

# **Einfluß der Warmumformung auf die Gefügebildung und Festigkeit der Molybdänlegierung TZM**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

angenommene  
**DISSERTATION**  
von

Dipl.-Ing. Tobias Mrotzek

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2017  
Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier  
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Anton Möslang



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-ND 4.0):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.de>

## Zusammenfassung

Die Legierung TZM (0.5Gew.-% Titan, 0.08Gew.-% Zirkon, 0.01-0.04Gew.-% Kohlenstoff) hat wegen ihrer Hochtemperaturfestigkeit und Kriechbeständigkeit vor allem als Konstruktionswerkstoff für Hochtemperaturanwendungen oder als Tellermaterial in Drehanodenanwendungen hohe Bedeutung erlangt. Wie die meisten Molybdänbasislegierungen stammt auch TZM aus den 50er bzw. 60er Jahren und wurde ursprünglich auf Basis einer schmelzmetallurgischen Fertigungsroute entwickelt. Die schmelzmetallurgische Herstellung konnte sich allerdings in kommerziellem Maßstab nicht durchsetzen. TZM wird heute vorwiegend auf pulvermetallurgischem Weg erzeugt. An dieser Stelle soll bewußt gemacht werden, dass sich die pulvermetallurgisch erzeugte Legierung grundsätzlich von der des schmelzmetallurgisch erzeugten Materials unterscheiden muss. Da die ausgezeichneten Hochtemperatureigenschaften der Legierung primär der festigkeitssteigernden Wirkung von karbidischen Ausscheidungen zugeschrieben wird, stellt sich die Frage, ob im pulvermetallurgischen Material die gleichen festigkeitssteigernden Mechanismen wirksam sind. Aus früheren Untersuchungen ist zudem bekannt, dass ohne eine geeignete Warmumformung die gewünschten mechanischen Eigenschaften des pulvermetallurgischen Materials nicht eingestellt werden können. Die genauen Zusammenhänge sind jedoch unbekannt. Schwerpunkt dieser Arbeit ist deshalb die Untersuchung der Warmumformung auf die Festigkeit von pulvermetallurgisch hergestelltem TZM. Dem wird eine genauere Untersuchung der Phasenbildung beim Sintern vorangestellt.

Dazu wurden zunächst Proben über eine industrielles pulvermetallurgisches Fertigungsverfahren hergestellt und hinsichtlich der Bildung von Ausscheidungen sowie des Einflusses der Ausscheidungen auf die Festigkeit untersucht. Es wurde festgestellt, daß im Unterschied zur schmelzmetallurgischen Variante keine festigkeitswirksamen Zr- und Ti-Karbid gebildet werden. Das Hauptlegierungselement Titan bildet mit Molybdän Mischkristalle und liegt fast vollständig im Molybdängitter gelöst vor. Anhand von Härtemessungen sowie Zugversuchen bei Raumtemperatur und 500°C wurden der Einfluß der Mischkristallhärtung untersucht. Ein technologisch relevanter Festigkeitsbeitrag durch Mischkristallbildung wurde nicht nachgewiesen.

Die Festigkeit der Legierung TZM wird also hauptsächlich durch die Umformung bzw. Warmumformung bestimmt. In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit des Warmumformgrades untersucht. Im Verlauf der Warmumformung bildet TZM eine Substruktur ähnlich einer Zell-Block-Struktur aus.

Anhand von Zugversuchen wurden die Festigkeiten bzw. Dehngrenzen nach verschiedenen Umformungen im Temperaturbereich zwischen 253K und 1473K sowie bei Dehnraten zwischen  $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bis  $1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Die Daten zeigen die für krz Metalle typische starke Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit unterhalb einer Übergangstemperatur  $T_{ii}$ . Das athermische Festigkeitsniveau und damit die Hochtemperaturfestigkeit nimmt mit dem Umformgrad deutlich zu. Außerdem treten lokale Festigkeitsmaxima bei rund 360K, 570K sowie zwischen 900K und 1000K auf. Diese Maxima werden durch Wechselwirkung von Fremdatomen mit gleitenden Versetzungen verursacht. Die experimentell ermittelten Daten lassen sich mit einem von *Cheng et al.* modifiziertem MTS-Modell beschreiben.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen zur Plastizität und Festigkeit metallischer Werkstoffe</b>	<b>4</b>
2.1	Allgemeine Beschreibung der Fließspannung . . . . .	4
2.2	Thermisch aktivierte Versetzungsbewegung in kubisch raumzentrierten Metallen . . . . .	5
2.3	Festigkeitssteigerung durch Mischkristallbildung . . . . .	8
2.3.1	Parelastische Wechselwirkung . . . . .	9
2.3.2	Dielastische Wechselwirkung . . . . .	10
2.3.3	Kombination des par- und dielastischen Effektes . . . . .	10
2.3.4	Änderung der kritischen Schubspannung durch Mischkristallhärtung . . . . .	12
2.4	Verfestigung in Folge plastischer Verformung . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Eigenschaften und Gefüge von pulvermetallurgischem TZM typischer Produktionsrouten</b>	<b>19</b>
3.1	Herstellung des Referenzmaterials . . . . .	19
3.1.1	Pulvervorbereitung, Legieren und Sintern . . . . .	19
3.1.2	Umformung Route 1 - Schmieden . . . . .	20
3.1.3	Umformung Route 2 - Schmieden+Walzen . . . . .	21
3.2	Chemische Zusammensetzung des TZM Referenzmaterials . . . . .	21
3.3	Mechanische Eigenschaften des TZM Referenzmaterials . . . . .	21
3.4	Wirkung der Legierungselemente Titan, Zirkon und Kohlenstoff . . . . .	24
3.4.1	Qualitative röntgenographische Phasenanalyse . . . . .	24
3.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Teilchen und Ausscheidungen . . . . .	25
3.4.3	Mikrosondenuntersuchungen . . . . .	27
3.4.4	Untersuchungen mit Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) . . . . .	30
3.5	Untersuchung der Gefügeevolution . . . . .	33
3.6	Schlussfolgerungen aus den bisher dargestellten Ergebnissen . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Untersuchung der Phasenbildung beim Sintern von TZM</b>	<b>37</b>
4.1	Versuchsprogramm zur Untersuchung der Phasenbildung . . . . .	37
4.1.1	Auswahl der Modelllegierungen . . . . .	37
4.1.2	Charakterisierung der Ausgangspulver und Pulveransatz . . . . .	38
4.1.3	Pulvervorbereitung und Pressen . . . . .	39
4.1.4	Sintern der Modelllegierungen . . . . .	40
4.2	Phasenanalyse der verschiedenen Mo-Versuchslegierungen . . . . .	40
4.2.1	Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz vor und nach dem Sintern . . . . .	40

4.2.2	Mo-Zr und Mo-Zr-C . . . . .	42
4.2.3	Mo-Ti und Mo-Ti-C . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Einfluss der Mischkristallbildung und Korngrößen auf die Festigkeit von TZM</b>	<b>48</b>
5.1	Herstellung von Mo-Ti Versuchslegierungen . . . . .	48
5.2	Untersuchung der Elementverteilung, chemischen Zusammensetzung und Dichte der Versuchslegierungen . . . . .	49
5.3	Einfluss des Titangehaltes auf den Gitterparameter . . . . .	50
5.4	Einfluss des Titangehaltes auf den Schubmodul . . . . .	52
5.5	Einfluss der Korngröße auf Härte und Dehngrenze . . . . .	55
5.6	Korngrößen der Mo-Ti Legierungen . . . . .	57
5.7	Einfluss des Titangehaltes auf Härte und Dehngrenze . . . . .	57
5.8	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Die Gefügeeolution im Verlauf der Warmumformung</b>	<b>62</b>
6.1	Herstellung von Probenmaterial über eine modifizierte Warmwalzroute	62
6.2	Probenentnahme und Präparation . . . . .	63
6.3	Gefügeuntersuchung im REM . . . . .	66
6.4	Lokale Orientierungsanalyse . . . . .	67
6.5	Analyse der Korn- und Subkorngrößen . . . . .	75
6.6	Substrukturuntersuchungen mit TEM . . . . .	78
6.7	Desorientierungsanalyse . . . . .	80
6.8	Texturanalyse . . . . .	83
<b>7</b>	<b>Die Entwicklung der Streckgrenze von TZM im Verlauf des Warmwalzens</b>	<b>88</b>
7.1	Zugversuche im Temperaturbereich zwischen 293K bis 1473K . . . . .	88
7.1.1	Zugversuche mit konstanter Prüfgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C . . . . .	89
7.1.2	Zugversuche mit unterschiedlichen Dehnraten im Temperaturbereich zwischen 20°C und 400°C . . . . .	90
7.2	Zugversuche und Dehnratenwechselversuche im Temperaturbereich zwischen 253K und 393K . . . . .	93
7.2.1	Versuchsbeschreibung . . . . .	93
7.2.2	Ergebnisse der Zugversuche im Temperaturbereich zwischen 253K bis 363K . . . . .	93
7.2.3	Ergebnisse der Dehnratenwechselversuche im Temperaturbereich zwischen 253K und 393K - Bestimmung des Aktivierungsvolumens	96
<b>8</b>	<b>Analyse festigkeitsrelevanter Mechanismen in warmumgeformtem TZM Stabmaterial</b>	<b>100</b>
8.1	Einfluß der Textur auf die Festigkeit . . . . .	100
8.2	Thermisch aktivierbare Versetzungsbewegung und athermischer Spannungsbeitrag . . . . .	105
8.3	Beschreibung der Fließspannung von warmumgeformten TZM mit einem modifizierten MTS-Modell . . . . .	110
8.3.1	Modellerweiterung nach Cheng et al. . . . .	110
8.3.2	Abschätzung des athermischen Fließspannungsanteiles . . . . .	112

8.3.3	Anwendung des Modells nach <i>Cheng et al.</i> . . . . .	115
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>120</b>

## Abkürzungen und Symbole

### Symbole

$A$	Querschnittsfläche einer stabförmigen Probe, Flächennormale $\parallel$ zur Walzrichtung
$A_0$	Querschnittsfläche einer unverformten stabförmigen Probe, Flächennormale $\parallel$ zur Walzrichtung
$a$	Gitterparameter
$b$	Burgersvektor
$c$	Fremdatomkonzentration
$C$	tatsächliche Fremdatomkonzentration entlang einer Versetzungslinie
$C_0$	Fremdatomkonzentration entlang einer Versetzungslinie eines Referenz- oder Ausgangszustandes
$d_{KG}$	Korngröße
$d_{SKG}$	Subkorngröße
$E_L$	Linienenergie einer Versetzung
<b>G</b>	Schubmodul
$\Delta G$	Aktivierungsenergie
$\Delta G_0$	freie Aktivierungsenthalpie zur Bildung von Kinkpaaren bei 0K
$\Delta G'_0$	Aktivierungsenergie zur Überwindung von Gleithindernissen bei Präsenz von gelösten Fremdatomen der Konzentration $C_0$
$F_p^{Stufe}$	parelastische Wechselwirkungskraft zwischen einer Stufenversetzung und dem hydrostatischen Spannungsgeld um ein Fremdatom
$F_p^{Schraube}$	parelastische Wechselwirkungskraft zwischen einer Schraubenversetzung und Spannungsgeld um ein Fremdatom
$K$	Konstante zur Beschreibung des Festigkeitsbeitrages durch Subkornhärtung
$k$	Boltzmann-Konstante
$k_{HP}$	Hall-Petch Konstante
$l_F$	Friedel-Länge
$l_0$	freie Länge einer Versetzungslinie im Referenz- bzw. Ausgangszustand
$l_d$	freie Länge einer Versetzungslinie nach mechanischer Belastung bzw. erhöhter Temperatur

$M_T$	Taylorfaktor
$p$	Parameter zur Beschreibung der Form des periodischen Gitterpotentials
$q$	Parameter zur Beschreibung der F periodischen Gitterpotentials
$Q_i$	Aktivierungsenergie für die Diffusion von Atomen der Spezies $i$
$r$	Abstand zwischen Versetzungskern und anderem Defekt im Kristallgitter
$T$	Temperatur
$T_S$	Schmelztemperatur
$T_{ii}$	Temperatur beim Übergang von thermisch aktiviertem zum athermischem Fließen
$V$	Volumen
$w$	Reichweite der Wechselwirkung zwischen Versetzung und Fremdatom
$x$	Abstand zwischen Fremdatom und Versetzung in der Gleitebene
$y$	Abstand zwischen Fremdatom und Versetzung normal zur Gleitebene
$Z_F$	Konstante zur Berechnung der krit. Schubspannung bei Mischkristallhärtung nach <i>Fleischer</i>
$Z_L$	Konstante zur Berechnung der krit. Schubspannung bei Mischkristallhärtung nach <i>Labusch</i>

### **griechische Symbole**

$\alpha$	geometrische Konstante
$\beta$	Wichtungsfaktor von Größen- und Moduleffekt
$\delta$	Parameter zur Beschreibung der Gitterverzerrung bei parelastischer Wechselwirkung von Versetzungen mit Fremdatomen
$\dot{\epsilon}$	Dehnrage
$\epsilon_F, \epsilon_L$	Härtungsparameter nach <i>Fleischer</i> bzw. <i>Labusch</i>
$\varphi$	Umformgrad
$\eta$	Parameter zur Beschreibung des Einflusses der Schubmoduländerung bei dielastischer Wechselwirkung von Versetzungen mit Fremdatomen
$\eta'$	modifizierter Parameter zur Beschreibung der dielastischen Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Fremdatomen
$\nu$	Querkontraktionszahl
$\rho$	Versetzungsdichte



$\rho_{ges}$	Gesamtversetzungsdichte
$\rho_i$	Versetzungsdichte innerhalb von Substrukturen
$\rho_w$	Versetzungsdichte innerhalb von Versetzungswänden
$\sigma_0$	Gitterreibspannung
$\sigma_y$	Fließspannung
$\sigma_{th}$	Temperatur- und dehnratenabhängiger Anteil der Fließspannung
$\sigma_{ath}$	athermischer Anteil der Fließspannung
$\sigma_{irev}$	durch die Mikrostruktur bestimmter (irreversibler) Beitrag zur Fließspannung
$\Delta\tau_c$	Betrag der Schubspannungsänderung durch Mischkristallhärtung
$\tau_{th,0}$	Schubspannung bei 0K
$\Theta$	Desorientierung zweier benachbarter Gefügebereiche in Grad

## Abkürzungen

<b>BSE</b>	backscattered electrons, Rückstreuelektronen
<b>CIP</b>	kaltisostatisches Pressen
<b>EBSD</b>	Electron Backscattering Diffraction
<b>ESMA</b>	Elektronenstrahlmikroanalyse
<b>FSSS</b>	Fisher SubSieve Sizer
<b>GNB</b>	„Geometrically necessary boundary“
<b>kfz</b>	kubisch-flächenzentriert
<b>krz</b>	kubisch-raumzentriert
<b>ICP-OES</b>	„Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy“
<b>IDB</b>	„Incidental dislocation boundary“
<b>IPF</b>	inverse Polfigur
<b>mud</b>	„Multiples of Uniform Density“
<b>MTS</b>	„Mechanical Threshold Stress“
<b>OVF</b>	Orientierungsverteilungsfunktion
<b>PM</b>	pulvermetallurgisch bezeichnet z.B. den pulvermetallurgischen Ursprung eines Materials

<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>SE</b>	Sekundärelektronen
<b>SIMS</b>	Sekundärionen-Massenspektrometrie
<b>SM</b>	schmelzmetallurgisch bezeichnet z.B. den schmelzmetallurgischen Ursprung eines Materials
<b>SSS</b>	Solid Solution Softening
<b>TEM</b>	Transmissionselektronenmikroskop
<b>WR</b>	Walzrichtung

# 1 Einleitung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Verfestigungsverhaltens der Molybdänbasislegierung TZM (0.5Gew.-% Titan, 0.08Gew.-% Zirkon, 0.01-0.04 Gew.-% Kohlenstoff). Es soll herausgearbeitet werden, wie sich das Gefüge und damit die mechanischen Eigenschaften dieser Molybdänlegierung durch Warmumformprozesse verändern. Außerdem soll untersucht werden, welche Rolle die einzelnen Legierungselemente dabei spielen. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen zu einer werkstoffgerechten Fertigung beitragen.

Die Legierung TZM hat vor allem als Konstruktionswerkstoff für Hochtemperaturanwendungen oder als Tellermaterial in Drehanodenanwendungen hohe Bedeutung erlangt. Diese Anwendungen erschließen sich vor allem durch die sehr gute Warmfestigkeit und Kriechbeständigkeit im Temperaturbereich oberhalb 800°C. Zudem besitzt TZM einen mit ca.  $5.2 \cdot 10^{-6} 1/K$  für Metalle vergleichsweise niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und mit  $115 W/m/K$  eine gute Wärmeleitfähigkeit. Dadurch können gelötete Metall-Graphit-Anoden realisiert und zuverlässig auch bei Temperaturlasten von  $>1200^\circ C$  betrieben werden. Zudem zeigt TZM eine gute Korrosionsbeständigkeit Kunststoffen oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur und wird daher oft als Düsenmaterial im Kunststoffspritzguss eingesetzt.

Die Legierung TZM wurde bereits 1960 von der US amerikanischen Firma CLIMAX patentiert<sup>1</sup>. Wie die meisten Molybdänbasislegierungen stammt auch TZM aus den 50er bzw. 60er Jahren und wurden auf Basis schmelzmetallurgischer (SM) Prozesse entwickelt. Im Vergleich zu reinem Molybdän zeichnet sich TZM durch eine höhere Warmfestigkeit, Kriechbeständigkeit und eine höhere Rekristallisationstemperatur aus. Der Vorteil der erhöhten Festigkeit und Kriechbeständigkeit besteht allerdings nur im Temperaturbereich zwischen 800°C bis ca. 1300°C. Wie in der Literatur beschrieben, wird die erhöhte Warmfestigkeit des TZM einer Härtung durch Teilchen zugeschrieben [Lei90]. Wie später noch ausführlicher dargestellt, sind diese Teilchen karbidischer Natur und gehen bei Temperaturen oberhalb von 1300°C in Lösung [Cha64, Eck72].

Im Gegensatz zur ursprünglichen Entwicklung in der 50er und 60er Jahren hat sich die schmelzmetallurgische Herstellung in kommerziellem Maßstab nicht durchsetzen können. Molybdän und dessen Legierungen werden heute vorwiegend auf pulvermetallurgisch (PM) Wege erzeugt. Die pulvermetallurgische Fertigung umfasst die Herstellung der metallischen Pulver aus dem Erz über oxidische Phasen, das Legieren durch z.B. Mischen verschiedener metallischer oder nichtmetallischer Pulver oder etwa durch mechanisches Legieren, das Verpressen der Pulver zum sog. Grünling und anschließendes Sintern unterhalb der Schmelztemperatur des Materials. An dieser Stelle soll bewußt gemacht werden, dass sich die Metallurgie der PM Variante grundsätzlich von der des

---

<sup>1</sup>Patent US 2960403

schmelzmetallurgisch erzeugten Materials unterscheiden muss. So kann nicht von einer vollständigen Lösung der Legierungselemente in der Schmelze mit anschließender Ausscheidung bei Übersättigung im festen Zustand ausgegangen werden. Beim Festphasensintern muss immer von der nur begrenzten Löslichkeit der Legierungselemente bei Sintertemperatur ausgegangen werden. Neben der thermodynamischen Triebkraft der Phasenbildung spielen die kinetischen Verhältnisse, die durch die Diffusion der Legierungselemente bzw. auch durch den Einfluss von Verunreinigungen stark beeinflusst werden können, eine entscheidende Rolle. Im Gegensatz zur Schmelzmetallurgie ist beim Sintern nicht nur der Ausscheidungsvorgang stark kinetisch gesteuert, sondern bereits der Lösungsvorgang der Legierungselemente. Dadurch muss berücksichtigt werden, dass die Legierungselemente und Verunreinigungen während des Ausscheidungsvorganges nicht wie in der Schmelze atomar homogen verteilt sind, sondern stark lokal konzentriert und damit inhomogen verteilt sein können.

Zur Erzeugung des TZM werden Molybdän die Elemente Titan und Zirkon zulegiert. Die gezielte Zugabe von Kohlenstoff soll die Bildung von Ti- bzw. Zr-Karbiden bewirken. Diesen wird die Härtesteigerung oberhalb von 600°C im Vergleich zum Molybdän zugeschrieben. In der Literatur wird häufig von einem primären Teilchenhärtungseffekt berichtet [KN63, RM69, RM68, Klo75]. Diese Ausscheidungen werden nicht nur im SM Material sondern auch im PM TZM beobachtet. Allerdings scheinen die Möglichkeiten zur Erzeugung von Ausscheidungen durch Lösungsglühung mit anschließender Auslagerung bei Ti, Zr und C legiertem Molybdän nur sehr eingeschränkt möglich zu sein. Entsprechende Untersuchungen findet man von *Chang et al.* und *Eck* [Eck72, Cha64]. *Chang* untersuchte das Auslagerungsverhalten einer Mo Legierung mit 1Gew.-%Ti, 0,1 Gew.-%Zr und 0.14Gew.-%C. Es wurden Lösungsglühungen mit unterschiedlichen Haltezeiten bei 2000°C und anschließender Auslagerung von bis zu 65h bei verschiedenen Temperaturen zwischen 800°C und 1900°C durchgeführt. *Chang* kommt zu dem Ergebnis, dass vor allem das Metall/Kohlenstoff-Verhältnis (Me/C) von entscheidender Bedeutung für die Bildung von Karbiden ist. Seine Untersuchungen zeigen, dass neben Mo<sub>2</sub>C vor allem ZrC und (Mo,Ti,Zr)-Mischkarbide gebildet werden (s. Abb. 1.1). *Chang* beobachtet unterhalb von 1600°C ( $\approx 2910^\circ\text{F}$ ) die Ausscheidung von TiC bzw.

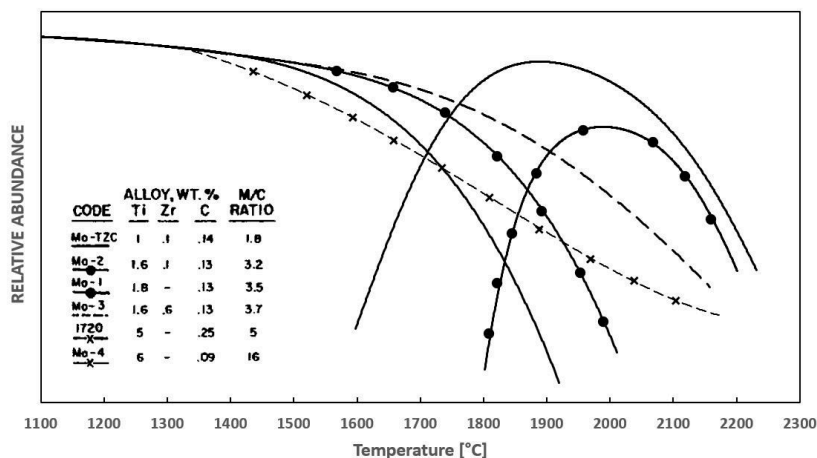


Abbildung 1.1: Stabilität der Karbide in Ti-Zr-C haltigen Mo-Legierungen nach *Chang* (konvertiert aus [Cha64])

(Ti,Mo)C. Bei Temperaturen oberhalb 1600°C lösen sich diese Karbide auf Kosten von Mo<sub>2</sub>C auf.

*Eck* führte ähnliche Untersuchungen an PM TZM durch. Dabei wurden TZM Proben nach unterschiedlichen Umformungen bei 2100°C eine Stunde lösungsgeglüht und danach bei 1400°C bzw. 1500°C bis zu 24h ausgelagert. Durch Schliiffuntersuchungen an ausgelagerten Proben konnten keine Ausscheidungen nachgewiesen werden. Es sei bemerkt, dass die Schliiffbeurteilung lichtmikroskopisch erfolgte (s. [Eck72]). Sehr kleine Ausscheidungen können auf diese Art nicht nachgewiesen werden. Allerdings wurde auch keine Härtezunahme gemessen. *Eck* begründet den Befund mit einem zu geringen Me/C (Me=Ti oder Zr) Verhältnis. Zudem wird gezeigt, dass Titan und Zirkon teilweise in stabiler oxidischer Form vorliegen und die gebundenen Anteile für eine Ausscheidungsbildung nicht zur Verfügung stehen. Untersuchungen von *Kalns et al.* an SM TZM zeigen allerdings, dass durch thermomechanische Behandlung auch bei TZM die Ausscheidung von Karbiden gezielt beeinflusst werden kann [KBS66]. TZM welches vor bzw. nach der ersten Extrusion lösungsgelüht wurde, zeigte deutlich höhere Härtewerte als Material, welches nach der Erstarrung keiner Lösungsglühung unterzogen wurde. Die Härtesteigerung am umgeformten Material betrug bis zu 10% und blieb bei nachfolgender Wärmebehandlung bis zu 1300°C erhalten. *Kalns* führt diesen Effekt auf dehnungsinduzierte karbidische Ausscheidungen zurück [KBS66]. Im Gegensatz dazu wurde an nicht lösungsgeglühtem Material ein deutlicher Härterückgang bereits bei 1100°C beobachtet.

Weitere grundlegende Untersuchungen zur Morphologie, Zusammensetzung und Orientierungsbeziehung der Kristallgitter von karbidischen Titan- und Zirkonausscheidungen in Molybdän wurden von *Ryan et al.* durchgeführt [RM68]. *Ryan* untersuchte an verschiedenen ternären Mo-(Ti,Zr,Hf)-(C,N) Legierungen die Orientierungsbeziehungen der ausgeschiedenen Karbide und Nitride zur Molybdänmatrix im Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Dabei wurde für Zirkonkarbide folgende Orientierungsbeziehung experimentell gefunden:  $\{100\}_{Mo} \parallel \{100\}_{Karbid}$ ,  $\langle 100 \rangle_{Mo} \parallel \langle 110 \rangle_{Karbid}$ ,  $\langle 110 \rangle_{Mo} \parallel \langle 100 \rangle_{Karbid}$ . Für Titankarbid im ternären System Mo-Ti-C gilt hingegen folgende Orientierungsbeziehung zur Mo-Matrix:  $\{310\}_{Mo} \parallel \{113\}_{Karbid}$ ,  $\langle 113 \rangle_{Mo} \parallel \langle 112 \rangle_{Karbid}$ ,  $\langle 100 \rangle_{Mo} \parallel \langle 110 \rangle_{Karbid}$ . *Ryan* berechnet unter Annahme der vollständigen Kohärenz für verschiedene Orientierungsbeziehungen den Beitrag der Verzerrungsenergie und bestätigt, dass die experimentell gefundenen Orientierungsbeziehungen die niedrigste Verzerrungsenergie aufweisen und damit aus energetischer Sicht bei kohärenter Ausscheidung bevorzugt werden. Auch im quaternären System Mo-Ti-Zr-C wurden Ausscheidungen gefunden, deren Orientierungsbeziehung zur Mo-Matrix jener des ZrC im ternären System entspricht.

Bei nominellen Zirkon- und Titangehalten ergibt sich für TZM bei typischen Kohlenstoffgehalten zwischen 0.1 Gew.-% bis 0.4 Gew.-% ein Me/C-Verhältnis zwischen 13.5 und 3.4. Entsprechend der oben diskutierten Ergebnisse von *Chang et al.* muss bei TZM von einer hohen Stabilität der (Zr,Ti,Mo)C bis hin zur vollständigen Unterdrückung von Mo<sub>2</sub>C ausgegangen werden.

# 2 Theoretische Grundlagen zur Plastizität und Festigkeit metallischer Werkstoffe

## 2.1 Allgemeine Beschreibung der Fließspannung

Die Festigkeit eines Festkörpers bezeichnet den Widerstand, den dieser einer äußeren Beanspruchung entgegensetzt. In der Praxis wird damit häufig der Belastungszustand bezeichnet, bei dem plastisches Fließen einsetzt. Im Gegensatz zur elastischen Verformung, die bei kleinen Kräften auftritt und bei der sich die Formänderung linear zur äußeren Kraft verhält, führt plastische Verformung zu einer irreversiblen Formänderung.

Die plastische Verformung in Metallen wird in der Regel von Versetzungen getragen. Die Spannung, die benötigt wird um eine Stufenversetzungen im ungestörten Gitter zu bewegen, wurde erstmals von *Peierls* und *Nabarro* abgeschätzt [Pei40, Nab47].

Die kritische Spannung  $\tau_c$ , die zur Aktivierung der Versetzungsbewegung überschritten werden muss, wird allerdings nicht allein vom Gitterpotential bestimmt, sondern hängt in realen Ein- und Vielkristallen von unterschiedlichen Faktoren ab. Gerade dieser Umstand gestaltet die Vorhersage der Fließspannung in vielkristallinen Materialien so schwierig. Folgende Faktoren beeinflussen die Fließspannung realer polykristalliner Metalle:

- Anisotropie des Gitterpotentials (in polykristallinen Metallen bei Auftreten von Texturen)
- Veränderungen des Gitterpotentials durch z.B. Fremdatome (0-dim. Gitterfehler)
- Hinderniswirkung nichtgleitfähiger Versetzungen (1-dim. Gitterfehler)
- Hinderniswirkung von Grenzflächen wie z.B. Korngrenzen oder Phasengrenzen (2-dim. Gitterfehler)
- Hinderniswirkung von Ausscheidungen oder Dispersoiden (3-dim. Gitterfehler)

Trägt man die Fließspannung über der Temperatur auf, so erhält man einen Zusammenhang, wie er in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist. Die Fließspannung  $\sigma_y$  setzt sich aus einem temperatur- und dehnratenabhängigen Anteil  $\sigma_{th}$  und einem weitestgehend temperaturunabhängigen Anteil  $\sigma_{ath}$  zusammen und kann allgemein durch folgende Formulierung beschrieben werden.

$$\sigma_y = \sigma_{th}(\dot{\epsilon}, T) + \sigma_{ath} \quad (2.1)$$

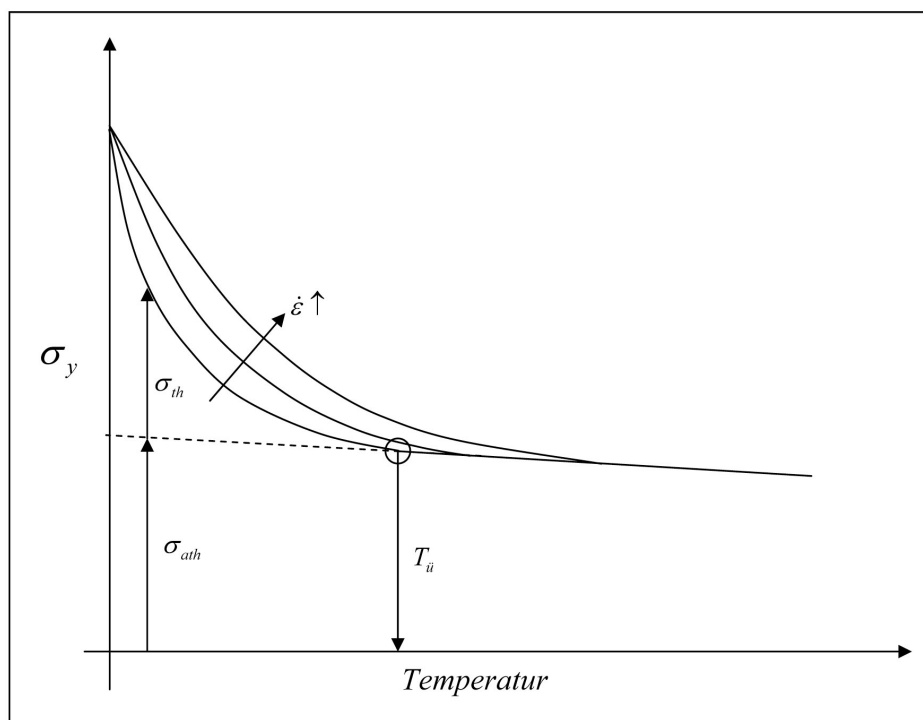


Abbildung 2.1: Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der Fließspannung von Metallen (schematisch)

Beide Anteile werden jedoch maßgeblich von der Mikrostruktur des Werkstoffs beeinflusst. Der athermische Anteil resultiert hauptsächlich aus der Wechselwirkung langreichweitiger Hindernisse wie z.B. den Verzerrungsfeldern von Waldversetzungen, Fremdatomen oder Korngrenzen mit mobilen Versetzungen [Tay92]. Es wird davon ausgegangen, dass der athermische Anteil über den gesamten Temperaturbereich wirkt und nur über die Veränderung des Schubmodules eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigt. Der Übergang von einer thermisch aktivierbaren Versetzungsbewegung zum athermischen Verhalten erfolgt bei der sogenannten Übergangstemperatur  $T_{ii}$ . Oberhalb dieser Temperatur wird keine Temperaturabhängigkeit der Fließspannung beobachtet, die auf die Überwindung des Peierlspotentials zurückgeführt werden kann.

## 2.2 Thermisch aktivierte Versetzungsbewegung in kubisch raumzentrierten Metallen

Im Gegensatz zu kfz Metallen, ist  $\sigma_{th}$  in krz Metallen nahezu unabhängig vom Verformungszustand. Eine Erklärung liefert die mittlerweile weithin akzeptierte Seeger'sche Theorie des Doppelkinkenmechanismus [See81]. Bewegt sich eine Versetzung muss sie ein gitterperiodisches Potential, das sogenannte Peierlspotential [Pei68], überwinden. Die Höhen und Abstände der Potentialmaxima sind dabei vom Gittertyp und dem Typ der Versetzung abhängig. In krz Metallen wird die Verformung größtenteils durch Schraubenversetzungen mit Burgersvektor  $a/2\langle 111 \rangle$  getragen. Dabei ist der Versetzungskern nicht planar sondern spaltet dreifach in mehrere Ebenen der  $\langle 111 \rangle$  Zone auf [Hir68, Tay92, VA05, TKC98]. Es existieren symmetrische und asymmetrische aufge-

spaltene Versetzungskerne, die energetisch nicht gleichwertig sind. Derartige Versetzungen können nicht mehr planar gleiten. Stattdessen bilden sich Kinkenpaare. Dabei überwindet eine Versetzung, unterstützt durch thermische Schwingung der Versetzungslinie, lokal das Peierspotential. Ein Versetzungsabschnitt befindet sich dann im benachbarten Potentialminimum der Gleitebene. Die Abschnitte, welche dann die Versetzungslinien benachbarter Potentialtäler verbinden, werden *Kinken* genannt. Von *Duesbery* wurde anhand von atomistischen Modellrechnungen gezeigt, daß mehrere Typen von Kinkpaaren mit unterschiedlichen Bildungsenergien existieren müssen [DV98]. Die angelegte Spannung führt dazu, daß das Kinkenpaar auseinander läuft und dabei der Potentialberg überwunden wird (Abb. 2.2). Das Auseinanderlaufen der Kinken erfolgt im Vergleich zur Kinkpaarbildung sehr schnell, so daß letzterer Prozess geschwindigkeitsbestimmend ist. Mittlerweile existieren verschiedene Arbeiten, welche die Seeger'sche

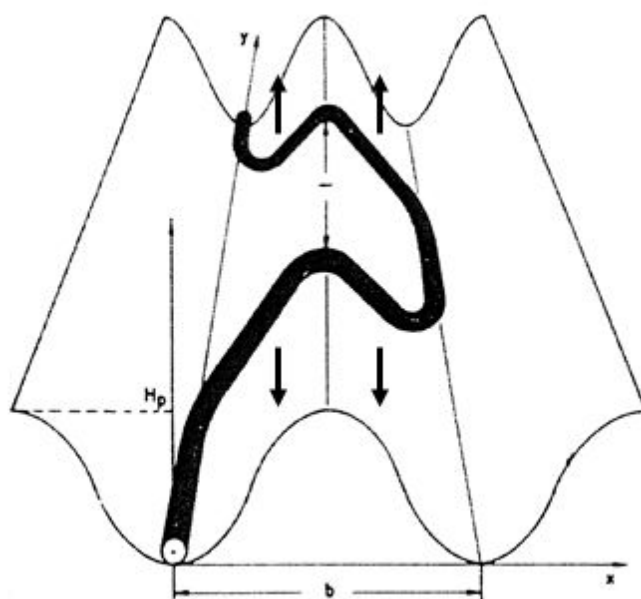


Abbildung 2.2: Überwindung des Gitterpotentials durch Doppelkinkenbildung [Vöh02]

Theorie der Doppelkinkenbildung mit experimentellen Befunden unterlegen. Sehr ausführliche Untersuchungen an verschiedenen krz Metallen (Fe, W, Mo, Ta) wurden von verschiedenen Autoren veröffentlicht [BD91a, BD91b, Bru00, Wer87, Hol96]. Im Speziellen sei auf die Arbeit von Hollang verwiesen, der sich ausführlich mit der Anwendung der Kink-Paar-Theorie und dem experimentellen Nachweis an Molybdän-Einkristallen beschäftigte. *Hollang* zeigt, daß der Fließspannungsverlauf von hochreinem Molybdän im Temperaturbereich zwischen 0K und 460K zwei charakteristische „Knicke“ aufweist (vgl. Abb. 2.3). Der Übergang im Bereich der Raumtemperatur kann mit der Seeger'schen Theorie beschrieben werden und entspricht dem Übergang von langreichweitigen elastischen Wechselwirkungen zwischen den Kinken bei hohen Temperaturen zu kurzreichweitigen Wechselwirkungen bei niedrigeren Temperaturen. Der zweite Knick liegt bei 60K. Dieser wird auf einen Wechsel der Ebenen, auf denen die Kinkpaarbildung stattfindet, zurückgeführt. Oberhalb 60K erfolgt die Kinkpaarbildung auf  $\{112\}$  und  $\{110\}$ -Ebenen und unterhalb nur auf  $\{110\}$ -Ebenen. Dabei erhöht sich die Pei-



erlsspannung beim Übergang zu Temperaturen kleiner 60K von 700MPa auf 870MPa. Zur Beschreibung der Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der Fließspannung geht

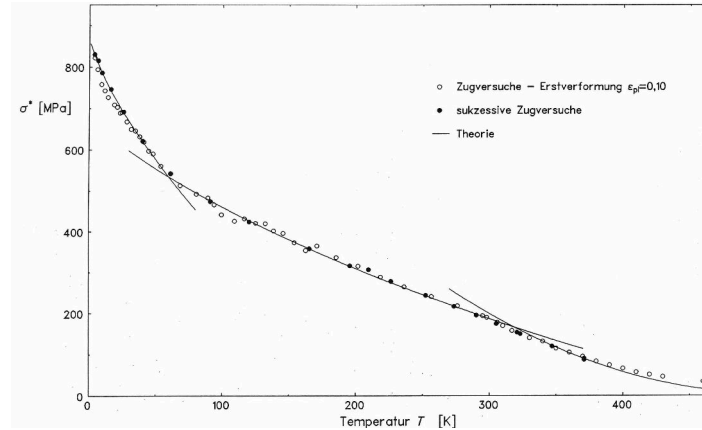


Abbildung 2.3: Fließspannung hochreiner Mo-Einkristalle mit Orientierung der Stabachse  $\parallel [149]$  aus Zugversuchen und sukzessiven Zugversuchen aus [Hol96]

man in der Regel von der in Gleichung (2.2) beschriebenen Abhängigkeit der Dehnrate  $\dot{\epsilon}$  von der Temperatur aus.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\Delta G$  die Aktivierungsenergie für die Versetzungsbewegung, die mit steigen der Temperatur durch thermische Aktivierung bereitgestellt wird. Der präexponentielle Faktor  $\dot{\epsilon}_0$  kann als Konstante in der Größenordnung der Debye Frequenz angesehen werden. Die Aktivierungsenergie  $\Delta G$  ist nunmehr eine Funktion der thermischen Fließspannungskomponente  $\sigma_{th}$ .

$$\Delta G = \Delta G_0 \left[ 1 - \left( \frac{\sigma_{th}}{\sigma_{th,0}} \right)^{1/p} \right]^{1/q} \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\sigma_{th,0}$  der thermische Fließspannungsanteil der bei 0K, also ohne thermische Aktivierung, zur Überwindung des Hindernisses aufgebracht werden muß. Analog dazu ist  $\Delta G_0$  die bei  $T = T_{\ddot{u}}$  vollständiger thermischer Aktivierung zur Verfügung gestellte Energie. Die Exponenten  $p$  und  $q$  beschreiben die Form des Hindernisprofils. Den Zusammenhang verdeutlicht Abbildung 2.4. Die zweite wichtige Größe ist das Aktivierungsvolumen  $v$ . Das Aktivierungsvolumen kann aus der negativen Ableitung der Aktivierungsenergie nach  $\sigma_{th}$  bei konstanter Temperatur bestimmt werden. Durch den Taylorfaktor  $M_T$  wird die Polykristallinität des Werkstoffes berücksichtigt.

$$v = -M_T \cdot \left. \frac{d\Delta G}{d\sigma_{th}} \right|_T \quad (2.4)$$

Setzt man in Gleichung (2.2)  $T = T_{\ddot{u}}$  so ergibt sich für die Übergangstemperatur die Abhängigkeit von der Dehnrate  $\dot{\epsilon}$ .

$$T_{\ddot{u}} = \frac{\Delta G}{k \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right)} \quad (2.5)$$

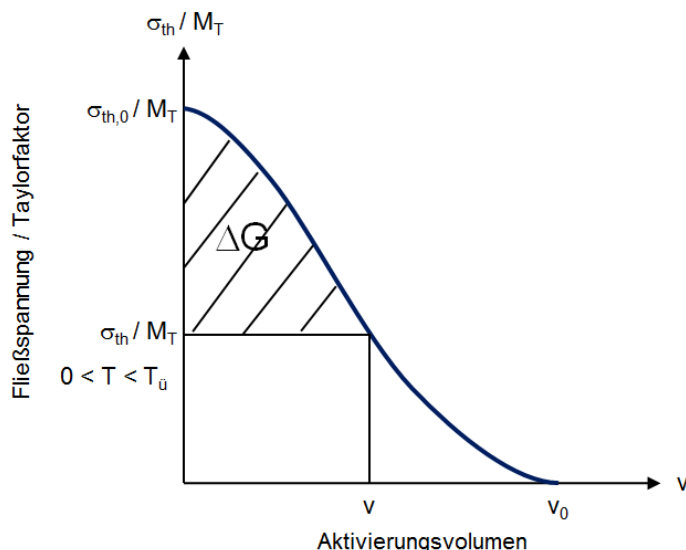


Abbildung 2.4: Darstellung des Hindernisprofils des periodischen Gitterpotentials

Aus der Formulierung (2.5) wird deutlich, daß mit zunehmender Dehnrage auch der Bereich thermisch aktivierbarer Versetzungsbewegung zu höheren Temperaturen verschoben wird. Aus den Gleichungen (2.2) und (2.3) ergibt sich schließlich für die thermische Fließspannung folgender häufig verwendete Ausdruck<sup>1</sup>.

$$\sigma_{th} = \sigma_{th,0} \cdot s(T, \dot{\epsilon}) \quad (2.6)$$

mit

$$s(T, \dot{\epsilon}) = \left[ 1 - \left( \frac{kT}{\Delta G_0} \cdot \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right)^q \right]^p \quad (2.7)$$

Mit Hilfe der hier gezeigten einfachen Beschreibung soll im weiteren Verlauf die Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der Fließgrenze der Legierung TZM bestimmt werden.

