on nanoscale particles in oxide dispersion strengthened Fe-15Cr alloy powders with Ti and Zr additions, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 177–187. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.133.
- [144] L. Ratke, P.W. Voorhees, *Growth and Coarsening : Ostwald Ripening in Material Processing*, Springer Berlin Heidelberg, 2002.

-
- [145] R.P. Agarwala, M.C. Naik, M.S. Anand, A.R. Paul, Diffusion of carbon in stainless steels, *J. Nucl. Mater.* 36 (1970) 41–47. doi:10.1016/0022-3115(70)90060-7.
- [146] D. Raabe, Recovery and Recrystallization: Phenomena, Physics, Models, Simulation, in: *Phys. Metall.*, Elsevier B.V., 2014: pp. 2291–2397. doi:10.1016/S1474-8177(08)00013-2.
- [147] M.K. Miller, C.M. Parish, Q. Li, Advanced oxide dispersion strengthened and nanostructured ferritic alloys, *Mater. Sci. Technol.* 29 (2013) 1174–1178. doi:10.1179/1743284713Y.0000000207.
- [148] H.J. Maier, T. Niendorf, R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2015. doi:10.1007/978-3-658-10591-4.
- [149] T. Gräning, M. Rieth, J. Hoffmann, A. Möslang, Production, microstructure and mechanical properties of two different austenitic ODS steels, *J. Nucl. Mater.* 487 (2017) 348–361. doi:10.1016/j.jnucmat.2017.02.034.
- [150] M. Klimenkov, R. Lindau, A. Möslang, New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy, *J. Nucl. Mater.* 386–388 (2009) 553–556. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.12.174.
- [151] J. Hoffmann, M. Rieth, R. Lindau, M. Klimenkov, A. Moeslang, H.R.Z. Sandim, Investigation on different oxides as candidates for nano-sized ODS particles in reduced-activation ferritic (RAF) steels, *J. Nucl. Mater.* 442 (2013). doi:10.1016/j.jnucmat.2013.09.008.
- [152] M. Maalekian, Christian Doppler Laboratory for Early Stages of Precipitation The Effects of Alloying Elements on Steels (I), Graz, 2007.
- [153] H. MA, S. LIAO, S. WANG, Effect of Ti on Austenite Grain Growth Behavior in High Carbon Steels, *J. Iron Steel Res. Int.* 21 (2014) 702–709. doi:10.1016/S1006-706X(14)60109-6.
- [154] Z. Oksiuta, P. Kozikowski, M. Lewandowska, M. Ohnuma, K. Suresh, K.J. Kurzydowski, Microstructural changes upon annealing in ODS-strengthened ultrafine grained ferritic steel, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 4620–4625. doi:10.1007/s10853-013-7255-3.
- [155] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, N.S. McIntyre, Activation energies for the oxidation of iron by oxygen gas and water vapour, *Surf. Sci.* 574 (2005) 317–321. doi:10.1016/j.susc.2004.10.043.
- [156] J.R. Cahoon, W.H. Broughton, A.R. Kutzak, The Determination of Yield Strength From Hardness Measurements, *Metall. Trans.* 2 (1971) 1979–1983. doi:10.1007/BF02913433.
- [157] U.F. Kocks, A.S. Argon, M.F. Ashby, *Thermodynamics and Kinetics of Slip*, Pergamon Press, 1975. <https://books.google.de/books?id=B0AkMgEACAAJ>.
- [158] T. Gladman, Precipitation hardening in metals, *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 30–36. doi:10.1179/026708399773002782.
- [159] X. Mao, S.H. Kang, T.K. Kim, S.C. Kim, K.H. Oh, J. Jang, Microstructure and Mechanical

Properties of Ultrafine-Grained Austenitic Oxide Dispersion Strengthened Steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 47 (2016) 5334–5343. doi:10.1007/s11661-016-3570-z.

- [160] E. Salahinejad, R. Amini, M.J. Hadianfard, Structural evolution during mechanical alloying of stainless steels under nitrogen, *Powder Technol.* 215–216 (2012) 247–253. doi:10.1016/j.powtec.2011.10.012.
- [161] K. Suresh, M. Nagini, R. Vijay, M. Ramakrishna, R.C. Gundakaram, A.V. Reddy, G. Sundararajan, Microstructural studies of oxide dispersion strengthened austenitic steels, *Mater. Des.* 110 (2016) 519–525. doi:10.1016/j.matdes.2016.08.020.
- [162] N.K. Othman, A. Jalar, N. Othman, D.J. Young, Effects of Lanthanum on Fe-25Cr Alloys under Cyclic Oxidation, *Adv. Mater. Res.* 97–101 (2010) 1212–1215. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.97-101.1212.
- [163] N.J. Cunningham, Y. Wu, A. Etienne, E.M. Haney, G.R. Odette, E. Stergar, D.T. Hoelzer, Y.D. Kim, B.D. Wirth, S.A. Maloy, Effect of bulk oxygen on 14YWT nanostructured ferritic alloys, *J. Nucl. Mater.* 444 (2014) 35–38. doi:10.1016/j.jnucmat.2013.09.013.

8 Anhang

Tabelle 8.1: Übersicht über die durchgeführten Mahlstudien.

Mahlstudie	Grundpulver	Zugabe	Kugeln	Mahlung	Zeit
MS I	150g FeCr13- W1Ti0,3	50g Ni	10:1 100Cr6	650rpm/4min + 500rpm/1min	40h
MS II	150g FeCr13- W1Ti0,3	37,5g Ni; 1g Y ₂ O ₃	10:1 ZrO ₂	1000rpm/4min+ 500rpm/1min	10-40h
MS II.1	175g FeCr13- W1Ti0,3	25g Ni; 7,5g Y ₂ O ₃	10:1 ZrO ₂	1000rpm/4min+ 500rpm/1min	10-50h
MS III	175g FeCr13- W1Ti0,3	25g Cr; 1g Y ₂ O ₃	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	40h
MS III.1	85g MS III	15g Ni	20:1 ZrO ₂	650rpm/4min + 500rpm/1min	10-40h
MS III.2	85g MS III	15g Ni	20:1 100Cr6	650rpm/4min + 500rpm/1min	10,-40h
MS III.3	68g MS III	12g Ni	25:1 ZrO ₂	650rpm/4min + 500rpm/1min	10, 20h
MS III.4	68g MS III	12g Ni	25:1 ZrO ₂	650rpm/4min + 500rpm/1min	10h
MS III.5	85g MS III	15g Ni	20:1 ZrO ₂	400rpm/4min + 300rpm/1min	10-40h
MS IV	184g FeCr13- W1Ti0,3	16g Cr; 1g Y ₂ O ₃	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	40h
MS IV.1	174g MS IV	26g Ni	10:1 ZrO ₂	400rpm/4min + 300rpm/1min	10- 160h
MS V	200gFeNi16Cr15- Mn4W1,5	1g Y ₂ O ₃	10:1 ZrO ₂	800rpm	40h
MS VI	184g FeCr13- W1Ti0,3	16g Cr; 1g Fe ₂ Y	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	30h

Mahlstudie	Grundpulver	Zugabe	Kugeln	Mahlung	Zeit
MS VI.1	174g MS VI	26g Ni	10:1 ZrO2	400rpm/4min + 300rpm/1min	30h
MS VII	Mahltrommelrest	-	10:1 ZrO2	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	30h
MS VIII	199g FeCr13- W2Mn1Ti0,3	1g Fe ₂ Y	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	40h
MS VIII.1	166g MS VIII	6g Cr; 28g Ni	10:1 ZrO2	400rpm/4min+ 300rpm/1min	30h
MS IX	188g FeCr14,5- W1,5Mn0,5Ti0,3	12 g Cr; 1 g Fe ₂ Y	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	20h
MS IX.1	172g MS IX	28g Ni	10:1 100Cr6	400rpm/4min+ 300rpm/1min	20h
MS X	172g MS IX	28g Ni	10:1 / (80% 100Cr6, 20% ZrO2)	400rpm/4min+ 300rpm/1min	20h
MS XI	199g FeNi16Cr15- Mn4W1,5	1 g Fe ₂ Y	10:1 / (80% 100Cr6, 20% ZrO2)	400rpm/4min+ 300rpm/1min	20h
MS XII	185g FeCr13.1- W2Mn0,4Ti0,3V0,2	14 gCr; 1 g Fe ₂ Y	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	40h
MS XII.1	170g MS XII	30g Ni	10:1 100Cr6	400rpm/4min+ 300rpm/1min	10-40h
MS XIII.1	170g MS XII	30g Ni; 1g Stearin	10:1 100Cr6	400rpm/4min+ 300rpm/1min	20h
MS XIII.2	170g MS XII	30g Ni; 1g Stearin	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	10h
MS XIII.3	170g MS XII	30g Ni; 1g Stearin	10:1 100Cr6	1600rpm/4min+ 1200rpm/1min	3h
MS XIII.4	170g MS XII	30g Ni; 1g Stearin	10:1 100Cr6	800rpm/4min+ 600rpm/1min	10h
MS XIII.5	170g MS XII	30g Ni; 0,5g Stearin	10:1 100Cr6	800rpm/4min+ 600rpm/1min	10h
MS XIV	185g FeCr13.1- WTi0,3	14 gCr; 1 g Fe ₂ Y	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	20h
MS XIV.1	170g MS XIV	30g Ni; 1g Stearin	10:1 100Cr6	800rpm/4min+ 600rpm/1min	10h
MS XIV.2	170g MS XIV	30g Ni; 1g Stearin	10:1 100Cr6	800rpm/4min+ 600rpm/1min	12h
MS XIV.3	170g MS XIV	30g Ni; 2g Stearin	10:1 100Cr6	800rpm/4min+ 600rpm/1min	12h
MSXIV	FeCr18-	20g Fe ₂ Y	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+	20h

Mahlstudie	Grundpulver	Zugabe	Kugeln	Mahlung	Zeit
	W1.2TiO.3			800rpm/1min	
MSXIV.3	2520g MSXIV	450gNi, 30g Stearin	10:1 100Cr6	800rpm/4min+ 600rpm/1min	12h
MSXV	FeCr18- W1.2TiO.3	-	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	20h
MSXV.1	170g MSXV	30g Ni	10:1 100Cr6	800rpm/4min+ 600rpm/1min	12h
MSXVI	FeCr18- W1.2TiO.3	2.5g Fe ₂ Y	10:1 100Cr6	1200rpm/4min+ 800rpm/1min	20h
MSXVI.1	170g MSXV	30g Ni	10:1 100Cr6	800rpm/4min+ 600rpm/1min	15h

Heißwalzen

Tabelle 8.2: Umformgrade für die jeweilige Stichabnahme beim Walzen.