## 2.3 Festigkeitssteigerung durch Mischkristallbildung

Wie in der Literatur ausführlich beschrieben, können Versetzungen mit substitutionell oder interstitiell gelösten Fremdatomen wechselwirken. Es wird zwischen *parelastischer*, *dielastischer* und *chemischer* Wechselwirkung unterschieden. Letztere beruht auf der Abhängigkeit der Stapelfehlerenergie vom Gehalt gelöster Fremdatome. Für gewöhnlich nimmt die Stapelfehlerenergie mit steigendem Fremdatomgehalt ab, wodurch sich die Aufspaltungsweite von Partialversetzungen erhöht. Dadurch muss mehr Arbeit verrichtet werden, um die Partialversetzungen zusammenzuführen und damit das Gleiten der Versetzung zu ermöglichen. Auf die chemische Wechselwirkung soll an dieser Stelle nicht vertiefend eingegangen und auf weiterführende Literatur, wie zum Beispiel [Suz57, Haa64, SO05], verwiesen. Die parelastische und dielastische Wechselwirkungen werden folgend näher betrachtet.

<sup>1</sup>das sog. *Mechanical Threshold Modell (MTS)* nach *Follansbee und Kocks* [FK88]

### 2.3.1 Parelastische Wechselwirkung

Die parelastische Wechselwirkung beruht auf der Wechselwirkung von Versetzungen mit Spannungsfeldern, die durch die Verzerrung des Matrixgitters durch substitutionelle oder interstitielle Fremdatome hervorgerufen wird. Durch Atomgrößenunterschiede zwischen Fremd- und Matrixatomen, kommt es zur Verzerrung des Kristallgitters und damit zur Ausbildung von Zugspannungen (kleinere Fremdatome) oder Druckspannungen (größere Fremdatome) in der Umgebung der Fremdatome. Für eine quantitative Beschreibung dieser Verzerrungen wurde die Änderungsrate  $\delta$  des Gitterparameters  $a$  in Abhängigkeit der Fremdatomkonzentration eingeführt. Diese Beschreibung geht auf Nabarro zurück [Nab46]:

$$\delta = \frac{1}{a} \cdot \frac{da}{dc} \quad (2.8)$$

Um die Kerne von Stufenversetzungen existieren nun ebenfalls Kompressions- und Dilatationszonen. Durch den Einbau von Fremdatomen in diese Gebiete kann die Energie des gestörten Kristallgitters minimiert werden. Wird die Versetzung vom Fremdatom gelöst, erhöht sich demzufolge die elastische Energie des Fremdatoms. Daraus resultiert eine rücktreibende Kraft auf die Versetzung.

Die auf parelastische Wechselwirkung zurückzuführende Kraft  $F_p^{Stufe}$  zwischen einem Fremdatom und einer Stufenversetzung ergibt sich nach Cottrell [Cot48] aus:

$$F_p^{Stufe} = \frac{8}{3\pi} \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \frac{Gb\delta xyR^3}{(x^2+y^2)^2} \quad (2.9)$$

In Gleichung (2.9) bezeichnet  $G$  den Schubmodul,  $b$  den Burgersvektor,  $R$  den Atomradius des Fremdatoms sowie  $x$  und  $y$  den Abstand zwischen Fremdatom in der Gleitebene bzw. normal zur Gleitebene.

Die parelastische Wechselwirkung von Versetzungen mit isotropen Spannungsfeldern um Substitutionsatome setzt ein hydrostatisches Spannungsfeld der Versetzung voraus. Da Schraubenversetzungen keine hydrostatischen Spannungskomponenten besitzen, dürfte keine parelastische Wechselwirkung mit diesen Fremdatomen auftreten. Stehle und Seeger zeigten jedoch, dass Schraubenversetzungen doch eine Volumenausdehnung  $\Delta V$  aufweisen [SS56]. Diese Volumenausdehnung kann in Abhängigkeit des Abstandes  $r$  vom Versetzungen wie folgt quantifiziert:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{K}{4\pi^2} \left(\frac{b}{r}\right)^2 \quad (2.10)$$

$K$  ist eine Konstante, deren Wert für Cu zwischen 0.2 bis 1 angegeben wird [SS56, Fle63]. Die Wechselwirkungskraft  $F_p^{Schraube}$  zwischen einer Schraubenversetzung und einem Fremdatom gilt:

$$F_p^{Schraube} = \frac{4}{3\pi} \frac{(1+\nu)}{(1-2\nu)} \frac{Gb^2 \delta K x R^3}{(x^2+y^2)^2}, [Fle63] \quad (2.11)$$

### 2.3.2 Dielastische Wechselwirkung

Bei der dielastischen Wechselwirkung wird davon ausgegangen, dass sich der Schubmodul der Matrix im Bereich eines eingelagerten Fremdatoms aufgrund der geänderten Bindungsenergie zur Matrix verändert. Die elastische Energie einer Versetzung ist wiederum mit dem Schubmodul verknüpft. Je nach Änderung der Bindungsverhältnisse zwischen eingelagertem Atom und Matrix stellen diese Bereiche elastisch „härtere“ oder „weichere“ Hindernisse dar.

Die Änderung des Schubmoduls mit der Fremdatomkonzentration wird analog zu Gleichung (2.8) durch den *Moduleffekt*  $\eta$  ausgedrückt:

$$\eta = \frac{1}{G} \frac{dG}{dc}, \text{ [Fle61]} \quad (2.12)$$

Die dielastischen Wechselwirkungskräfte zwischen Fremdatomen und Stufenversetzungen  $F_d^{Stufe}$  bzw. Schraubenversetzungen  $F_d^{Schraube}$  lauten entsprechend der Herleitung von *Fleischer* [Fle63]:

$$F_d^{Stufe} = -\frac{Gb^2\eta'xR^3}{3\pi(1-\nu)(x^2+y^2)^2} \quad (2.13)$$

$$F_d^{Schraube} = -\frac{Gb^2\eta'xR^3}{3\pi(x^2+y^2)^2} \quad (2.14)$$

An Stelle von  $\eta$  wird eine modifizierte Änderungsrate  $\eta'$  verwendet:

$$\eta' = \frac{\eta}{1 + \frac{1}{2}|\eta|} \text{ [Fle63]} \quad (2.15)$$

### 2.3.3 Kombination des par- und dielastischen Effektes

Durch Addition der dielastischen und parelastischen Wechselwirkungskräfte<sup>2</sup> erhält man für Stufen- und Schraubenversetzungen folgende Gleichungen:

$$F^{Stufe} = \frac{Gb^2xR^3}{3\pi(1-\nu)(x^2+y^2)^2} \left| \eta' - 32\delta \right| \quad (2.16)$$

$$F^{Schraube} = \frac{Gb^2xR^3}{3\pi(x^2+y^2)^2} \left| \eta' - 16K\delta \right| \quad (2.17)$$

Aus beiden Gleichungen ergibt sich ein Härtungsparameter nach *Fleischer* der Form:

$$\varepsilon_F = \left| \eta' + \beta\delta \right| \quad (2.18)$$

Die in Gleichung (2.18) eingeführte Größe  $\beta$  wichtet dabei den Einfluss der dielastischen und parelastischen Wechselwirkung. Zur Bestimmung von  $\beta$  wird üblicherweise

<sup>2</sup>für Stufenversetzungen durch Kombination von Gl.(2.9) und Gl.(2.13), für Schraubenversetzungen durch Kombination von Gl.(2.11) und (2.14)

die Schubspannungänderung mit der Konzentration  $\frac{d\tau}{dc}$  gegen den Härtungsparameter aufgetragen. Durch Variation von  $\beta$  wird eine möglichst gute Korrelation der Daten gefunden.

*Labusch* führt folgenden Härtungsparameter ein [Lab70]:

$$\epsilon_L = (\eta'^2 + \beta^2 \delta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

*Gypen* und *Deruyttere* veröffentlichten eine weiter modifizierte Form des kombinierten Härtungsparameters für Stufenversetzungen [GD81].

$$\epsilon_G^{St} = \left( \frac{|\eta' + \beta\delta|^{\frac{p}{q}} + |\eta' - \beta\delta|^{\frac{p}{q}}}{2} \right)^{\frac{q}{p}} \quad (2.20)$$

Die Formulierung berücksichtigt die unterschiedlichen Vorzeichen der parelastischen Wechselwirkung ober- und unterhalb der Gleitebene einer Versetzung. Für den Fall  $p = 4/3$  und  $q = 2/3$  geht die Lösung von *Gypen* und *Deruyttere* unter Verwendung der allgemeinen Form für die Schubspannungserhöhung durch Mischkristallhärtung  $\Delta\tau = \text{const}\epsilon^p c^q$  in die Lösung von *Labusch* über.

Die Größe des Parameters  $\beta$ , der in der Formulierung des Härtungsparameters  $\epsilon$  die Misfitparameter der di- und parelastischen Wechselwirkung verknüpft, gibt einen Hinweis welche Versetzungsart mit Fremdatomen wechselwirkt. In [GD81] wurden Daten aus verschiedenen Veröffentlichungen für verschiedene kfz Metalle und für krz Eisen [Tak69] mit Hilfe des Härtungsparameters  $\epsilon_G$  (Gl. (2.20)) ausgewertet (s. Abb. 2.5). Für Eisenlegierungen wird eine gute Anpassung mit Werten für  $\beta = 1.5$ ,  $p = 2$  und  $q = 1$  gefunden. Entsprechend der Untersuchungen von *Suzuki* [Suz57] wechselwirken hier Schraubenversetzungen mit den Spannungsfeldern der Fremdatome. Bei allen kfz Legierungen wechselwirken Stufenversetzungen. Es werden gute Anpassungen für  $\beta = 16$  sowie  $p = 4/3$  und  $q = 2/3$  gefunden.

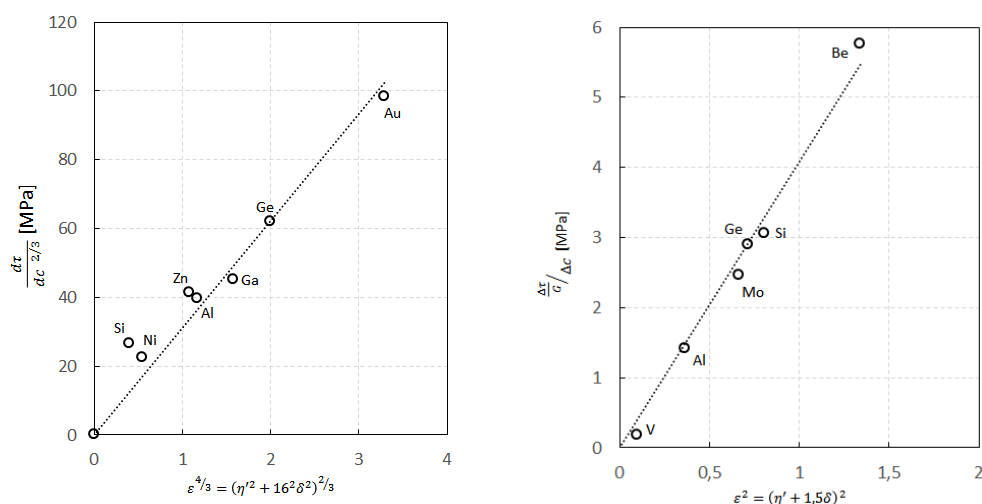


Abbildung 2.5: Härtungsparameter  $\epsilon$  nach *Gypen* et al. für Cu-Legierungen (links) und Fe-Legierungen (rechts) [GD81]

### 2.3.4 Änderung der kritischen Schubspannung durch Mischkristallhärtung

Von verschiedenen Autoren wurden Theorien zur Beschreibung Mischkristallhärtung entwickelt. Die bedeutendsten stammen von *Fleischer* und *Labusch*. Grundsätzlich gilt, dass die Anordnung von Fremdatomen in Spannungsfeldern von Versetzungen zur Minimierung der Gesamtenergie führt. Das bedeutet, dass bei Trennung der Versetzung vom Fremdatom die elastische Energie des Fremdatoms erhöht wird. Daraus resultiert eine rücktreibende Kraft  $F_{max}$  auf die Versetzung, die durch eine zusätzliche Spannung  $\Delta\tau_c$  überwunden werden muß. Diese Wechselwirkungskraft zwischen Fremdatom und Versetzung kann mit Hilfe der *Peach-Koehler-Gleichung* wie folgt berechnet werden:

$$F_{max} = \Delta\tau_c b l_F \quad (2.21)$$

In Gleichung (2.21) entspricht  $l_F$  der mittleren freien Versetzungslänge. Diese ist ebenfalls von  $\Delta\tau_c$  abhängig, da sich die Versetzungslinie unter Wirkung einer Spannung zwischen zwei Hindernissen krümmen kann. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Versetzung auf ein weiteres Fremdatom trifft. Eine Beschreibung für die mittlere freie Versetzungslänge lieferte *Friedel* [Fri62]. Sie kann wie folgt berechnet werden<sup>3</sup>:

$$l_F = \left( \frac{6E_L}{c b^3 \tau_c} \right)^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{3G}{c b \tau_c} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.22)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.22) in (2.21) und Umstellen nach  $\Delta\tau_c$  ergibt sich der Betrag der Schubspannungsänderung in Folge der Versetzungswechselwirkung mit Fremdatomen:

$$\Delta\tau_c = \frac{1}{b \sqrt{3G}} c^{\frac{1}{2}} F_{max}^{\frac{3}{2}} \quad (2.23)$$

Gleichung (2.23) beschreibt die Schubspannungserhöhung nach der Theorie von *Fleischer*. Allerdings gilt Gleichung (2.23) nur für punktförmige Hindernisse. Das bedeutet, dass die Durchbiegung der Versetzungslinie geringer als die Reichweite der Wechselwirkung sein muss. Dies gilt streng genommen nur für geringe Fremdatomkonzentrationen.

Im Gegensatz zu *Fleischer* führt *Labusch* zur Beschreibung der Abstände zwischen Hindernissen und Versetzungen Verteilungsfunktionen ein. Damit lässt sich die Einschränkung auf punktförmige Hindernisse Überwinden und die Theorie kann auch auf hohe Fremdatomkonzentrationen angewendet werden [Lab72]. Die kritische Schubspannung zur Ablösung der Versetzungslinie von Fremdatomhindernissen ergibt sich nach *Labusch* durch:

$$\Delta\tau_c = const. \cdot \frac{1}{G^{1/3} b^3} F_{max}^{\frac{4}{3}} c^{\frac{2}{3}} w^{\frac{1}{3}} \quad (2.24)$$

Die Größe  $w$  ist dabei die maximale Reichweite der Wechselwirkung. Gleichung (2.23) und (2.24) können in allgemeiner Form wie folgt dargestellt werden [GD81]:

$$\Delta\tau_c = A D^p \varepsilon^p c^q \quad (2.25)$$

mit

$$F^{max} = D \varepsilon \quad (2.26)$$

---

<sup>3</sup>Der rechte Teil der Gleichung (2.22) ergibt sich durch die Annahme, dass die Linienenergie einer Versetzung  $\frac{1}{2}gb^2$  entspricht.

Darin sind die Größen  $A$  und  $D$  materialspezifische Konstanten. So lassen sich die wichtigsten Theorien der Mischkristallhärtung durch Verwendung verschiedener Exponenten und Härtungsparameter  $\varepsilon$  darstellen (s. Tabelle 2.3.4).

Theorie nach	p	q	Härtungsparameter $\varepsilon$	Ref.
Fleischer	3/2	1/2	$ \eta' + \beta\delta $	[Fle63]
Labusch	4/3	2/3	$(\eta'^2 + \beta^2\delta^2)^{1/2}$	[Lab70]

Die Gleichungen (2.23) und (2.24) gelten streng genommen nur für 0K. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, besteht die Schubspannung aus einem thermisch aktivierbaren und einem thermisch nicht aktivierbaren Anteil. *Haasen* stellt an Ag-In Einkristallen eine Abhängigkeit beider Spannunganteile vom Fremdatomgehalt fest [Haa64] (Abb. 2.6). Der Einfluss auf den athermischen Anteil äußert sich durch eine Erhöhung der Plateauspannung oberhalb der Übergangstemperatur bei vollständiger thermischer Aktivierung der Versetzungsbewegung. Auch die Fließspannung unterhalb der Übergangstemperatur steigt mit zunehmendem Legierungsgehalt. Die Höhe der Pla-

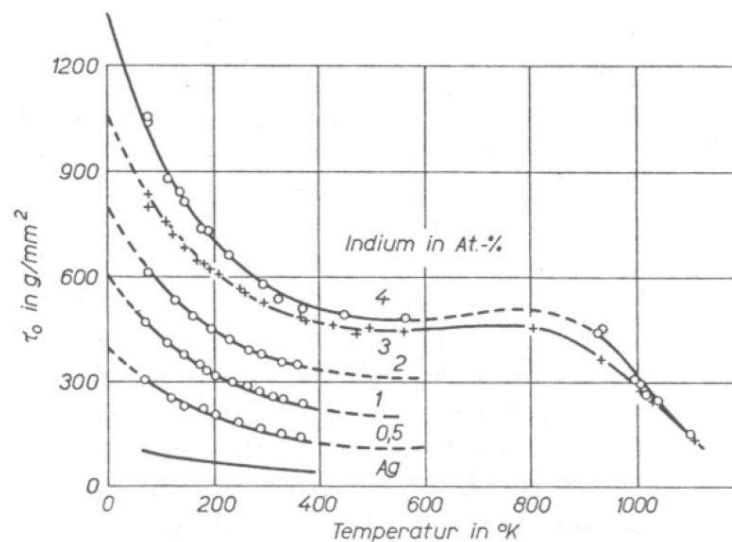


Abbildung 2.6: Kritische Schubspannung von Indium legierten Ag-Einkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur [Haa64]

teauspannung vom Legierungsgehalt kann recht gut mit Hilfe des oben beschriebenen Modells von *Fleischer* abgeschätzt werden. Zur Beschreibung der Fließspannung im Bereich der thermisch aktivierbaren Versetzungsbewegung existieren mehrere Modelle. *Chandrasekaran* vergleicht in [Cha03] ein „Discrete-Obstacle“-Modell, welches auf *Fleischer* zurück geht und für das *Kocks* einen phänomenologischen Ansatz ausarbeitete, mit einem „Collective Type“ Modell von *Kocks*. Das „Collective Type“ Modell von *Kocks* liefert zumindest für kfz Mischkristalle zufriedenstellende Ergebnisse. Beide Modelle versagen aber bei krz Metallen. Kubisch-raumzentrierte Reinmetalle zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Fließspannung unterhalb einer Übergangstemperatur  $T_{ii}$ . Diese Abhängigkeit wird auf die thermische Aktivierbarkeit der Doppelkinkenbildung und -bewegung von aufgespaltenen Schraubenversetzungen zu-

rückgeführt (s. Abs. 2.2). Im Gegensatz zu kfz Metallen nimmt die Temperaturabhängigkeit mit steigendem Legierungsgehalt ab [PA79]. Dadurch kann unterhalb von  $T_{\ddot{u}}$  bei Legierungen eine geringere Fließspannung im Vergleich zu den reinen Metallen beobachtet werden. Dieser Effekt der Legierungsentfestigung oder auch „Solid Solution Softening“ SSS ist zum Beispiel von Mo-Re Legierungen bekannt [DB70] und in Abb. 2.7 dargestellt.

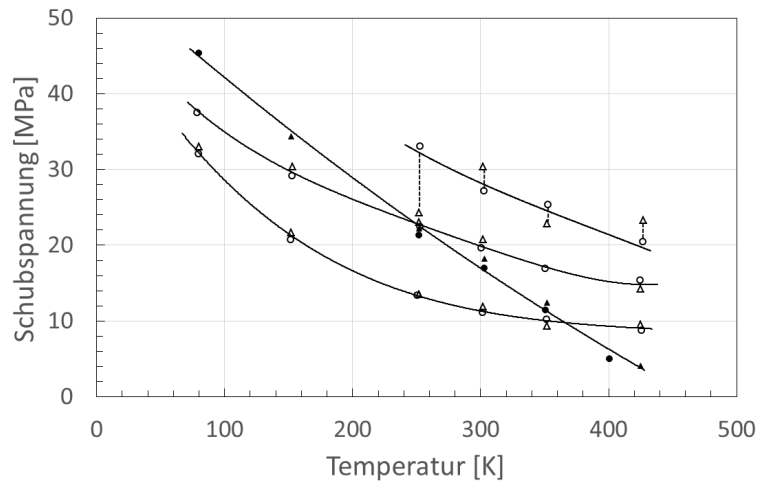


Abbildung 2.7: Verlauf der Fließspannung von Mo-Re Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur [DB70]



## 2.4 Verfestigung in Folge plastischer Verformung

Wie bereits durch Gleichung (2.1) beschrieben, kann die Fließspannung  $\sigma_y$  durch Superposition des temperatur- und dehnratenabhängigen  $\sigma_{th}$  und eines athermischen Anteils  $\sigma_{ath}$  dargestellt werden. Typischerweise kann  $\sigma_{ath}$  für homologe Temperaturen  $T/T_S < 0.4 - 0.5$  durch den Ausdruck (2.27) beschrieben werden.

$$\sigma_{ath} = \sigma_0 + \sigma_{irev} \quad (2.27)$$

Der Anteil  $\sigma_0$  bezeichnet die Gitterreibspannung, d.h. einen reversiblen Anteil, der unabhängig von der Mikrostruktur ist. Der irreversible Anteil  $\sigma_{irev}$  verändert sich im Verlauf der Umformung und kann über die Evolution der Mikrostruktur beschrieben werden. Das bedeutet,  $\sigma_{irev}$  kann als Funktion relevanter Mikrostrukturparameter wie der Versetzungsdichte  $\rho$ , der Korngröße  $d_{KG}$  oder der Subkorngröße  $d_{SKG}$  aufgefasst werden. Durch die Wechselwirkung der Spannungsfelder können bewegliche Versetzungen durch immobile Versetzungen verankert werden. Das führt zu einer Erhöhung der Fließgrenze mit steigender Versetzungsdichte und wird allgemein durch folgende Gleichung beschrieben.

$$\sigma_{irev}^\rho = M_T \alpha G b \sqrt{\rho} \quad (2.28)$$

Diese Gleichung geht auf den Ansatz von *Kocks* zurück, der das Verfestigungsverhalten im Bereich III der Verformungsverfestigung durch die Evolution einer Strukturvariablen, der Versetzungsdichte  $\rho$ , modelliert [Koc76]. Darin ist  $M_T$  der Taylorfaktor,  $\alpha$  ein temperatur- und geschwindigkeitsabhängiger Wechselwirkungsparameter<sup>4</sup>,  $G$  der Schubmodul und  $b$  der Betrag des Burgersvektors.

Korngrenzen sind starke Hindernisse für die Versetzungsbewegung. Über die allgemein bekannte Hall-Petch Beziehung wird der Einfluß der Korngröße auf die Fließspannung beschrieben.

$$\sigma_{irev}^{KG} = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d_{KG}}} \quad (2.29)$$

In diesem Fall wird davon ausgegangen, daß durch den Aufstau von  $n$  Versetzungen an einer Korngrenze im Nachbarkorn Versetzungsquellen aktiviert werden. Die Anzahl der von einer Versetzungsquelle emittierten Versetzungen hängt dabei von der Korngröße und der angelegten Spannung ab. Bereits in den 1960er Jahren wurde ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Subkorngröße und Fließspannung von verschiedenen Autoren an unterschiedlichen Werkstoffen und bei unterschiedlichen Verformungsbedingungen gefunden [FST68, RS68, AJ72, McQ68, MH70]. Allerdings wird kein  $\sigma \propto d_{SKG}^{-1/2}$  sondern  $\sigma \propto d_{SKG}^{-1}$  gefunden.

Es existieren unterschiedliche Modellvorstellungen zur Beschreibung der Bildung und Evolution von Substrukturen. Alle Modelle basieren auf Akkumulation von Versetzungen in Versetzungsanordnungen, die im Verlauf plastischer Deformation zu einer Unterteilung der Körner führen. Es werden verschiedene Typen von Versetzungsanordnungen beobachtet. Detaillierte Untersuchungen zur Substrukturbildung wurden von z.B. von *Hansen*, *Kuhlmann-Wilsdorf* und *Hughes* an Nickel durchgeführt. Für eine

<sup>4</sup>Der Parameter  $\alpha$  wird häufig als Konstante betrachtet.

Zusammenfassung dieser Ergebnisse sei auf [BHHKW92] verwiesen. Die Autoren beobachten die Bildung einer sog. Zell-Block-Struktur, die durch die Existenz mehrerer benachbarter Versetzungszellen mit gleichen aktiven Gleitsystemen gekennzeichnet ist. Versetzungszellen werden als Volumenelemente definiert, die von Versetzungswänden untereinander abgegrenzt sind und eine geringe Versetzungsdichte im Zellinneren aufweisen. Es wird zwischen zwei Wandtypen unterschieden, welche im Gefüge koexistieren und sich im Verlauf der plastischen Deformation bilden und verändern können. Die einzelnen Blöcke werden durch Blockgrenzen bzw. „Geometrically necessary boundaries“ (GNB's) voneinander abgegrenzt. Im inneren der Blockstruktur entstehen Zellen, die durch Zellgrenzen bzw. „Incidental dislocation boundaries“ (IDB's) abgegrenzt werden (s. Abb. 2.8).

Mit zunehmender Verformung verfeinert sich diese Zell-Block Struktur. Die Abstände zwischen den Block- und Zellwänden nehmen ab. Die Desorientierung benachbarter Block- und Zellbereiche nimmt zu. Je nach Orientierung der Körner kann die Bildung der Substruktur unterschiedlich erfolgen. An kaltverformtem Aluminium werden z.B. 3 verschiedene Typen von Zell- oder Zell-Block-Strukturen beobachtet [HH97]. Diese lassen sich anhand der unterschiedlichen Entwicklung der Desorientierungen und Zellgrößen klassifizieren. Der Substrukturtyp 1 wird durch eine Zell-Block Struktur charakterisiert. Dieser Typ zeichnet sich durch ausgeprägte Mikrobänder sowie Versetzungswände hoher Versetzungsdichten aus. Die Mikrobänder sind parallel zu den Gleitebenen der Versetzungen orientiert. Substrukturtyp 2 entspricht einer reinen Zellstruktur. Die Zellen weisen Desorientierungen von weniger als  $3^\circ$  auf. Substrukturtyp 3 zeigt ein ähnliches Erscheinungsbild wie Typ 1. Allerdings sind Versetzungswände und Mikrobänder nicht parallel zu den Gleitebenen orientiert. Die Entwicklung der Zell- bzw. Blockgrößen sowie der Desorientierungen der IDB's verläuft annähernd ähnlich. Ein deutlicher Unterschied wird allerdings bezüglich der Desorientierung der GNB's gefunden. Diese nimmt mit steigender Dehnung bei Typ 3 deutlich stärker zu als bei Typ 1 (s. Abb. 2.8).

Typ 2 tritt in Körnern auf, deren  $\{100\}$  Ebenennormale parallel zur Beanspruchungsrichtung orientiert ist. Körner mit Orientierungen zwischen  $\{100\}$  und  $\{311\}$  bilden Zell-Block-Strukturen nach Typ 1. In Körnern mit Orientierungen entlang der Dreiecksseite  $\{111\}$ ,  $\{322\}$  bis  $\{211\}$  sowie entlang  $\{211\}$ ,  $\{321\}$  bis  $\{110\}$  strukturieren nach Typ 3.

Neuere Modelle beschreiben die Fließgrenzen in Abhängigkeit der Strukturvariablen und berücksichtigen die unterschiedlichen Wandtypen (GNB und IDB). Hansen beschreibt ein Modell auf Basis der Hall-Petch-Beziehung [Han04]. Dabei wird zum einen davon ausgegangen, daß sich die Gesamtversetzungsdichte  $\rho_{ges}$  aus der Versetzungsdichte im Zellinneren  $\rho_i$  und der Versetzungsdichte in den Versetzungswänden  $\rho_w$  zusammensetzt. Für gemischte Kipp-/Drehgrenzen ergibt sich  $\rho_w$  wie folgt [RS50]

$$\rho_w = \frac{1.5 \Theta}{b} S_V \quad (2.30)$$

Darin ist  $S_V$  die Fläche der Versetzungswände je Volumenelement. Kombiniert man die Festigkeitsbeiträge durch Versetzungswände und den Hall-Petch Beitrag, so ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen (2.27), (2.28) und (2.29)

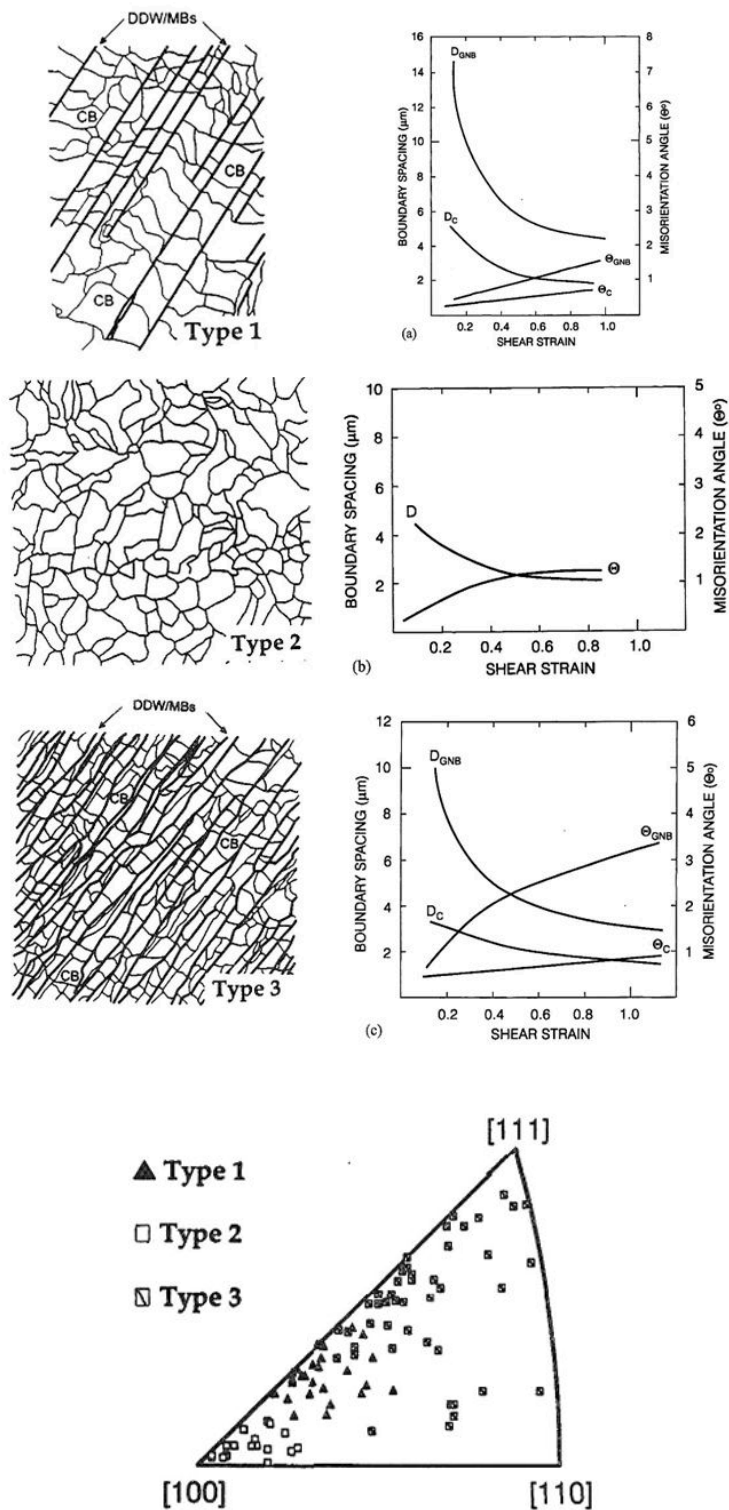


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung von Substrukturtypen in kaltverformtem Aluminium nach *Hansen und Huang*; rechts: Evolution der Mikrostrukturparameter mit steigender Verformung (der Index c steht für IDB); unten: Unterscheidung der Substrukturtypen nach Kornorientierung; aus [HHH01]

$$\sigma = \sigma_0 + M_T \alpha G \sqrt{1.5bS_V \Theta} + k_{HP} d_{KG}^{-1/2} \quad (2.31)$$

An dieser Stelle wird  $\rho_i$  vernachlässigt<sup>5</sup>.

*Pantleon* entwickelte ein Modell, welches die Bildung und Evolution von Versetzungswänden [PH01, Pan04] durch Wechselwirkung von Versetzungen eines Gleitsystems auf unterschiedlichen Gleitebenen beschreibt. Das Modell basiert auf der Annahme, daß sich während der Verformung Versetzungsanordnungen entsprechend der oben beschriebenen IDB's und GNB's bilden. Beide tragen in unterschiedlicher Stärke zur Festigkeit des Werkstoffes bei. Über das von *Pantleon* vorgeschlagene Modell kann die Evolution der Desorientierung im Verlauf der plastischen Verformung wie folgt vorhergesagt werden:

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{Pb}{d^*} \gamma + \sigma_{imb}^2 \gamma^2 \quad (2.32)$$

Der Materialparameter  $P$  in Gleichung (2.32) bestimmt im Wesentlichen die Wahrscheinlichkeit, daß eine Versetzung in der Versetzungswand aufgefangen und damit immobil wird. Der Parameter  $d^*$  entspricht einer Korrelationslänge der Desorientierungen entlang einer Wand. Die Größe  $\sigma_{imb}$  ist die Standardabweichung der Verteilung des Aktivierungsungleichgewichts der Versetzungsströme rechts und links einer Wand.  $\sigma_{imb}$  bestimmt nach *Pantleon* vor allem die Verfestigungsrate des Bereiches IV der Verfestigungskurve (s. Gl.(2.33))<sup>6</sup>.

$$\Theta_{IV} = \frac{\alpha G \sigma_{imb}^2}{KP} \quad (2.33)$$

Dementsprechend sollten Metalle mit ausgeprägten Bereich IV der Verfestigungskurve auch eine ausgeprägte Substruktur aufweisen, deren Desorientierung mit zunehmender Verformung wächst.

---

<sup>5</sup>Gilt für Metalle mit mittleren bis hohen Stapelfehlerenergien [Han04].

<sup>6</sup> $K$  entspricht dem Skalenfaktor nach *Holt* [Hol70]

# 3 Eigenschaften und Gefüge von pulvermetallurgischem TZM typischer Produktionsrouten

## 3.1 Herstellung des Referenzmaterials

Die typische pulvermetallurgische Prozessroute umfasst neben der Pulveraufbereitung, dem Legieren, Pressen und Sintern auch verschiedene z.T. formatabhängige thermomechanische Behandlungen. Die thermomechanische Weiterverarbeitung führt bei nominell gleichen Zusammensetzungen der Sinterrohlinge zu verschiedenen mechanischen Eigenschaftsprofilen von ein und der selben Legierung. Häufig werden Zwischenformate, Umformstufen und Wärmebehandlungen so gewählt, dass sich ein vergleichsweise einfacher und sicherer Fertigungsablauf gewährleisten lässt und die spezifizierten Eigenschaften des finalen Formates erreicht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Versuchslegierungen unter realen Fertigungsbedingungen hergestellt. Es wurde ausschließlich Stabmaterial hergestellt und untersucht.

Zur Herstellung des TZM Referenzmaterials wurden zwei typische Herstellrouten der Rund- bzw. Stabfertigung verwendet. Route 1 ist eine typische Schmiederoute und erlaubt Umformgrade bis zu  $\varphi=1.8$ . Der Umformgrad ergibt sich mit:

$$\varphi = \ln \frac{A_0}{A} \quad (3.1)$$

Die Größen  $A$  und  $A_0$  definieren die Querschnittsfläche des umgeformten und unverformten Werkstoffes. Die Ebenennormale der Querschnittsfläche liegt dabei parallel zur Schmiedeachse bzw. Walzrichtung. Der Bereich höherer Umformung von bis zu  $\varphi=2.95$  wird durch Route 2, einer kombinierten Schmiede/Walzroute, abgedeckt. Die Vorteile der Rundfertigung, und im speziellen von Route 2, liegen in der guten Reproduzierbarkeit der Wärmebehandlungs- und Umformbedingungen, da alle Umformschritte auf teil- bzw. vollautomatisierten Aggregaten realisierbar waren. Durch die im Vergleich zur Blechfertigung kleineren Sinterformate, können spezielle Legierungszusammensetzungen ohne größeren Aufwand hergestellt und deren Ergebnisse direkt mit denen von Standardzusammensetzungen verglichen werden. Die beiden untersuchten Fertigungswege sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Für die Herstellung nach Route 1 (Schmieden) wurde ein Sinterstab mit  $\varnothing 55\text{mm}$  eingesetzt. Für Route 2 wurden 2 TZM-Stäbe und ein Mo-Stab mit Sinterdurchmesser 28mm verwendet.

### 3.1.1 Pulvervorbereitung, Legieren und Sintern

Ausgangrohstoff für die Molybdän- und TZM Fertigung ist oxidisches Mo-Pulver. Dieses wird in einem zweistufigen Reduktionsprozess unter Wasserstoff von  $\text{MoO}_3$  zu  $\text{MoO}_2$

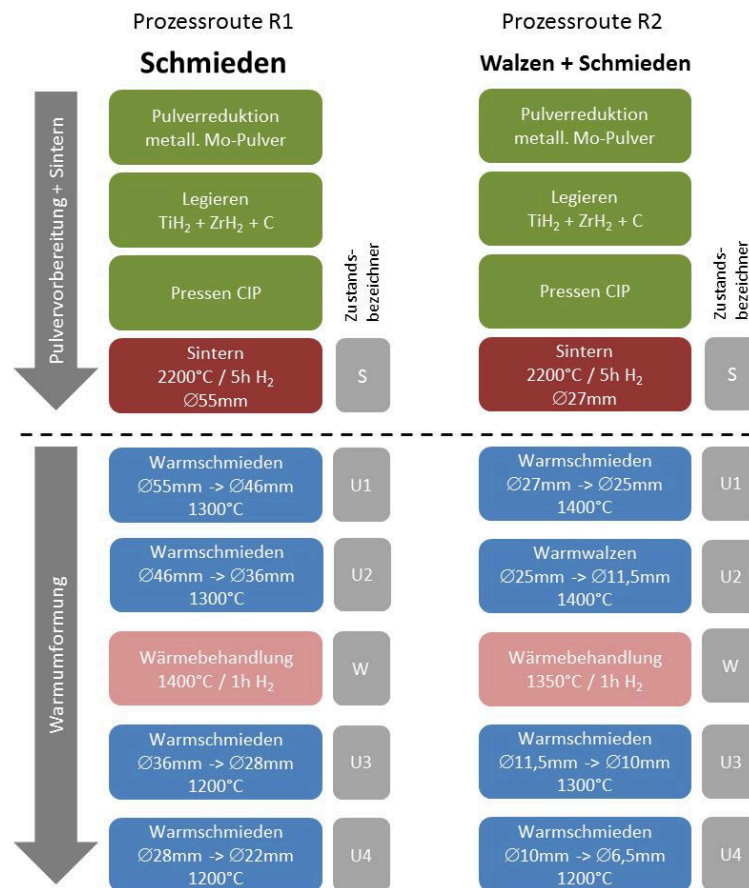


Abbildung 3.1: Herstellweg TZM Probenmaterial

und schließlich zu metallischem Mo-Pulver umgewandelt. Bereits zwischen den einzelnen Reduktionsstufen werden unerwünschte Pulverfraktionen durch Sieben abgetrennt. Das verwendete Mo-Pulver hat eine Partikelgröße von 4.6µm (FSSS<sup>1</sup>) und eine Reinheit von >99.9%.

Tabelle 3.1: Dichte der Mo- und TZM-Stäbe nach Pressen und Sintern

Werkstoff	Pressdichte	Sinterdichte
TZM (R2 Stab 1)	6.5+/-0.3g/cm <sup>3</sup>	9.74g/cm <sup>3</sup>
Mo (R2 Stab 1)		9.54g/cm <sup>3</sup>

### 3.1.2 Umformung Route 1 - Schmieden

Der TZM-Sinterstab mit Durchmesser 55mm wurde vor der Umformung bei 1300°C für 15min in Wasserstoff angewärmt und in einer Hitze auf Ø46mm und weiter auf Ø36mm geschmiedet. Bei Durchmesser 36mm wurde der Stab bei 1400°C/1h unter Wasserstoff geglüht und anschließend nach 15 minütiger Anwärmung bei 1200°C auf Durchmesser 28mm und schließlich auf Durchmesser 22mm geschmiedet.

<sup>1</sup>Fisher SubSieve Sizer (FSSS)

### 3.1.3 Umformung Route 2 - Schmieden+Walzen

Nach dem Sintern wurden die TZM- und Mo-Stäbe bei 1400°C für 15 min angewärmt und von Durchmesser 28mm auf 25mm auf einer Radialschmiedeanlage umgeformt. Danach wurde das Material von Ø25 auf ein Sechskantprofil mit Schlüsselweite 11.5 mm warmgewalzt. Die Anwärmung erfolgte bei 1400°C für 15 min. Nach dem Warmwalzen wurden alle Stäbe bei 1350°C für 60min unter Wasserstoff geglüht. Nach der Wärmebehandlung erfolgte das Schmieden auf den finalen Durchmesser von 6.5mm. Dazu wurde das Material unmittelbar vor dem Schmiedevorgang bei 1300°C angewärmt und in einer Hitze auf 10mm geschmiedet. Danach kühlte das Material bis auf Raumtemperatur ab. Das Schmieden auf Ø7.4mm und auf Ø6.5mm erfolgte in einer Hitze bei 1200°C. Dazu wurden die Stäbe unmittelbar vor dem Schmiedewerkzeug erwärmt. Die Abkühlung erfolgte an Luft.

## 3.2 Chemische Zusammensetzung des TZM Referenzmaterials

Die chemische Zusammensetzung des Referenzmaterials wurde im gesinterten Zustand bestimmt. Die Proben wurden aus dem jeweiligen Stabzentrum an einem Stabende entnommen. Titan- und Zirkongehalte wurden mittels ICP-OES („Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy“) gemessen. Der Sauerstoffgehalt der Proben wurde durch Heißgasextraktion und Kohlenstoff durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Zusammensetzung der verwendeten TZM Legierung liegt bei allen Sinterstäben im spezifizierten Bereich. Der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt der Mo-Stäbe liegt unterhalb der Nachweisgrenze der Analyseverfahren.

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung der TZM Versuchslegierung und des Molybdän Vergleichsmaterials, Sinterzustand

	Ti	Zr	C	O
TZM Spezifikation	4000-5500 µg/g	600-1200 µg/g	100-400 µg/g	<500 µg/g
TZM R1 Stab 1	4927 µg/g	789 µg/g	174 µg/g	205 µg/g
TZM R2 Stab 1	4851 µg/g	822 µg/g	167 µg/g	210 µg/g
TZM R2 Stab 2	5102 µg/g	760 µg/g	188 µg/g	196 µg/g
Mo R2 Stab 1	-	-	<5 µg/g	<5 µg/g

## 3.3 Mechanische Eigenschaften des TZM Referenzmaterials

Die mechanischen Eigenschaften des Referenzmaterials wurden anhand von Zugversuchen bei Raumtemperatur bestimmt. Die Prüfung erfolgte auf einer *Zwick* Materialprüfmaschine mit Multisens Wegaufnehmer. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 5 mm/min. Es wurden Rundzugproben mit Durchmesser 4mm und einer Messlänge von 20mm verwendet. Die Proben wurden aus dem Stabzentrum gefertigt. Die Prüfrichtung lag

parallel zur Stabachse. Je Zustand wurden drei Proben geprüft. Die Mittelwerte für  $R_{p0.2}$ ,  $R_m$  sowie der Bruchdehnung  $A$  sind in den Abbildungen 3.2 und 3.3 dargestellt. Die dargestellten Werte sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

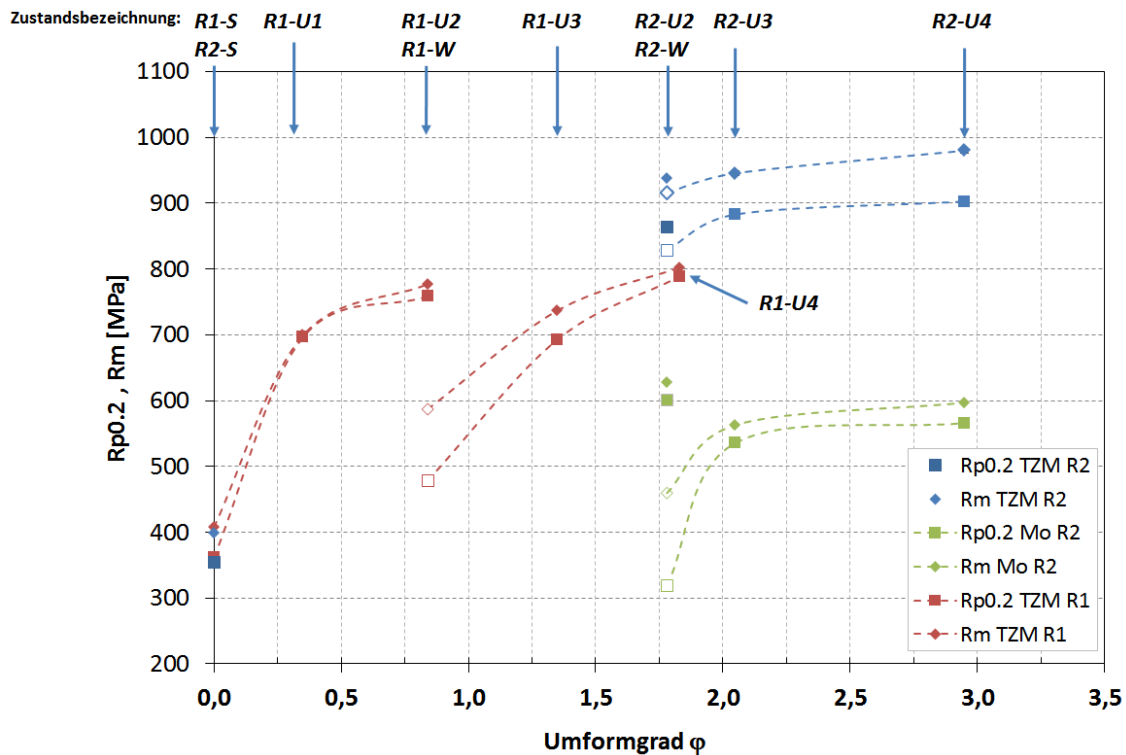


Abbildung 3.2:  $R_{p0.2}$  und  $R_m$  der TZM Referenzlegierungen und von Molybdän; Beschreibung der Zustandsbezeichnungen s. Abbildung 3.1; Werte wärmebehandelter Zustände ( $W$ ) werden durch leere Symbole dargestellt

Die in der Tabelle aufgeführten Werte sind die Mittelwerte aus je drei Zugversuchen pro Zustand. Die ermittelten Standardabweichungen der Mittelwerte sind ebenfalls in der Tabelle 3.3 aufgeführt.

Erwartungsgemäß steigen Dehngrenze und Zugfestigkeit mit zunehmendem Umformgrad sowohl bei Mo als auch bei TZM. Unabhängig von der gewählten Umformroute führen die Wärmebehandlungen  $R1-W$  und  $R2-W$  (s. Abb. 3.1) zu einer Verringerung der 0,2%-Dehngrenze und zur Erhöhung der Bruchdehnung. Ein deutlicher Anstieg der Bruchdehnung von 1% auf 15% wird nach der Zwischenglühung bei Umformgrad  $\phi=0.84$  bei TZM der Route 1 ermittelt. TZM der Walzroute (R2) erreicht bereits nach dem Walzen auf  $\phi=1.78$  ohne Zwischenglühung Bruchdehnungswerte von 17%. Nach der Zwischenglühung (R2-W) erhöht sich die Bruchdehnung nur geringfügig.

Deutliche Unterschiede der mechanischen Eigenschaften bestehen zwischen TZM und Mo der Route 2. Nach dem Warmwalzen auf einem Umformgrad  $\phi$  von 1,78 beträgt der Dehngrenzenunterschied zwischen TZM und Molybdän bereits rund 260 MPa.

Nach dem Warmwalzen ( $R2-U2$ ) wurden beide Werkstoffe bei 1350°C für 1h unter Wasserstoffatmosphäre geglüht. Die Wärmebehandlung führt sowohl bei Molybdän als auch bei TZM zu einer Dehngrenzenabnahme. Diese Abnahme ist bei TZM allerdings mit ca. 30 MPa deutlich geringer als bei Molybdän (ca. 280 MPa). Die Bruchdehnung von TZM bleibt im Vergleich zum umgeformten Zustand  $\phi=1.71$  ( $U2$ ) auch nach der



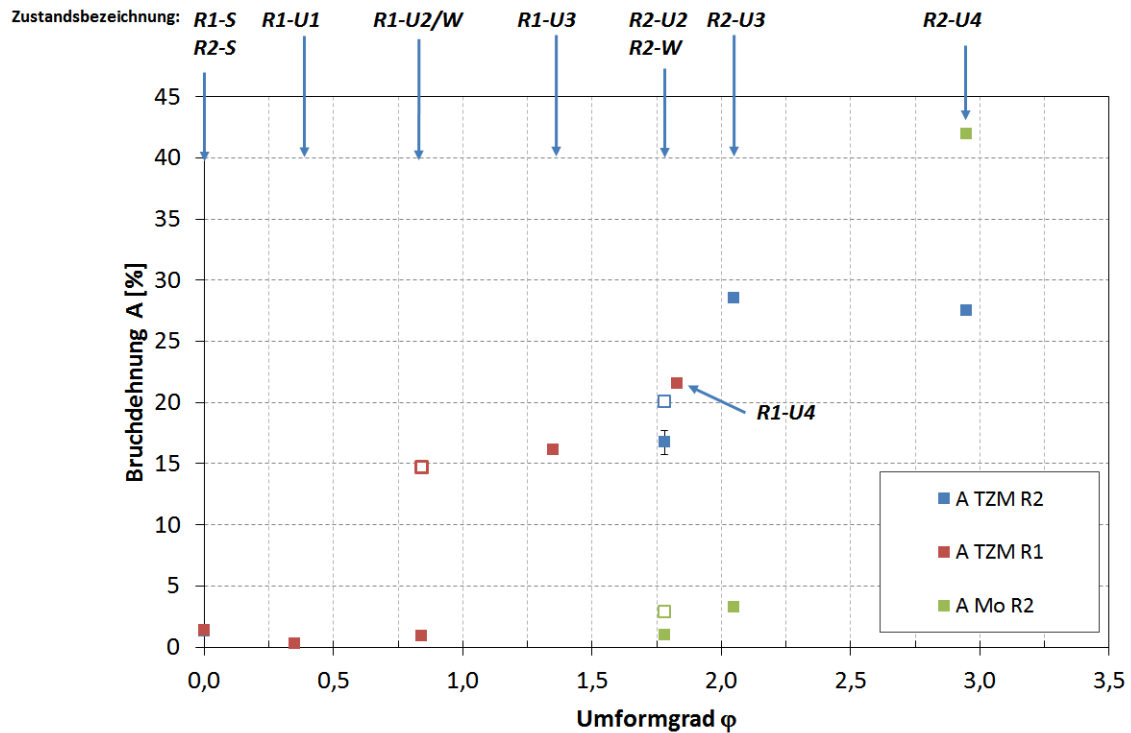


Abbildung 3.3: Bruchdehnung A der TZM Referenzlegierungen und von Molybdän; Beschreibung der Zustandsbezeichnungen s. Abbildung 3.1; Werte wärmebehandelter Zustände (*W*) werden durch leere Symbole dargestellt

Glühung (*W*) auf gleichem Niveau. Bei Molybdän führt die Glühung nicht zu einer Erhöhung der Bruchdehnung. Erst nach dem letzten Schmiedeschritt *U3* erreicht Molybdän recht hohe Bruchdehnungswerte von mehr als 40%. Auch bei TZM nimmt die Bruchdehnung bei nachfolgender Umformung weiter zu, erreicht allerdings bereits bei einem Umformgrad von ca.  $\phi=2$  (*U3*) einen Sättigungswert von rund 30%.

Tabelle 3.3: Mechanische Kennwerte von Mo und TZM aus Zugversuchen bei Raumtemperatur, Prüfgeschwindigkeit 5mm/min, Prozessroute und Zustand s. Abb. 3.1

Werkstoff	Prozessroute	Zustand	Gesamtumformgrad	R <sub>p0.2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A [%]
TZM	R1	S	0	362+/-3	407+/-2	1.4+/- -
		U1	0.36	697+/-3	699+/-2	0.3+/- -
		U2	0.85	759+/-1	777+/-2	1.0+/- -
		W	0.85	479+/- -*	587+/- -*	15+/- -*
		U3	1.35	693+/- -**	737+/- -**	16+/- -**
		U4	1.83	789+/-6	802+/-2*	22+/-1.3
	R2	S	0	354+/-3	399+/-15	1.3+/-0.2
		U2	1.71	863+/-1	916+/-18	17+/- 1
		W	1.71	829+/-1	938+/-3	20+/- 1
		U3	2.05	883+/-4	946+/- 3	29+/-1
U4		2.95	903+/-8	980+/-4	28+/-1	
Mo	R2	U2	1.78	600+/-6	628+/-7	1+/- -
		W	1.78	319+/-5	460+/-4	3+/-0.4
		U3	2.05	536+/-1	563+/-1	3.3+/-2
		U4	2.95	566+/-2	597+/-1	42+/-0.5

\*2 Proben geprüft, \*\*1 Probe geprüft

## 3.4 Wirkung der Legierungselemente Titan, Zirkon und Kohlenstoff

### 3.4.1 Qualitative röntgenographische Phasenanalyse

Wie in Kapitel 1 bereits beschrieben, sollen die zulegierten Elemente Titan und Zirkon zusammen mit Molybdän und Kohlenstoff karbidische Ausscheidungen bilden. Um einen ersten Eindruck zur Ausscheidungsbildung im pulvermetallurgisch erzeugten Probenmaterial zu bekommen, wurden an einer Probe des schwach verformten Zustandes *R1-U1* und einer Probe nach der Wärmebehandlung *R1-W* qualitative röntgenographische Phasenuntersuchungen durchgeführt. Die zwei Diffraktogramme zeigt Abbildung 3.4. Die Messung erfolgte in Bragg-Brentano Anordnung mit Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung. Die Cu<sub>K $\beta$</sub> -Strahlung wurde mit einem Ni-Filter unterdrückt. Die Messung erfolgten in einem Winkelbereich zwischen  $2\theta=25^\circ$  und  $2\theta=75^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.05^\circ$ .

Im Zustand *R1-W* nach der Wärmebehandlung sind die Reflexe für  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C vorhanden. Diese sind im schwach umgeformten Zustand *R1-U1* nicht eindeutig nachweisbar. Es werden keine Interferenzen beobachtet, die auf das Vorhandensein von Ti- oder Zr-Karbid hinweisen.

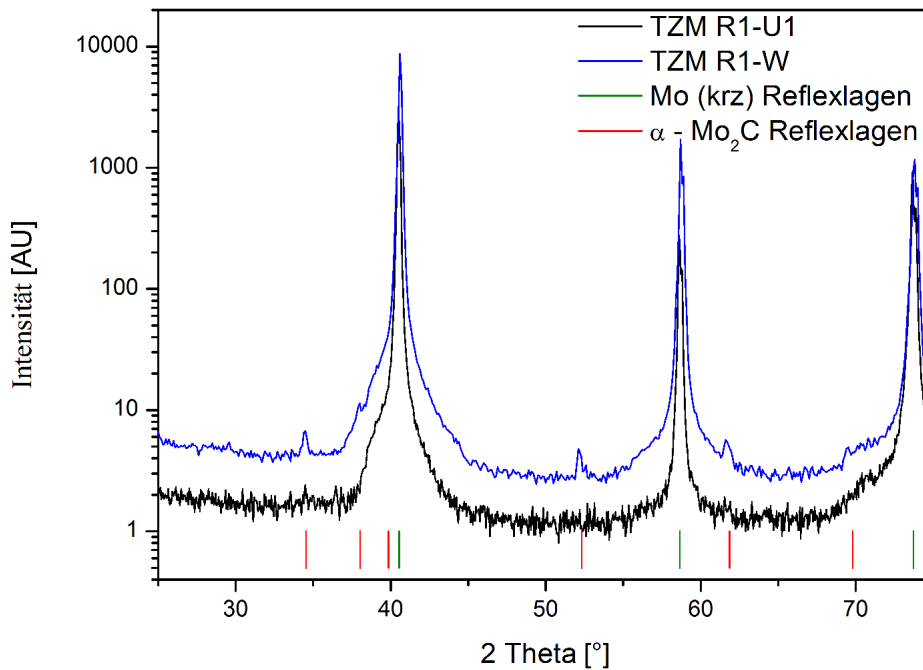
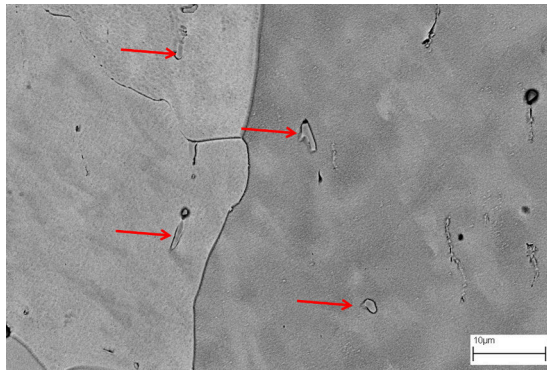


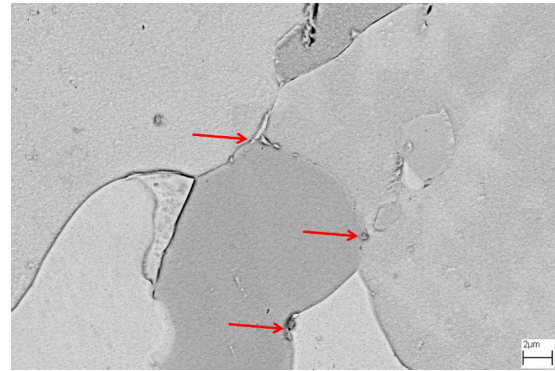
Abbildung 3.4: Diffraktogramm der Zustände TZM *R1-U1* und *R1-W*, Cu- $K\alpha$ -Strahlung, Schrittweite  $0.05^\circ$

### 3.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung von Teilchen und Ausscheidungen

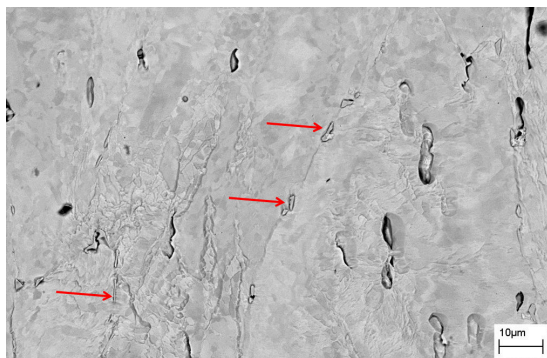
An Schliifproben der Zustände *R1-W* und *R1-U1* wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM) Teilchen im Gefüge nachgewiesen. Bereits im Zustand *R1-U1* werden Teilchen an den Korngrenzen festgestellt. Diese sind entlang der Korngrenzen gestreckt und haben in Richtung der größten Streckung eine Dimension von ca.  $3\mu\text{m}$  bis  $6\mu\text{m}$  (Abb. 3.5c). Im wärmebehandelten Zustand *R1-W* werden ebenfalls Teilchen an den Korngrenzen (Abb. 3.5b) aber auch im Inneren der rekristallisierten Körner (Abb. 3.5a) nachgewiesen. Dabei betragen die Teilchengrößen im Korninneren ca.  $2\mu\text{m}$  bis  $5\mu\text{m}$  und entsprechen den auch in *R1-U1* nachgewiesenen Teilchengrößen. Hingegen sind die Teilchen an den Korngrenzen im wärmebehandelten Zustand mit  $200\text{nm}$  bis  $2\mu\text{m}$  deutlich kleiner. Diese Teilchen können auch in den verschiedenen Zuständen der Umformroute R2 nachgewiesen werden. Um die Teilchen im Walzzustand *R2-U2* zu dekorieren, wurde die Probe mit *Murakami* geätzt und im REM untersucht (Abb. 3.5d). Diese Teilchen werden, wie im Abschnitt 3.4.4 beschrieben, als  $(\text{Mo},\text{X})_2\text{C}$  identifiziert. Das X steht dabei für Titan- und/oder Zirkonanteile. An allen Zuständen der Umformrouten *R1* und *R2* wurden durch REM Untersuchungen ca.  $5\mu\text{m}$  bis  $20\mu\text{m}$  große Teilchen nachgewiesen, die sich in ihrer Morphologie deutlich von den oben beschriebenen  $(\text{Mo},\text{X})_2\text{C}$  unterscheiden (Abb. 3.6). Durch Mikrosondenuntersuchungen (ESMA) und Untersuchung mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS (s. Abschnitte 3.4.3 und 3.4.4) konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesen Teilchen um Zirkonoxide handelt, die



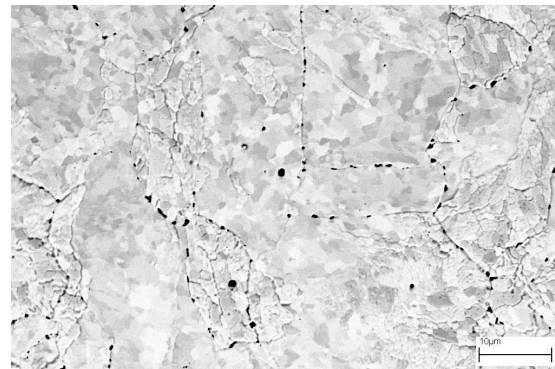
(a) Zustand *R1-W*, Teilchen im Korn



(b) Zustand *R1-1*, Teilchen an Korngrenzen



(c) Zustand *R1-U1*, Teilchen an Korngrenzen



(d) Zustand *R2-U2*, Teilchen an Korngrenzen

Abbildung 3.5: Nachweis von Ausscheidungen an verschiedenen Zuständen im TZM der Route 1, REM BSE-Kontrast, Pfeile markieren Position der Ausscheidungen, a-c: Längsschliffe elektropoliert, d: Querschliff geätzt *Murakami*

ihrer Zusammensetzung nach  $ZrO_2$  entsprechen. Vergleicht man den Zustand *R1-U4* (Abb. 3.6a) mit *R2-U2* (Abb. 3.6b), so fällt die deutliche Streckung der Zr-Oxide nach dem Walzen auf. Einige Oxide sind quer zur Walzrichtung gebrochen. Bei ähnlichem Umformgrad ist der Streckungsgrad der Zr-Oxide des geschmiedeten Zustandes deutlich geringer. Dieser Unterschied wird auf die verschiedenen Deformationsarten der Umformprozesse zurückgeführt. Beim Schmieden erfolgt die Umformung größtenteils in radialer Richtung. Die Teilchen geraten hauptsächlich unter Druck. Beim Walzen erfolgt die Deformation infolge kombinierter Zugbeanspruchung in axialer Richtung und Druckbeanspruchung in radialer Richtung.

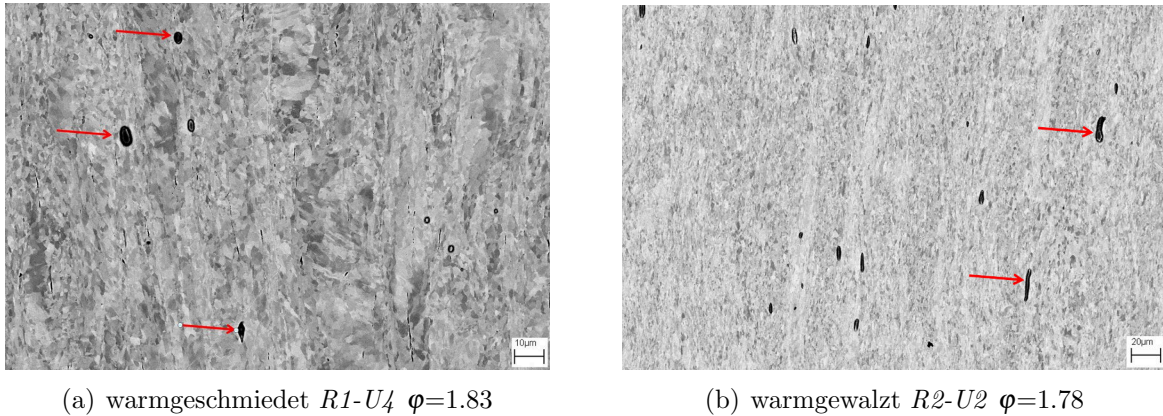


Abbildung 3.6: Zirkonoxide im TZM der Route 1 und 2, REM BSE-Kontrast, Pfeile markieren Position der Teilchen, a,b: Längsschliffe elektropoliert

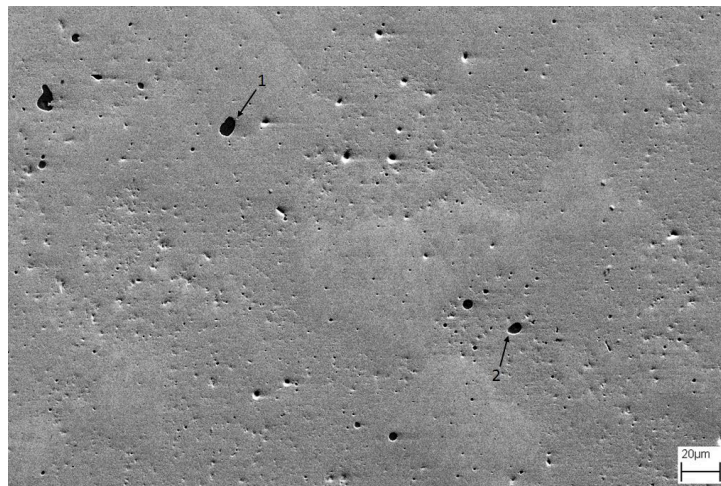
### 3.4.3 Mikrosondenuntersuchungen

Zur genaueren Analyse der chemischen Zusammensetzung der Teilchen und Ausscheidungen wurden Mikrosondenuntersuchungen ESMA durchgeführt. Wie bereits beschrieben, wurden in allen Zuständen bis zu 20µm große Teilchen gefunden. Repräsentative Ergebnisse an drei Zuständen der Prozessrouten  $R1$  und  $R2$  sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die analysierten Teilchen zeigt Abbildung 3.7. Die Anregungsspannung

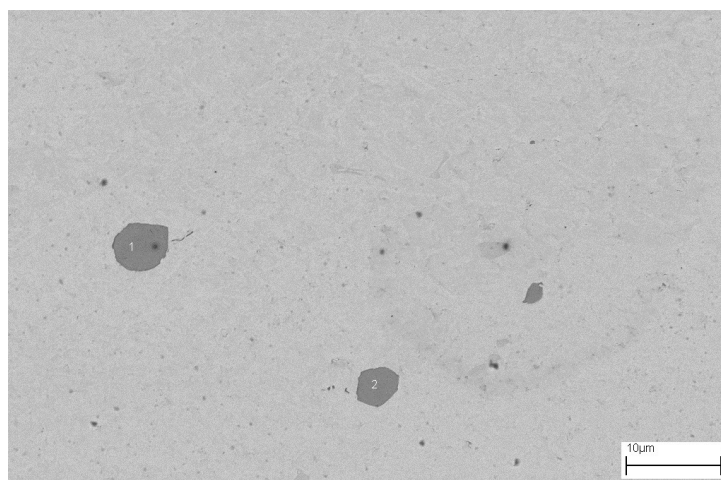
Tabelle 3.4: ESMA Analysen der Teilchen in Abb. 3.7

Zustand	Abbildung	Analyse Nr.	Ti	Elementgehalt in Gew.-%			
				Zr	C	O	Mo
$R1-S$	3.7a	1	3.1+/-1	72.5+/-0.5	0.2+/-2	25.3+/-0.6	0.06+/-1
$R1-S$	3.7a	2	3.3+/-1	73.1+/-0.5	0.1+/-2	24.8+/-0.6	0
$R1-W$	3.7b	1	1.4+/-2	74.6+/-0.5	0.1+/-3	24.7+/-0.6	0.2+/-1
$R1-W$	3.7b	2	1.0+/-2	75.0+/-0.5	0.1+/-3	24.6+/-0.6	0.8+/-1
$R2-U2$	3.7c	1	1.3+/-2	74.4+/-0.5	0.2+/-5	24.1+/-0.6	0.3+/-1

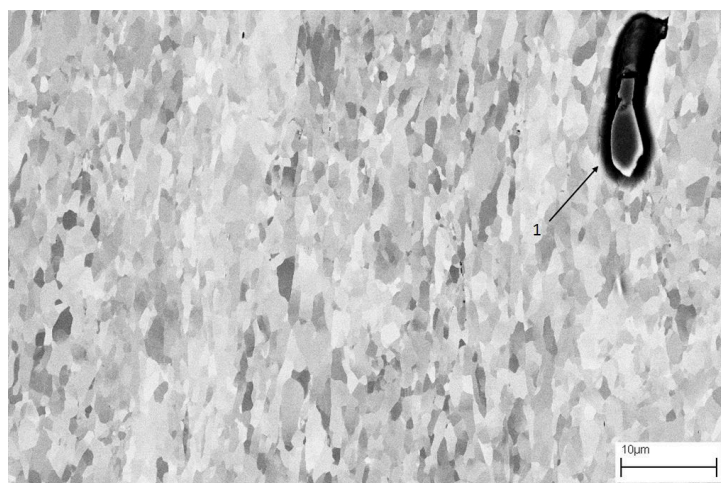
bei der Messung betrug 20kV. Damit beträgt die Eindringtiefe des Elektronenstrahles zirka 2-3µm. Das Anregungsvolumen geht damit nicht wesentlich über die Größe der analysierten Teilchen hinaus. Die analysierten Volumina zeigen hohe Zirkon- und Sauerstoffgehalte. Das Verhältnis Zr/O beträgt 0.5. Es wird daher davon ausgegangen, dass es sich um  $ZrO_2$  handelt.  $ZrO_2$  kann in verschiedenen Modifikationen auftreten. Ein Nachweis von  $ZrO_2$  durch röntgenographische Phasenanalyse war nicht möglich, so dass keine Informationen über die Gitterstruktur dieser Oxide vorliegen.



(a) gesintert *R1-S*, SE-Kontrast



(b) nach Wärmebehandlung *R1-W*, BSE-Kontrast



(c) umgeformt  $\phi=1.78$  *R2-U2*, BSE-Kontrast

Abbildung 3.7: Zirkonoxide in verschiedenen TZM Legierungen und Zuständen der Umformrouten *R1* und *R2*. Die Zusammensetzungen der Oxide können Tabelle 3.4 entnommen werden.

Die Verteilung der Legierungselemente Titan und Zirkon sowie die Sauerstoff- und Kohlenstoffverteilung zeigen Linienprofile entlang einer Strecke von 200  $\mu\text{m}$  (s. Abb. 3.8 und 3.9). Besonders auffällig ist der konstante Titangehalt. Der mittlere Titangehalt beträgt  $0.52 \pm 0.03 \text{ Gew.-%}$ . Unter Berücksichtigung von Probenstreuung und Messfehler entspricht die dem Anteil des zulegierten Titans. Es wird daher davon ausgegangen, dass Titan hauptsächlich im Molybdän gelöst ist. Eine massive Ausscheidung in Form von Titankarbiden wird damit ausgeschlossen. Zirkon hingegen findet man nur lokal in Verbindung mit einem hohen Sauerstoffanteil. An diesen Positionen wurden, wie oben bereits beschrieben,  $\text{ZrO}_2$  Partikel detektiert. In regelmäßigen Abständen werden erhöhte Kohlenstoffgehalte gemessen. Die Abstände der C-Peaks liegen im Bereich eines Vielfachen der mittleren Korngröße. Das wird sowohl im gesinterten Zustand *R1-S* als auch im Zustand *R1-W* beobachtet. Es wird davon ausgegangen, dass Kohlenstoff aufgrund seiner geringen Löslichkeit im Molybdän im Bereich der Korngrenzen gelöst oder in karbidischer Form ausgeschieden wird. Auch hier gibt es keine Indizien dafür, dass Kohlenstoff in Kombination mit Zirkon oder Titan karbidische Ausscheidungen bildet. Weder im gesinterten noch im umgeformten und anschließend wärmebehandelten Zustand sind Kohlenstoffanreicherungen mit messbar erhöhten Titan- oder Zirkongehalten verknüpft.