Umformgrad	Walzspalt / Soll	Walzspalt / Ist	Walzkraft
-1,5	mm	mm	kN
Stich Nr. 1	33	32	60
2	26	26	120
3	20	21	180
4	14	13	270
5	8	8	440

Thermische Behandlung von Pulverproben

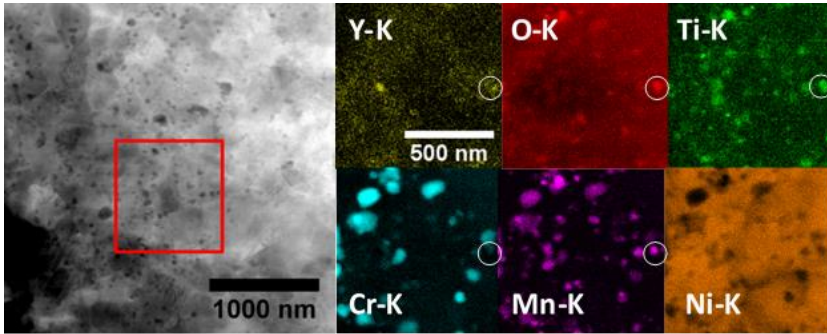


Abbildung 8.1: STEM EDX Aufnahme von geglähtem Pulver der B2-Ti (MSXII) nach 440 Stunden bei 700 °C.

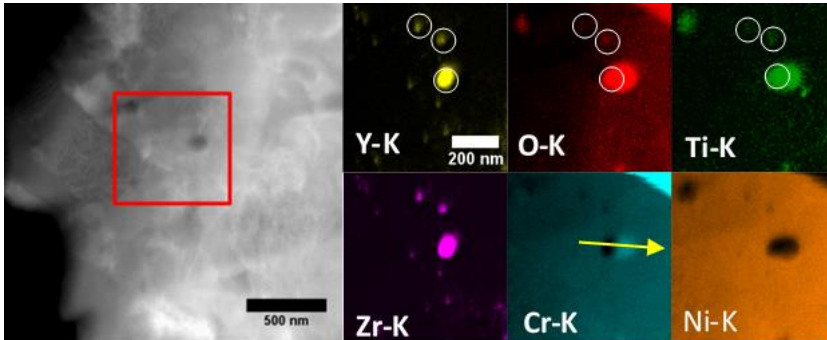
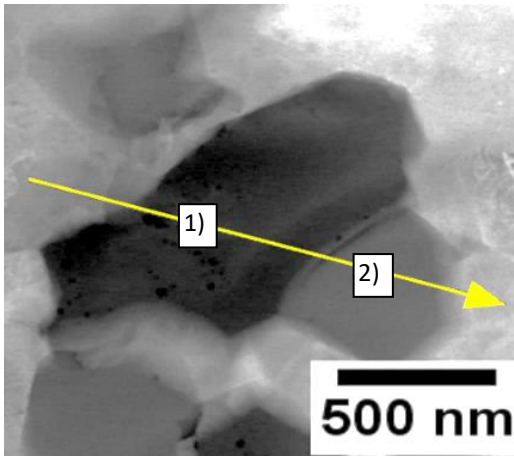
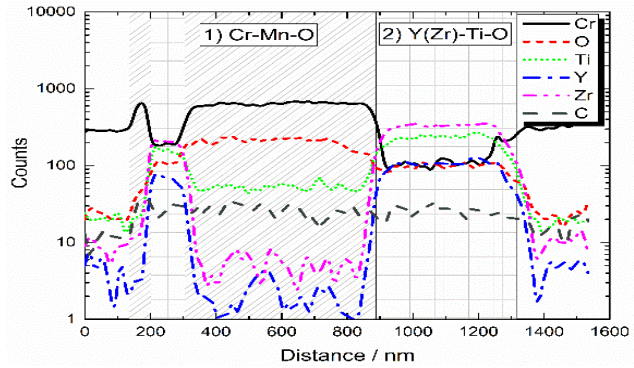


Abbildung 8.2: STEM EDX Aufnahme von geglähtem Pulver der B2-Ti (MSXII) nach 440 Stunden bei 900 °C.



Messpunkt	Element	wt. %	
Matrix	Fe	68.5	
	Cr	14.7	
	Ni	16.0	
	C	0.3	
1)	Cr	42.5	
	Cr-Mn-Ti-O	Mn	24.8
		O	21.9
		C	3.1
		V	2.7
		Ti	1.2
2)	Y(Zr)-Ti-O	Zr	48.7
		Y	24.7
		Ti	11.9
		O	7.1
		Cr	6.9
	C	2.6	

Abbildung 8.3: STEM EDX Aufnahme von geglähtem Pulver der B2-Ti (MSXII) nach 440 Stunden bei 1100 °C mit einem Linienscan und der chemischen Analyse an 3 Punkten.

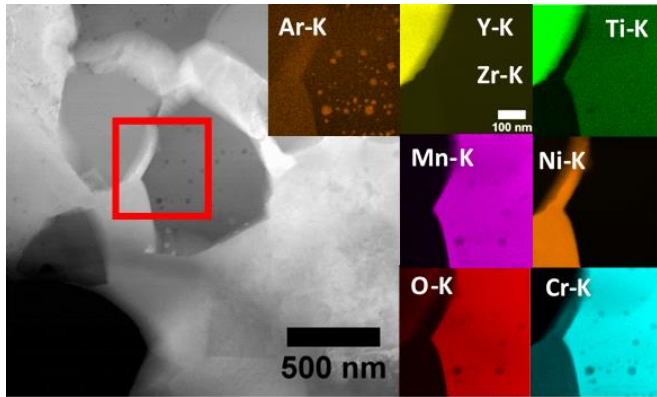


Abbildung 8.4: STEM EDX Aufnahme von geglühtem Pulver der B2-Ti (MSXII) nach 440 Stunden bei 1100 °C.

Einfluss von Kohlenstoff

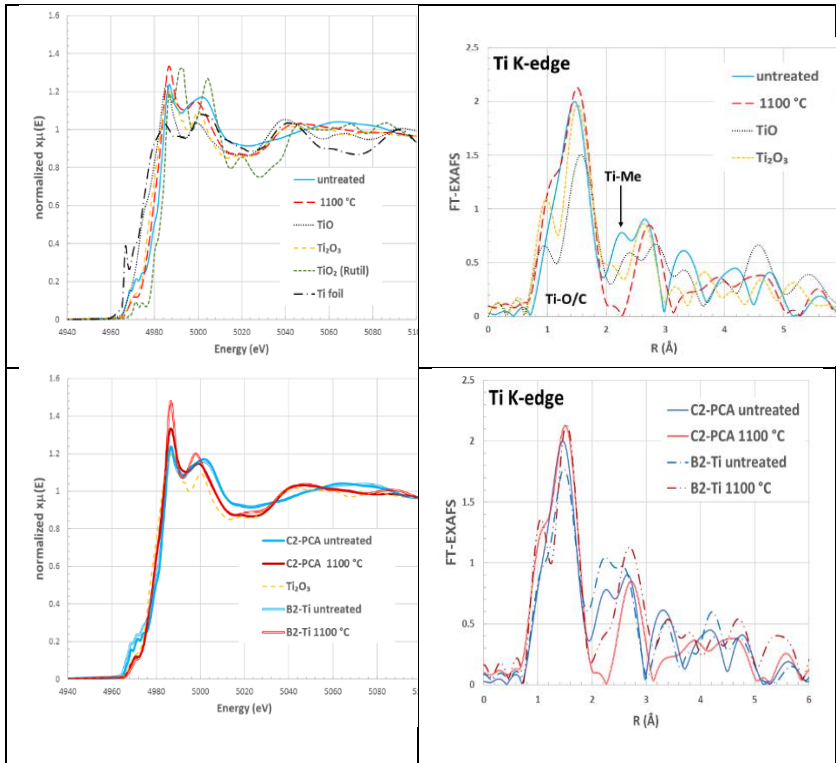


Abbildung 8.5: XANES und Fourier Transformierte des Ti K-edge EXAFS Spektrum von C2-PCA (MSXIII) im geblühtem und nicht geblühtem Zustand im Vergleich zu B2-Ti (MSXII) und Referenzspektren; Ti-Me zeigt den Peak für die metallische Phase des Titans im FT-EXAFS an.

Charakterisierung der Dispersoide

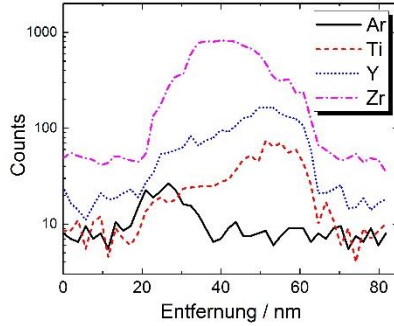


Abbildung 8.6 Linienprofil einer zirkoniumreichen Ausscheidung der MSVI

Auswertung der Entwicklung der Partikel bei Wärmebehandlung

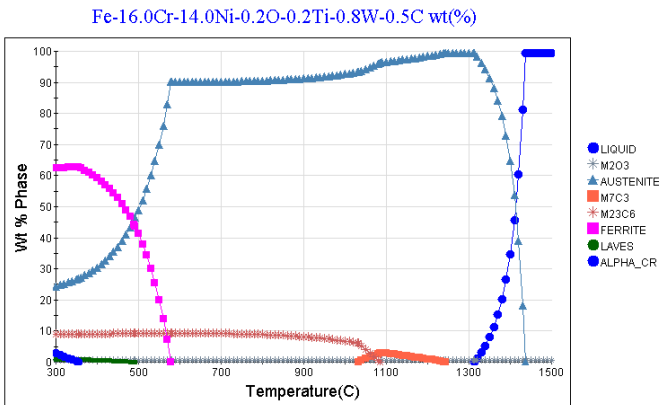


Abbildung 8.7: Thermodynamische Simulationen (mit JMat Pro) einer austenitischen legierung kohlenstoffreichen Legierung (0,5 wt. %).