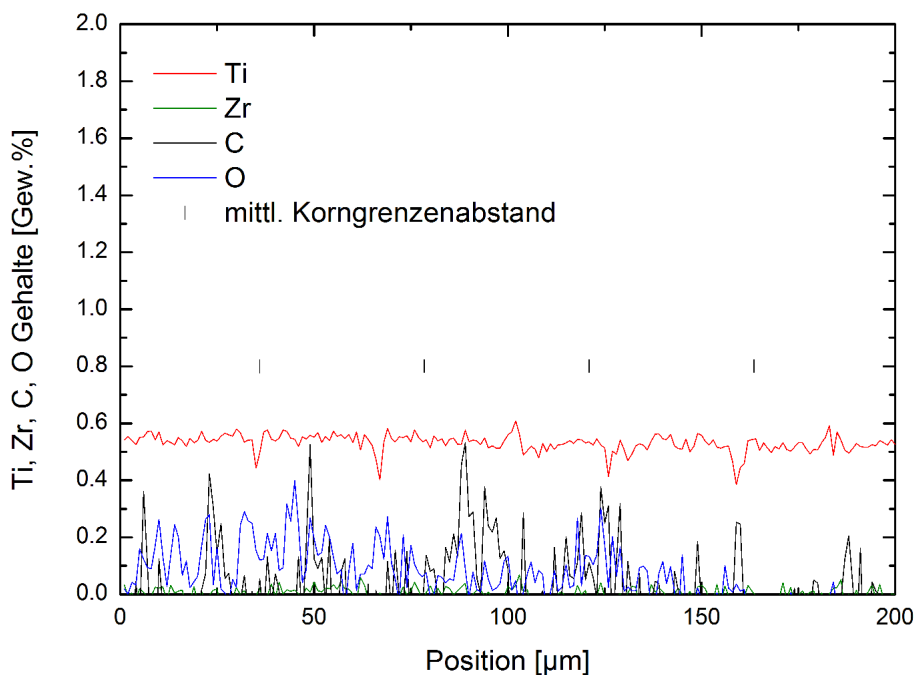


Abbildung 3.8: Ti, Zr, C, O Gehalt entlang eines ESMA Linienprofils einer Probe im gesinterten Zustand *R1-S*

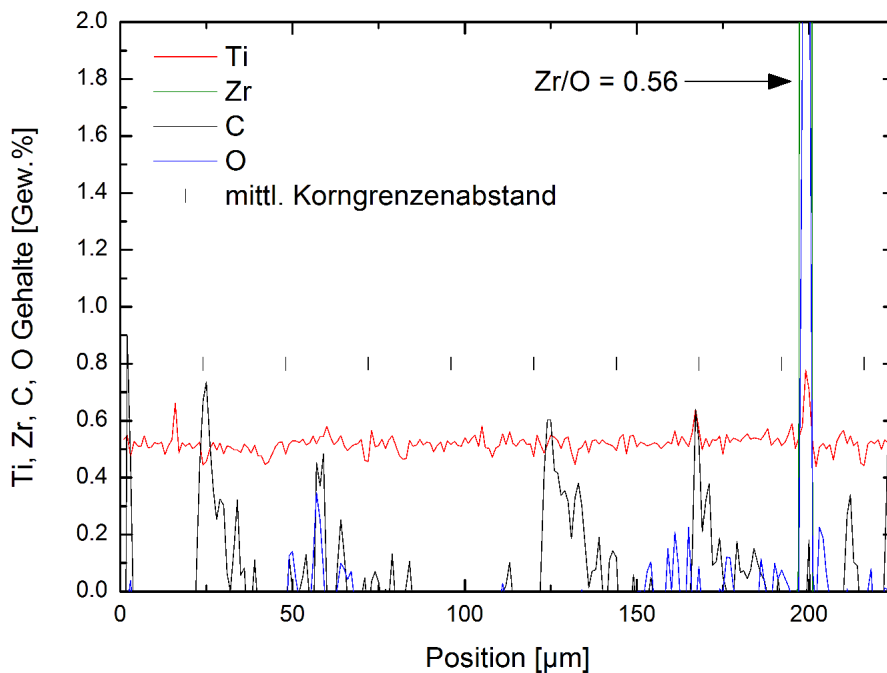


Abbildung 3.9: Ti, Zr, C, O Gehalt entlang eines ESMA Linienprofils einer Probe des wärmebehandelten Zustandes *R1-W*

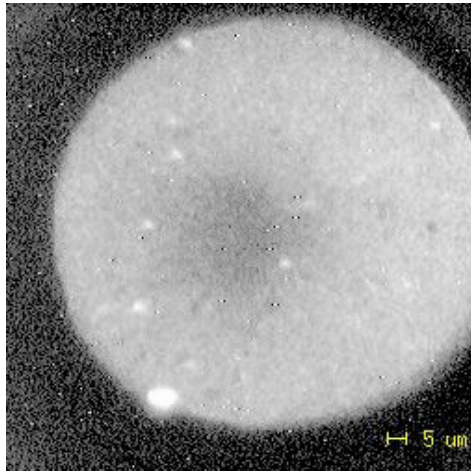
### 3.4.4 Untersuchungen mit Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS)

An den Zuständen *R1-S* und *R1-W* wurden ortsaufgelöste SIMS Messungen durchgeführt. Die Verteilungen für die Massenzahlen 48(Ti), 91(Zr) und 107(Zr+O) zeigt Abbildung 3.10 und für 12(C) und 108(Mo+C) Abbildung 3.11. Überall dort, wo in den Abbildungen helle Bereiche auftreten, sind Elemente oder Elementcluster der entsprechenden Massenzahl existent. Je heller die Färbung, desto höher die Konzentration. Eine Quantifizierung war mit der ortsaufgelösten SIMS nicht möglich. Helligkeitsunterschiede können nur innerhalb einer Abbildung als qualitativer Indikator für Konzentrationsunterschiede verwendet werden.

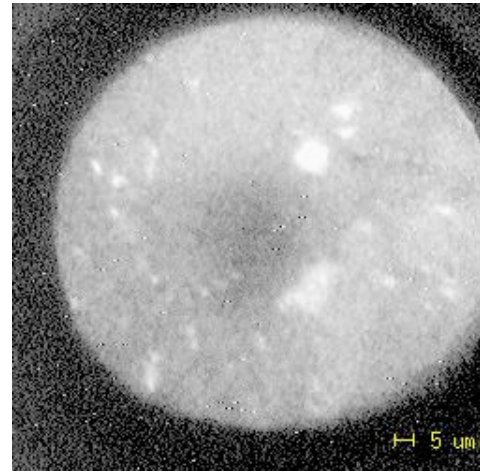
Sowohl im gesinterten als auch im wärmebehandelten Zustand nach Umformung  $\varphi=0.84$  wird in der gesamten Mo-Matrix verteiltes Titan nachgewiesen (s. Abb. 3.10a). Die Messungen zeigen aber auch lokal höhere Titankonzentrationen. Zirkon wird nur lokal nachgewiesen und tritt stets in Verbindung mit Sauerstoff auf (s. Abb. 3.10c-f). Es handelt sich hierbei um die bereits in Abschnitt 3.4.2 und 3.4.3 beschriebenen Zirkonoxide. Die Orte der Zirkonoxide fallen dabei mit Orten erhöhter Titankonzentrationen zusammen. Auch durch ESMA Untersuchungen wurden bereits im Vergleich zur Mo-Matrix erhöhte Titangehalte im Bereich der Zirkonoxide gemessen.

Die Verteilung des Kohlenstoffs und des Elementclusters mit Massenzahl 108 (Mo+C) in *R1-S* und *R1-W* zeigt Abbildung 3.11. Kohlenstoff wird lokal nachgewiesen und ist

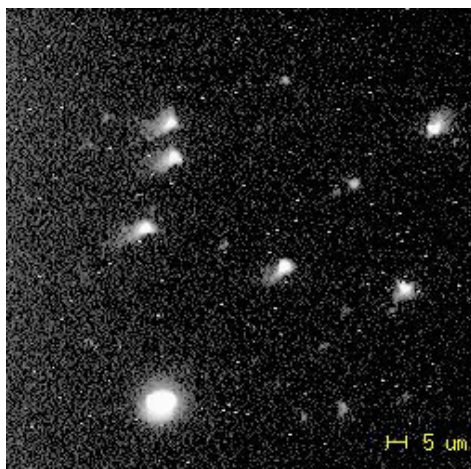




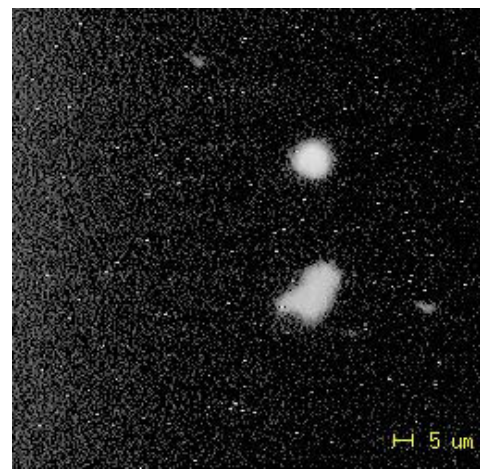
(a) *R1-S*, Ti, Massenzahl 48



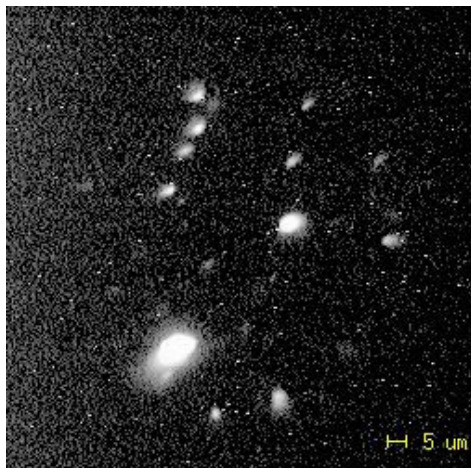
(b) *R1-W*, Ti, Massenzahl 48



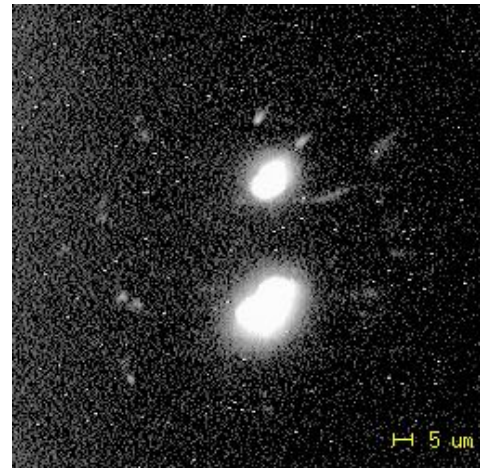
(c) *R1-S*, Zr, Massenzahl 91



(d) *R1-W*, Zr, Massenzahl 91



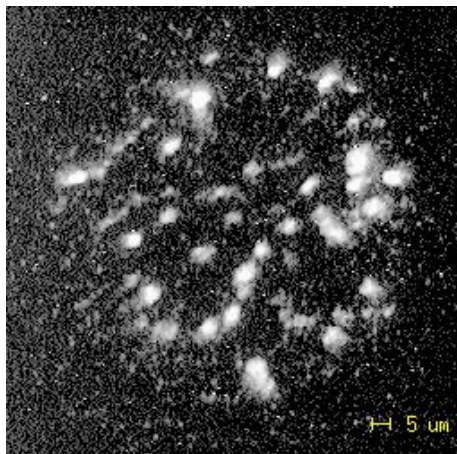
(e) *R1-S*, 91Zr+16O



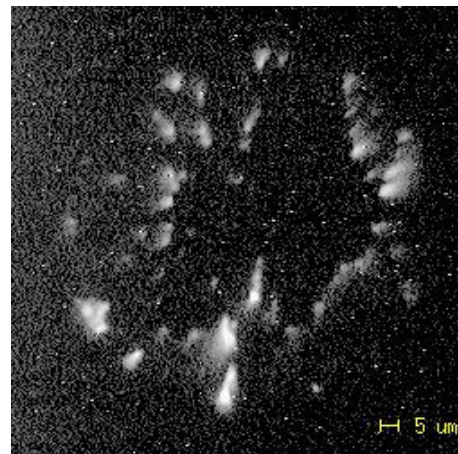
(f) *R1-W*, 91Zr+16O

Abbildung 3.10: SIMS Elementverteilungen, Titan, Zirkon, Zirkon/Sauerstoff; links: Zustand *R1-S*; rechts: Zustand *R1-W*

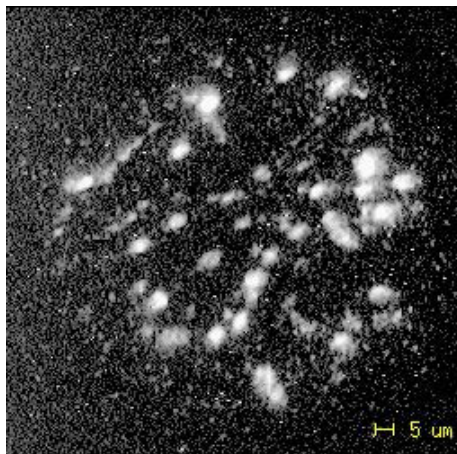
nicht in der Matrix verteilt. Kohlenstoff tritt zudem überall dort auf, wo auch das Elementcluster mit Massenzahl 108 (Mo+C) vorkommt. Es handelt sich dabei also um Molybdänkarbide. Bereits durch röntgenographische Phasenanalyse wurde die Existenz von  $\text{Mo}_2\text{C}$  im Zustand *R1-W* nachgewiesen, im gesinterten Zustand hingegen nicht. Die SIMS Messungen zeigen jedoch, dass bereits nach dem Sintern Molybdänkarbide vorliegen. Entsprechend der Anordnung der Karbide im SIMS-Bild kann man davon ausgehen, dass die Karbide hauptsächlich an den Korngrenzen liegen. Entsprechende Teilchen an Korngrenzen wurden bereits durch REM Untersuchungen nachgewiesen (s. Abschnitt 3.4.2). Auch im Bereich der Karbide werden vereinzelt erhöhte Titan-gehalte und im Sinterzustand auch erhöhte Zirkongehalte festgestellt. Es wurde keine eindeutige Korrelation von Zirkon oder Titan mit Kohlenstoff gefunden.



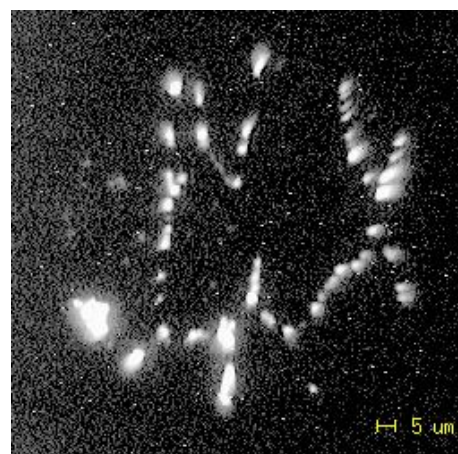
(a) *R1-S*, C, Massenzahl 12



(b) *R1-W*, C, Massenzahl 12



(c) *R1-S*, 96Mo+12C



(d) *R1-W*, 96Mo+12C

Abbildung 3.11: SIMS Elementverteilung, C, Mo/C; links: Zustand *R1-S*; rechts: Zustand *R1-W*

### 3.5 Untersuchung der Gefügeevolution

Licht- und rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen wurden an metallographischen Längsschliffen verschiedener Umform- und Wärmebehandlungszustände durchgeführt. Dazu wurden Proben aus dem jeweiligen Stabzentrum entnommen. Die lichtmikroskopisch untersuchten Schliffe wurden mit „Murakami“ geätzt. Die REM Proben wurden elektrochemisch poliert.

Die lichtmikroskopischen Gefügebildungen (Hellfeld) der einzelnen Zustände zeigt Abbildung 3.12.

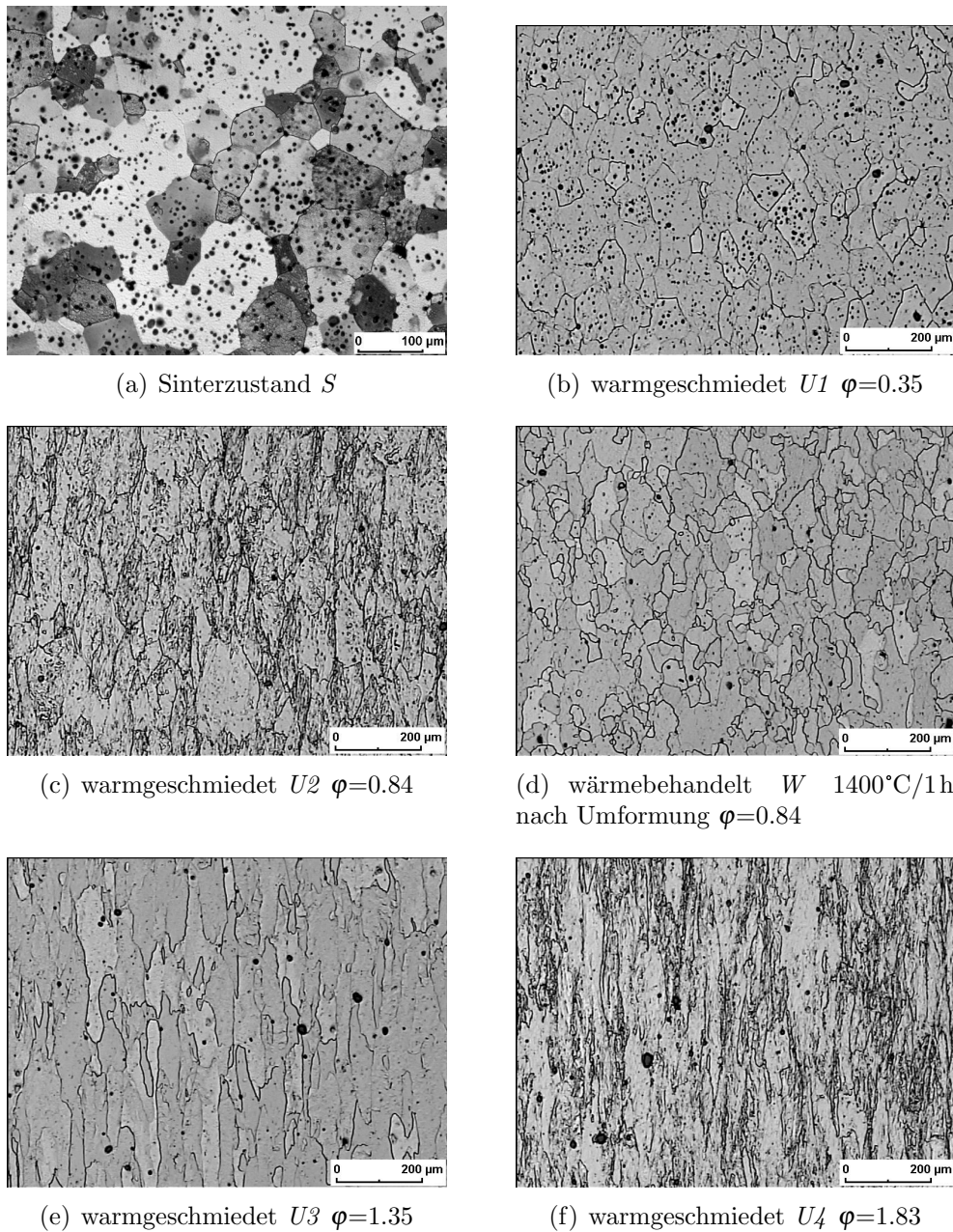


Abbildung 3.12: TZM Gefügeentwicklung im Verlauf der Schmiederoute R1 (s. Abb. 3.1), lichtmikroskopische Schliffuntersuchung

Der Sinterzustand weist die typische geschlossene Porosität auf. Im Verlauf der Umformung werden die Poren parallel zur Stabachse gestreckt. Allerdings werden die Poren bis zum finalen Umformgrad von  $\phi=1.83$  nicht vollständig geschlossen. Bis zu einem Umformgrad von  $\phi=0.84$  beträgt die Porengröße ca.  $10\mu\text{m}$  parallel zur Stabachse und quer dazu bis zu  $2\mu\text{m}$ . Die meisten Poren werden an Korngrenzen gefunden. Durch die Wärmebehandlung  $W$  bei Umformgrad  $\phi=0.84$  reduziert sich die Porengröße quer zur Stabachse deutlich. Durch Rekristallisation „wandern“ die Poren in das Korninnere. Abbildung 3.13 zeigt bei 5000-facher Vergrößerung die Poren nach der Wärmebehandlung. Der Autor führt den deutlichen Anstieg der Bruchdehnung nach der Wärmebehandlung auf die veränderte Porengestalt und -lage zurück.

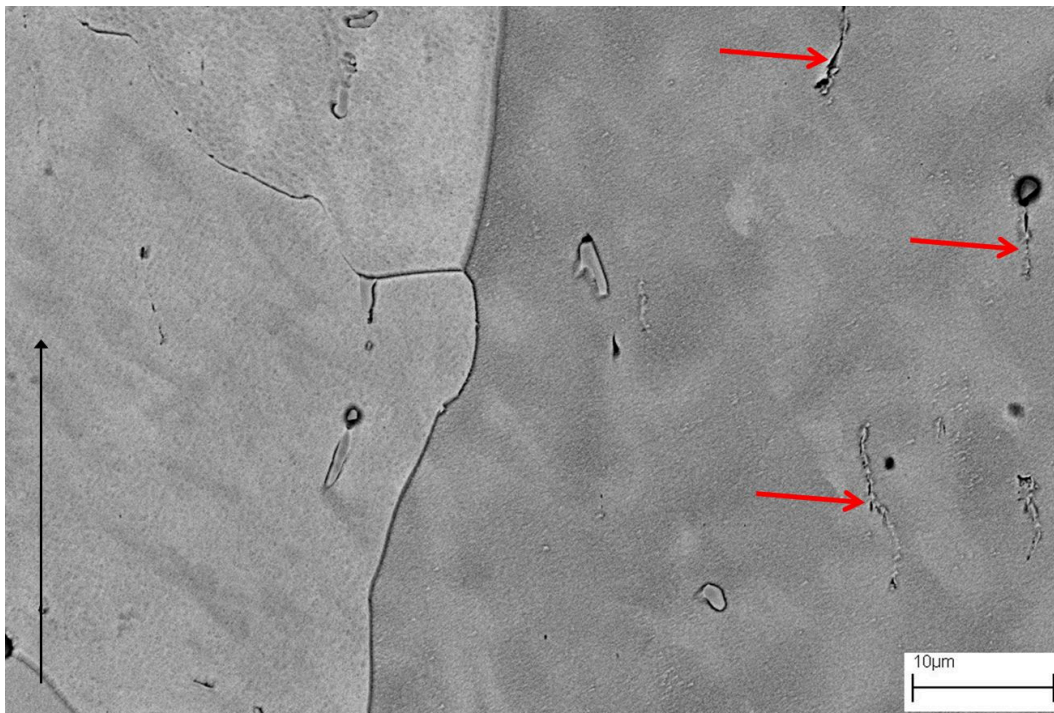
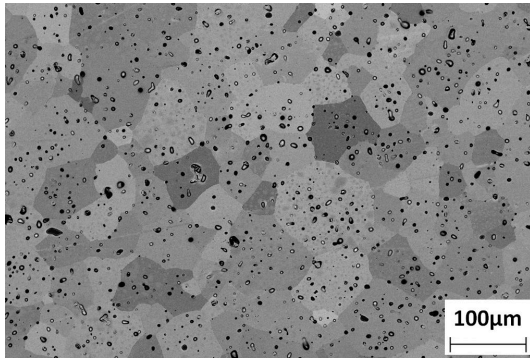
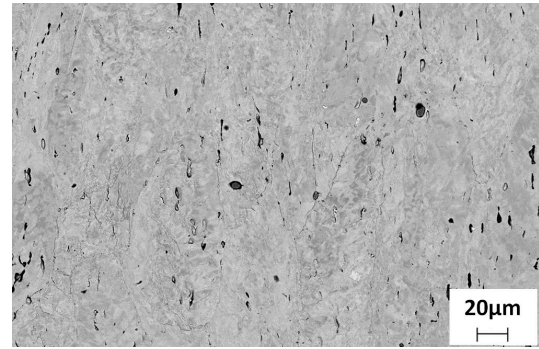


Abbildung 3.13: Zustand  $R1-W$ , wärmebehandelt  $1400^{\circ}\text{C}/1\text{h}$  bei  $\phi=0.84$ ; Poren durch rote Pfeile markiert, Richtung der Stabachse entspricht schwarzem Pfeil, REM BE-Kontrast

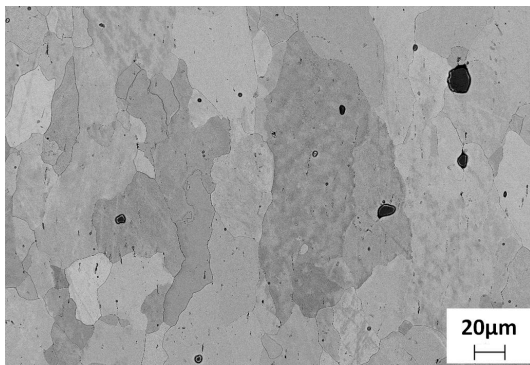
Mit steigendem Umformgrad steigt die Streckung der Körner parallel zur Stabachse. Innerhalb der Körner bilden sich Substrukturen, die während der Glühung  $R1-W$  durch Rekristallisation verschwinden und im weiteren Verlauf der Umformung wieder gebildet werden.



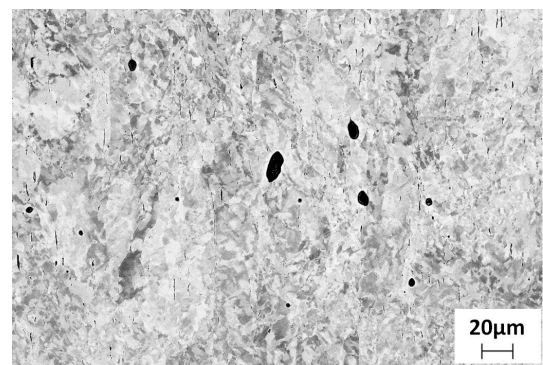
(a) Sinterzustand R1-S



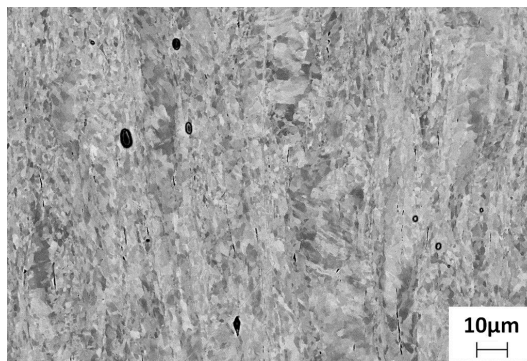
(b) R1-U2 warmgeschmiedet  $\phi=0.84$



(c) R1-W geglüht 1400°C/1h bei  $\phi=0.84$



(d) R1-U3 warmgeschmiedet  $\phi=1.35$



(e) R1-U4 warmgeschmiedet  $\phi=1.83$

Abbildung 3.14: TZM Gefügeentwicklung im Verlauf der Schmiederoute R1 (s. Abb. 3.1), REM Untersuchung an elektrochemisch präparierten Schlifflinien, BE-Kontrast

### 3.6 Schlussfolgerungen aus den bisher dargestellten Ergebnissen

- Titan ist weitestgehend homogen im Molybän gelöst. TiC-Ausscheidungen werden nicht nachgewiesen. Die Mischkristalle werden während des Sinterns gebildet.
- Zirkon liegt in Form von Zirkonoxidteilchen bevorzugt an den Korngrenzen. Im Bereich dieser Teilchen wird eine erhöhte Titankonzentration festgestellt. Es werden keine Zirkonkarbidausscheidungen beobachtet. Die Oxide bilden sich während des Sinterns.
- An Korngrenzen werden Teilchen mit 2-5  $\mu\text{m}$  Durchmesser nachgewiesen. Durch SIMS Untersuchungen werden Mo-C-Phasen an den Korngrenzen nachgewiesen.  $\text{Mo}_2\text{C}$  konnte ebenfalls durch quantitative röntgenographische Phasenanalyse nachgewiesen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Korngrenzenausscheidungen Karbide vom Typ  $\text{Mo}_2\text{C}$  sind.
- Ausscheidungen, welche durch direkte Wechselwirkung mit Versetzungen festigkeitssteigernd wirken, wurden nicht nachgewiesen.
- Im Verlauf der Warmumformung bildet TZM eine ausgeprägte Substruktur. Poren werden durch Schmieden erst bei Umformgraden  $\varphi > 1$  geschlossen. Poren an Korngrenzen wirken nachteilig auf die Bruchdehnung der Werkstoffe. Durch geeignete Zwischenwärmebehandlung kann die Bruchdehnung deutlich gesteigert werden.

# 4 Untersuchung der Phasenbildung beim Sintern von TZM

Wie im Kapitel 3 bereits ausführlich beschrieben, wurden in pulvermetallurgisch hergestelltem TZM<sup>1</sup> vor allem Zirkonoxide sowie  $(\text{Mo},\text{X})_2\text{C}$  nachgewiesen.

Zur Identifizierung der wirksamen Verfestigungsmechanismen ist es notwendig, ein grundlegendes Verständnis der Entwicklung des Gefüges eines Werkstoffes im Verlauf seiner Herstellung zu erlangen. Wie in Kapitel 3 bereits beschrieben, sind die wesentlichen Herstellungsschritte das Sintern sowie die folgende Verformung und Wärmebehandlung der Legierung. In den folgenden Abschnitten wird der Einfluss dieser Prozessschritte auf die Gefügebildung von TZM untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bilden die Basis für die Betrachtungen zur Verfestigung der Legierung.

Ein wesentlicher Prozess bei der pulvermetallurgischen Herstellung von TZM ist das Sintern. Die Prozessführung beim Sintern bestimmt ganz wesentlich die Eigenschaften des Halbzeuges. Im folgenden wird das Programm zur Untersuchung der Phasenbildung beim Sintern erläutert. Grundlage bildet ein typischer TZM Sinterprozess. An dieser Stelle sei bemerkt, dass keine Änderungen am Sinterprozess selbst, d.h. an den Parametern vorgenommen wurden. Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen dienen dem Verständnis der Vorgänge bzw. Wechselwirkung der einzelnen Legierungselemente und Verunreinigungen.

## 4.1 Versuchsprogramm zur Untersuchung der Phasenbildung

### 4.1.1 Auswahl der Modelllegierungen

Das System „TZM“ besteht aus den Komponenten Mo, Ti, Zr, C und O. Die Legierungselemente Titan und Zirkon werden in Form von Hydriden legiert. Beim Sintern von TZM wechselwirken die Legierungselemente vor allem mit Kohlenstoff und Sauerstoff im Pulver. Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Legierungselementen mit Sauerstoff und Kohlenstoff wurden fünf Modelllegierungen hergestellt. Die Zusammensetzungen dieser Legierungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

---

<sup>1</sup>Diese Aussage bezieht sich auf Material, welches über die in Abschnitt 3.1 beschriebene Route hergestellt wurde

Tabelle 4.1: Legierungszusammensetzung (Pulver), gemessene Gehalte in Klammern

Bezeichnung	Elementgehalt [ppm]				Typ
	Ti	Zr	C	O	
Zr1		800 (726)	(71)	(505)	Mo-Zr
Zr2		800 (723)	300 (378)	(489)	Mo-Zr-C
Ti1	5000 (4667)		(59)	(584)	Mo-Ti
Ti2	5000 (4669)		500 (639)	(568)	Mo-Ti-C
Ti3	5000 (4717)		1500 (1635)	(562)	Mo-Ti-C

#### 4.1.2 Charakterisierung der Ausgangspulver und Pulveransatz

Zur Herstellung der Versuchslegierungen wurde von MoO<sub>3</sub>-Pulver ausgegangen. Dieses wurde zunächst in einem zweistufigen Prozess zu metallischem Molybdänpulver reduziert. Das Mo-Pulver sowie die verwendeten Hydridpulver wurden hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Korngröße und Kornform charakterisiert. Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse wurden die Elementgehalte Titan und Zirkon ermittelt. Die Analyse der Sauerstoffgehalte erfolgte durch Heißgasextraktion und der Kohlenstoffgehalt wurde durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Analyse aller weiteren Elemente erfolgte durch ICP-OES (inductively coupled plasma - optical emission spectrometry). Die Fremdelementgehalte des verwendeten Mo-Pulvers sowie der TiH<sub>2</sub> und ZrH<sub>2</sub> Pulver sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Hydridpulver enthalten bis zu 8 Gew.% Sauerstoff. Im ZrH<sub>2</sub> Pulver wird zudem ein erheblicher Eisenanteil nachgewiesen. Die Messung

in $\mu\text{g/g}$	Mo	ZrH <sub>2</sub>	TiH <sub>2</sub>
C	47	569	515
O	293	7875	7025
Fe		2125	614
Ni		201	171
Partikeldurchmesser in $\mu\text{m}$			
d <sub>0.1</sub>	5,7	1,8	1,5
d <sub>0.5</sub>	13,4	5,7	6,4
d <sub>0.9</sub>	29,5	12,9	16,9

Tabelle 4.2: Fremdelementgehalte und Kennwerte der Partikelgrößenmessung aller Ausgangspulver

der Partikelgrößenverteilungen der Pulver erfolgte nach dem Prinzip der Laserlichtbeugung. Die Messung erfolgte in Wasser mit und ohne Ultraschallanregung. Dazu wurde das Gerät MASTERSIZER 2000 der Firma *Malvern* verwendet. Die charakteristischen Durchmesser der Verteilungsfunktionen bei Messung mit Ultraschallanregung sind ebenfalls in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Bei Messung des Mo-Pulvers ohne Anregung zeigt die Partikelgrößenverteilung ein lokales Maximum bei 108  $\mu\text{m}$  und neigt damit stark zur Agglomeration. Es sei darauf hingewiesen, dass zur Herstellung der hier beschriebenen Versuchslegierungen ein gröberes Mo-Pulver verwendet wurde als für das Probenmaterial aus Kapitel 3. Die Hydridpulver hingegen agglomerieren kaum. Die Aussagen der Partikelgrößenmessung werden anhand von REM Untersuchungen bestätigt. Aufnahmen der einzelnen Pulver zeigt Abbildung 4.1.



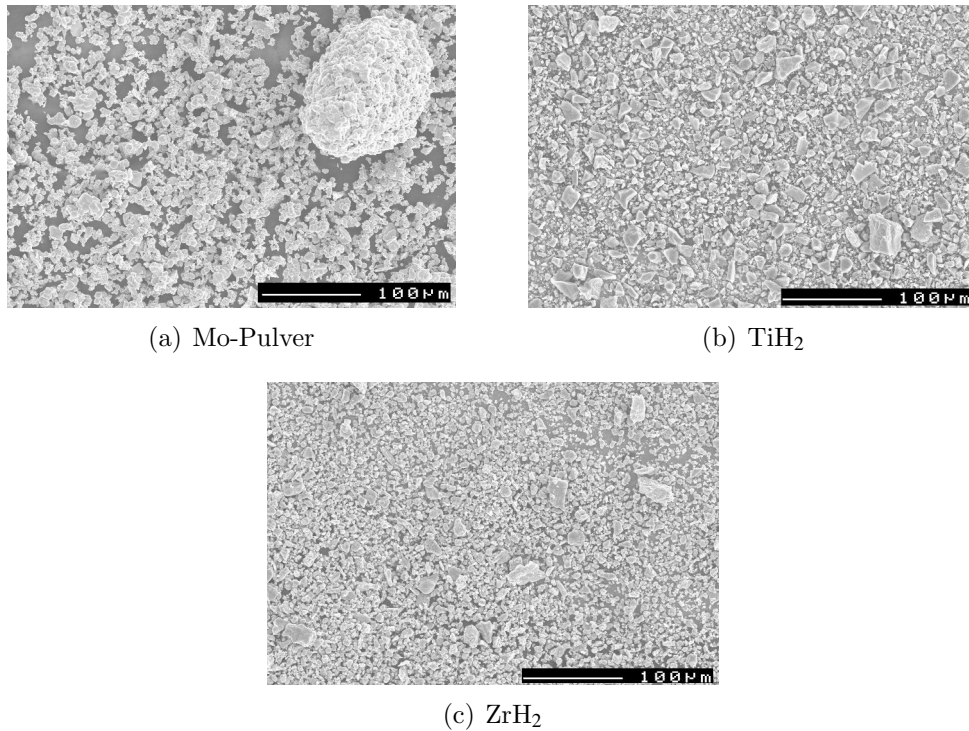


Abbildung 4.1: REM Aufnahmen der Ausgangspulver

### 4.1.3 Pulvervorbereitung und Pressen

Für jede der fünf Modelllegierungen und TZM wurden Pulvermischungen zu je 9kg angesetzt. Um bereits im Pulver eine homogene Verteilung der Legierungselemente zu erzielen, wurden jeweils drei Vormischungen zu je 3kg pro Legierung hergestellt. Die Pulver wurden zunächst per Hand mit Hilfe eines Mörsers dem Molybdänpulver zugemischt. Danach wurde jede Vormischung für 10 Minuten bei 11000U/min in einem 5 Liter Mischer (Fa. Lödige) nochmals homogenisiert und schließlich in einem 25 Liter Mischer mit den jeweils anderen Teilmischungen bei ebenfalls 11000U/min für 10min vereint. Bei der Berechnung der Pulveransätze wurden die Verunreinigungsgehalte der Legierungspulver bereits berücksichtigt. Die Einwaagemengen für die einzelnen Legierungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Zur Kontrolle der korrekten Pulverzusammensetzung

Modelllegierung	Pulveranteile in Gramm				C und O-Gehalte (ppm)	
	Mo	TiH <sub>2</sub>	ZrH <sub>2</sub>	C	C	O
Zr1	8992,6		7,4		71	505
Zr2	8989,9		7,4	2,7	378	489
Ti1	8953,1	46,9			59	584
Ti2	8948,6	46,9		4,5	639	568
Ti3	8939,6	46,9		13,5	1635	562

Tabelle 4.3: Pulvermengen der Modelllegierungsansätze sowie gemessene C- und O Gehalte der Pulver

zung wurde von jeder Mischung eine Probe entnommen und analysiert. Die chemische

Analyse der einzelnen Elemente erfolgte mit Hilfe der bereits in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Verfahren. Die gemessenen C- und O-Gehalte der Pulver sind ebenfalls in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Die Pulver wurden anschließend in Schlauchmatrizen mit 63mm Durchmesser abgefüllt und kaltisostatisch (CIP) bei einem Wasserdruck von 2000bar für 15 Minuten gepresst.

#### 4.1.4 Sintern der Modelllegierungen

Die Sinterfahrten wurden im Produktionsbereich der Plansee SE durchgeführt, da später die Aussagen der Untersuchungen auf die TZM Standardsinterung übertragbar sein sollten. Eine Sinterung im Laborofen ist aufgrund der veränderten Strömungs- und Beladungsverhältnisse nicht oder nur bedingt vergleichbar. Aus den Untersuchungen von Eck et al. ist bekannt (s. Abschnitt 1), daß beim Sintern von C-haltigen Legierungen durch die Reaktion von C und O im Sinterling, CO bzw. CO<sub>2</sub> an die Ofenatmosphäre abgegeben wird. Um zu vermeiden, daß in der CO-haltigen Atmosphäre eine Aufkohlungsreaktion der nicht kohlenstofflegierten Grünlinge stattfindet, wurden die Legierungen *Ti1* und *Zr1* separat gesintert. Das Sintern erfolgte in H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 2200°C und einer Haltezeit von 5h. Die Temperaturführung entsprach einer Standardsinterfahrt für TZM.

## 4.2 Phasenanalyse der verschiedenen Mo-Versuchslegierungen

### 4.2.1 Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz vor und nach dem Sintern

Durch Vergleich der gemessenen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte in den Modelllegierungen (s. Tabelle 4.1) vor und nach dem Sintern können erste Rückschlüsse auf die Phasenbildung gezogen werden. Abbildung 4.2 stellt die C- und O-Gehalte der Modelllegierungen vor und nach dem Sintern gegenüber.