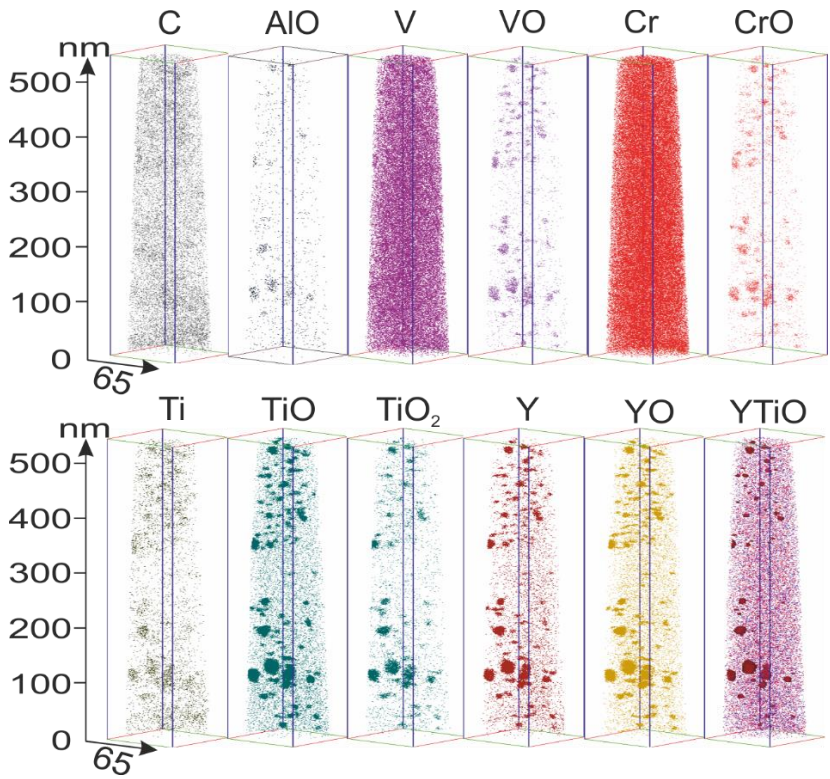


Abbildung 8.8: Veränderung der Mikrostruktur der MSXIII.5 nach einer thermischen Behandlung von 2 Stunden bei 1100 °C.

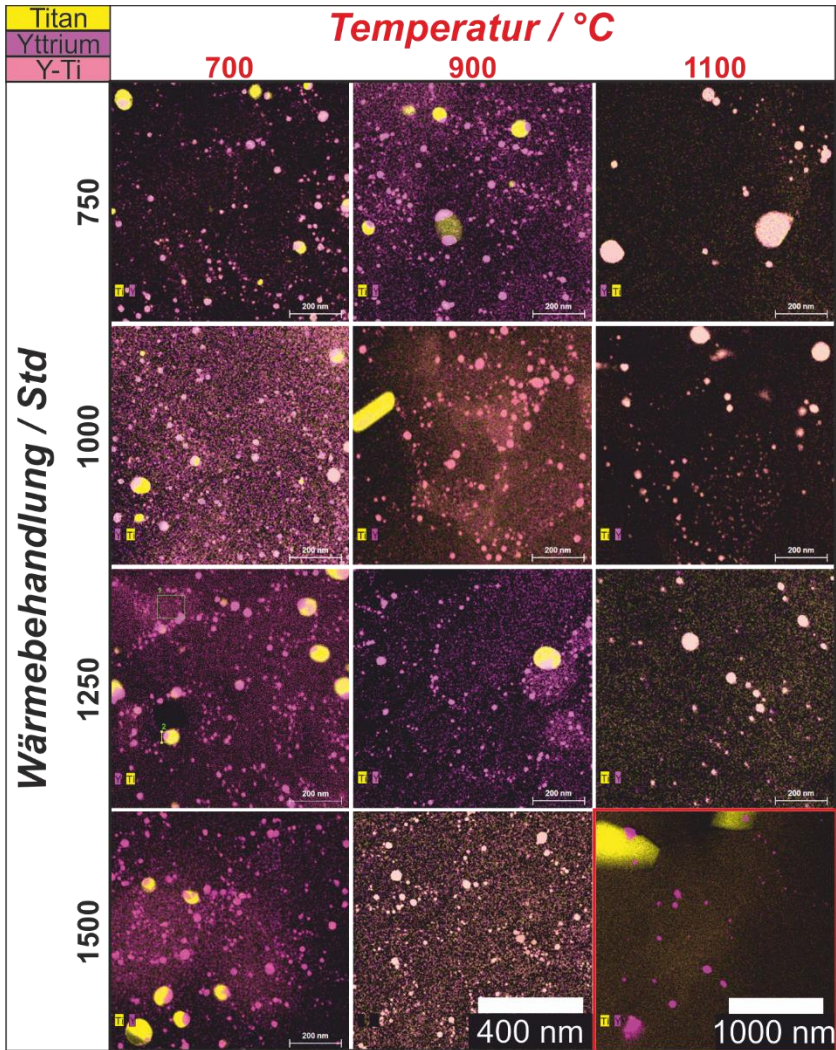


Abbildung 8.9: Vergleich der Partikelzusammensetzung und deren Größe für drei Temperaturen und vier Wärmebehandlungsdauern in Anwesenheit eines kohlenstoffhaltigen PCAs; Maßbalken beträgt für alle Bilder 400 nm, außer unten rechts.

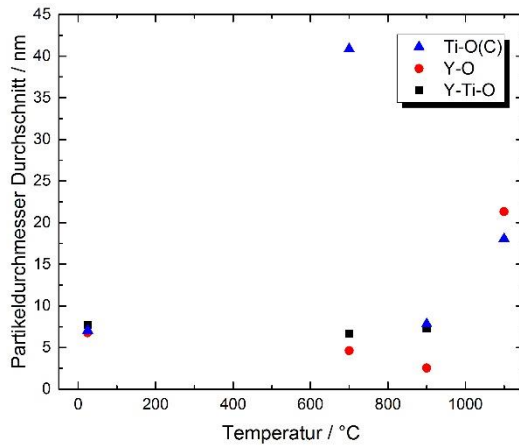


Abbildung 8.10. Stark streuende Mittelwerte der Partikeldurchmesser nach einer Auslagerung von 1500 Stunden bei der jeweiligen Temperatur.

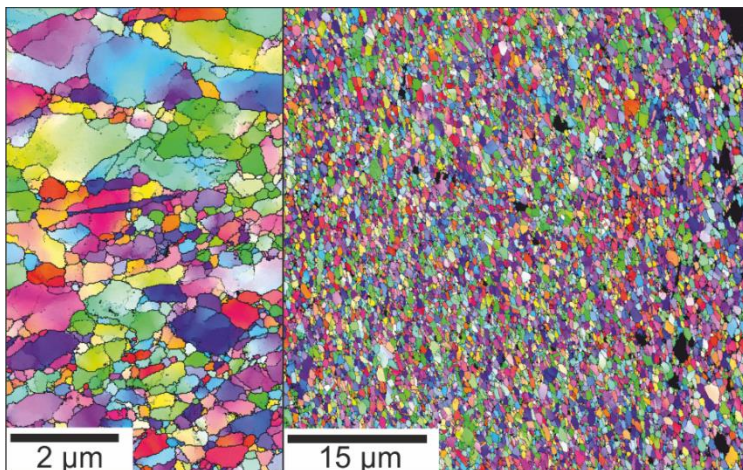


Abbildung 8.11: IPF der MSVI (links) und der MSIX (rechts) im heißgewalzten Zustand; Normale der Bildebene ist parallel zur Walzrichtung.

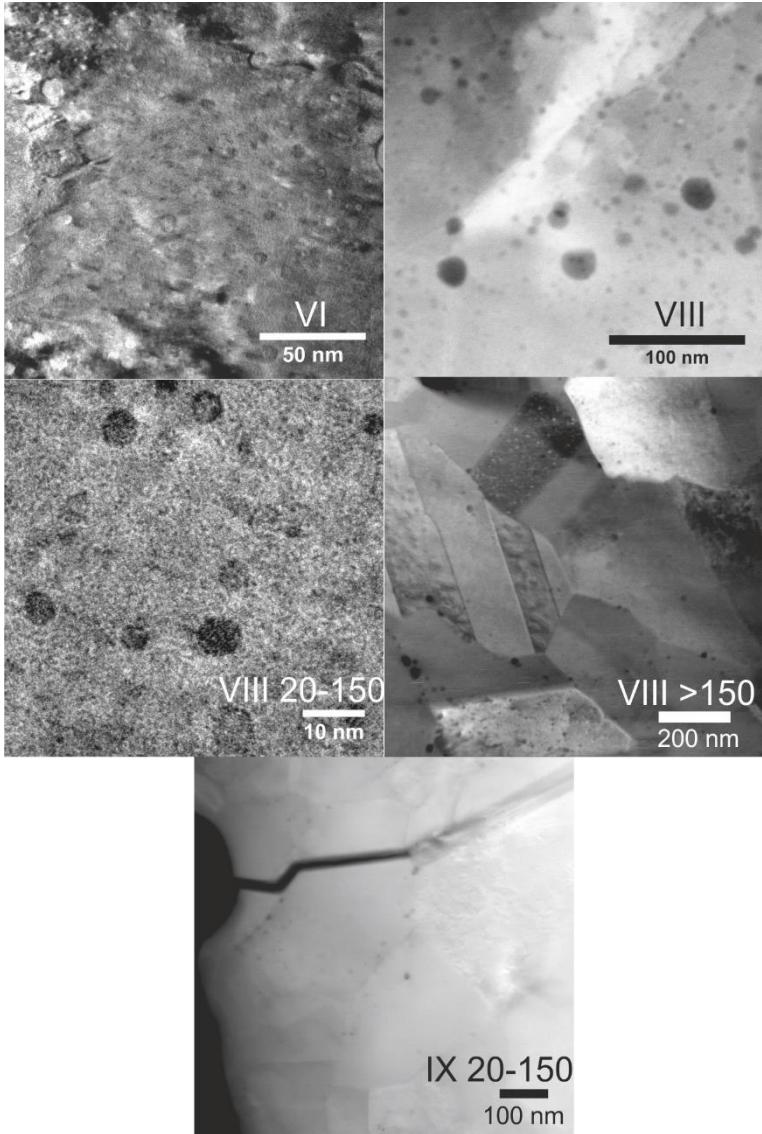


Abbildung 8.12: TEM Bilder der heißgewalzten Bleche der MSVI, VIII und IX.