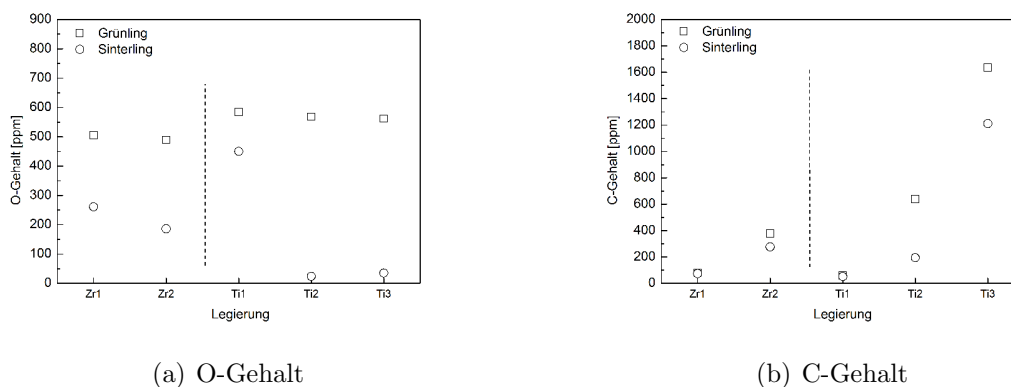


Abbildung 4.2: C- und O-Gehalte der Versuchslegierungen vor (□) und nach (○) dem Sintern

Der Sauerstoffgehalt im Grünling liegt bei allen Legierungen oberhalb bzw. nahe 500 ppm. Die Legierungen Ti1 bis Ti3 weisen gegenüber den Zr-haltigen Legierungen einen um ca. 100ppm höheren Sauerstoffgehalt im Grünling auf. Es wird davon ausgegangen, daß der zusätzliche Sauerstoff über das TiH<sub>2</sub>-Pulver eingebracht wird. Durch den höheren Legierungsanteil gegenüber den Zr-Legierungen, wird auch ein dementsprechend erhöhter Sauerstoffgehalt registriert.

In beiden Mo-Zr Legierungen kann nach dem Sintern ein Sauerstoffgehalt von mehr als 180ppm nachgewiesen werden. Der zugesetzte Kohlenstoff in der Legierung *Zr2* führt nicht zu einer vollständigen Sauerstoffreduktion. Während des Sinterns der Legierung *Zr2* werden rund 100ppm Kohlenstoff und 300ppm Sauerstoff abgebaut. Dies entspricht einem C/O Massenverhältnis von 0.33. Würde nur die Reaktion von Sauerstoff und Kohlenstoff zu CO ablaufen, müsste das C/O Verhältnis ca. 0.75 betragen. Es wird davon ausgegangen, dass ein wesentlicher Anteil Sauerstoff durch die Reaktion mit Wasserstoff zu Wasser bzw. Wasserdampf umgesetzt wird. In Abbildung 4.3 ist der C und O Abbau für alle Versuchslegierungen dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Verhältnisse beim Sintern von TZM eingetragen. Der Sauerstoffgehalt der Zr-Legierungen lässt sich auch durch Zusatz von Kohlenstoff nicht unter 180ppm senken. Daher wird vermutet, daß vor dem Einsetzen der CO bzw. CO<sub>2</sub> Bildung bereits die Oxidation des ZrH<sub>2</sub> vollständig abläuft. Im Gegensatz dazu erfolgt die Oxidation des TiH<sub>2</sub> vermutlich deutlich später, so daß der Sauerstoff über die Reaktionen zu H<sub>2</sub>O bzw. CO vollständig reduziert werden kann.

Betrachtet man den den C und O Abbau der kohlenstofflegierten Mo-Ti Legierungen, so erfolgt dieser ähnlich wie bei TZM (s. Abb. 4.3). Wird ausreichend Kohlenstoff angeboten, kann der Sauerstoffgehalt der Mo-Ti Legierungen bis auf wenige ppm abgebaut werden. Im Gegensatz zum ZrH<sub>2</sub> erfolgt die Oxidation des TiH<sub>2</sub> also bei höheren Temperaturen, so daß der Sauerstoff bereits in der Aufheizphase durch Bildung von H<sub>2</sub>O bzw. CO vollständig reduziert werden kann. Die Restkohlenstoffgehalte der gesinterten Mo-Zr-C und Mo-Ti-C Legierungen liegen deutlich oberhalb der maximalen Löslichkeit für C in Mo, so daß von einer Karbidbildung ausgegangen werden muss.

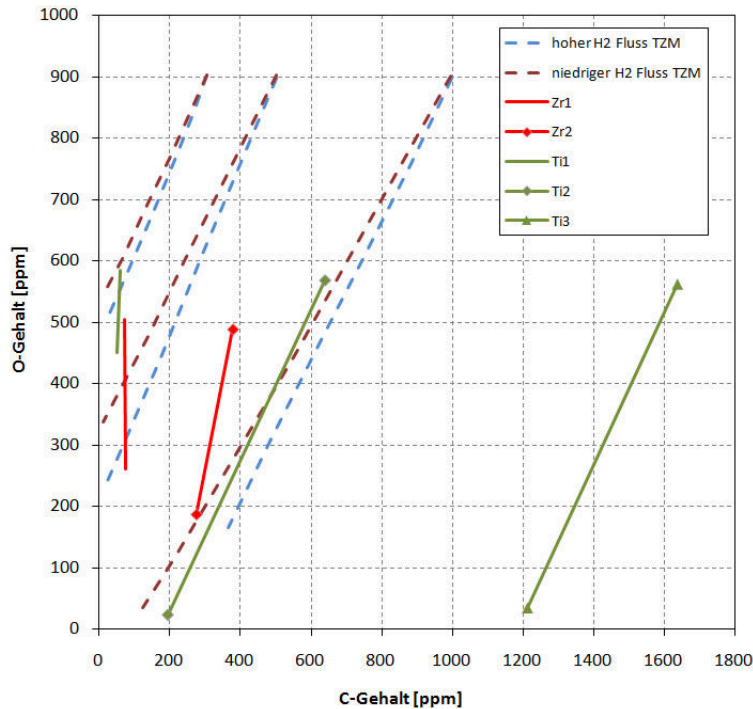


Abbildung 4.3: C-O Abbau während des Sinterns der Versuchslegierungen im Vergleich zu TZM (nach Eck[Eck72])

#### 4.2.2 Mo-Zr und Mo-Zr-C

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der beiden Mo-Zr Legierungen zeigen eine große Anzahl von Teilchen mit Durchmessern von  $2\mu\text{m}$  bis  $15\mu\text{m}$  (Abb. 4.4). Die Teilchengrößen sind in guter Übereinstimmung mit den Durchmessern der  $\text{ZrH}_2$  Partikel des Legierungspulvers (s. Tabelle 4.2). Beim Vergleich mit den REM Aufnahmen des Legierungspulvers (Abb. 4.1c) kann man leicht erkennen, dass Ecken und Kanten der Teilchen nach dem Sintern deutlich abgerundet sind. Da die Schmelztemperatur von  $\text{ZrO}_2$  rund  $2700^\circ\text{C}$  beträgt, wird die Einförmigkeit auf Diffusion zurückgeführt. Durch

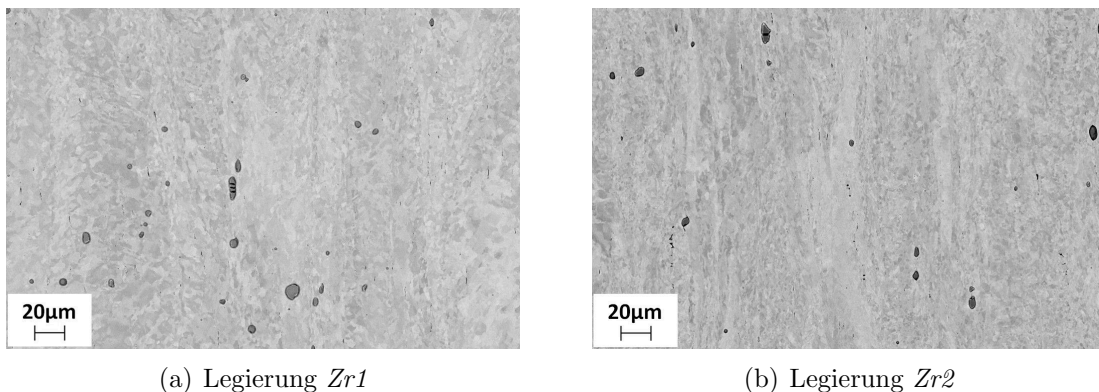


Abbildung 4.4: REM Aufnahmen der Legierungen Zr1 und Zr2, Vergrößerung: 1000x, Detektor: BS

qualitative röntgenographische Phasenanalyse kann  $\text{ZrO}_2$  in beiden Mo-Zr Legierung-

en *Zr1* und *Zr2* nachgewiesen werden. Das Diffraktogramm der Legierung *Zr1* mit den Interferenzen für  $\text{ZrO}_2$  und Mo zeigt Abbildung 4.5. Drei Interferenzen des  $\text{ZrO}_2$  bei  $2\theta=28.16^\circ$ ,  $31.46^\circ$  und  $65.68^\circ$  können eindeutig zugeordnet werden. Viele deutlich schwächere Interferenzen des Oxides liegen in den Winkelbereichen  $32^\circ$ - $35^\circ$  sowie  $45^\circ$ - $52^\circ$ . Im gemessenen Diffraktogramm variiert der Untergrund in diesen Bereichen sehr stark und deutet damit auf weitere Reflexe des Oxides hin. Mikrosondenanalysen an größeren Teilchen bestätigen, daß für die Verbindung  $\text{ZrO}_2$  charakteristische Atomprozentverhältnis von 0.5. Auch in der Legierung *Zr2* können mittels Mikrosondenuntersuchungen  $\text{ZrO}_2$  Teilchen nachgewiesen werden. Das Atomprozentverhältnis Zr/O der Zr-Oxide entspricht auch in der Legierung *Zr2* einem Wert von 0.5.

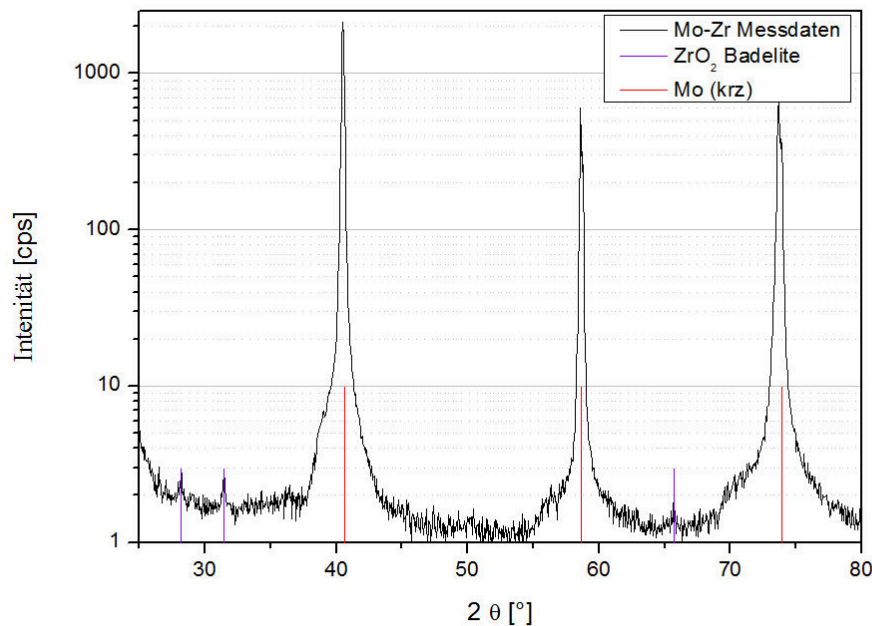


Abbildung 4.5: Diffraktogramm der Legierung *Zr1* (Mo-Zr);  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung,  $\Delta 2\theta=0.05^\circ$ , Messzeit 90s je Punkt

Es wird geschlussfolgert, dass unabhängig vom Kohlenstoffangebot das vorhandene Zirkon zu  $\text{ZrO}_2$  oxidiert. Da die ursprüngliche Größe der Pulverteilchen beibehalten wird, kann davon ausgegangen werden, dass das Zirkon direkt oxidiert wird und nicht in Lösung geht. Während des Umformens kommt es zum Zerbrechen einzelner Oxide.

### 4.2.3 Mo-Ti und Mo-Ti-C

Im Gegensatz zu den Beobachtungen an den Zr-Legierungen lassen sich nur in der kohlenstofffreien Mo-Ti Legierung Oxide nachweisen. Anhand von REM Aufnahmen im Ordnungszahlkontrast sind diese Oxide als dunkle Teilchen mit Durchmessern zwischen 500 nm und ca.  $8\ \mu\text{m}$  erkennbar (Abb. 4.6a). Durch Mikrosondenuntersuchungen kann in diesen Teilchen neben Titan und Molybdän auch ein signifikanter Anteil Sauerstoff nachgewiesen werden. Die Sauerstoffgehalte der Teilchen schwanken zwischen 30 at% und 50 at%. Der Titangehalt beträgt ca. 20 at% und der Molybdängehalt liegt im Bereich von 12 at% bis 40 at%. Vor allem Teilchen mit Durchmessern von mehr als  $5\ \mu\text{m}$  weisen eher geringe Molybdängehalte auf. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß vor allem bei der Analyse von Teilchen mit Durchmessern von weniger als  $5\ \mu\text{m}$  auch Gefüge in der Umgebung der Teilchen durch den Elektronenstrahl der Mikrosonde angeregt wird und damit auch Röntgenfluoreszenzstrahlung der Mo-Matrix detektiert wird. Neben Einzelmessungen wurden je drei Mikrosondenlinienscans jeder Legierung gemessen. Den Scan der Legierung *Ti1* zeigt Abbildung 4.7. Die Aussagen der ES-MA Punktmessungen können durch die Linienscannmessungen bestätigt werden. An Positionen erhöhten Titangehaltes wird auch immer ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes registriert. Entlang einer Linie von  $600\ \mu\text{m}$  werden im Mittel dreier Linienscans 16 Titanoxide registriert. Der größte Teil des Titans, d.h. im Mittel 0.41 Gew%, ist in der Molybdänmatrix gelöst. Das Diffraktogramm der Legierung *Ti1* zeigt schwache Peaks bei  $2\theta$   $33.08^\circ$ ,  $34.76^\circ$  sowie  $53.78^\circ$ . An diesen Positionen befinden sich Interferenzen des  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (Strukturgruppe 164) (Abb. 4.8). Anhand der vorliegenden röntgenographischen Daten ist ein eindeutiger Nachweis der Oxidstruktur nicht möglich.

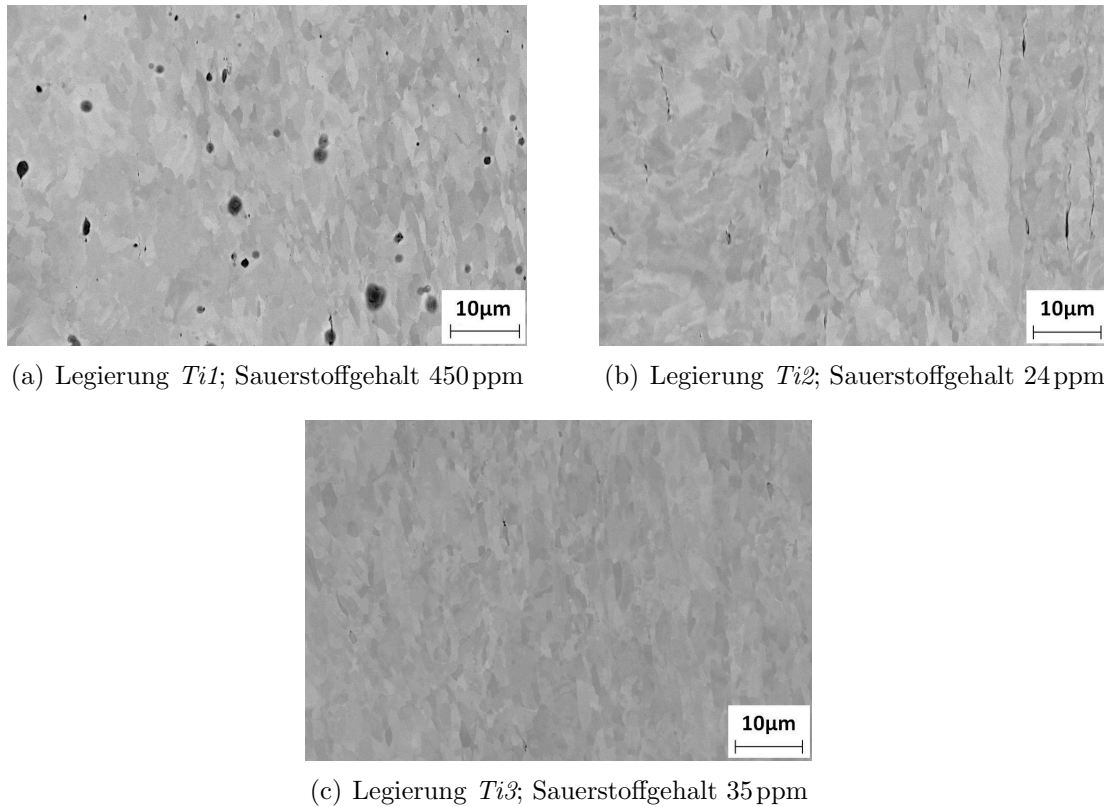


Abbildung 4.6: REM Aufnahmen der Legierungen *Ti1*, *Ti2* und *Ti3*, Vergrößerung: 5000x, Detektor BS

Auf Basis der vorliegenden Messergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß während des Sinterns der Legierung *Ti1* Titan- bzw. Mo-Ti-Mischoxide gebildet werden. Der Rest des Titans bildet mit der Molybdänmatrix Mo-Ti Mischkristalle.

Im Gegensatz dazu lassen sich in beiden kohlenstofflegierten Mo-Ti-Legierungen *Ti1* und *Ti2* keine Oxide nachweisen. Auch auf den REM Bildern dieser Legierungen (s. Abb. 4.6b und c) sind keine Teilchen erkennbar. Mikrosondenuntersuchungen beider Legierungen zeigen aber lokal deutliche erhöhte Kohlenstoffgehalte (s. Abb.4.9). Es wird vermutet, daß durch den Orientierungskontrast der rückgestreuten Elektronen der Ordnungszahlkontrast überdeckt und der Nachweis der Teilchen dadurch erschwert wird. Aus diesem Grund wurden die Proben nochmals präpariert und ohne zusätzliche Elektropolitur rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Diese Untersuchungen zeigen deutlich, dass Bereiche verminderter mittlerer Ordnungszahl in beiden Legierungen nachweisbar sind (Abb. 4.11). Der mittlere Durchmesser dieser Zonen in Legierung *Ti3* ist mit  $3.7\mu\text{m}$  um den Faktor 2.4 größer als in Legierung *Ti2*. Die Mikrosondenuntersuchungen zeigen keinen Anstieg der Titankonzentration in diesen Bereichen. Der Kohlenstoffgehalt ist deutlich höher als die Löslichkeitsgrenze von C in Mo (bei Raumtemperatur). Auf Basis dieser Beobachtungen wird davon ausgegangen, dass sich während der Herstellung ausschließlich Mo-Karbide bilden. Titankarbide konnten nicht nachgewiesen werden.

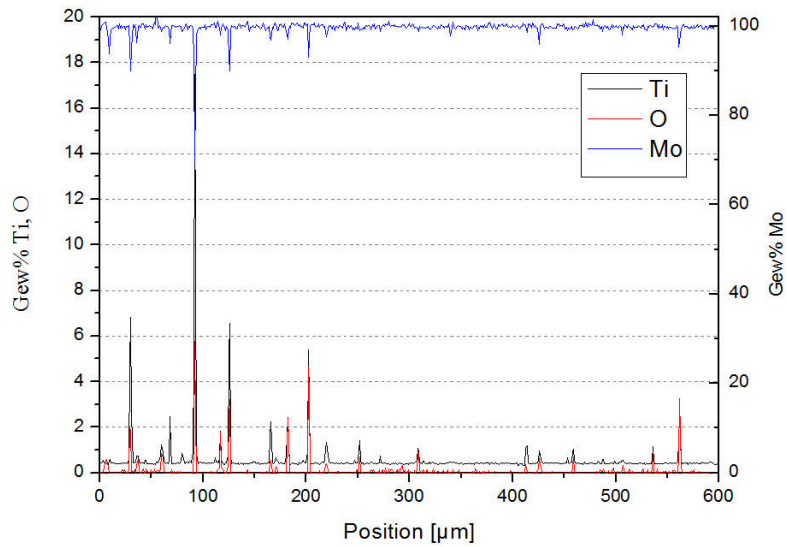


Abbildung 4.7: Mikrosondenlinienscan der Legierung *Ti1* (Mo-Ti)

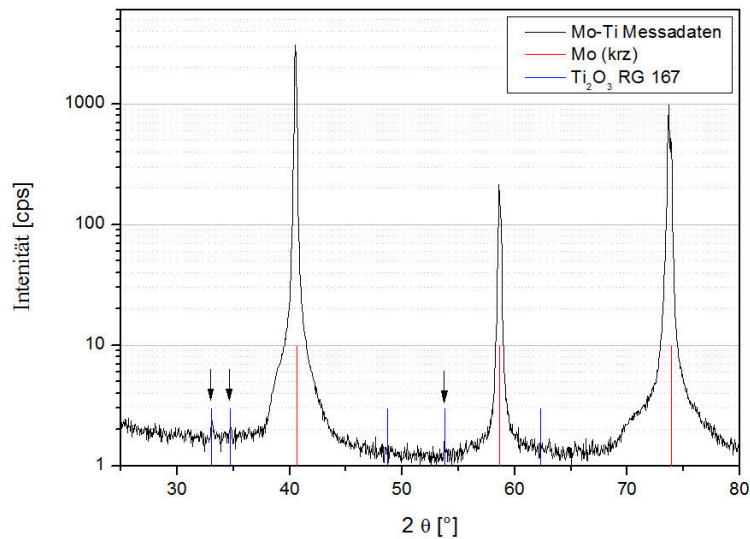


Abbildung 4.8: Diffraktogramm der Legierung *Ti1* (Mo-Ti), Pfeile kennzeichnen die drei stärksten Interferenzen des idealen  $Ti_2O_3$ ; Cu-Strahlung, Schrittweite  $0.05^\circ$ , Messzeit 90s je Punkt



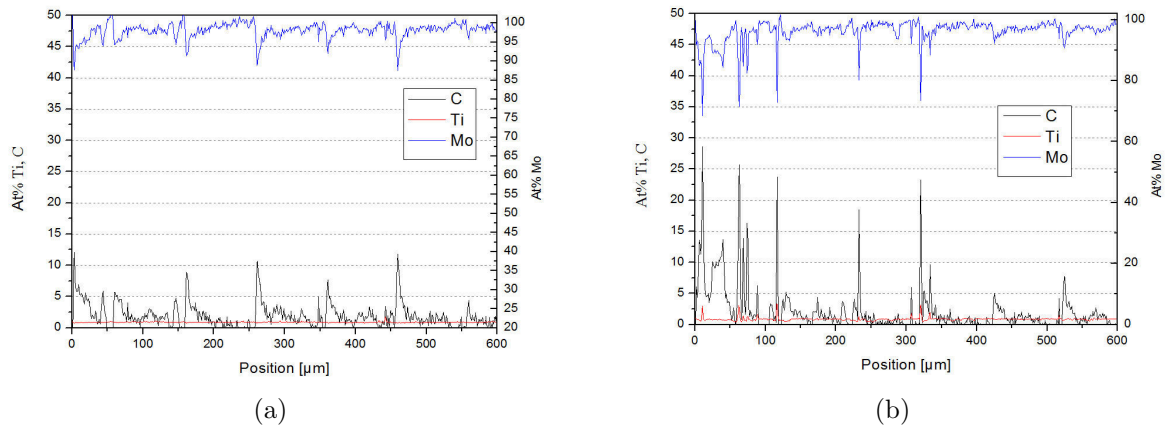


Abbildung 4.9: Mikrosondenlinienscans der Legierungen a)  $Ti_2$  und b)  $Ti_3$

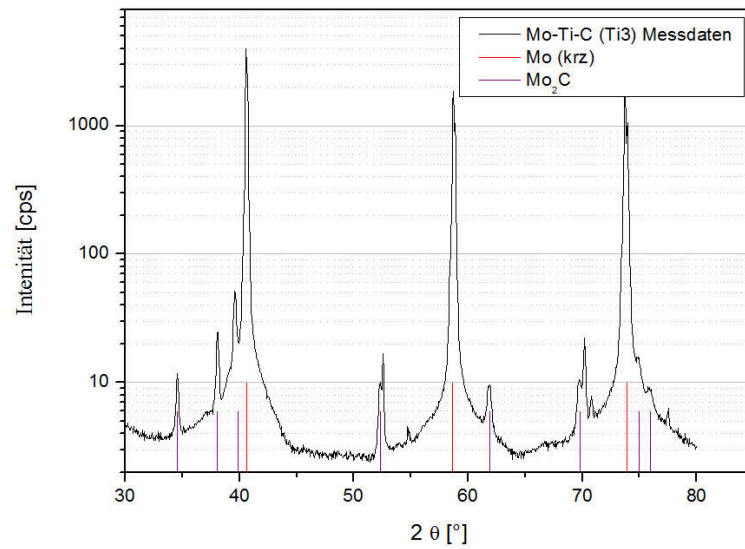


Abbildung 4.10: Diffraktogramm der Legierung  $Ti_3$ ; Cu-Strahlung,  $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ , Messzeit 90s je Punkt

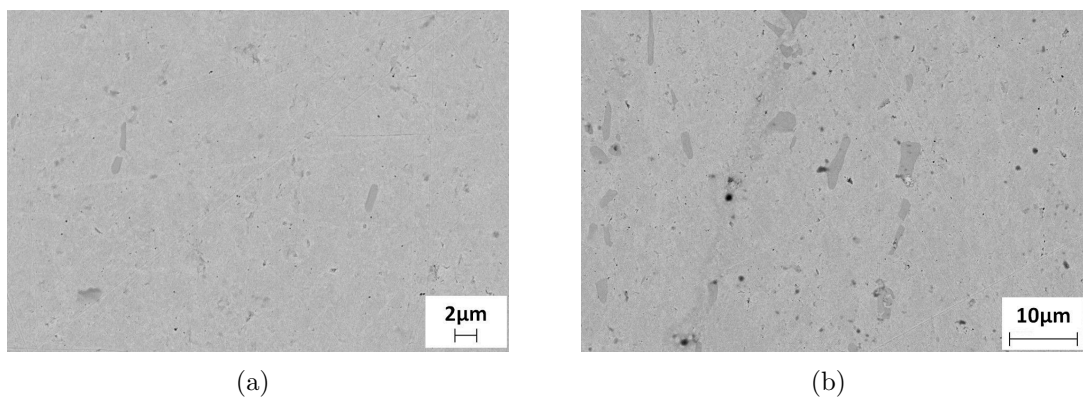


Abbildung 4.11: lokal erhöhte Kohlenstoffkonzentrationen (dunkle Bereiche) in den Legierungen a)  $Ti_2$  und b)  $Ti_3$ ; REM BSE

# 5 Einfluss der Mischkristallbildung und Korngrößen auf die Festigkeit von TZM

Wie bereits in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben, liegt Titan im Molybdän in gelöster Form vor, bildet also mit Molybdän Mo-Ti Mischkristalle. Die gelösten Fremdatome können mit Versetzungen wechselwirken und so entweder eine Festigkeitssteigerung oder eine Minderung der Festigkeit bewirken. Im letzteren Fall spricht man von sogenannten „Solid Solution Softening (SSS)“ (s. Abschnitt 2.3).

Aus Untersuchungen von *Jaffee* [Jaf58] und *Semchyshen* [Sem58] ist bekannt, daß zulegiertes Titan einen sehr geringen Einfluss auf die Festigkeit von Molybdän ausübt. Es wird über Härtesteigerungen von 10 bis 20 Härteeinheiten pro zulegiertem Atomprozent berichtet. Allerdings liegen nur wenige Informationen über weitere festigkeitsrelevante Größen wie Verunreinigungsgehalte, Korngrößen oder Texturen vor. Aus diesem Grund ist es nahezu unmöglich, diese Daten für eine quantitative Bewertung des Festigkeitseinflusses auf die Legierung TZM zu übertragen. Daher wurden Untersuchungen zum Einfluss der Mo-Ti-Mischkristalle auf die Festigkeit von Molybdän durchgeführt. Eine weiterführende Beschreibung aller Untersuchungen zur Mischkristallbildung und deren Einfluss auf die Festigkeit von Molybdän kann der Arbeit von *Wesemann* [Wes06] entnommen werden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstand.

Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss das gelöste Titan auf die Temperaturabhängigkeit der Fließspannung ausübt und ob eine deutliche Erhöhung der Plateauspannung oberhalb der Übergangstemperatur  $T_{ii}$  beobachtet werden kann.

## 5.1 Herstellung von Mo-Ti Versuchslegierungen

Zur Bewertung des Härtungsbeitrages von Mo-Ti Mischkristallen wurden 4 Mo-Ti Legierungen mit verschiedenen Ti-Gehalten hergestellt. Der maximale Titangehalt richtet sich nach der Löslichkeit und Verarbeitbarkeit der Legierungen. Bei 400°C können bis zu 13at.% Titan in der Molybdänmatrix gelöst werden. Allerdings wurde dieser Grenzwert aus thermodynamischen Daten berechnet (Abb. 5.1). Auf pulvermetallurgischem Weg kann diese Grenze nicht erreicht werden, da Mo-Ti-Legierungen nur bis zu einem Titangehalt von ca. 4at.% verarbeitet werden können. Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Zusammensetzungen ausgewählt. Die Herstellung erfolgte über eine typische pulvermetallurgische Route. Allerdings wurden hier Ronden hergestellt, die durch Planschmieden umgeformt wurden.

Zur Herstellung der Pulvermischungen wurden Standard-Mo-Pulver mit einer Pulverkorngröße von 4.6µm FSSS verwendet. Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, wurde Ti in hydridischer Form zugemischt. Dieses wandelt während des Sinterns zu

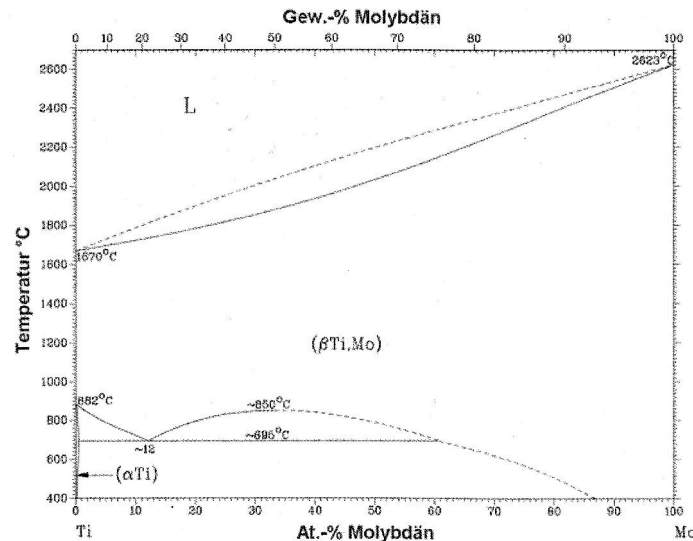


Abbildung 5.1: Phasendiagramm Mo-Ti [Mas86]

	Titangehalt			
at. %	1.0	2.0	3.0	4.0
gew. %	0.50	1.01	1.52	2.04

Tabelle 5.1: Zusammensetzungen der Mo-Ti Versuchslegierungen

Ti-Oxid um (s. Abschnitt. 4.2). Zur Vermeidung der Oxidbildung wurde dem Pulver 0.005 Gew.% Kohlenstoff in Form von Russ zugesetzt.

Die Pulveransätze wurden für 15 min kaltisostatisch bei 2000 bar gepresst und anschließend zwischen 2050°C bis 2150°C unter Wasserstoff gesintert.

Zur Verdichtung des Probenmaterials wurden die Sinterronden durch ein zweistufiges Planschmieden umgeformt. Es wurde ein Gesamtumformgrad von  $\phi=1.43$  erreicht. Der erste Schmiedeschritt erfolgte bei 1400°C und der zweite bei 1300°C. Vor dem Schmieden wurde für jeweils 20 min angewärmt. Zwischen den Schmiedeschritten erfolgte eine Wärmebehandlung bei 1400°C für 20 min. Abschließend wurden die Proben bei 2000°C für 24 h und anschließend nochmals bei 2300°C für 24 h jeweils unter Wasserstoff einer Homogenisierungsglühung unterzogen. Dadurch sollte eine möglichst homogene Verteilung des Titans in der Molybdänmatrix erreicht werden. Von allen Schmiederonden wurden Proben für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen aus dem Zentrum der Ronden entnommen.

## 5.2 Untersuchung der Elementverteilung, chemischen Zusammensetzung und Dichte der Versuchslegierungen

Die Zusammensetzungen der Versuchslegierungen wurden mit Hilfe von ICP-OES (Ti), Heißgasextraktion (N,H,O) und Verbrennungsgasanalyse (C) bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.1. Die chemischen Analysen nach der Glühung bei 2000°C/24h zeigen

Legierung	Glühung [°C/h]	SOLL Ti [gew.%]	IST Ti [gew.%]	C [µg/g]	O [µg/g]	N [µg/g]	H [µg/g]
Mo-1.0Ti	2000/24	0.50	0.52	16	150	<5	<1
	+2300/24		0.49	<5	<5	<5	<1
Mo-2.0Ti	2000/24	1.00	1.04	19	220	<5	<1
	+2300/24		1.00	<5	<5	<5	<1
Mo-3.0Ti	2000/24	1.52	1.60	28	337	<5	2
	+2300/24		1.55	<5	157	<5	<1
Mo-4.0Ti	2000/24	2.04	2.10	75	406	12	<1
	+2300/24		2.07	<5	337	<5	<1

Tabelle 5.2: Chemische Zusammensetzung der Versuchslegierungen nach der Glühung bei 2000°C/24h sowie nach nochmaliger Glühung bei 2300°C/24h

erhöhte Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte in allen Legierungen. Durch Mikrosonden- und REM- Untersuchungen kann ebenfalls nachgewiesen werden, dass der mittlere Ti-tangehalt zwar erreicht wird, aber überall im Gefüge noch Titanoxide vorliegen. Um die Oxide zu reduzieren, wurde an den bereits geglühten Proben eine weitere Wärmebehandlung bei 2300°C für 24h durchgeführt. Durch die zweite Glühung wird der Sauerstoffgehalt in allen Legierungen reduziert und der Kohlenstoffgehalt liegt unter der Nachweisgrenze. Gefüge- und Mikrosondenuntersuchungen bestätigen, dass die Oxide größtenteils beseitigt werden konnten. Die absolute Dichte wurde mit der Auftriebsmethode bestimmt. An jeweils fünf Gefügaufnahmen je Legierung wurde der Porenanteil ermittelt und daraus die relative Dichte der Legierungen errechnet. In Tabelle 5.3 sind alle Ergebnisse der Dichtemessungen zusammengefasst. Die erreichten Dichten sind für weitere Festigkeitsuntersuchungen akzeptabel. Messbare Effekte durch die verbleibenden Poren werden nicht erwartet.

	Mo-1.0Ti	Mo-2.0Ti	Mo-3.0Ti	Mo-4.0Ti
theor. Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	10.15	10.11	10.06	10.01
absolute Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	10.13(7)	10.09(5)	10.09(4)	10.00(4)
relative Dichte [%]	99.39+/-0.22	99.30+/-0.17	99.50+/-0.17	99.81+/-0.11

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Dichtemessungen der geglühten Legierungen

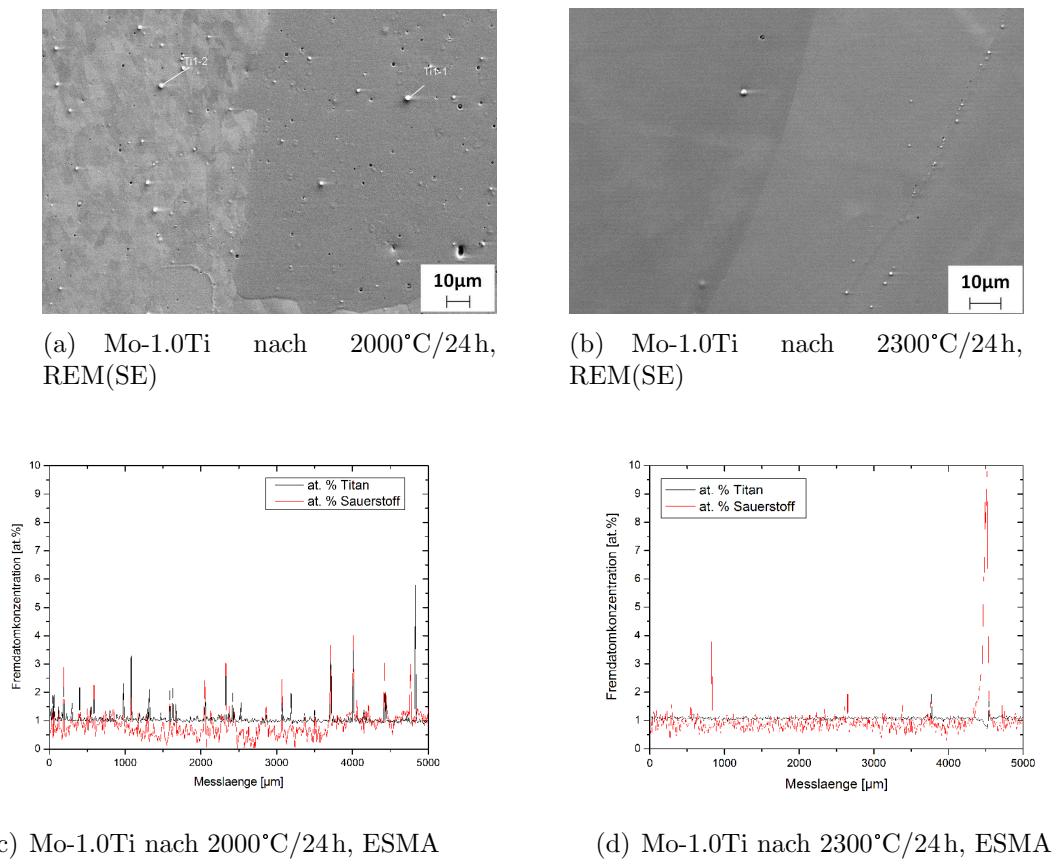


Abbildung 5.2: REM Gefügeuntersuchungen und ESMA Analysen an Mo-Ti Legierungen nach Glühung bei 2000°C/24h und 2300°C/24h

### 5.3 Einfluss des Titangehaltes auf den Gitterparameter

An allen Versuchslegierungen wurden röntgenographische Gitterparameterbestimmung durchgeführt. Die Messungen erfolgten auf einem Diffraktometer vom Typ *RD7 (Firma FPM<sup>1</sup>)* in Bragg-Brentano Anordnung mit einer Schrittweite von 0.02°. Die Schrittweite erwies sich als ausreichend, um mindestens 10 Messpunkte oberhalb der Halbwertsbreite auswerten zu können. Die Messzeit wurde so angepasst, dass im Maximum mindestens 2000 Impulse gezählt wurden. Es wurde mit  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung gearbeitet. Ein Graphitmonochromator vor dem Detektor wurde zur Unterdrückung der Fluoreszenzstrahlung verwendet. Die Daten wurde mit der Software APX63 (Firma FPM) ausgewertet. Nach Abzug des Untergrundes wurde an jede Interferenz eine Funktion vom Typ PearsonVII durch Variation der Intensität, Gaußanteil, Linienposition und Halbwertsbreite angefitet. Gleichzeitig wurden die instrumentellen Fehler Nullpunktverschiebung und Probenversatz korrigiert. Zur Berechnung der Gitterparameter wurden 5 bis 7 Interferenzen ausgewertet. Die an den verschiedenen Mo-Ti Legierungen gemessenen Werte zeigt Abbildung 5.3a. In dieser Darstellung wurden ebenfalls die nach der Vegard'schen Regel berechneten Gitterparameter sowie Literaturwerte nach [Sem58] und [Pea58] eingetragen. Die gemessenen Werte zeigen im untersuchten Legierungsbereich keine Abhängigkeit vom Ti-Gehalt. Gleiche Beobachtungen wurden

<sup>1</sup> Präzisionsmechanik Freiberg

von *Semchyshen* [Sem58] an schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen und von *Pearson* [Pea58] veröffentlicht. Pearson veröffentlichte Daten von Mo-Legierungen mit Ti-Gehalten deutlich oberhalb der Löslichkeitsgrenze. Es ist davon auszugehen, dass Titan in diesen Legierungen zwangsgelöst vorliegt. Pearson zeigt, dass die Gitterparameteränderung keinem linearen Verlauf folgt und bei Ti-Gehalten von weniger als 30 at.% eine sehr geringe Zunahme erfolgt. Das bedeutet, daß der Misfitparameter  $\delta$  der Gitterparameteränderung nahe 0 ist.

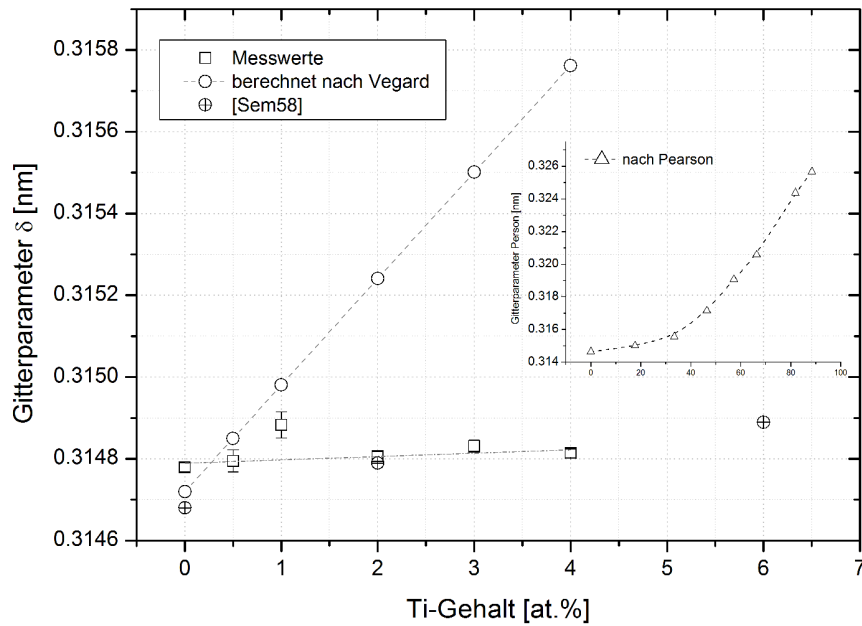


Abbildung 5.3: Gemessene Gitterparameter sowie Literaturwerte für verschiedene Mo-Ti Legierungen

Bezeichnung	Ti-Gehalt [at.%]	$a$ [nm]	$\Delta a$ [nm]
Mo	0.0	0.314779	$1.1 \cdot 10^{-5}$
Mo-0.5Ti	0.5	0.314795	$2.7 \cdot 10^{-5}$
Mo-1Ti	1.0	0.314883	$3.2 \cdot 10^{-5}$
Mo-2Ti	2.0	0.314806	$1.2 \cdot 10^{-5}$
Mo-3Ti	3.0	0.314831	$1.5 \cdot 10^{-5}$
Mo-4Ti	4.0	0.314814	$1.0 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 5.4: Röntgenographisch bestimmte Gitterparameter verschiedener Mo-Ti Legierungen

## 5.4 Einfluss des Titangehaltes auf den Schubmodul

Die Schubmoduländerung  $\Delta G/\Delta c$  der Versuchslegierungen wurde zwischen Raumtemperatur und 500°C bestimmt. Die Raumtemperaturdaten wurden durch Ultraschallmessungen bestimmt. Dabei wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c_T$  einer Transversalwelle gemessen. Bei bekannter Dichte  $\rho$  kann nach Gleichung (5.1) der Schubmodul errechnet werden:

$$G = c_T \rho \quad (5.1)$$

Es wurden quaderförmige Proben mit einer Dicke von 18mm in Einstrahlrichtung gemessen. Durch Elastomatmessungen wurde der Schubmodul bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur ermittelt. Dabei wird die Probe mittels Ultraschall angeregt und das Resonanzspektrum der einzelnen Schwingungsmoden bestimmt. Aus den torsionalen Resonanzfrequenzen  $f_{n,tors}$  kann bei Kenntnis der Dichte und der Probenlänge  $l$  der Schubmodul nach Gleichung (5.2) errechnet werden:

$$G = 4\rho l^2 \frac{f_{n,tors}^2}{n^2} K_t \quad (5.2)$$

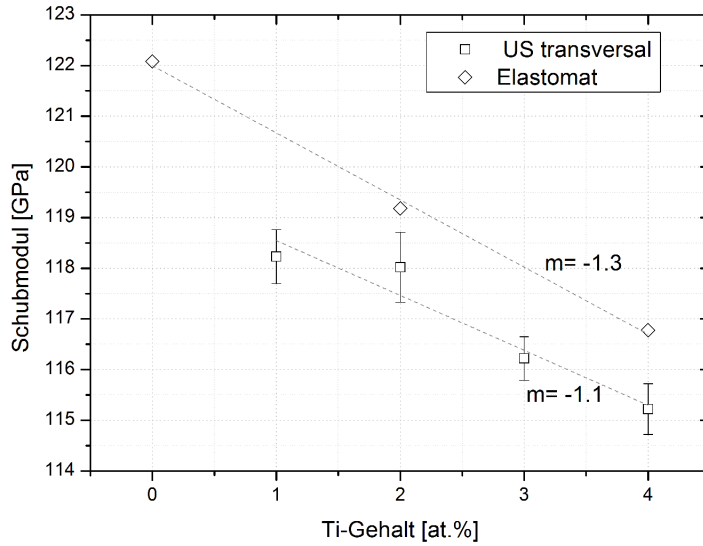
Dabei bezeichnet  $n$  die Schwingungsordnung und  $K_t$  einen Korrekturfaktor. Die Messungen wurden am Institut für Allgemeine Werkstoffwissenschaften der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Messprinzips kann z.B. [FP04] entnommen werden.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.4a und b dargestellt. Die Einzelwerte zeigt Tabelle 5.5.

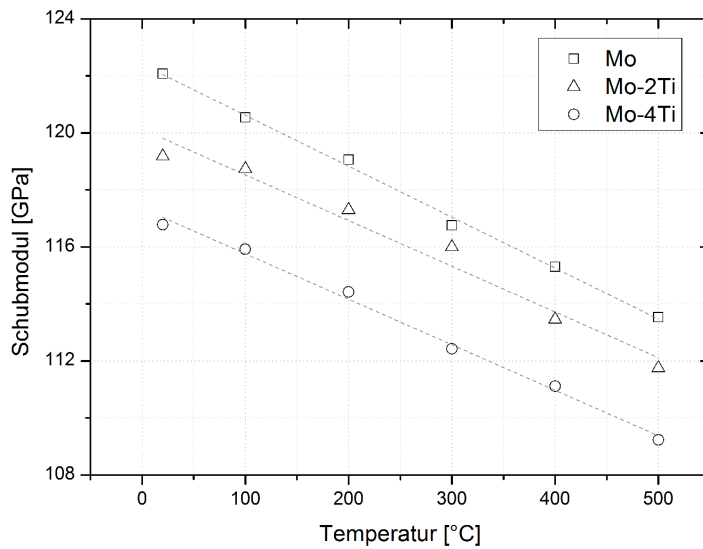
Temperatur [°C]	Ti-Gehalt [at.%]		
	0	2	4
20	122.08	119.18	116.78
100	120.54	118.73	115.92
200	119.06	117.30	114.42
300	116.76	116.00	112.42
400	115.30	113.46	111.11
500	113.52	111.75	109.23

Tabelle 5.5: Schubmodul (in GPa) von Mo und Mo-Ti Legierungen im Temperaturbereich zwischen 20°C und 500°C

Im Gegensatz zum Gitterparameter wird beim Schubmodul ein deutlicher Einfluss des Titans festgestellt. Dabei nimmt der Schubmodul mit steigender Temperatur nahezu linear ab. Der Anstieg  $dG/dT$  ist für alle Zusammensetzungen nahezu konstant. Aus den experimentell ermittelten Daten, können mit Hilfe der Gleichungen (2.12) und (2.15) der dielastische Misfitparameter  $\eta$  bzw. der modifizierte Misfitparameter  $\eta'$  berechnet werden. Die Werte sind in Tabelle 5.6 aufgeführt.



(a) Änderung des Schubmoduls in Abhängigkeit des Ti-Gehaltes; Vergleich Elastomat- und Ultraschallmessung



(b) Änderung des Schubmoduls in Abhängigkeit der Temperatur

Abbildung 5.4: Änderung des Schubmoduls mit dem Ti-Gehalt und der Temperatur



Temperatur [°C]	$dG/dc$ [GPa]	$G_{Mo}$ [GPa]	$\eta$	$\eta'$
20	-132.5	122.1	-1.085	-0.703
100	-115.5	120.5	-0.958	-0.648
200	-116.0	119.1	-0.973	-0.655
300	-108.5	116.8	-0.929	-0.634
400	-104.7	115.3	-0.908	-0.625
500	-107.5	113.5	-0.947	-0.643

Tabelle 5.6: dielastischer und modifizierter dielastischer Misfitparameter

## 5.5 Einfluss der Korngröße auf Härte und Dehngrenze

Zur Abschätzung des Einflusses der Korngröße auf die Härte und Dehngrenze, wurden Glühversuche an Mo-Stäben unterschiedlicher Umformgrade durchgeführt. Dadurch konnten sowohl Proben für Härtemessungen als auch Proben für Zug- sowie Druckversuche gefertigt werden. Anhand von metallographischen Schliffen wurden die Korngrößen nach der Wärmebehandlung bestimmt. Alle Proben waren nach der Wärmebehandlung vollständig rekristallisiert. Anhand von REM Untersuchungen konnte keine Substruktur nachgewiesen werden. Zur Bestimmung der Hall-Petch Koeffizienten wurden nur Zustände mit monomodaler Korngrößenverteilung verwendet. Für eine genaue Beschreibung der Versuche sei auf [Wes06] verwiesen.

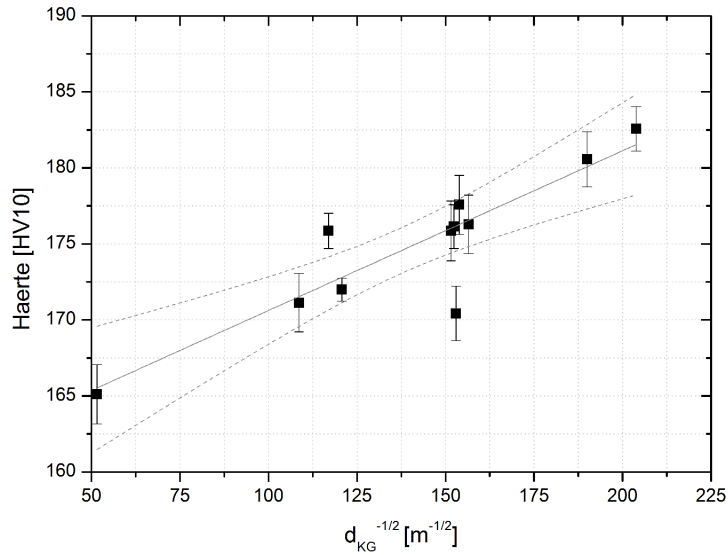
Es wurden mittlere Korngrößen  $d_{KG}$  zwischen 20  $\mu\text{m}$  bis 370  $\mu\text{m}$  gemessen. Die Härte variiert zwischen 165 HV10 und 182 HV10. Abbildung 5.5a zeigt den Zusammenhang zwischen Härte und  $d_{KG}^{-1/2}$ . Der Fit einer Geraden an die Daten in Abbildung 5.5a liefert folgenden Zusammenhang für die Abhängigkeit der Raumtemperaturhärte von der Korngröße:

$$HV10 = 0.10[HV10](\pm 0.02[HV10]) \frac{1}{\sqrt{d_{KG}[\mu\text{m}]}} + 160[HV10](\pm 3[HV10]) \quad (5.3)$$

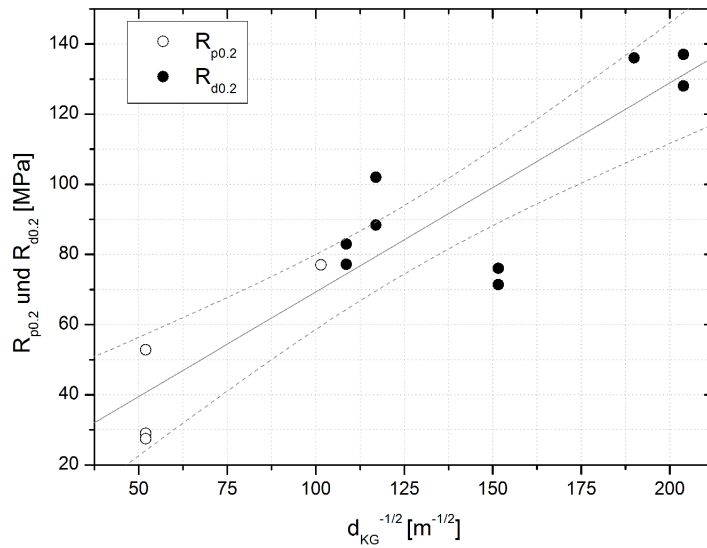
Eine ähnliche Abschätzung wird für die Fließgrenze von Molybdän bei 500°C gemacht. Damit soll später eine Abschätzung des Korngößeneinflusses auf die Plateauspannung der verschiedenen Mo-Ti Legierungen getroffen werden. Da für die Versuche Molybdänstäbe mit hohem Umformgrad verwendet wurden, konnten aufgrund geometrischer Begrenzungen (kleiner Stabdurchmesser) bei der Probenfertigung größtenteils nur Proben für Druckversuche gefertigt werden. Einige Zustände wurden im Zugversuch geprüft. Dementsprechend werden in Abbildung 5.5b sowohl 0.2%-Dehngrenzen als auch 0.2%-Fließgrenzen dargestellt. Dem Autor ist bewusst, dass hier die plastische Anisotropie des Molybdäns unberücksichtigt bleibt.

Der in Abbildung 5.5b dargestellte lineare Fit kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma[MPa] = 0.59[MPa](\pm 0.08[MPa]) \frac{1}{\sqrt{d_{KG}[\mu\text{m}]}} + 9[MPa](\pm 11[MPa]) \quad (5.4)$$



(a) Härte bei Raumtemperatur über  $d_{KG}^{-1/2}$  für Molybdän



(b)  $R_{p0.2}$  und  $R_{d0.2}$  über  $d_{KG}^{-1/2}$  für Molybdän bei 500°C

Abbildung 5.5: Härte (RT) und Zugfestigkeit (500°C) in Abhängigkeit der Molybdänkorngröße

## 5.6 Korngrößen der Mo-Ti Legierungen

Die Korngrößen der verschiedenen Mo-Ti Legierungen nach den Glühungen bei 2000°C/24 h + 2300°C/24h wurden an 5 lichtmikroskopischen Schliffbildern je Legierung bestimmt. Dabei wurde das Linienschnittverfahren verwendet. In Abbildung 5.6 sind die mittleren Korngrenzenabstände  $d_{KG}$  über dem Titangehalt aufgetragen. Mit zunehmendem Titangehalt nimmt der mittlere Korngrenzenabstand ab. Die mittleren Korngrenzenabstände werden später zur Korrektur des Hall-Petch Effektes verwendet.

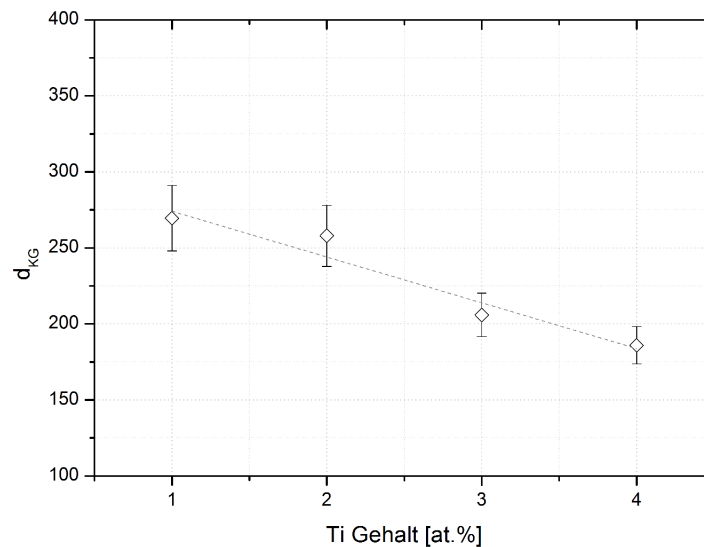


Abbildung 5.6: Mittlere Sehnenlängen in  $\mu\text{m}$  der Mo-Ti Legierungen nach Glühung bei 2000°C/24h+2300°C/24h;

## 5.7 Einfluss des Titangehaltes auf Härte und Dehngrenze

Von allen Legierungen wurde die Vickershärte HV10 bestimmt. Je Probe (Legierung) wurden 10 Härteeindrücke ausgewertet. Die Härteeindrücke wurden gleichmäßig auf der Probenoberfläche verteilt. Die Normale der Probenoberfläche verläuft senkrecht zur Schmiedeachse.

Es wird eine nahezu lineare Härtezunahme mit steigendem Ti-Gehalt festgestellt. Der Einfluss des Titangehaltes auf die Härte ist deutlich messbar. Die Härtesteigerung durch den Korngrößeneinfluss wurde nach Gleichung (5.3) errechnet und von den Messwerten abgezogen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 5.7 dargestellt. Aus dem linearen Zusammenhang ergibt sich eine Härteänderung in Abhängigkeit des Ti-Gehaltes von  $\Delta HV10/\Delta c = 675$ .

Zur Bestimmung der Festigkeit bei 500°C wurden je drei Proben der Legierungen Mo-2Ti, Mo-3Ti und Mo-4Ti im Zugversuch geprüft. Die Dehnrates  $\dot{\epsilon}$  betrug bei allen

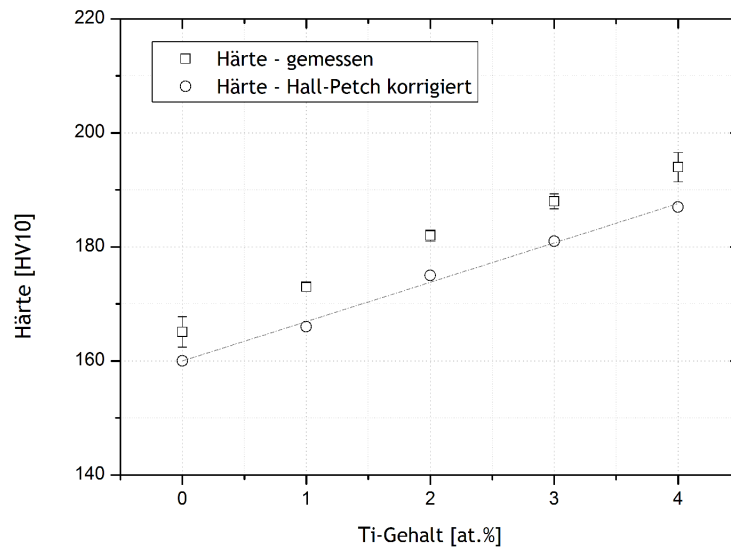


Abbildung 5.7: Härte über Titangehalt

Versuchen  $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Aufgrund der Grobkörnigkeit aller Proben kam es bei Raumtemperaturzugversuchen zum Bruch im elastischen Bereich, so dass auf diese Versuche verzichtet werden musste.

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. In Abbildung

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Zugversuche an Mo und Mo-Ti Legierungen bei 500°C

Werkstoff		Mo	Mo-2Ti	Mo-3Ti	Mo-4Ti
Ti-Gehalt	[at.%]	0	2	3	4
$R_{p0.2}$	[MPa]	36±8	49±4	46±2	58±3
$R_{p0.2}^{korr-HP}$	[MPa]*	9.0	12	4	18
$R_m$	[MPa]	250±18	256±9	311±8	277±13
A	[%]	51±2	32±3	43±1	29±5

\* Streckgrenze abzüglich des Hall-Petch Beitrages

5.8 sind die gemessenen Streckgrenzen sowie die um den Hall-Petch Härtungsbeitrag korrigierten Werte über dem Ti-Gehalt aufgetragen. Nach Abzug des nach Gleichung (5.4) abgeschätzten Festigkeitsbeitrages durch den Hall-Petch Effekt, bleibt nur eine Festigkeitssteigerung je Atomprozent Ti von  $\Delta R_{p0.2}^{500C} / \Delta c = 188$ . Geht man von einem linearen Zusammenhang zwischen Dehngrenze und Titangehalt aus, so weicht die Streckgrenze des Mo-3Ti deutlich nach unten ab. Vor allem nach Abzug des korngrößenbedingten Festigkeitseinflusses, kann die Festigkeit unter Berücksichtigung der Fehler der Korngrößenbestimmung sowie der Fehler, die sich aus der Bestimmung des Zusammenhanges nach Gleichung (5.4) ergeben, zu negativen Festigkeitswerten führen. Das ist physikalisch nicht möglich. Der Effekt wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Wird der Wert bei 3at.% Titan nicht berücksichtigt ergibt sich eine Festigkeitssteigerung  $\Delta R_{p0.2}^{500C} / \Delta c = 271$ . Beide Werte sind so gering, dass der Effekt der

Mischkristallhärtung oberhalb der Übergangstemperatur  $T_{\ddot{u}}$  für TZM nicht berücksichtigt wird.

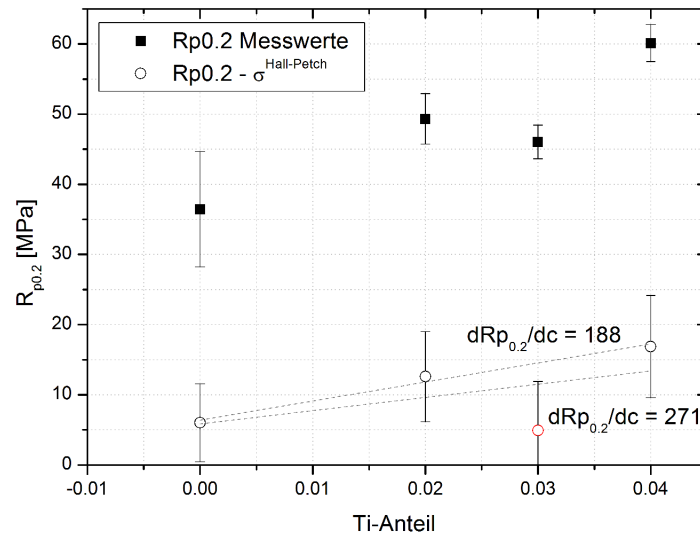


Abbildung 5.8: Dehngrenzen ( $R_{p0.2}$ ) von Mo und Mo-Ti Legierungen bei 500°C in Abhängigkeit des Ti-Gehaltes [at.%]; gemessen und Hall-Petch korrigiert

## 5.8 Diskussion der Ergebnisse

Der Einfluss des im Molybdän gelösten Titans auf die Festigkeit, ist im untersuchten Legierungsbereich zu vernachlässigen. Titangehalte bis zu 4at.% führten zu keiner sicher messbaren Gitterparameteränderung. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Daten anderer Autoren. Es wurde eine Abnahme des Schubmoduls mit steigendem Titananteil ermittelt. Ein schwacher Einfluss des Titangehaltes auf die Härte bei Raumtemperatur konnte gemessen werden. Die Härtesteigerung in Abhängigkeit des Legierungsgehaltes beträgt  $\Delta HV_{10}/\Delta c=675$ . Im Vergleich mit reinem Molybdän entspricht das einem Anstieg von ca. 30 Härteeinheiten bei einem Gehalt von 4at.% Titan. Bei 500°C konnte kein deutlicher Dehngrenzenanstieg im untersuchten Konzentrationsbereich gemessen werden.

In der Arbeit von *Wesemann* [Wes06] konnte gezeigt werden, daß das Model nach *Labusch* (s. Gl. (2.24)) die beste Übereinstimmung mit experimentellen Daten weiterer mischkristallbildender Mo-Legierungen liefert. Da der dielastische Misfit auf Schrauben- und Stufenversetzungen gleichermaßen wirkt und die parelastische Wechselwirkung nahezu null ist, kann bei Mo-Ti Legierungen der Wichtungparameter  $\alpha$  vernachlässigt werden. Unter Verwendung der in Abschnitt 5.4 (Tabelle 5.6) ermittelten modifizierten dielastischen Misfitparameter, wurde mit Hilfe des Modells von *Labusch* nach Gleichung (2.24) die kritische Schubspannung in Abhängigkeit des Titangehaltes errechnet (Abb. 5.9). Zur Abschätzung der Schubspannung aus den 0.2%-Dehngrenzen wurde

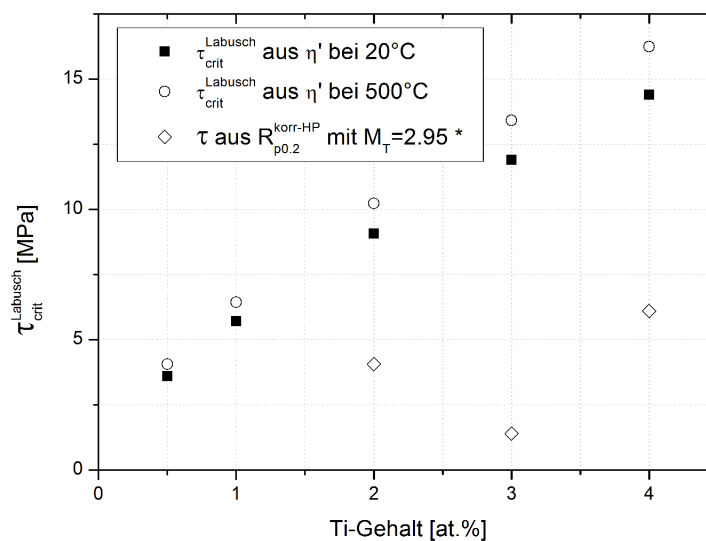


Abbildung 5.9:  $\tau_{crit}^{Labusch}$  errechnet aus  $\eta'$  bei 20°C und 500°C im untersuchten Konzentrationsbereich; \*Taylorfaktor  $M_T$  berechnet aus EBSD Messungen für Gleitsysteme vom Typ  $\{111\}\langle 110\rangle$

diese um den Textureinfluss sowie den Korngrößeneinfluss korrigiert. Zur Berechnung der Schubspannungen wurde ein Taylorfaktor<sup>2</sup>  $M_T=2.95$  verwendet. Das Modell liefert

<sup>2</sup>Der Taylorfaktor wurde aus EBSD Messungen an den Mo-Ti Legierungen für Gleitsysteme vom Typ  $\{111\}\langle 110\rangle$  bestimmt. Dazu wurde das Modul *TaylorCubic* der Software *CHANNEL 5* verwendet.

deutlich höhere Schubspannungen als aus den experimentellen Ergebnissen errechnet. Allerdings sei angemerkt, dass schon allein der Fehler aus der Hall-Petch Korrektur ca. 15 MPa beträgt. Für weitere Betrachtungen zu Härtungsmechanismen in TZM wird daher der Effekt durch Mo-Ti-Mischkristallbildung vernachlässigt.

# 6 Die Gefügeeolution im Verlauf der Warmumformung

Um die Evolution des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften beim Warmwalzen von TZM gezielt zu untersuchen, wurden TZM Stäbe unterschiedlicher Umformgrade aus einer Sintercharge erzeugt. Auf die Herstellung des Probenmaterials wird weiter unten in Abschnitt 6.1 genauer eingegangen.

Ziel der Untersuchungen war es, ein möglichst mikrostrukturell begründetes Verständnis der festigkeitsrelevanten Mechanismen von warmumgeformtem TZM zu erzeugen. Neben Schliffuntersuchungen im REM wurden Electron Backscattering Diffraction (EBSD) Untersuchungen zur Bewertung der Texturwicklung sowie zur Bewertung der Substrukturentwicklung durchgeführt. Unterstützende Untersuchungen erfolgten im TEM an ausgewählten Zuständen.

## 6.1 Herstellung von Probenmaterial über eine modifizierte Warmwalzroute

Wie in Kapitel 3 beschrieben, hängt die Festigkeit von warmumgeformten TZM sehr stark von der Umformroute und den zwischengeschalteten Wärmebehandlungen ab. Um verschiedene prozessbedingte und zum Teil nicht zu quantifizierende Einflussgrößen auf die Gefügebildung soweit wie möglich auszuschließen, soll TZM über eine modifizierte Walzroute hergestellt werden. Das Programm orientiert sich stark an der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Fertigungsroute *R2*. Diese Route soll im weiteren Verlauf mit „Route 3“ oder „*R3*“ benannt werden.

Dabei wird ein TZM Stab mit Durchmesser 45mm gesintert und anschließend bei 1300°C auf einen Durchmesser von 24mm radialgeschmiedet. Das entspricht einem Umformgrad von  $\varphi=0.63$ . Bei diesem Umformgrad kann die Sinterporosität soweit reduziert werden, daß man von einem dichten Werkstoff ausgehen kann. Durch eine anschließende Wärmebehandlung bei 1650°C für 1h in Wasserstoff soll die Legierung vollständig rekristallisieren und eine regellose Orientierungsverteilung der Kristallite herbeigeführt werden. Diesem Zustand kann ein Umformgrad von  $\varphi=0$  zugeordnet werden. Mit dem Ausgangsdurchmesser von 24mm kann dieser Zustand auf einem Warmwalzgerüst weitergewalzt werden. Dazu wurde der Stab vorher in verschiedene Stababschnitte mit je 650mm Länge geteilt. Unmittelbar vor dem Walzen wurden die Stäbe bei 1300°C für 15min angewärmt und anschließend auf verschiedene Umformgrade (Kaliber) abgewalzt (s. Tabelle 6.1). Zwischen Ofenentnahme und Beginn des Walzvorganges kühlten die Stäbe auf ca. 1200°C ab. Am Ende der Umformung hatten die Stäbe ebenfalls eine Temperatur von 1200°C. Die Temperaturen vor dem Einlauf und am Auslauf wurden mittels Pyrometermessung bestimmt. Die adiabatische Erwärmung während des Walzens verhindert die starke Abkühlung des Walzgutes. Nach



der Umformung wurde ein Teil des Stabmaterials K10 bei 1500°C/1h gegläht. Von jedem Zustand wurden Proben für Zugversuche sowie für Gefügeuntersuchungen entnommen. Als Referenz wurde ein Mo-Stab mit Sinterdurchmesser Ø27mm auf Ø25mm

Kaliber	Querschnittsfläche [ $mm^2$ ]	Umformgrad $\varphi$
K2	356.4	0.32
K4	286.5	0.54
K6	220.0	0.80
K8	142.8	1.23
K10	104.4	1.55

Tabelle 6.1: Verwendete Walzkaliber mit Schlüsselweite und Umformgrad

geschmiedet und anschließend auf Kaliberweite 11.6mm warmgewalzt. Der Molybdänstab wurde im Anschluss bei 1300°C für 1h unter Wasserstoff gegläht. Das Metall soll im vollständig rekristallisierten Zustand untersucht werden.

## 6.2 Probenentnahme und Präparation

Aus den einzelnen Kaliberstäben *K2* bis *K8* sowie vom Ausgangszustand wurden Proben für Gefügeuntersuchungen sowie Zugversuchsproben zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Streckgrenzen, entnommen. Es muss davon ausgegangen werden, daß der Umformprozess zu einem der Umformgeometrie geschuldeten Gradienten über dem Kaliberquerschnitt führt. Es sei angemerkt, daß an dieser Stelle Umformgradienten so weit wie möglich vernachlässigt wurden. Um den Einfluss eines Querschnittsgradienten weitestgehend zu vermeiden, wurde sowohl das Probenmaterial für Gefügeuntersuchungen als auch zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte aus der Stabmitte entnommen. Da sich die Legierung aufgrund der freien Umformung an den Stabenden die Gefüge- und Eigenschaftsbildung von den Kernbereichen der Stäbe unterscheidet und diese Effekte nicht berücksichtigt werden sollen, wurden ca. 20cm von jedem Stabende vor der eigentlichen Probenentnahme entfernt. Danach wurden zur weiteren Fertigung von Zugproben ca. 90mm lange Stababschnitte entnommen. Aus diesen Stababschnitten wurden dann verschiedene Zugprobengeometrien durch Drehen gefertigt. Die Oberflächenqualität entlang der Messlänge der Zugproben wurde durch Schleifen auf einen Ra-Wert  $\leq 0.8\mu m$  gebracht. Die Proben für Dehnratenwechselversuche wurden im Bereich der Messlänge zusätzlich poliert, um den Einfluss von Kerben vor allem bei Versuchen unterhalb der Raumtemperatur weitestgehend zu reduzieren. Wie in Kapitel 7 beschrieben, wurden Zug- bzw. Dehnratenwechselversuche zwischen -60°C und 1200°C durchgeführt. Für die unterschiedlichen Versuche wurden verschiedene genormte Probengeometrien verwendet. Die Maße der verwendeten Proben sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Um größere chemische Variationen des zu untersuchenden Materiales auszuschließen, sollten alle Proben aus dem gleichen Sinterstab gewonnen werden. Dadurch musste die Probenanzahl auf 2 Proben je Versuch begrenzt werden, da nur begrenzte Stablängen nach Umformung auf den verschiedenen Kalibern zur Verfügung standen. Außerdem wurden aufgrund des geringen Umformgrades und der damit verbundenen geringen Länge des Kaliberstabes *K2* bei diesem Zustand keine

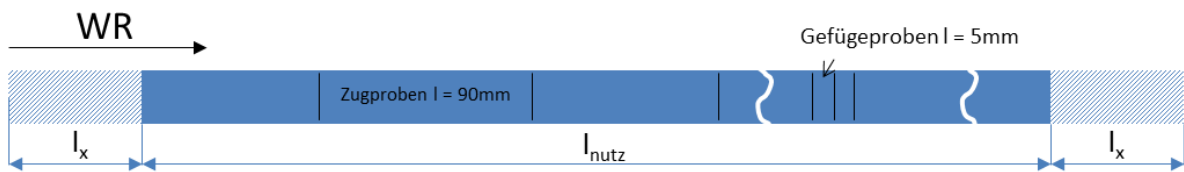


Abbildung 6.1: Probenentnahme aus den einzelnen Kaliberstäben;  $l_x$  entspricht Stabendenabfall

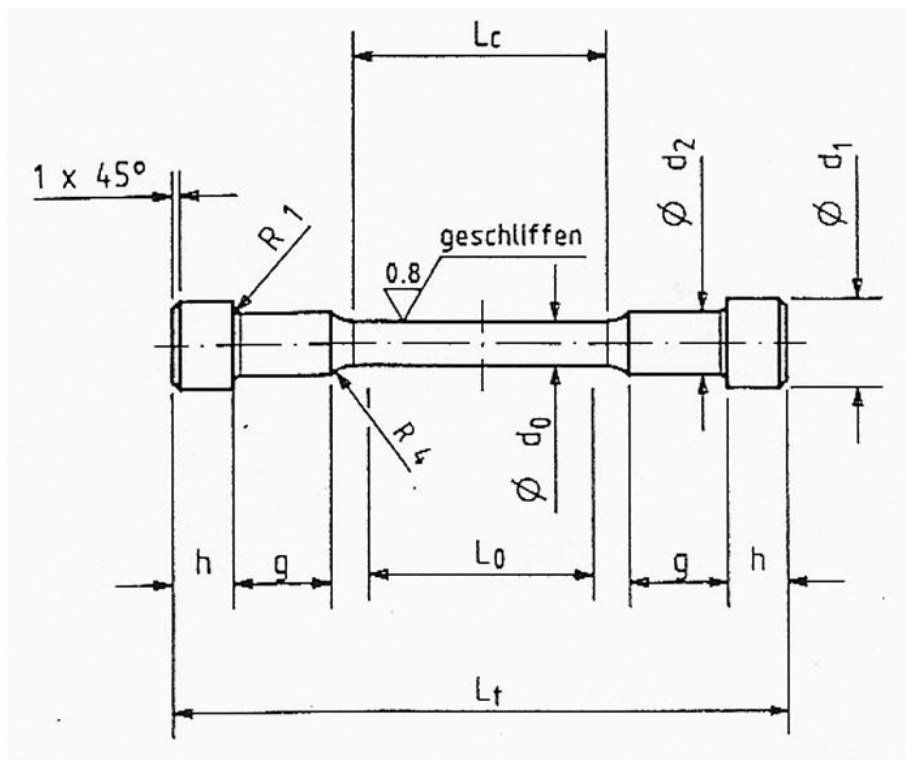


Abbildung 6.2: Dimensionen der verwendeten Zugproben

Tabelle 6.2: Geometrische Dimensionen der verwendeten Zugproben nach Art des Versuchs (in mm) s. auch Abb. 6.2

Versuchsart	$d_0$	$L_0$	$d_1$	$d_2$	$g$	$h$	$L_c$	$L_t$
Zugversuch 22°C	5	25	11	8	12	7	30	72
Zugversuch 100°C - 1200°C	4	20	11	6	6	7	24	54
Dehnratenwechsel -60°C - 150°C	6	30	12	8.5	12	8	36	82

Zugversuche bei 400°C und 800°C durchgeführt. Vom Zustand *K8* wurden zusätzliche Zugversuche zwischen 22°C und 400°C bei unterschiedlichen Dehnraten sowie Dehnratenwechselfersuche durchgeführt. Aus diesem Grund wurden zur Erzeugung dieses Zustandes zwei Stababschnitte eingesetzt. Die Geometrie der Zugproben kann Abbildung 6.2 und Tabelle 6.2 entnommen werden.

Die Proben zur Untersuchung des Umformgefüges wurden aus dem Stabzentrum entnommen. Dazu wurden ca. 10mm dicke Scheiben aus dem Mitte des jeweiligen Kaliberstabes herausgetrennt. Aus diesen Abschnitten wurden ca. 3mm x 5mm x 7mm Proben durch Drahterodieren herausgearbeitet. Der 3mm x 5mm Querschnitt der Gefügeproben repräsentiert dabei die Ebene deren Normale parallel zur Walzrichtung liegt. Schliffe dieser Ebene werden im weiteren Verlauf als Querschliffe bezeichnet. Proben mit Blickrichtung orthogonal zur Walzrichtung werden als Längsschliffe bezeichnet. Die Probenposition der Gefügeproben im Stab wurde so gewählt, daß sie mit der Position der Zugproben übereinstimmt (s. Abbildung 6.3).