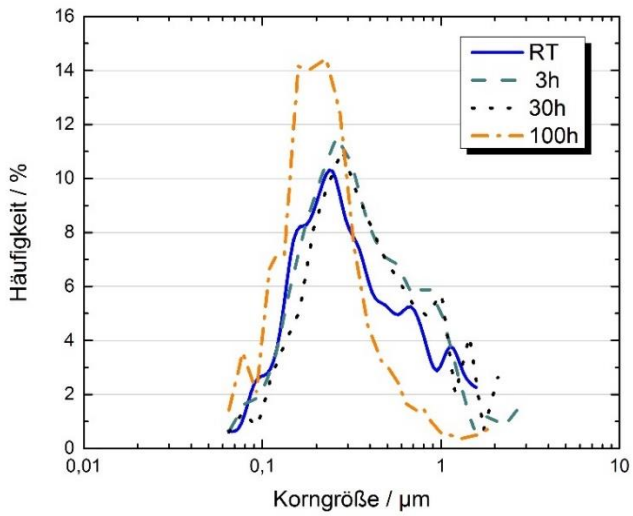


Abbildung 8.13: Korngrößenvergleich der MSVIII nach einer Wärmebehandlung bei 1100 °C.

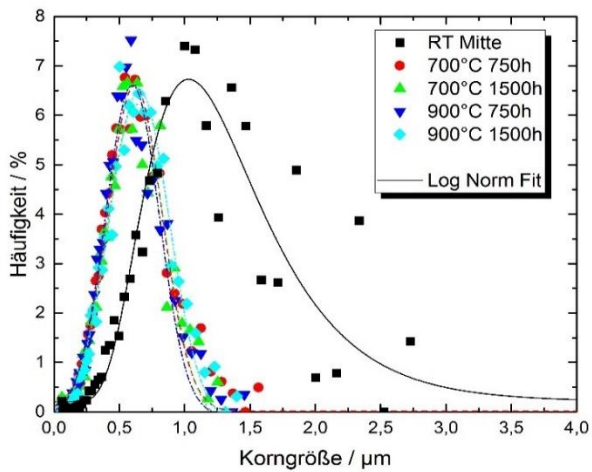


Abbildung 8.14: Log Normal Verteilung der Korngröße der MSXIV vor und nach der Wärmebehandlung.

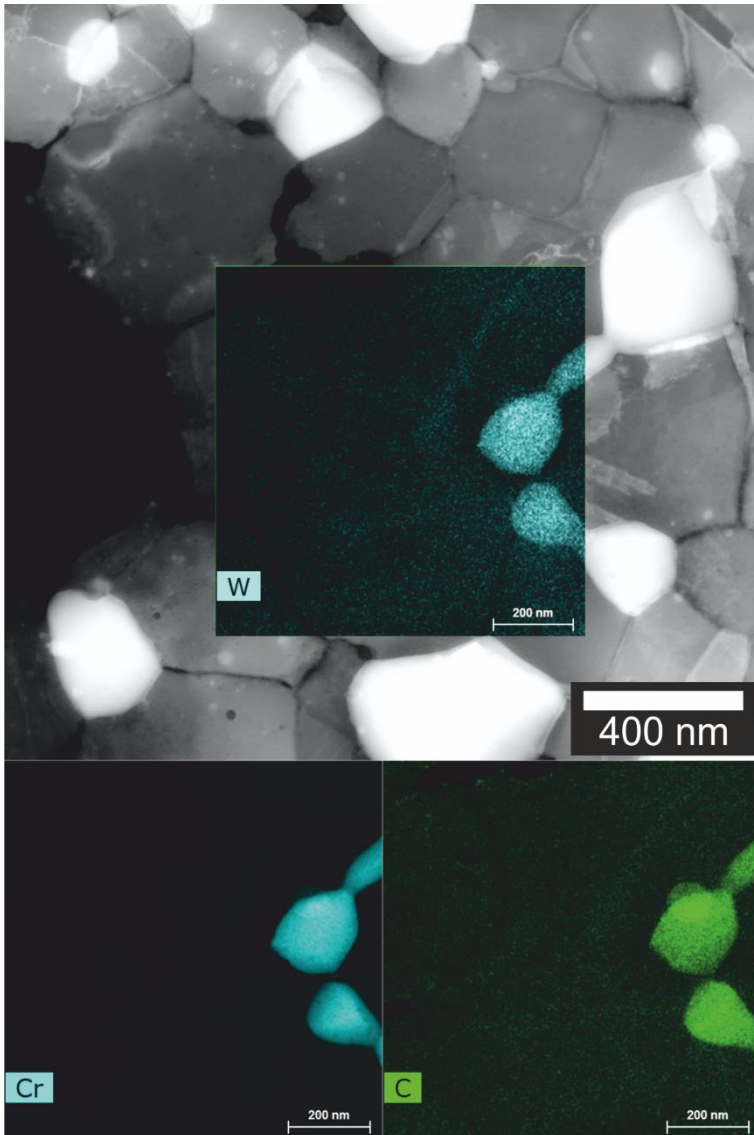


Abbildung 8.15: Einfluss von W, Cr und C auf MSXIV nach Wärmebehandlung bei 900 °C für 1250 Stunden.

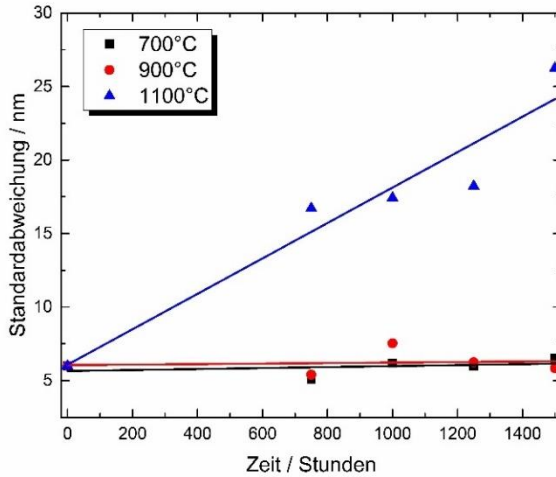


Abbildung 8.16: Standardabweichung der in Abbildung 5.54 dargestellten Mittelwerte der Partikelgrößen.

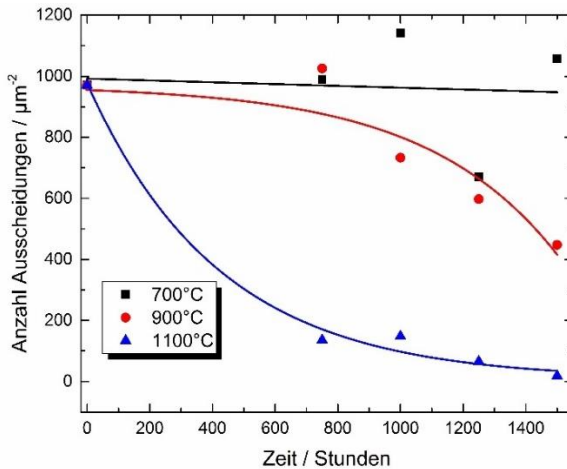


Abbildung 8.17: Veränderung der Anzahl an gezählten Ausscheidungen in dem Stab der MSXIV beim Glühen; hyperbelförmige Abnahme der Partikel wie prognostiziert durch die Quelle [144].

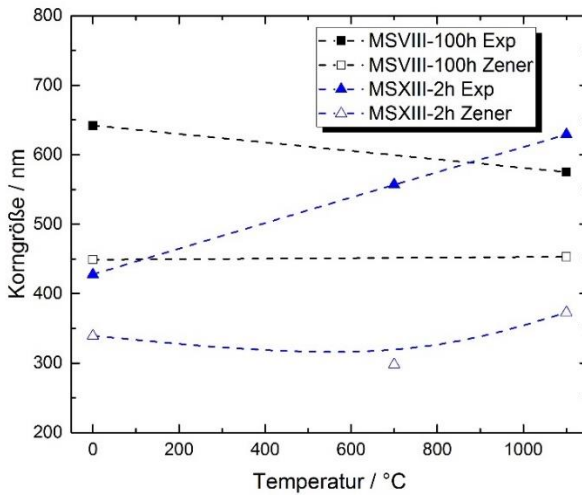


Abbildung 8.18: Korngröße der MSVIII und MSXIII nach dem Glühen im Vergleich zu den kalkulierten Korngrößen.

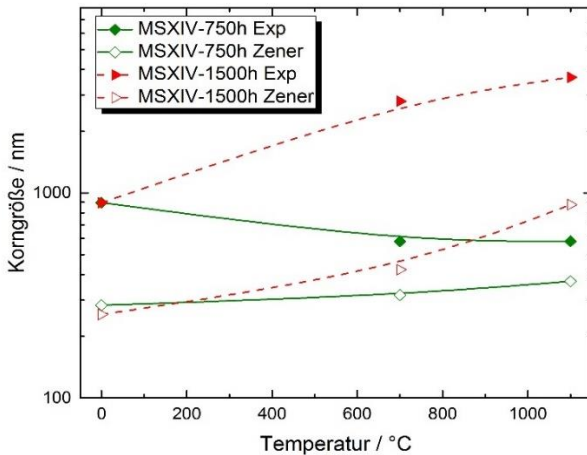


Abbildung 8.19: Korngrößenveränderung (Experiment & Zener) der MSXIV bei sehr langer Wärmebehandlung.

Mechanische Eigenschaften

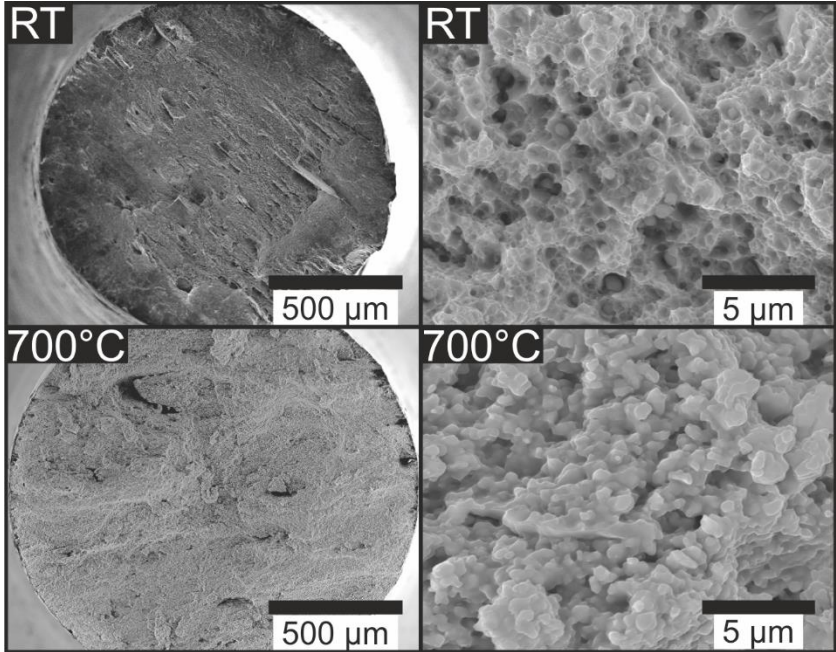


Abbildung 8.20: Vergleich der Bruchfläche von zwei Zugversuchsproben der MSVI nach dem Versuch bei Raumtemperatur und bei 700 °C.

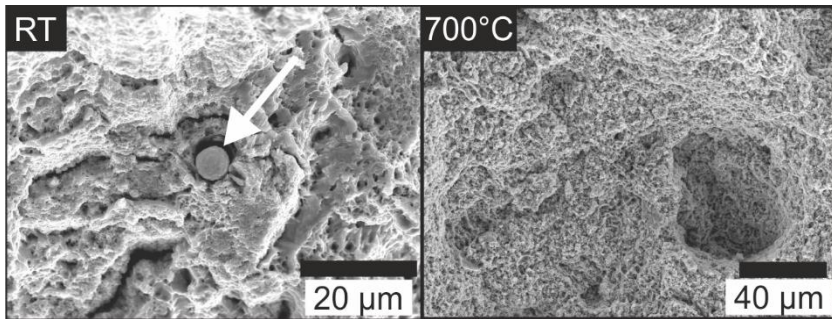


Abbildung 8.21: Bruchfläche einer Zugprobe der MSXVI getestet bei Raumtemperatur und bei 700 °C. Mit einem Pfeil ist ein stark vergrößertes rundes Titanoxidpartikel gekennzeichnet.

Tabelle 8.3: Chemische Zusammensetzung der MSXV und XVI.

Bezeichnung	MSXV (ohne Y)		MSXVI	
	MW	SD	MW	SD
Parameter				
C	0,0832	0,0070	0,106	0,001
N	0,0905	0,0019	0,134	0,004
O	0,111	0,006	0,133	0,012
Ti	0,168	0,001	0,171	0,001
Cr	14,0	0,1	14,3	0,1
Fe	68,8	0,2	71,5	0,3
Ni	14,3	0,1	10,7	0,3
Y	0,143	0,082	0,522	0,002
W	0,973	0,006	1,00	0,003
Summe	98,6687		98,566	

MW: Mittelwert; SD: Standardabweichung

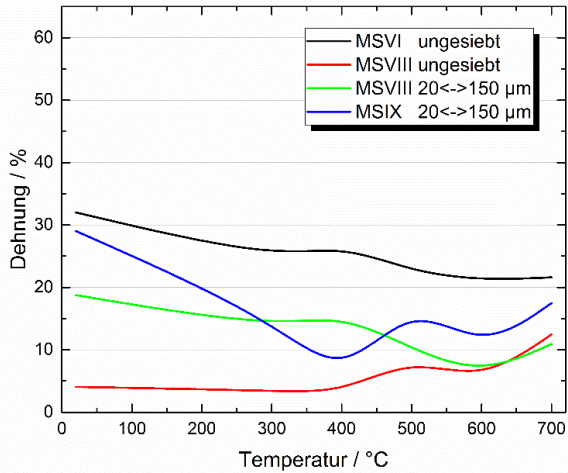


Abbildung 8.22: Bruchdehnung aller heißgewalzten Materialien im Überblick.

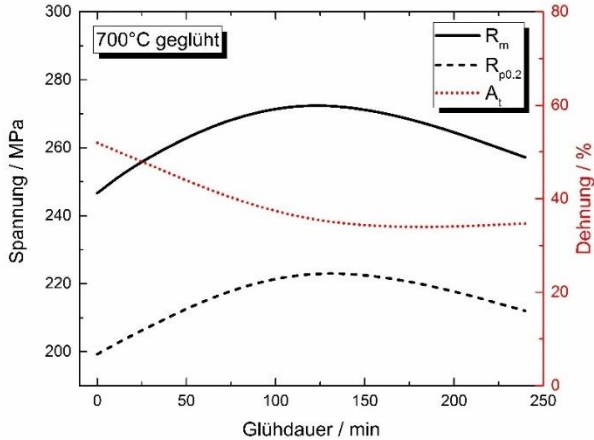


Abbildung 8.23: Einfluss einer Glühung bei 700 °C auf die Ergebnisse bei Zugversuchen der MSXVI nach jeweils 60, 120, 180 und 240 Minuten Haltezeit vor Versuchsbeginn.

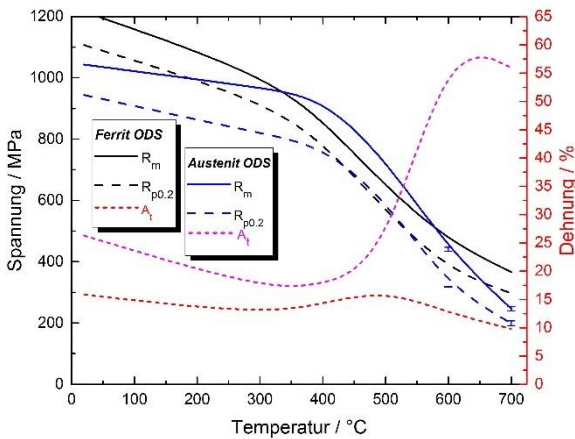


Abbildung 8.24: Vergleich der am KIT produzierten besten austenitischen (MSXVI) und ferritischen ODS Legierung.

Tabelle 8.4: Volumenteile der einzelnen Elemente in den Legierungen MSVI, IX, VIII.

Element	Dichte / g/cm ³	Molare Masse / g/mol	VI	IX	VIII
Fe	7,87	55,9	0,6335	0,6611	0,6518
Cr	7,19	52	0,167	0,163	0,161
Ni	8,9	58,7	0,137	0,146	0,14
W	19,35	183,8	0,009	0,012	0,016
Ti	4,54	47,9	0,002	0,0013	0,0015
Y	4,47	88,9	0,0019	0,0017	0,0019
Zr	6,51	91,2	0,045	0,013	0,025
O	1,43	16	0,0038	0,0013	0,0025
C	2,26	12	0,0008	0,0006	0,0003
N	1,25	14	-	-	-
MSVI	7,89759				
MSIX	8,007773				
MSVIII	8,025162				

Tabelle 8.5: Verwendete Daten für die Berechnung der Streckgrenze.

Eigenschaften	MSVI	MSVIII	MSVIII 20-150 μm	MSIX 20-150 μm
Partikeldurchmesser / m	1,35E-09	2,93E-09	1,18E-09	2,33E-09
Volumenanteil / -	0,0105	0,0089	0,0089	0,00809
Korngröße / μm	0,69	0,353	0,69	0,665
Partikelabstand / μm	0,02143	0,05489	0,02211	0,048
Hall-Petch Koeffizient K_y / $\text{MPa} * \sqrt{\text{m}}$	164	164	164	164
Peierls Spannung	41	41	41	41
Clusterdichte / m^{-3}	1,20E+23	1,20E+23	1,20E+23	1,20E+23

Tabelle 8.6: Berechnete Werte der Streckgrenzen der heißgewalzten Bleche.

($\alpha=0,38$)	Mahlstudie			
Spannung / MPa	MSVI	MSVIII	MSVIII 20-150 μm	MSIX 20-150 μm
Peierls Spannung	41			
Versetzungsverfestigung	181	210	173	183
Partikelverfestigung	490	280	437	290
Hall-Petch	197	276	197	201
Lineare Summe	909	807	849	715
rms	750	632	697	562
Experiment	848	821	831	776

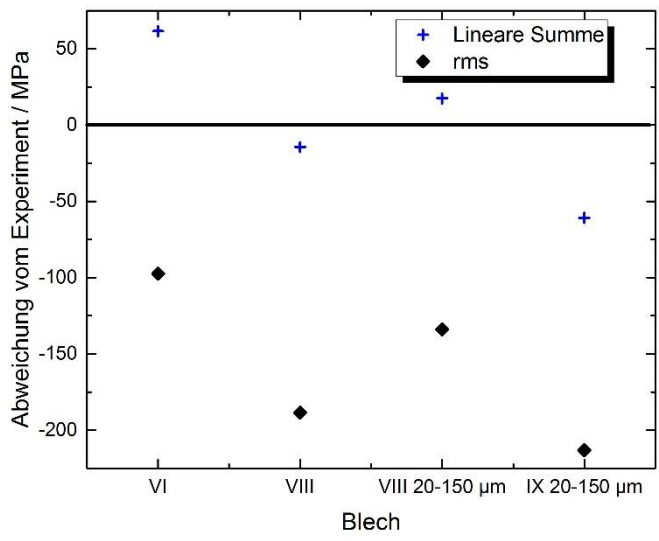


Abbildung 8.25: Abweichung der durch zwei Methoden errechneten Werte für die Streckgrenze und den durch die Experimente erhaltenen Werten.