Die Proben wurden in UV-Licht aushärtendem Einbettmittel eingebettet, geschliffen und mechanisch poliert. Durch die mechanische Bearbeitung der Oberfläche wird das Gefüge in einer oberflächennahen Randschicht stark gestört. Dadurch wird vor allem die Abbildungsqualität bei Aufnahmen im Channelingverfahren (REM) sowie die Indizierungsrate der EBSD Messungen stark negativ beeinflusst. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurden die Proben ausgebettet und nochmals elektrolytisch poliert. Durch das elektrolytische Polieren konnte die gestörte Randschicht entfernt werden. Durch die Verwendung ausgebetteter Proben konnte ebenfalls die Bildung von Ladungswolken und damit ein Primärstrahldrift bei REM/EBSD Untersuchungen vermieden werden. Dies ermöglichte EBSD-Messungen mit hoher Auflösung respektive langen Messzeiten nötig.

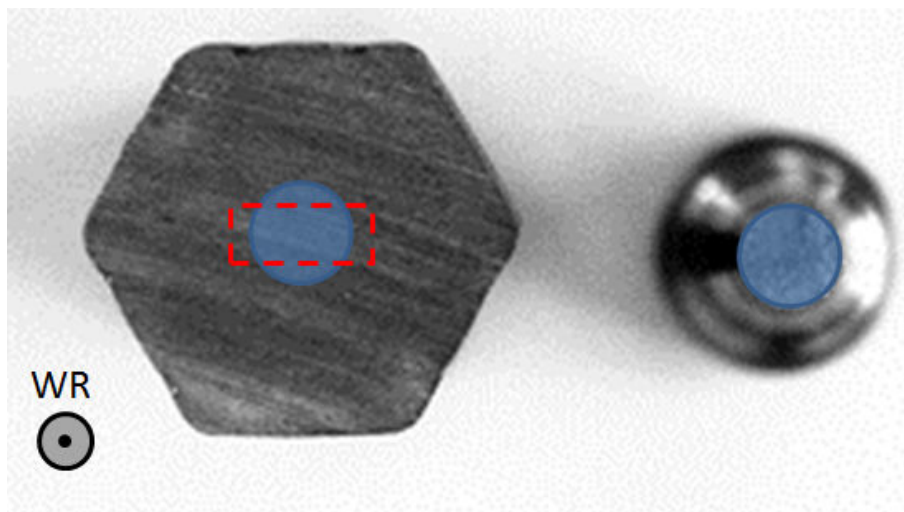


Abbildung 6.3: Probenlage im Querschnitt der Kaliberstäbe; blau: Zugprobenquerschnitt; rot: Gefügeprobe (Querschliff)

### 6.3 Gefügeuntersuchung im REM

Die Gefügeentwicklung im Verlauf des Warmwalzens wurde zunächst im REM untersucht. Dazu wurden Rückstreuelektronenbilder mit geringem Arbeitsabstand aufgenommen, um Orientierungsunterschiede zwischen den einzelnen Körnern hervorzuheben. Die Abbildungen 6.4 und 6.5 zeigen Aufnahmen der verschiedenen Umformzustände im Orientierungskontrast. Auf der linken Seite sind jeweils Übersichtsaufnahmen bei 1000-facher Vergrößerung dargestellt. Die rechte Seite der Abbildungen zeigt Detailaufnahmen des Gefüges bei höheren Vergrößerungen.

Der geschmiedete und bei 1650°C/1h geglühte Zustand ist vollständig rekristallisiert. Die Körner sind globular. Die ursprüngliche Kornstreckung durch den Schmiedeprozess ist im Schliff nicht mehr erkennbar. Die für TZM typischen ZrO<sub>2</sub> Partikel können auch hier nachgewiesen werden. Diese Zirkonoxide bleiben während der Warmumformung bis zum Kaliber 10 erhalten. Im geglühten Zustand sind diese Zirkonoxide rund. Mit zunehmendem Umformgrad strecken sich die Partikel parallel zur Stabachse. Das wurde bereits durch Gefügeanalysen an Proben der Route *R2* in Abschnitt 3.4.2 gezeigt.

Die bereits beschriebenen Mo-Mischkarbide werden sowohl im Ausgangszustand als auch in allen weiteren Umformzuständen nachgewiesen. Wie bereits in Abschnitt 3.4 beschrieben, sind diese Karbide vor allem an den Korngrenzen lokalisiert.

Im Ausgangszustand sind die Körner noch sehr gut definiert. Die mittlere Korngröße beträgt 20 µm. Mit steigendem Umformgrad werden die Körner zunehmend gestreckt und es bildet sich eine Substruktur innerhalb der Körner aus. Bei einem Umformgrad von  $\varphi = 0.32$  (*K2*) ist diese Substruktur noch nicht erkennbar. Allerdings werden im Vergleich zum Ausgangszustand keine gut definierten Körner beobachtet. Das Korninnere wird im Orientierungskontrast durch verschiedene Grauschattierungen abgebildet (Abb. 6.5b). Das deutet bereits auf eine beginnende Desorientierung verschiedener Bereiche eines Kornes hin.

Im Zustand *K4* bei  $\varphi = 0.54$  sind bereits deutliche Kontrastunterschiede im Korninneren erkennbar. In verschiedenen Körnern werden Scherbänder beobachtet (Abb. 6.4f/6.5d). Diese Bänder bilden sich unter ca. 45° zur Stabachse bzw. Walzrichtung und werden nur innerhalb der ursprünglichen Körner beobachtet. Eine Scherbandbildung über das Korn hinaus wird nicht beobachtet. Ab dem Zustand *K6* werden Strukturen im Korninneren beobachtet, die auf Subkörner hindeuten. Die Ausdehnung dieser Bereiche ist zum Teil kleiner als 2 µm.

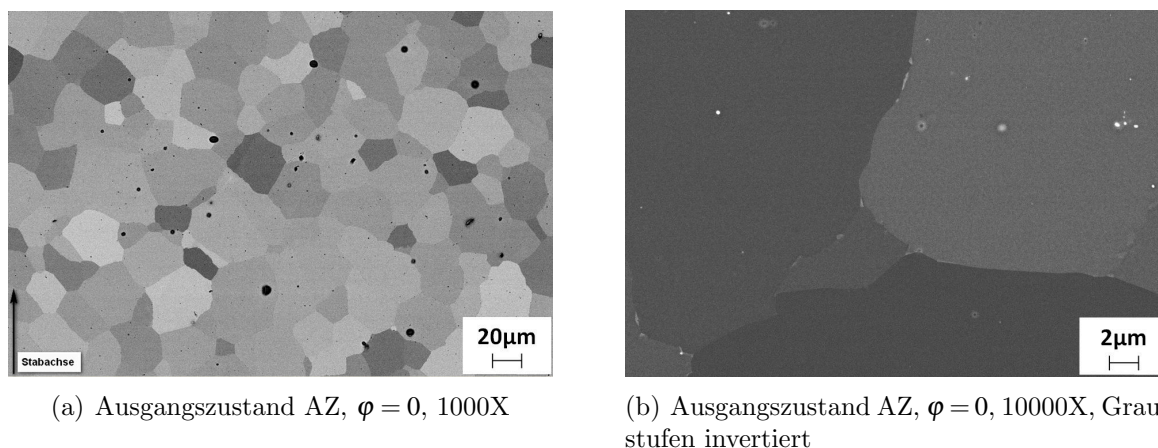


Abbildung 6.4: REM Gefügeaufnahmen des Ausgangszustandes im Orientierungskontrast; links: Übersichtsaufnahme bei 1000-facher Vergrößerung; rechts: Detailaufnahme

## 6.4 Lokale Orientierungsanalyse

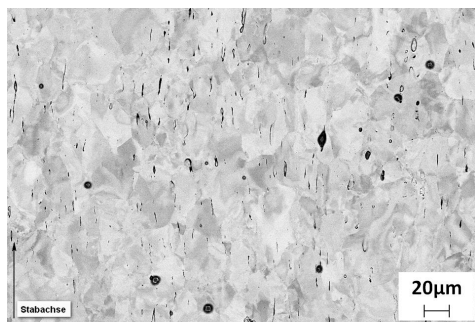
An allen Umformzuständen *K2* bis *K8* sowie am rekristallisierten Anfangszustand wurden Orientierungsmappings mittels der EBSD-Methode im REM erstellt. Dabei wurden jeweils drei Bereiche an verschiedenen Positionen der Längsschliffe untersucht. Um die Messzeit zu optimieren und die Größe des Datensatzes auf ein vertretbares Minimum zu reduzieren<sup>1</sup>, wurden die Messbereiche und Auflösung an die jeweils kleinste Längenskala der Substrukturelemente angepasst. Die Abschätzung erfolgte anhand der REM-Abbildungen (s. Abschnitt 6.3). Die Messzeit je Datenpunkt wurde so gewählt, dass ein Indizierungsindex von  $>0.8$  bei 80 der Datenpunkte erreicht wurde. Die Messzeit pro Datensatz betrug damit im Durchschnitt 5h.

Zustand	Messpunkte x/y	Schrittweite	Größe des Messfeldes x/y
AZ	650/400	2µm	1300µm / 800µm
K2	850/850	0.3µm	250µm / 250µm
K4	850/850	0.3µm	250µm / 250µm
K6	950/950	0.2µm	190µm / 190µm
K8	1000/1000	0.15µm	150µm / 150µm
K10	500/500	0.15µm	75µm / 75µm

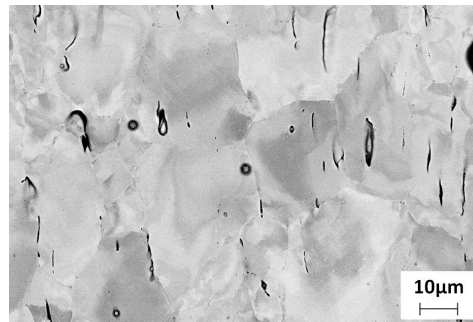
Tabelle 6.3: Verwendete Messfeldgrößen und Schrittweite der Orientierungsmappings

Abbildung 6.6 zeigt die Orientierungskarte des rekristallisierten Ausgangszustandes (AZ). Die Farbkodierung entspricht der Orientierung der inversen Polfigur (IPF) in Walzrichtung. Desorientierungen  $\Theta$  größer als  $15^\circ$  werden mit dicken Linien und Des-

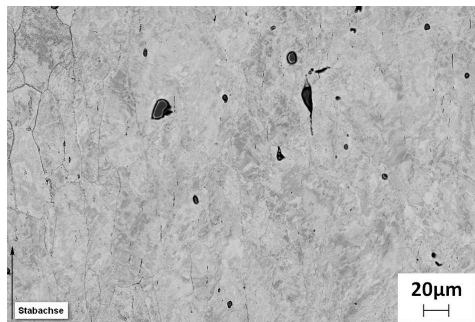
<sup>1</sup>Die Datenanalyse erfolgte mit der Software *Channel5* der Firma *HKL*. Ab einer Anzahl von  $>1.5$  Mio. Datenpunkten neigte die Software zur Instabilität und konnte nicht mehr zuverlässig verwendet werden. Die Anzahl der Datenpunkte je Datensatz/Messung musste daher auf entsprechend geringere Werte reduziert werden.



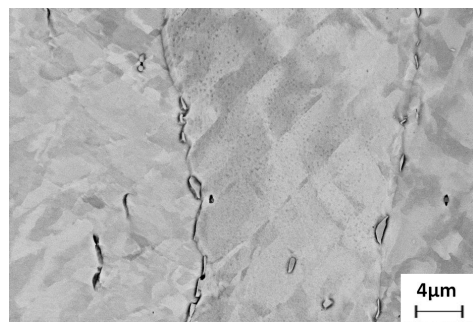
(a) K2,  $\varphi = 0.32$ , 1000X



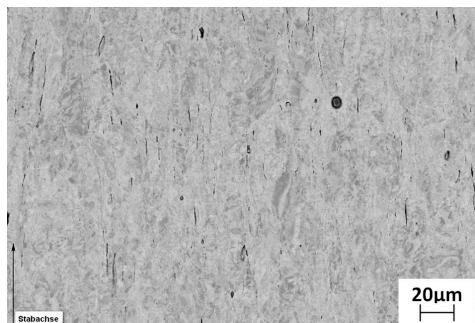
(b) K2,  $\varphi = 0.32$ , 3000X



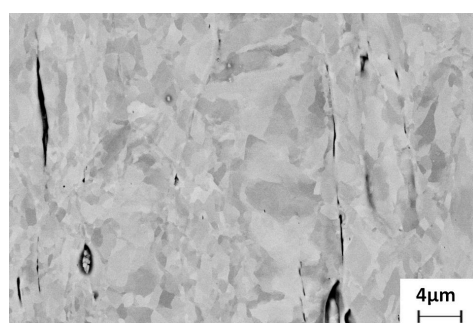
(c) K4,  $\varphi = 0.54$ , 1000X



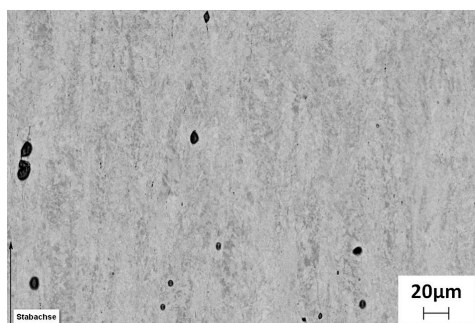
(d) K4,  $\varphi = 0.54$ , 8000X



(e) K6,  $\varphi = 0.80$ , 1000X



(f) K6,  $\varphi = 0.80$ , 8000X



(g) K10,  $\varphi = 1.55$ , 1000X



(h) K10,  $\varphi = 1.55$ , 10000X

Abbildung 6.5: REM Gefügeaufnahmen der umgeformten Kaliberproben im Orientierungskontrast; links: Übersichtsaufnahmen bei 1000-facher Vergrößerung; rechts: Detailaufnahmen

orientierungen zwischen  $1.5^\circ$  und  $15^\circ$  werden mit dünnen Linien dargestellt. Desorientierungen  $<0.5^\circ$  werden nicht berücksichtigt.

Erwartungsgemäß weisen die Körner des rekristallisierten Anfangszustandes keine Substruktur auf. Kornform und -größen korrelieren sehr gut mit den rasterelektronischen Abbildungen (vgl. Abb. 6.4a und 6.6). Bereits anhand der REM Abbildungen wurde aufgrund der Grauschattierungen innerhalb der Körner vermutet, daß bei einem Umformgrad von  $\varphi = 0.32$  die Bereiche innerhalb eines Kornes beginnen, aus ihrer ursprünglichen Orientierung zu rotieren (s. Abb. 6.4d). Dieser Befund wird durch die lokale Orientierungsanalyse bestätigt.

Innerhalb der Körner werden deutliche Orientierungsunterschiede<sup>2</sup> festgestellt. In Körnern, deren Ebenennormalen von (111) über (322) zu (211) parallel zur Stabachse orientiert sind, werden erste Desorientierungen mit  $\Theta > 1.5^\circ$  beobachtet (Abb. 6.7). Die Desorientierungen beginnen sich vermutlich an den Korngrenzen durch Akkumulation von Versetzungen zu bilden. Diese Versetzungsanordnungen könnten die Vorstufe sogenannter „Incidental Dislocation Boundaries“ (IDB) darstellen. Bei einem Umformgrad von  $\varphi = 0.54$  sind Desorientierungsgrenzen mit  $\Theta \leq 1.5^\circ$  in nahezu allen Orientierungen nachweisbar (Abb. 6.8). Bereiche mit geschlossenen Zellen treten vor allen in Körnern mit Orientierung (211) und (321) auf und bei  $\varphi \geq 1.23$  ebenfalls in der nun dominierenden (110) Komponente.

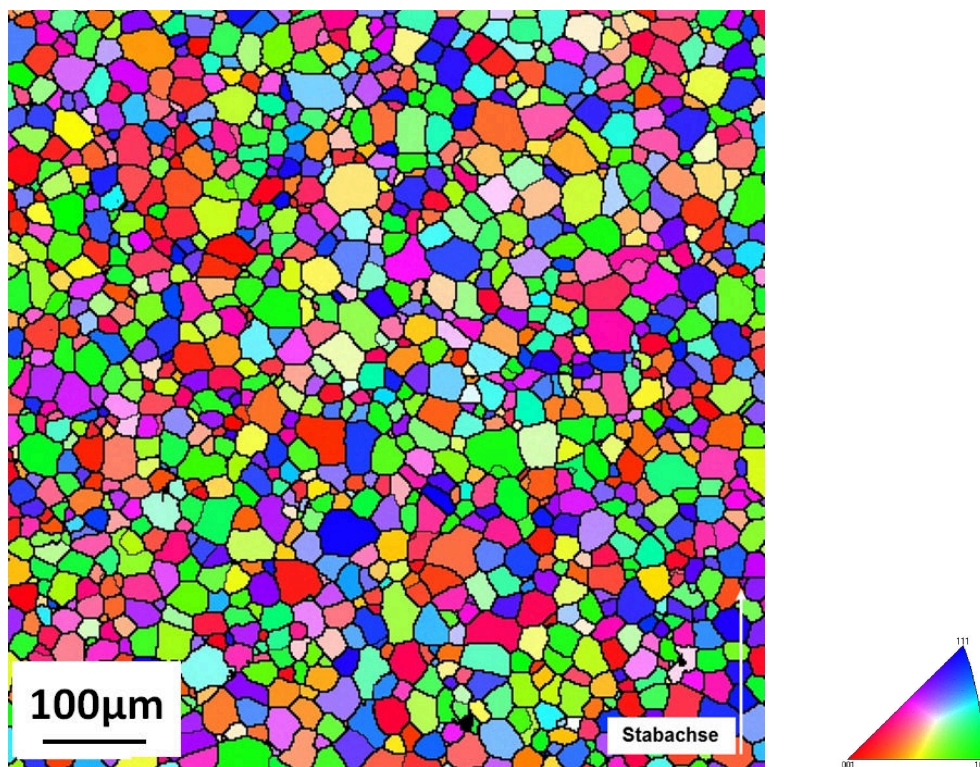


Abbildung 6.6: IPF Orientierungskarte der Walzrichtung für den rekristallisierten Ausgangszustand (Längsschliff)

Mit steigendem Umformgrad nimmt die Anzahl der (100) und (111) orientierten Körner deutlich ab. Bei  $\varphi = 1.55$  werden keine Körner oder Bereiche dieser Orientierungen mehr beobachtet (Abb. 6.11). Es dominiert nur noch die (110) Komponente.

<sup>2</sup>Je größer die Orientierungsunterschiede, desto stärker ist der Farbgradient innerhalb eines Farbtones

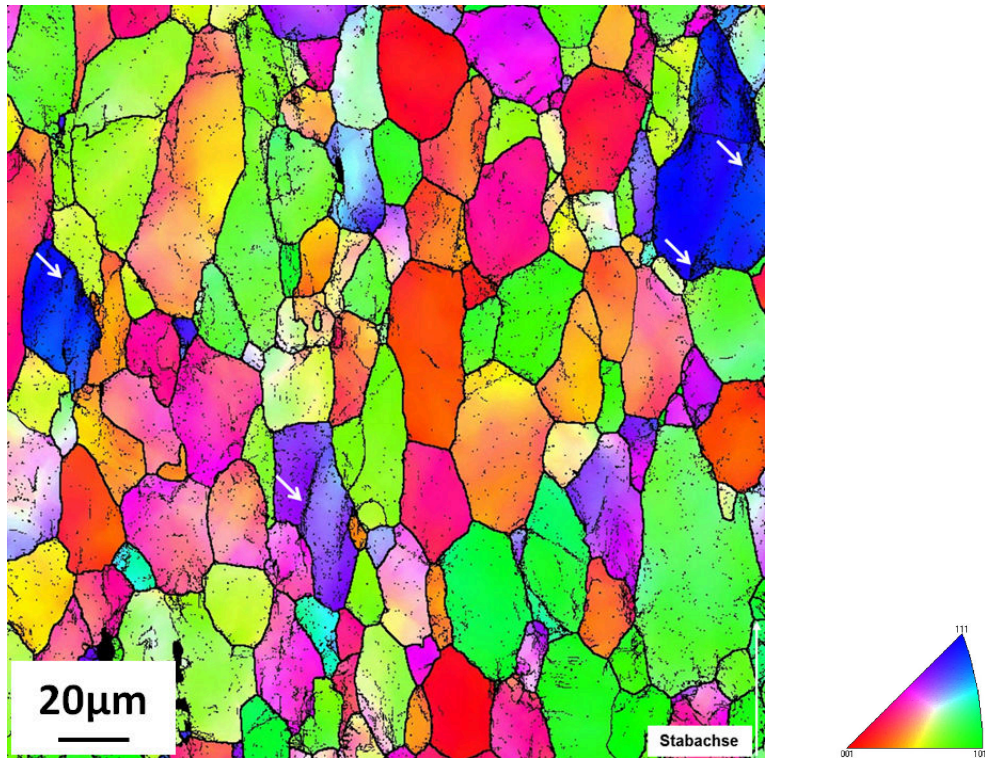


Abbildung 6.7: IPF Orientierungskarte der Walzrichtung für die Warmumformstufe K2 (Längsschliff);  $\varphi = 0.32$

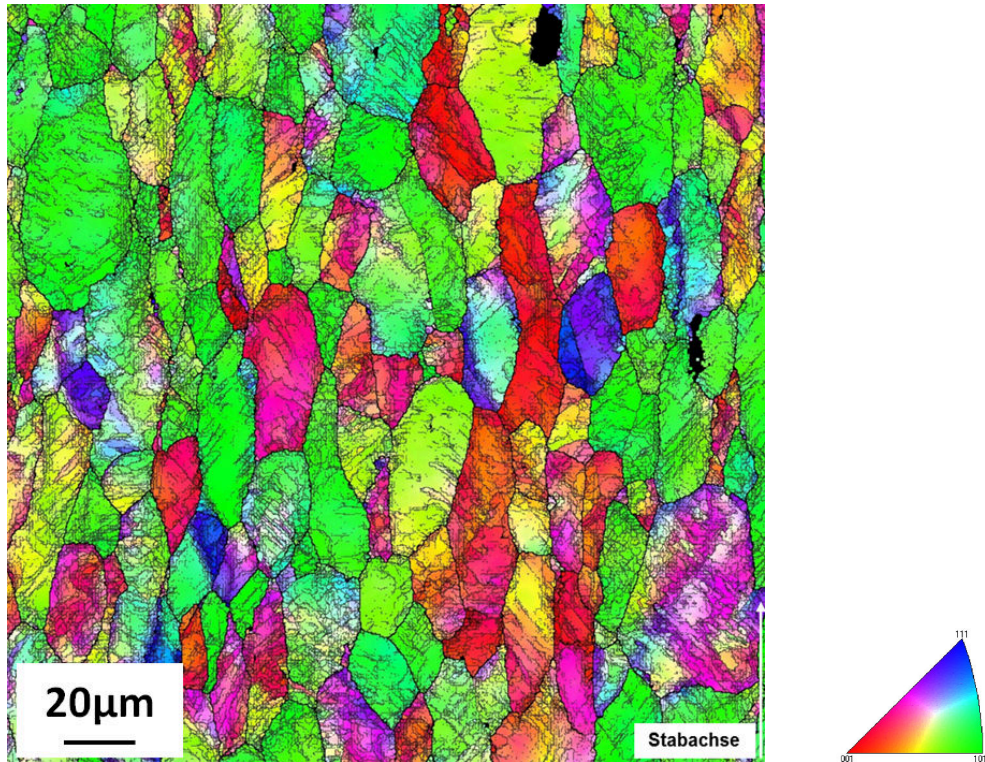


Abbildung 6.8: IPF Orientierungskarte der Walzrichtung für die Warmumformstufe K4 (Längsschliff);  $\varphi = 0.54$



Zwischen den (110)-orientierten Bereichen existieren Bereiche mit Orientierungen zwischen (322), (211) und (311). Innerhalb dieser Orientierungen existieren besonders feine Substrukturen mit Subkorndurchmessern von weniger als 500 nm. Teilweise sind diese Bereiche stärker als  $15^\circ$  desorientiert.

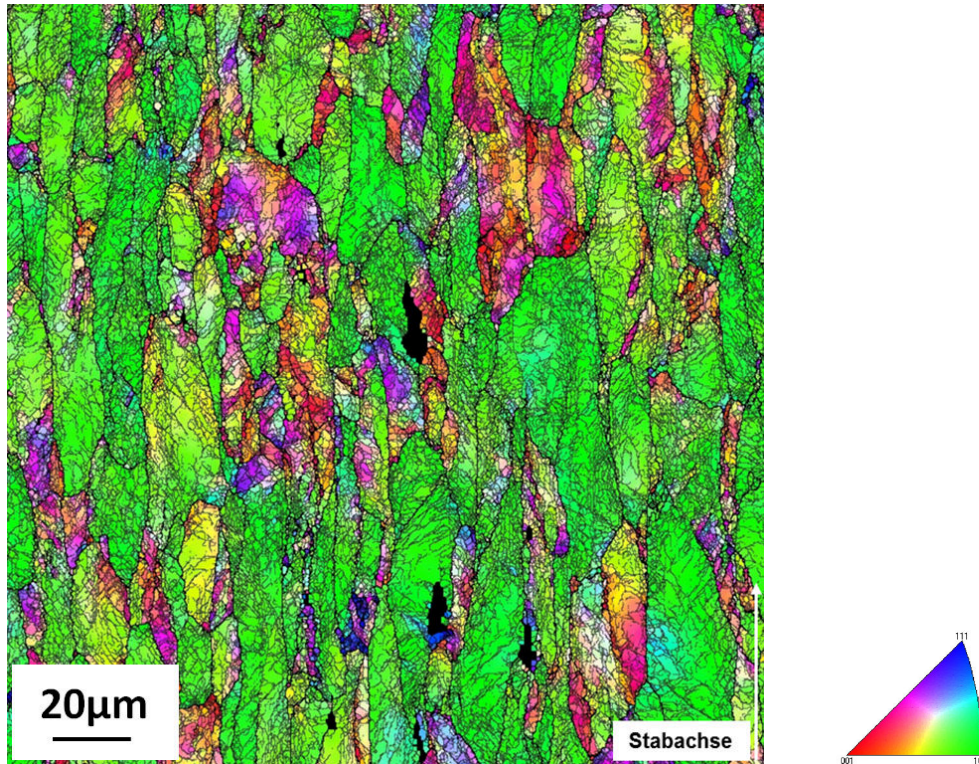


Abbildung 6.9: IPF Orientierungskarte der Walzrichtung für die Warmumformstufe K6 (Längsschliff);  $\varphi = 0.8$

Bei Umformgraden von  $\varphi \geq 0.54$  gehen die ursprünglichen Kornbereiche verloren. Allerdings sind diese Bereiche in ihrer gestreckten Form auch noch bei  $\varphi = 1.55$  erkennbar. Vor allem bei höheren Umformgraden werden Desorientierungen gefunden, die entlang der Stabachse vom Charakter einer Großwinkelkorngrenze mit  $\Theta \geq 15^\circ$  in eine Kleinwinkelkorngrenze mit  $\Theta < 15^\circ$  übergehen. Derartige Übergänge sind in den Abbildungen 6.10 und 6.11 mit Pfeilen gekennzeichnet. Ursache für diese Übergänge sind stark um die Stabachse rotierende Körner. Anhand der IPF Orientierungskarten der Querschliffe (Abb. 6.12a-d) werden diese Rotationen deutlich. Vor allem bei den höher umgeformten Zuständen bei  $\varphi = 1.23$  und  $\varphi = 1.55$  sind diese Körner gut erkennbar (Abb. 6.12c und d). Bei  $\varphi = 0.54$  wird noch keine Kornrotation beobachtet. Erst ab  $\varphi = 0.80$  werden diese deutlich. Dieser Effekt wird als *Curling* bezeichnet. Auf Basis dieser Beobachtungen wird davon ausgegangen, daß beginnend in Körnern der Orientierungen<sup>3</sup> (111) sowie (322), (211) und (311) Versetzungsanordnungen gebildet werden, die zu einer zunehmenden Desorientierung benachbarter Bereiche führen bzw. die Anpassung benachbarter Bereiche gewährleisten. Im weiteren Verlauf der Umformung findet dieser Prozess in Körnern der Orientierung (100) statt. Diese Körner rotieren

<sup>3</sup>Der Begriff Orientierung bezieht sich an dieser Stelle auf die Bewertung der inversen Polfigur (IPF) der Walzrichtung.

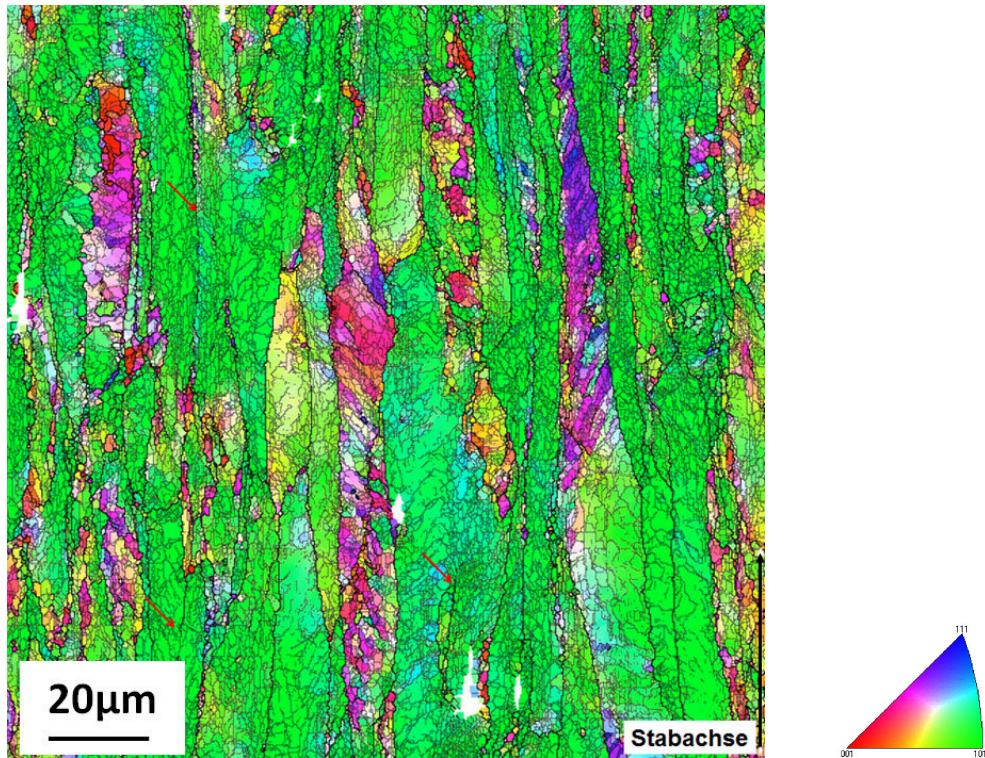


Abbildung 6.10: IPF Orientierungskarte der Walzrichtung für die Warmumformstufe K8 (Längsschliff);  $\varphi = 1.23$ , rote Pfeile kennzeichnen Desorientierungsübergänge von  $>15^\circ$  zu  $<15^\circ$  entlang einer „Korngrenze“

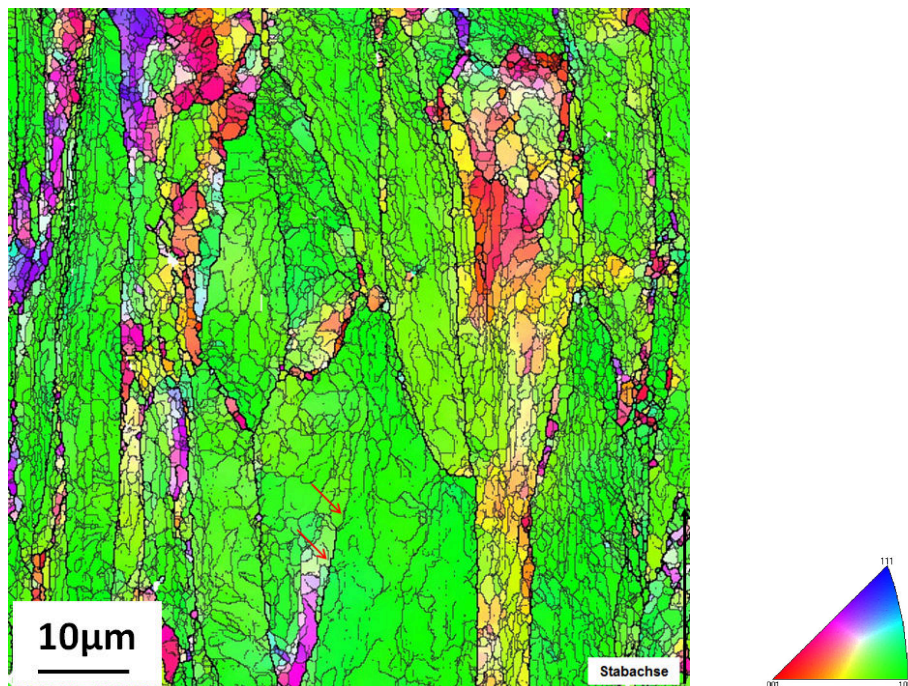


Abbildung 6.11: IPF Orientierungskarte der Walzrichtung für die Warmumformstufe K10 (Längsschliff);  $\varphi = 1.55$ , rote Pfeile kennzeichnen Desorientierungsübergänge von  $>15^\circ$  zu  $<15^\circ$  entlang einer „Korngrenze“

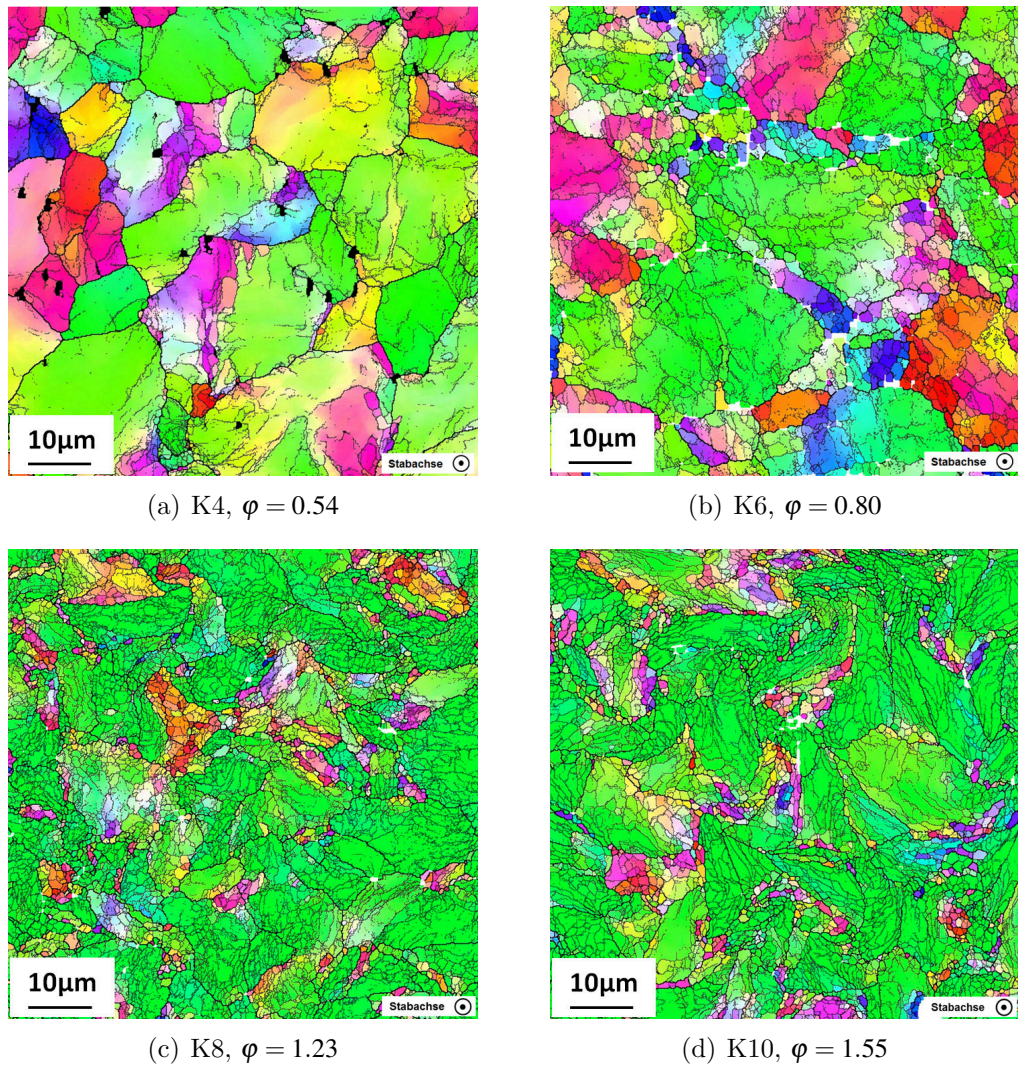


Abbildung 6.12: IPF Orientierungskarten der Walzrichtung für K4 bis K10 (Querschliffe)

vermutlich, analog zu (111) orientierten Körnern in Richtung der (311) Orientierung bzw. in Richtung der Mittellage und münden schließlich in der (110) Texturkomponente. Mit steigendem Umformgrad verschwinden somit zuerst die (111) und danach die (100) orientierten Körner. Bei  $\varphi = 1.55$  werden diese beiden Texturkomponenten nicht mehr beobachtet. Bei diesem Umformgrad dominieren Körner mit (110) Orientierung. Der Vorgang ist schematisch in 6.13 dargestellt. Zur weiteren Quantifizierung werden

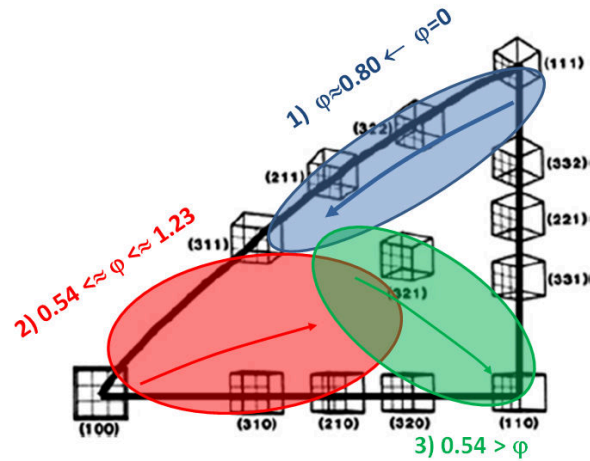


Abbildung 6.13: Orientierungsentwicklung (schematisch) beim Warmwalzen von TZM Kaliberstäben nach Route R3; Schema der stereographischen (001) Projektion nach [CF87]

im folgenden Abschnitt die Orientierungsdaten quantitativ bewertet.