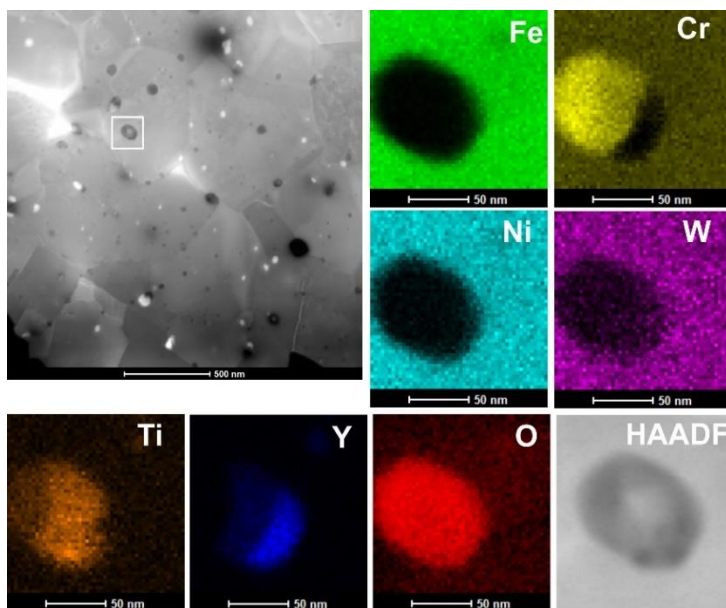


Abbildung 8.26: HAADF Bild mit der Darstellung der Elementverteilung der MSXVI (Aufnahme von Herrn Dr. Litvinov).

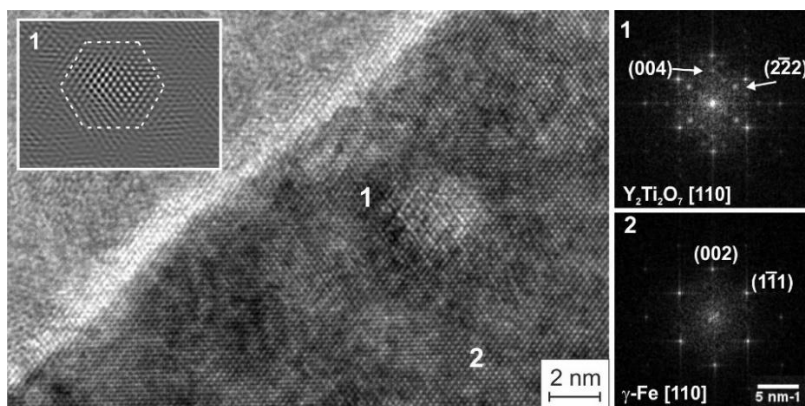


Abbildung 8.27: Orientierung der Ausscheidungen, ermittelt durch ein HRTEM Bild neben den FFT Bildern der MSXVI (Aufnahme von Herrn Dr. Litvinov).

Tabelle 8.7: Experimentell bestimmte chemische Zusammensetzung vom Pulver der MSXI nach zwei Mahlschritten.

Element	MSXVI	
	wt. %	Abweichung
C	0,104	0,003
N	0,110	0,005
O	0,0801	0,0005
Ti	0,1421	0,0003
Cr	14,83	0,03
Fe	67,37	0,05
Ni	14,26	0,01
Y	0,247	0,001
W	1,448	0,003

Technische Zeichnungen

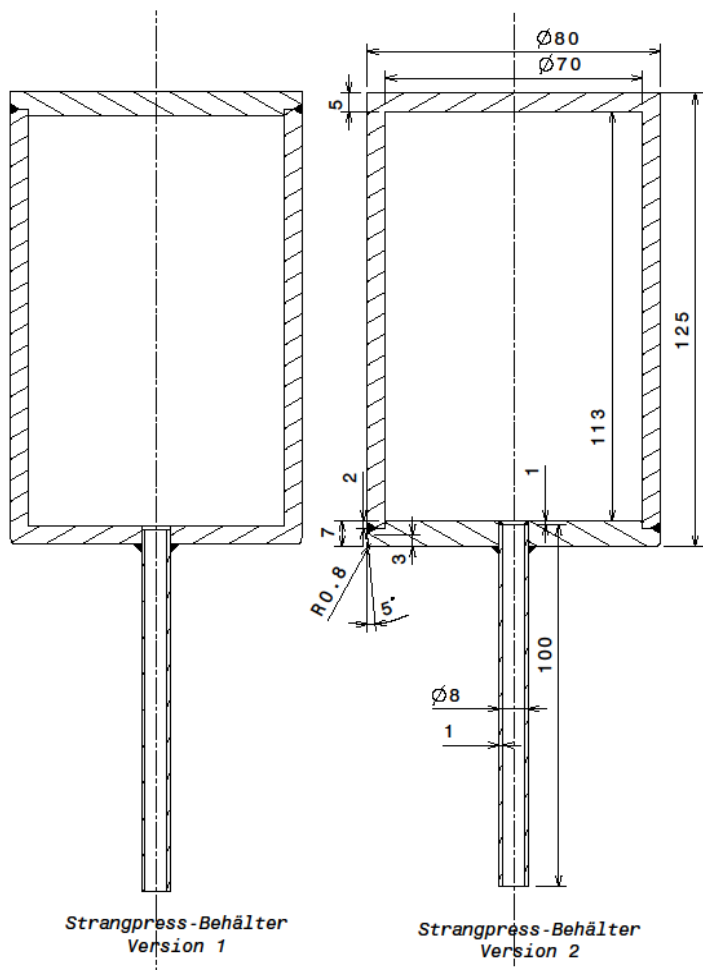


Abbildung 8.28: Erste Extrudierkapsel V1 in zwei Ausführungen. Nur Version 2 wurde benutzt.

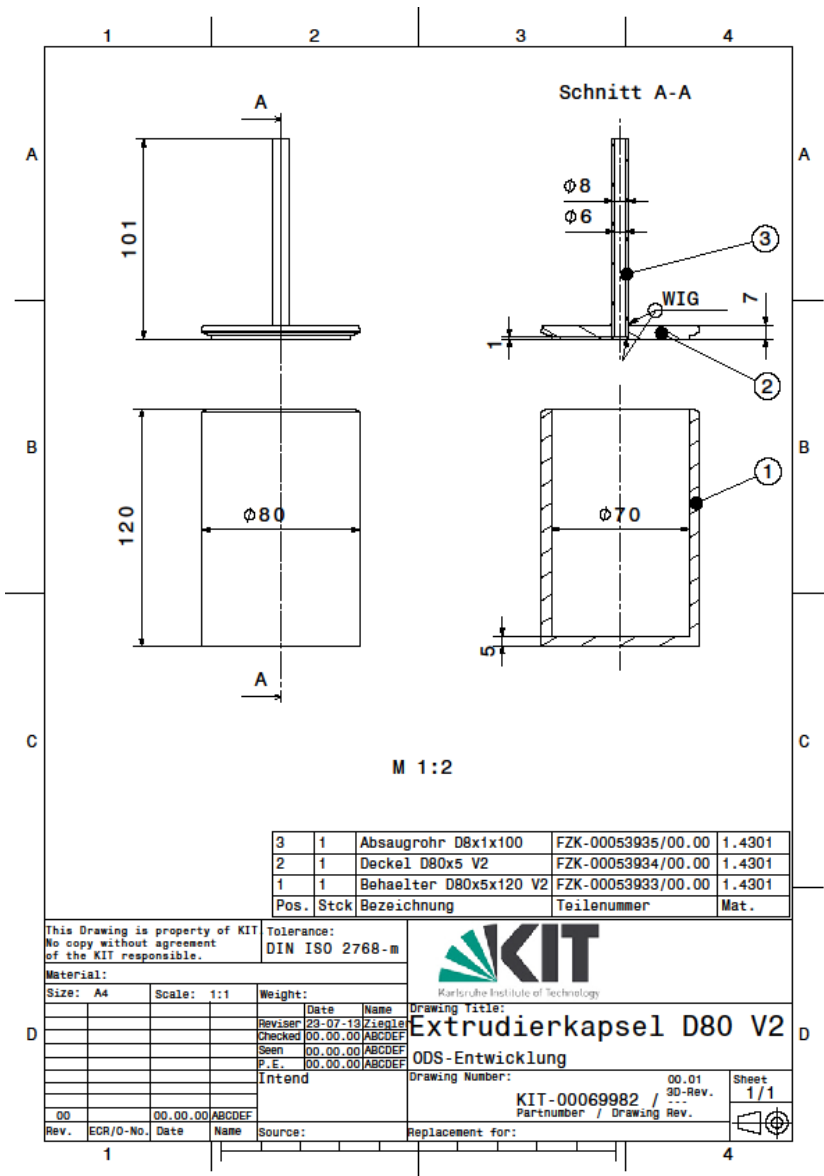


Abbildung 8.29: Extrudierkapsel V2.

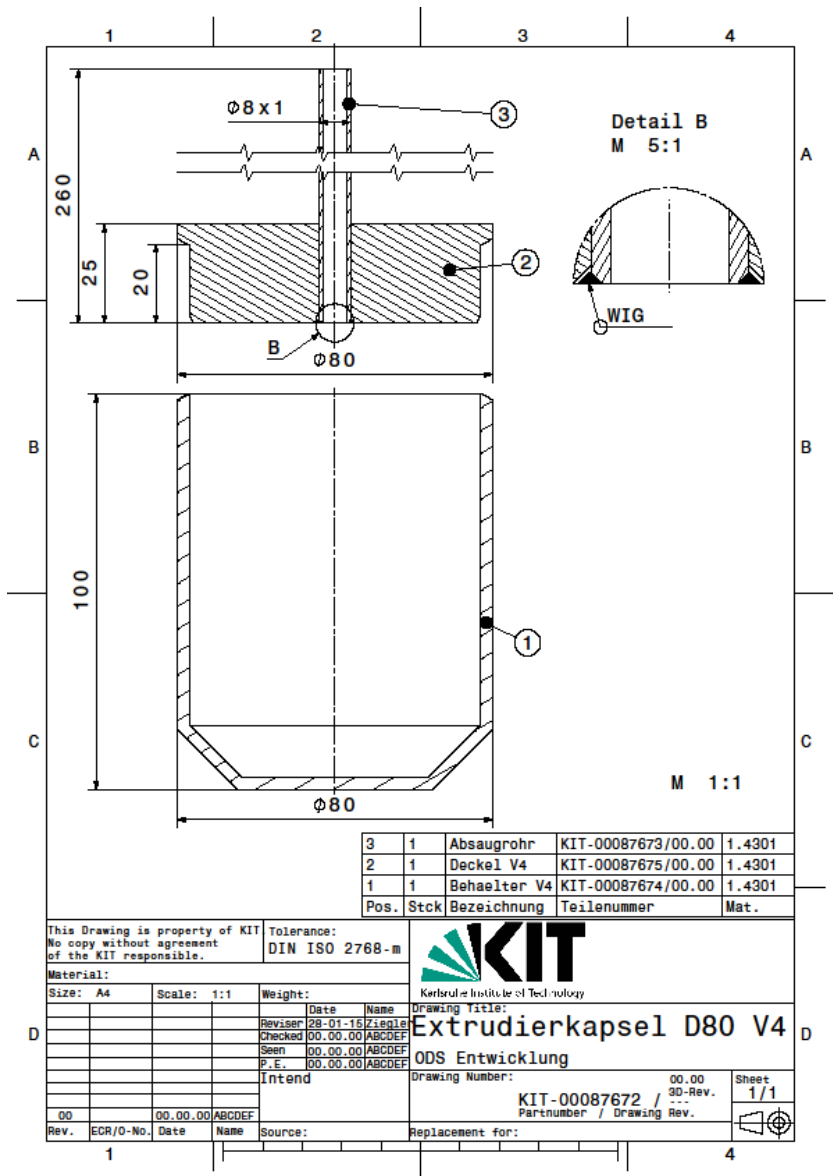


Abbildung 8.30: Extrudierkapsel V3 und V4; Unterschied nur in der Materialauswahl.

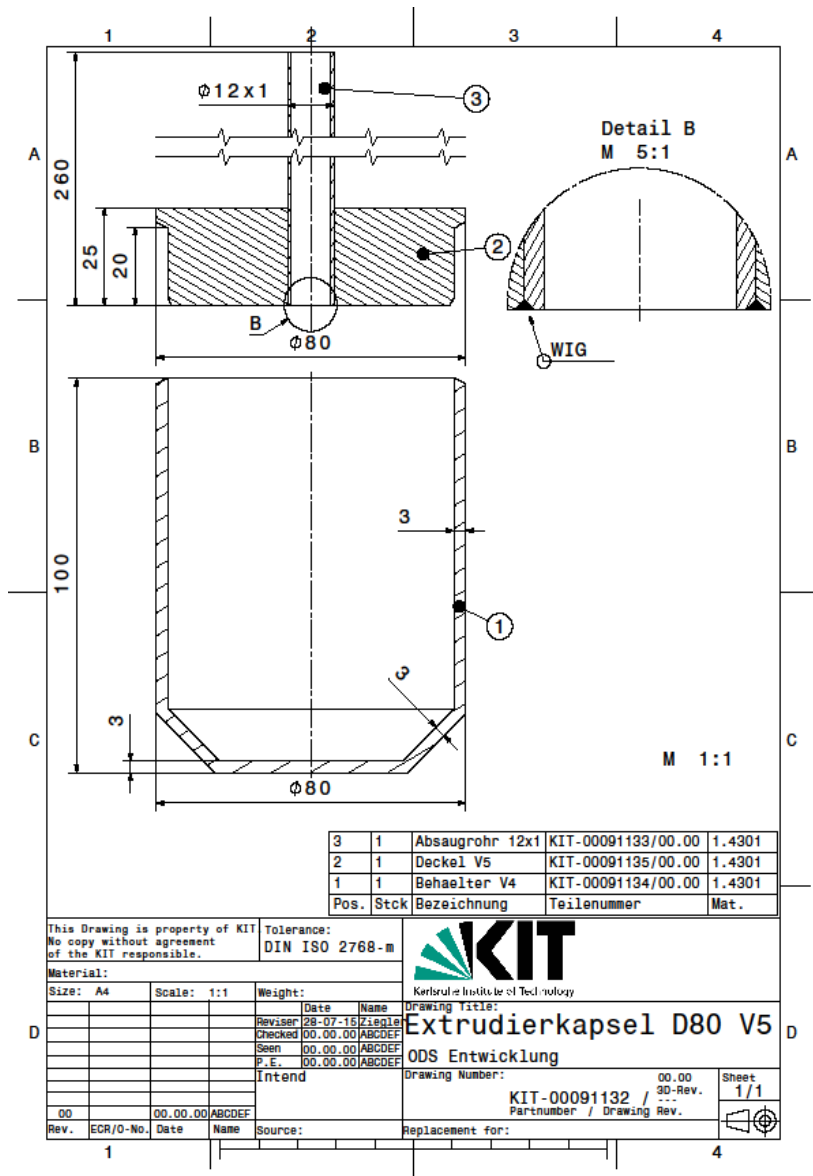


Abbildung 8.31: Extrudierkapsel V5.

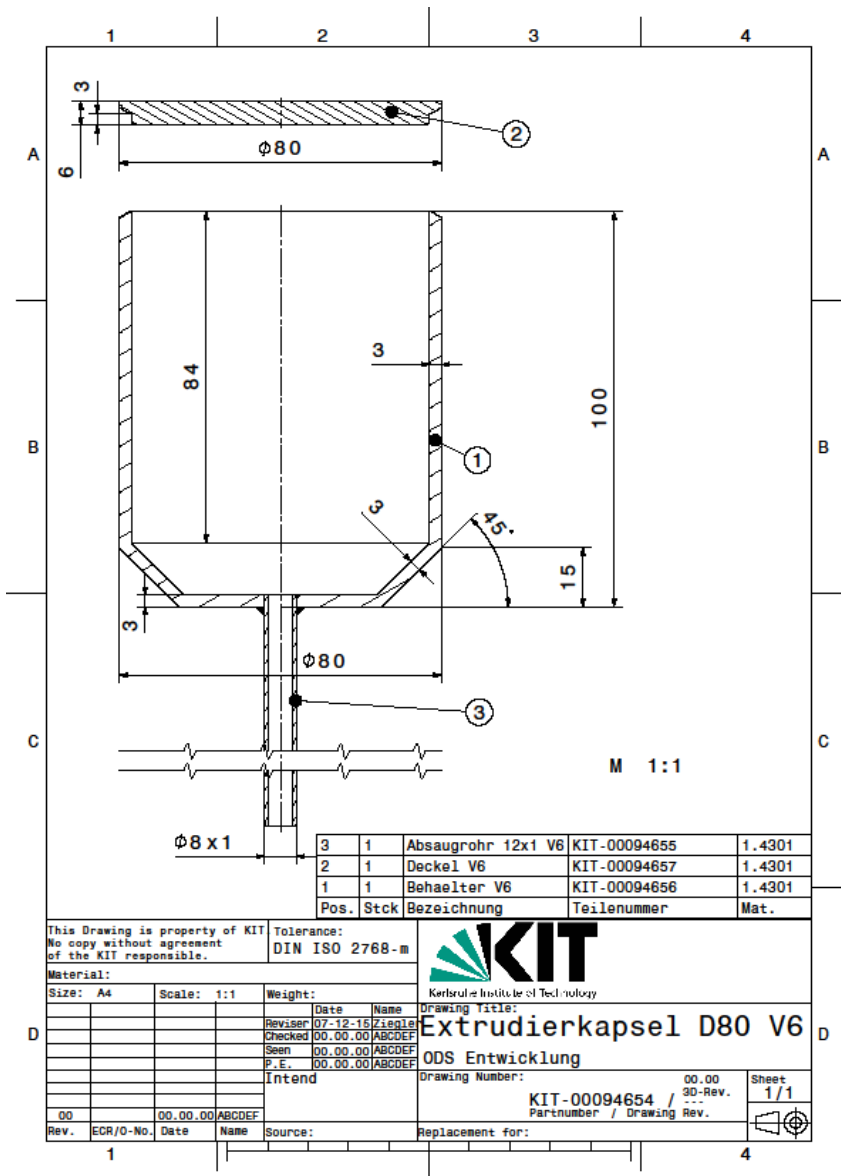
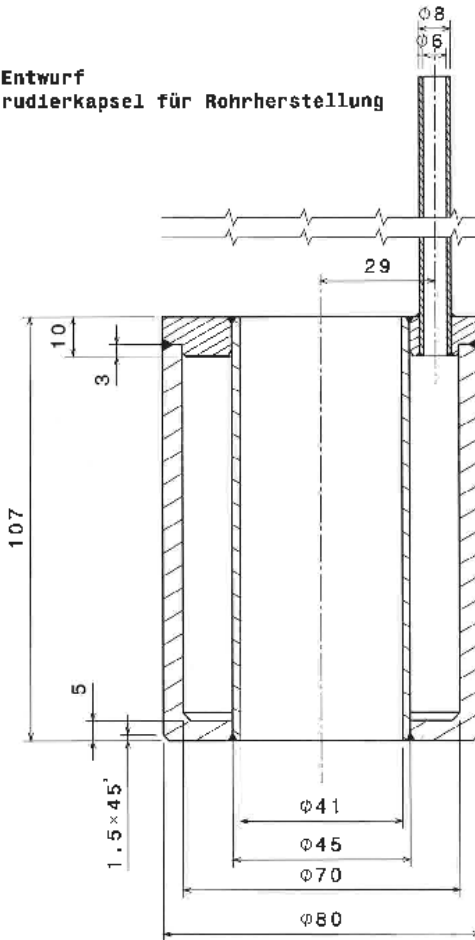


Abbildung 8.32: Extrudierkapsel V6 in der finalen Version.

1. Entwurf
Extrudierkapsel für Rohrherstellung



R. Ziegler, KIT-CN, IAM-AWP

Stand 11.07.2014

Abbildung 8.33: Rohrextrudierkapsel, erste Ausführung.

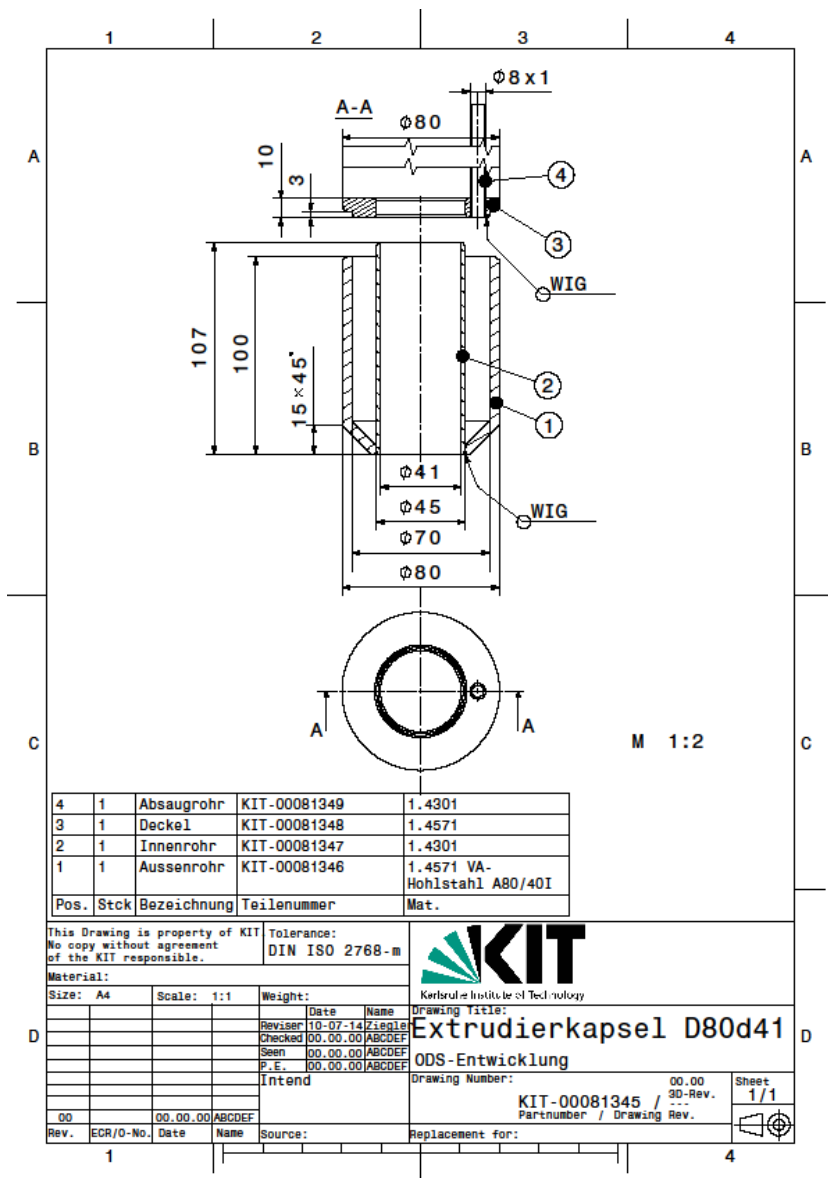


Abbildung 8.34: Rohrextrudierkapsel V1.

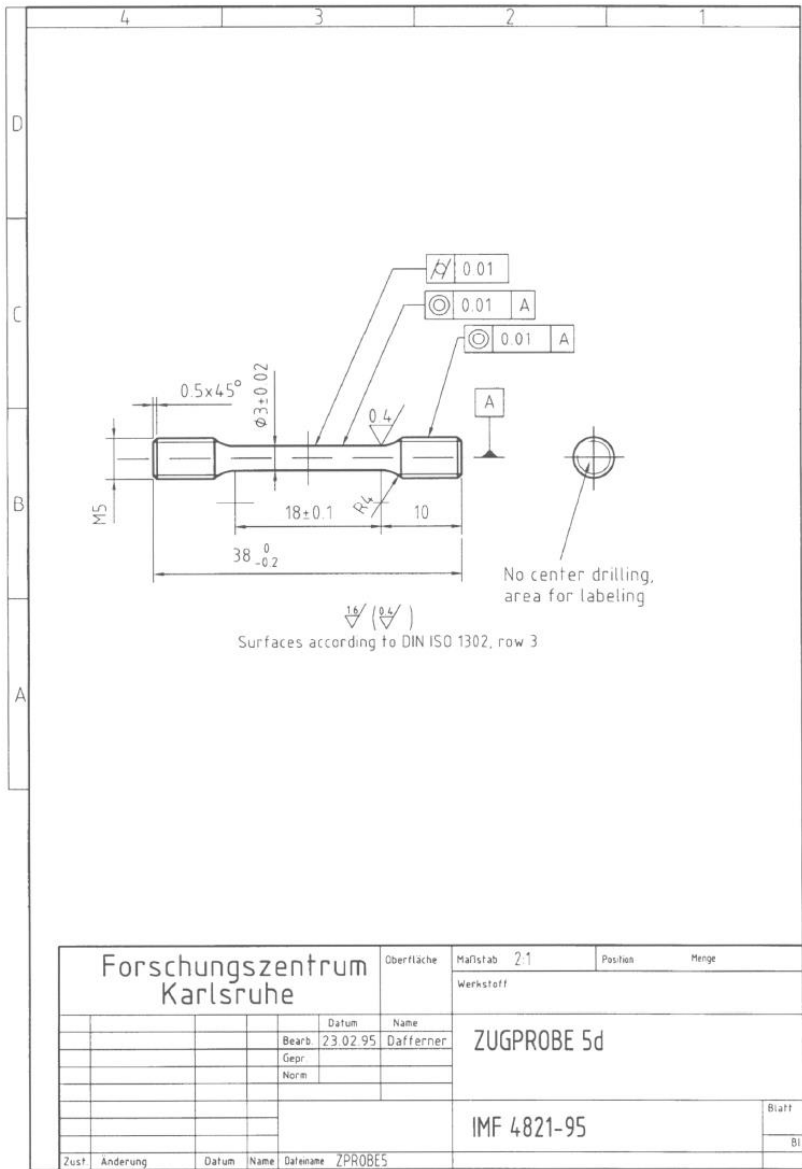
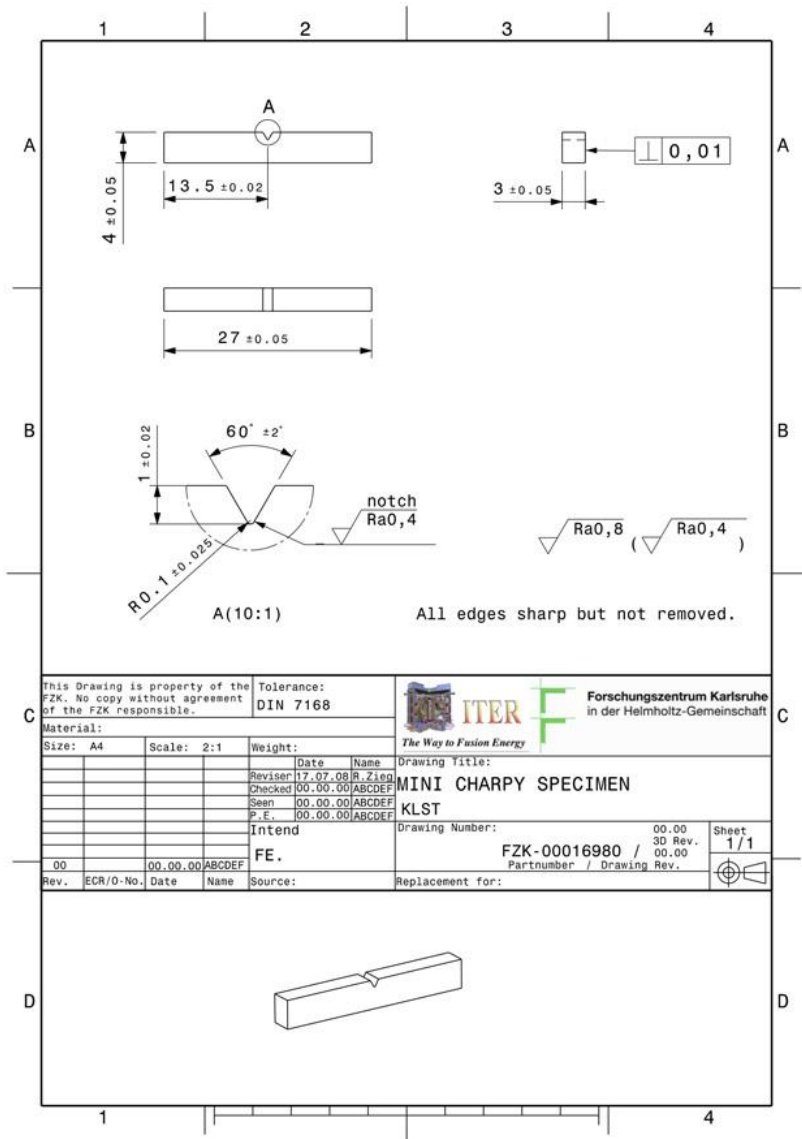


Abbildung 8.36: Geometrie der verwendeten Zugproben.




This Drawing is property of the FZK. No copy without agreement of the FZK responsible.		Tolerance: DIN 7168		 ITER  Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft	
Material:		Weight:		Drawing Title:	
Size: A4	Scale: 2:1	Date	Name	MINI CHARPY SPECIMEN	
		Revised	17.07.08 R. Zieg	KLST	
		Checked	00.00.00 ABCDEF	Drawing Number:	
		Seen	00.00.00 ABCDEF	00.00 3D Rev. 1/1	
		P.E.	00.00.00 ABCDEF	FZK-00016980 / 00.00	
		Intend		Partnumber / Drawing Rev.	
		FE.		Replacement for:	
00	00.00.00 ABCDEF	Source:			
Rev.	ECR/O-No.	Date	Name		

Abbildung 8.37: Geometrie der verwendeten Kerbschlagproben.