## 6.5 Analyse der Korn- und Subkorngrößen

Eine Auswertung von lichtmikroskopischen Aufnahmen bzw. der Orientierungskontrastaufnahmen (s. Abschnitt 6.3) erwies sich als nicht zweckmäßig. Bereits bei geringen Umformgraden lassen sich auch an geätzten Schliften die Korngrenzen nicht mehr eindeutig erkennen (s. Abb. 3.12). Auch an den Orientierungskontrastbildern konnte keine sinnvolle Korngrößenanalyse durchgeführt werden, da bereits bei geringen Umformgraden die zunehmende Desorientierung innerhalb der Körner zu schlecht ausgeprägten Kontrasten führt. Zur Bewertung der Entwicklung der Korngrößen im Verlauf der Warmumformung wurden daher die Orientierungsgefügekarten der Querschliffe mit Hilfe des Sehnenschnittverfahrens ausgewertet. Um die bei mittleren und hohen Umformgraden gebildeten Subkörner in die Auswertung einzubeziehen, wurden die Sehnenlängen im Linienschnittverfahren zwischen Korn- und Subkorngrenzen mit einer Desorientierung  $>1.5^\circ$  ermittelt. Die Sehnenlängen wurden mit einer herkömmlichen Software für quantitative Gefügebewertungen ausgemessen.

Für jeden Zustand wurde die Häufigkeitsverteilung der Sehnenlängen ermittelt. Die Sehnenlängenverteilungen zeigt Abbildung 6.14. Bis auf den Zustand  $K_4$  können alle Datensätze mit guter Übereinstimmung durch eine Normalverteilung beschrieben werden. Die Parameter der einzelnen Dichtefunktionen sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

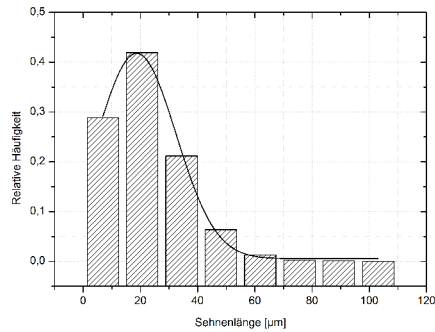
Der Erwartungswert der Dichtefunktion wird als mittlere Sehnenlänge bzw. mittlere Korn-/Subkorngröße quer zur Stabachse interpretiert. Die Dimension der Körner parallel zur Stabachse wird hier nicht betrachtet. Es wird davon ausgegangen, daß die Laufwege von Versetzungen im Wesentlichen durch die Querausdehnung der Körner begrenzt wird.

Wie anhand der Abbildungen 6.14a-f gezeigt, verschiebt sich der Erwartungswert  $\mu$  der Verteilungen mit steigendem Umformgrad zu immer geringeren Werten. Beim größten untersuchten Umformgrad von  $\varphi=1.55$  erreicht  $\mu$  einen Wert von  $0.43\mu\text{m}$ . Der Zustand  $K_4$  muss besonders hervorgehoben werden. Er markiert den Übergang, bei dem die ersten geschlossenen Subkörner auftreten. Die Sehnenlängenverteilung dieses Zustandes zeigt neben dem Maximum bei  $2.2\mu\text{m}$  ein zweites lokales Maximum bei  $7.0\mu\text{m}$ . Zur Bestimmung beider Erwartungswerte wurden bei  $K_4$  zwei durch Addition verknüpfte Normalverteilungen gefittet. Die Erwartungswerte  $\mu$  der Sehnenlängenver-

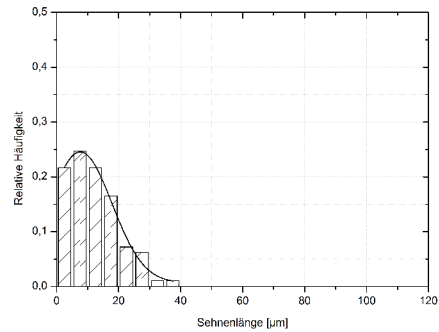
Zustand	Umformgrad $\varphi$	Erwartungswert $\mu$	Standardabweichung $\sigma$	Bestimmtheitsmaß des Fit $R^2$
AZ	0	18.6+/-0.4	27.6+/-1	0.99
K2	0.32	7.6+/-1	36+/-6	0.94
K4	0.54	7.0+/-0.3	2.2+/-0.8	0.97
		2.2+/-0.8	2.5+/-0.2	
K6	0.80	1.7+/-0.06	1.3+/-0.1	0.94
K8	1.23	0.74+/-0.02	1.23+/-0.05	0.99
K10	1.55	0.43+/-0.03	1.04+/-0.06	0.99

Tabelle 6.4: Parameter der gefitteten Verteilungsfunktionen zur Bestimmung der mittleren Korn- bzw. Subkorngröße

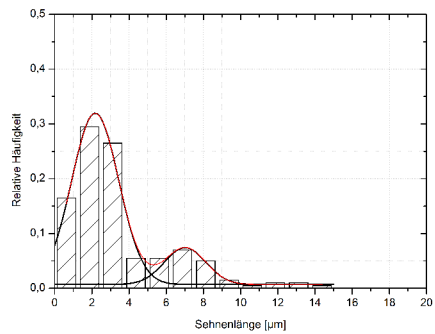
teilungen über dem Umformgrad zeigt Abbildung 6.15. Bereits bei TZM des kleinsten



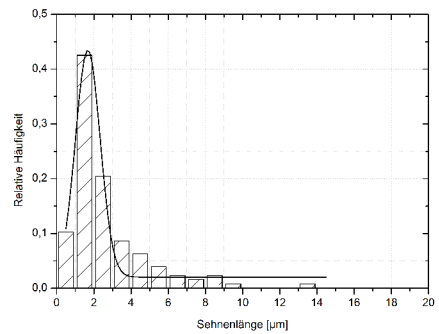
(a) AZ,  $\varphi = 0$



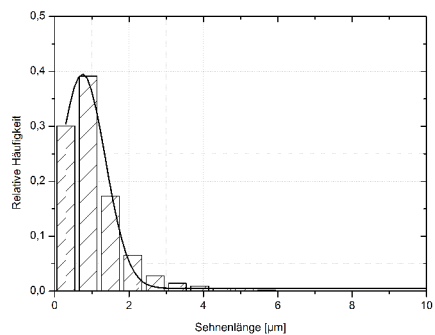
(b) K2,  $\varphi = 0.32$



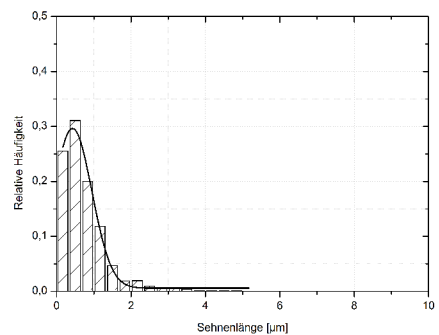
(c) K4,  $\varphi = 0.54$



(d) K6,  $\varphi = 0.80$



(e) K8,  $\varphi = 1.23$



(f) K10,  $\varphi = 1.55$

Abbildung 6.14: Verteilungen der Sehnenlängen der Umformzustände aus Route R3; aus Orientierungskarten

untersuchten Umformgrades  $\varphi=0.32$  nimmt, im Vergleich zum rekristallisierten Ausgangszustand, der mittlere Korngrenzenabstand quer zur Walzrichtung deutlich ab. Bei einem Umformgrad von 0.54 wird erstmals ein Maximum bei  $2.2\ \mu\text{m}$  beobachtet. Dieses markiert das Auftreten von ersten Subkörnern. Bei Umformgraden  $\varphi > 0.54$  verringern sich die Subkorngrößen nahezu linear mit zunehmender Verformung. Die Häufigkeitsverteilungen zeigen bei diesen Zuständen nur noch ein Maximum. Es treten nur noch Körner auf deren Misorientierung zueinander weniger als  $15^\circ$  beträgt.

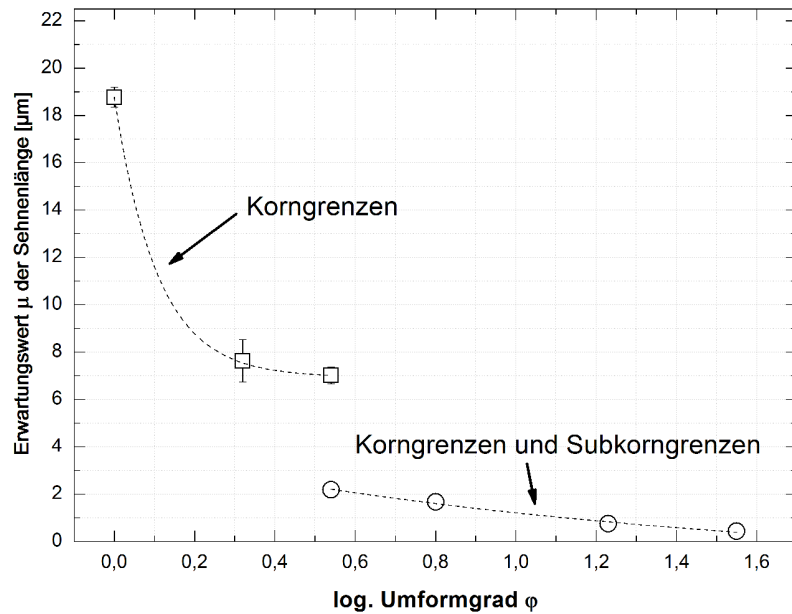


Abbildung 6.15: Erwartungswerte  $\mu$  der Sehnellängenverteilungen in Abhängigkeit des Umformgrades  $\varphi$

## 6.6 Substrukturuntersuchungen mit TEM

Um die Vorgänge der Substrukturbildung genauer bewerten zu können, wurden Proben der Zustände  $K_2$ ,  $K_4$ ,  $K_6$  und  $K_{10}$  am TEM untersucht. Alle Untersuchungen erfolgten an Querschliffen. Zunächst wurde aus jedem Stab ein Zylinder mit 3 mm Durchmesser und 7 mm Länge (Zylinderachse parallel zur Stabrichtung) entnommen. Von diesen Zylinderproben wurden mehrere Scheiben mit ca. 1 mm Dicke durch Drahtsägen geschnitten. Diese Scheibchen wurden durch Dimpeln vorgedünnt und abschließend elektrochemisch fertiggedünnt. Die Untersuchungen wurden auf einem *Philips CM30* Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt.

Wie in Abschnitt 6.4 beschrieben, zeigt bereits der Zustand  $K_2$  bei einem Umformgrad von  $\varphi = 0.32$ ) schwache Desorientierungen innerhalb der Körner. In den TEM Hellfeldaufnahmen dieses Zustandes (Abbildung 6.16) werden Versetzungsanordnungen im Bereich der Korngrenzen gefunden. Die Einzelversetzungen innerhalb dieser Anordnungen sind gut erkennbar. Die Versetzungsdichte in den umliegenden Bereichen ist sehr gering. Innerhalb der Anordnungen werden Kontraste beobachtet, die auf Teilchen zurückgeführt werden könnten (s. Abb. 6.16a).

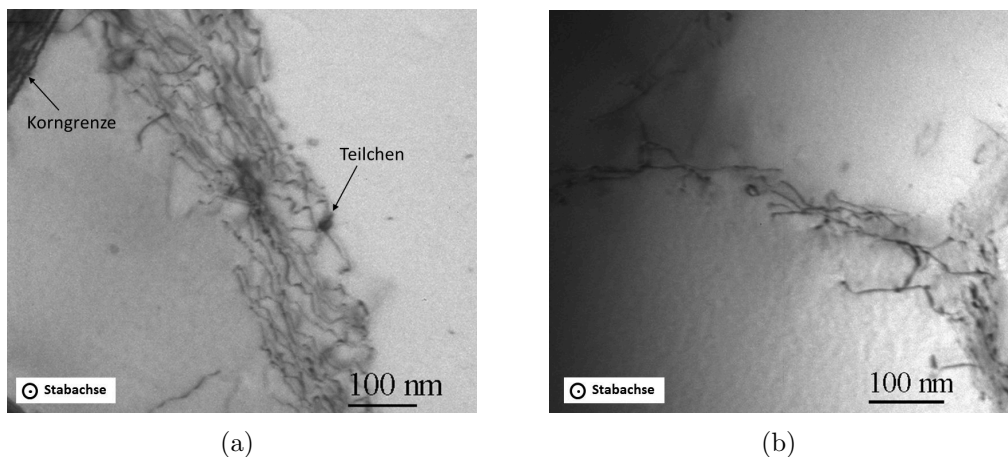


Abbildung 6.16: TEM Hellfeldaufnahmen am Zustand  $K_2$ ,  $\varphi = 0.32$

Im Zustand  $K_4$  werden regelmäßige Anordnungen von Versetzungen beobachtet (Abb. 6.17). Diese Anordnungen beginnen und enden ebenfalls an Korngrenzen. Die Versetzungsdichten sind immer noch so gering, daß die einzelnen Versetzungen innerhalb der Anordnung aufgelöst werden können. Daher wird davon ausgegangen, daß diese Anordnungen Gefügebereiche ohne oder mit geringer Desorientierung voneinander trennen. Diese Versetzungswände können daher dem Typ der sogenannten IDB's zugeordnet werden.

Bei höheren Umformgraden ab  $\varphi = 0.80$  werden hauptsächlich Subkorngrenzen beobachtet. Die Versetzungsdichte in diesen Anordnungen ist so hoch, daß keine Einzelversetzungen aufgelöst werden können. Diese Subkorngrenzen trennen Bereiche größerer Desorientierungen und sind notwendig, um die geometrische Anpassung zwischen benachbarten Bereichen zu gewährleisten. Diese Grenzen werden daher dem Typ der GNB's zugeordnet. Vor allem in der Aufnahme in Abbildung 6.18b werden stärker desorientierte Bereiche durch einen deutlichen Hell-Dunkel-Kontrast wahrgenommen. Die



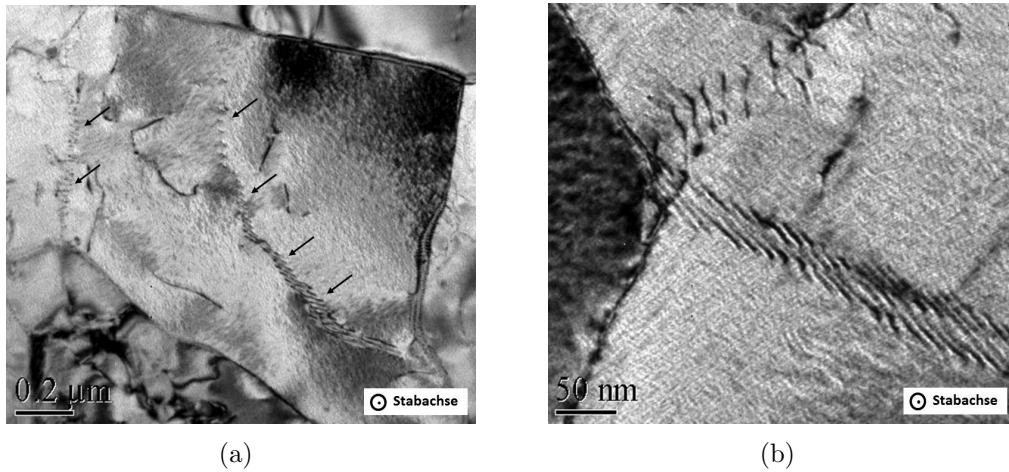


Abbildung 6.17: TEM Hellfeldaufnahmen am Zustand  $K_4$ ,  $\varphi = 0.54$ ; Pfeile markieren Versetzungswände

Versetzungsdichten innerhalb der Zellen oder Subkörner sind bei allen umgeformten Zuständen sehr gering.

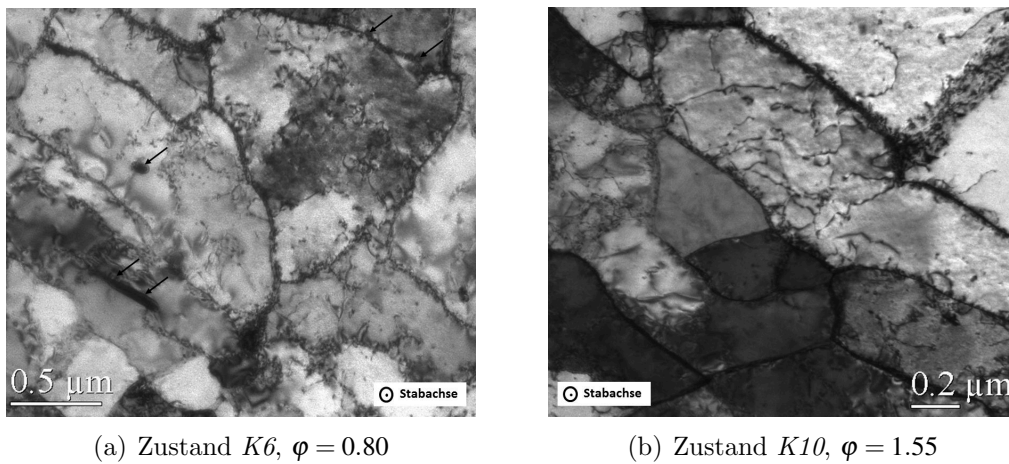


Abbildung 6.18: TEM Hellfeldaufnahmen der Zustände  $K_6$  und  $K_{10}$ , Pfeil in a) markiert einzelne Ausscheidung

## 6.7 Desorientierungsanalyse

Die lokalen Orientierungsmessungen an den Zuständen  $K2$  bis  $K10$  wurden hinsichtlich der Desorientierungsverteilungen bis zu einer maximalen Desorientierung  $\Theta$  von  $15^\circ$  bewertet. Zusätzlich wurden EBSD Messungen an TZM der Zustände  $U3$  und  $U4$  der Route  $R2$  durchgeführt und bewertet. Für die Auswertung der Verteilungsfunktionen wurden die Datensätze der Längsschliffe herangezogen.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Analyse von Desorientierungen besteht in der relativ geringen Winkelauflösung der EBSD Methode sowie dem stark zunehmenden Messfehler unterhalb von einem Grad. Es wird davon ausgegangen, daß der rekristallisierte Ausgangszustand der Route  $R3$  frei von Substrukturen ist und Desorientierungen unterhalb von  $0.7^\circ$  auf den Fehler der Messanordnung zurückzuführen sind. Abbildung 6.19 zeigt diese Verteilung. Ein deutlicher Fehler tritt unterhalb von  $0.7^\circ$  auf. Aus diesem Grund werden alle Werte unterhalb  $0.7^\circ$  nicht in die Auswertung einbezogen.

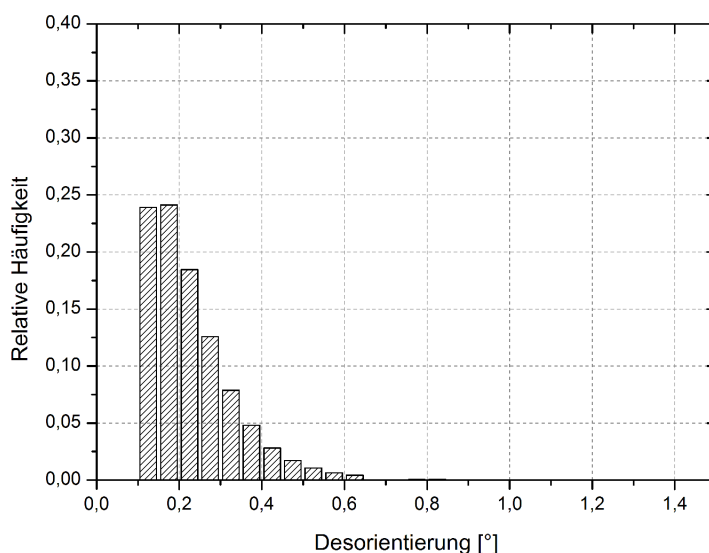
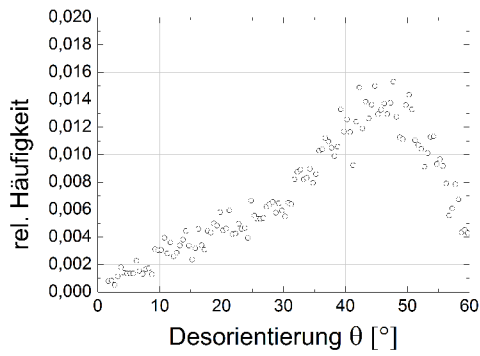


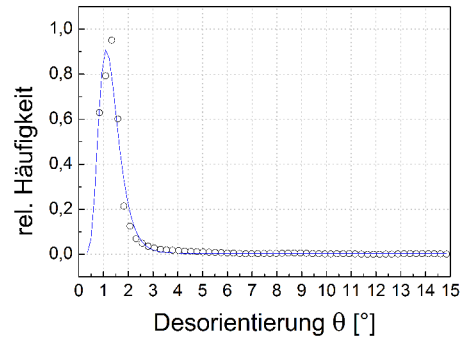
Abbildung 6.19: Verteilung der Desorientierungen des rekristallisierten Ausgangszustandes der Route  $R3$  unterhalb  $2^\circ$

Die Verteilungen der Zustände der Umformroute  $R3$  sind in Abbildung 6.20 dargestellt. Bereits zu Beginn der Verformung bildet sich ein Maximum bei ca. einem Grad. Bei steigendem Umformgrad entsteht oberhalb des Maximums eine Schulter, die bei  $\varphi = 1.55$  in ein lokales Maximum übergeht.

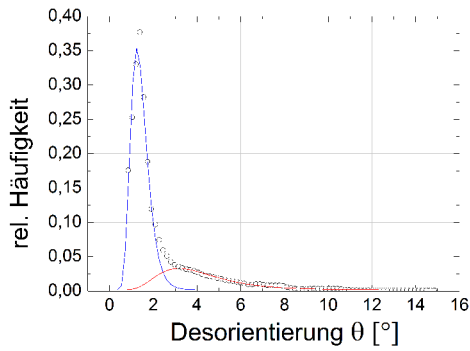
Es wird davon ausgegangen, daß mindestens zwei überlagerte Verteilungen vorliegen. Diese Annahme beruht auf den Ergebnissen der lokalen Orientierungsanalysen sowie den TEM Untersuchungen. Wie in Abschnitt 6.4 ausführlich beschrieben, bilden sich zu Beginn der Umformung Zellgrenzen mit noch geringen Desorientierungen. Im Verlauf der Umformung entstehen Grenzen mit hohen Versetzungsdichten und deutlich größeren Desorientierungen. Beide Wandtypen existieren bei hohen Umformgraden nebeneinander.



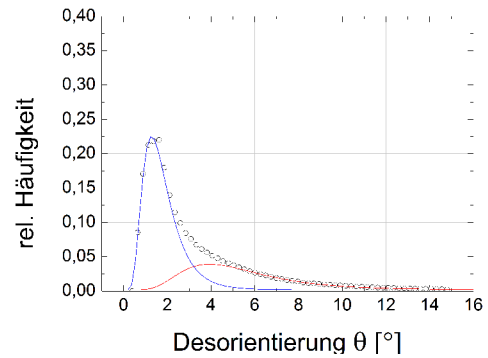
(a) Rekristallisierter Ausgangszustand



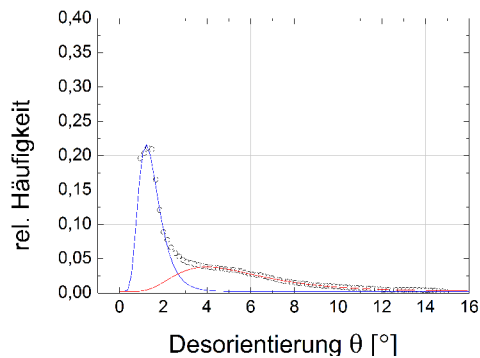
(b)  $\varphi = 0.32$



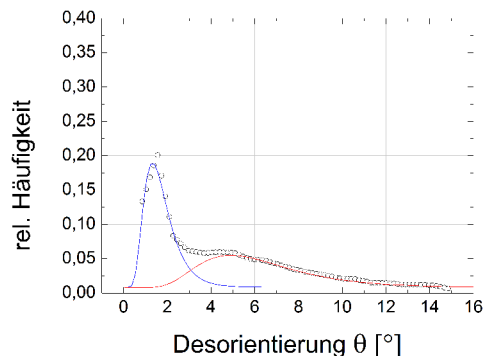
(c)  $\varphi = 0.54$



(d)  $\varphi = 0.80$



(e)  $\varphi = 1.22$



(f)  $\varphi = 1.55$

Abbildung 6.20: Desorientierungsverteilungen der Zustände aus Umformroute  $R3$

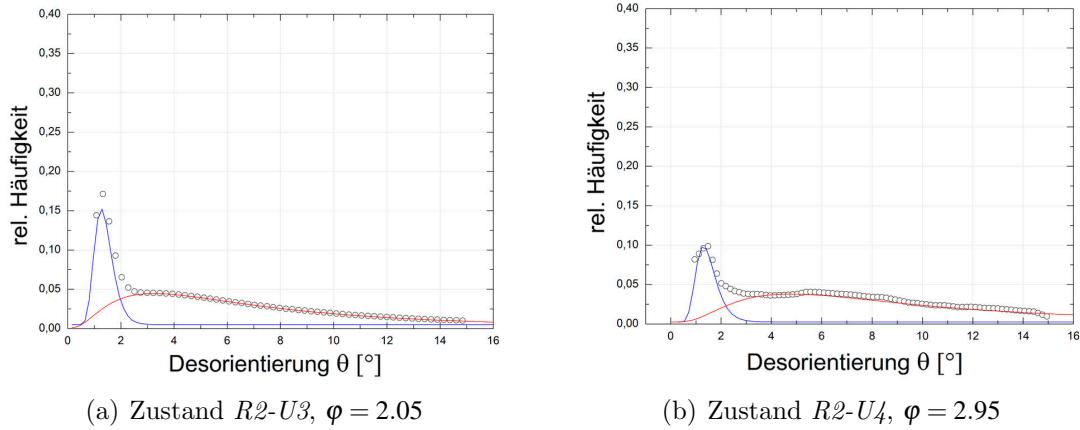


Abbildung 6.21: Desorientierungsverteilungen der Zustände  $U3$  und  $U4$  aus Umformroute  $R2$

Eine Beschreibung der Verteilungen mit Hilfe einer einzelnen Verteilungsfunktion erscheint daher unzulässig. An dieser Stelle wird von einer Superposition zweier Verteilungsfunktionen ausgegangen. Die von *Pantleon* vorgeschlagenen Rayleigh- oder Maxwell-Verteilungsfunktionen (s. Abschnitt 2.4) führen in diesem Fall zu keiner zufriedenstellenden Beschreibung. Die gemessenen Desorientierungsverteilungen ließen sich jedoch durch Superposition zweier logarithmischer Normalverteilungen gut beschreiben.

Folgender Zusammenhang wurde an die in Abbildung 6.20 und 6.21 dargestellten Verteilungen gefittet. Die gefitteten logarithmischen Normalverteilungen sind ebenfalls in den Abbildungen 6.20a-f und 6.21a-b dargestellt.

$$h(x) = y_0 + \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i x} \exp\left[-\frac{(-\ln x - \mu_i)^2}{2\sigma^2}\right] \text{ mit } x = \theta \quad (6.1)$$

In Gleichung (6.1) entsprechen  $\mu_i$  dem Erwartungswert und  $\sigma_i$  der Standardabweichung der Dichtefunktion. Die Konstanten  $A_i$  sind Fitparameter. Die Lage der Maxima  $\theta_i^{max}$  kann aus den Erwartungswerten  $\mu_i$  der jeweiligen Verteilungsfunktion  $i$  ermittelt werden:

$$\theta_i^{max} = e^{\mu_i} \quad (6.2)$$

Trägt man die Entwicklung der Maxima beider Funktionen über dem Umformgrad auf, so erhält man den in Abbildung 6.22 dargestellten Zusammenhang. Ein Maximum ( $i=1$ ) wird bei rund  $1.2^\circ$  gefunden. Es verschiebt sich im Verlauf der Umformung nicht. Das zweite Maximum ( $i=2$ ) wird ab einem Umformgrad von  $\varphi = 0.54$  beobachtet und verschiebt sich mit steigendem Umformgrad zu deutlich höheren Winkeln. Allerdings ist eine genaue Analyse mit der EBSD Methode aufgrund der kleinen Winkel nicht möglich. Zur genaueren Bewertung müssen Orientierungsmessungen mit TEM durchgeführt werden. Weiterhin kann auch die tatsächliche Überlagerung zweier Wandtypen sowie das Anwenden unterer und oberer Desorientierungsgrenzen zu einem scheinbaren Absättigungseffekt führen [Pan05b]. An dieser Stelle stützt die Untersuchung nur die Aussage, dass Versetzungswände mit Desorientierungen unterhalb von  $2^\circ$  in allen umgeformten Zuständen existieren.

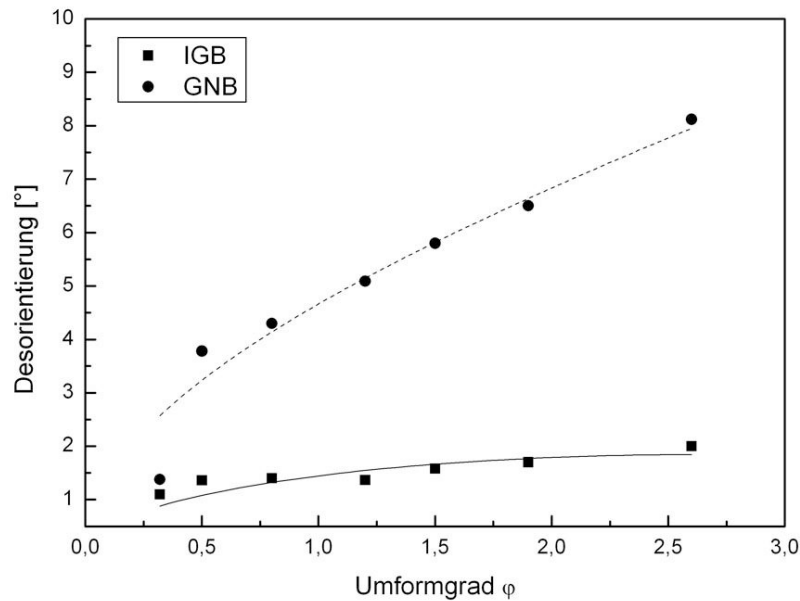


Abbildung 6.22: Desorientierungsevolution von geometrisch notwendigen Subkorn Grenzen (GNB) und Versetzungswänden (INB)

## 6.8 Texturanalyse

Mit Hilfe der EBSD-Methode wurden Texturmessungen an den Querschliffen der verschiedenen Zustände durchgeführt. Um die Texturbestimmung statistisch besser abzusichern, wurden Messungen mit Schrittweiten von  $1,5\mu\text{m}$  und einem Punktraster von  $1000 \times 1200$  Punkten durchgeführt. Das entspricht einem Messfeld von  $1,5\text{mm} \times 1,8\text{mm}$ . Auf eine gezielte Auflösung der Substrukturen wurde bewußt verzichtet.

Die Daten wurden mit der Software *Channel 5* der Firma *HKL* ausgewertet. Die Texturkoeffizienten der Orientierungsverteilungsfunktion (OVF) wurden mit der Reihenentwicklungsmethode berechnet. Der Reihenentwicklungsgrad betrug 22. Die Halbwertsbreite der Normalverteilung die zur Berechnung der OVF jeder Orientierung des Eulerraumes zugeordnet wird, wurde mit  $2,5^\circ$  festgesetzt. Vor der Berechnung der Texturkoeffizienten erfolgte eine Zusammenfassung der Orientierungen in Volumenelementen von  $5^\circ \times 5^\circ \times 5^\circ$  des Eulerraumes. Diese Parameter wurden für alle Berechnungen verwendet. Nur auf diese Weise ist ein direkter Vergleich der Intensitätswerte möglich.

Abbildung 6.23 zeigt die inverse Polfigur (IPF) der Stabachse bzw. Walzrichtung der Umformzustände *K2* bis *K10* sowie des Ausgangszustandes. Der rekristallisierte Ausgangszustand weist, analog der Beobachtungen der lokalen Orientierungsanalyse, eine regellose Orientierungsverteilung auf. Auch der Zustand *K2* zeigt keine ausgeprägten Texturkomponenten. Erst ab einem Umformgrad von  $\varphi = 0,54$  beginnt die Ausbildung erster Vorzugsorientierungen um  $\{210\}$  bzw.  $\{320\}$  (Abb. 6.23c). Ab  $\varphi = 0,80$  beginnt die Ausbildung einer starken Textur um  $\{320\}$  bis  $\{110\}$ . Abbildung 6.24 zeigt die Texturentwicklung anhand von  $\varphi = 45^\circ$ -Schritten des Eulerraumes. Kubischraumzentrierte Metalle bilden im Verlauf der Umformung häufig Texturkomponenten entlang der  $\alpha$ -Faser und/oder  $\gamma$ -Faser aus. In Abbildung 6.24e sind die wichtigsten Komponenten dargestellt. Anhand der Abbildungen 6.24a-d wird deutlich, dass sich im Verlauf der Warmumformung eine starke Belegung der  $\alpha$ -Faser bildet. Neben der

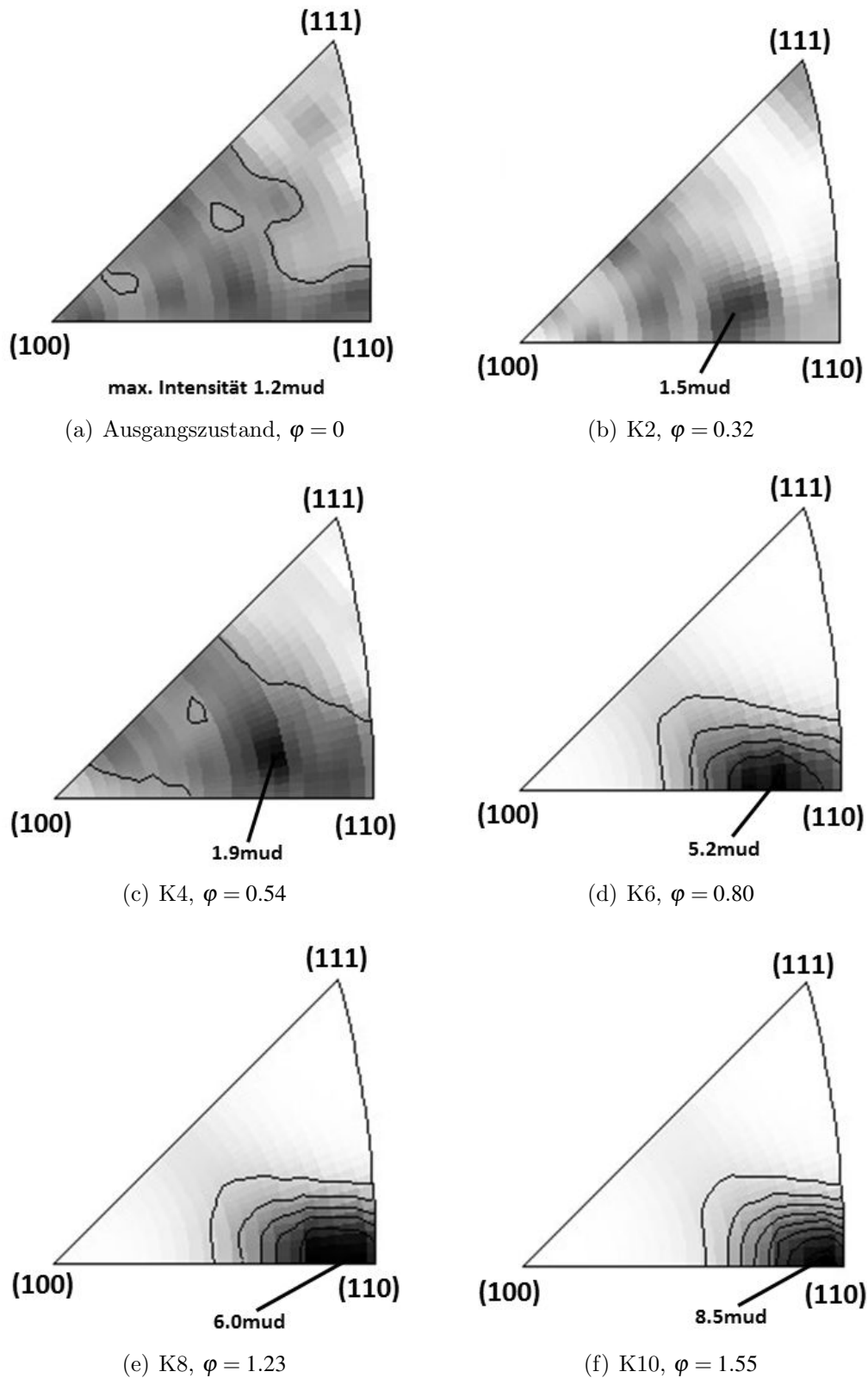


Abbildung 6.23: Inverse Polfiguren (Walzrichtung) der verschiedenen Umformzustände K2 bis K10 sowie des Ausgangszustandes AZ; *mud* = multiples of uniform density

$\alpha$ -Faser existiert eine zweite Komponente, die sich von  $\varphi_1 = 50^\circ$ ,  $\Phi = 40^\circ$ ,  $\varphi_2 = 45^\circ$  nach  $\varphi_1 = 60^\circ$ ,  $\Phi = 55^\circ$ ,  $\varphi_2 = 45^\circ$  erstreckt und bei hohen Umformgraden von  $\varphi > 1.23$  in  $\{111\} \langle 110 \rangle$  mündet. Diese Komponente ist aber äquivalent der Position auf der  $\alpha$ -Faser. Mit steigendem Umformgrad bildet sich damit eine echte Fasertextur, deren  $\langle 110 \rangle$ -Faserachse parallel zur Stabachse liegt. Vergleicht man die Intensitätsverteilung entlang der  $\alpha$ -Faser in Abhängigkeit des Umformgrades (Abb. 6.25), so findet man eine deutliche Zunahme Intensität mit steigendem Umformgrad. Entlang der Faser variiert die Intensität. Bei hohen Umformgraden weist die gedrehte Würfellage die höchste Intensität auf. Diese Texturkomponenten werden sowohl beim Kaltwalzen von Stählen als auch beim Flachwalzen von reinem Molybdän von verschiedenen Autoren gefunden. *Hünsche* untersuchte längs- und kreuzgewalztes Molybdän und beobachtet an längsgewalztem Molybdän eine starke Ausprägung sowohl der  $\alpha$ - als auch der  $\gamma$ -Faser [Hue03].

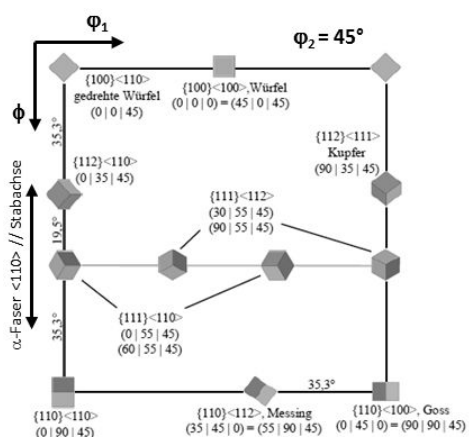
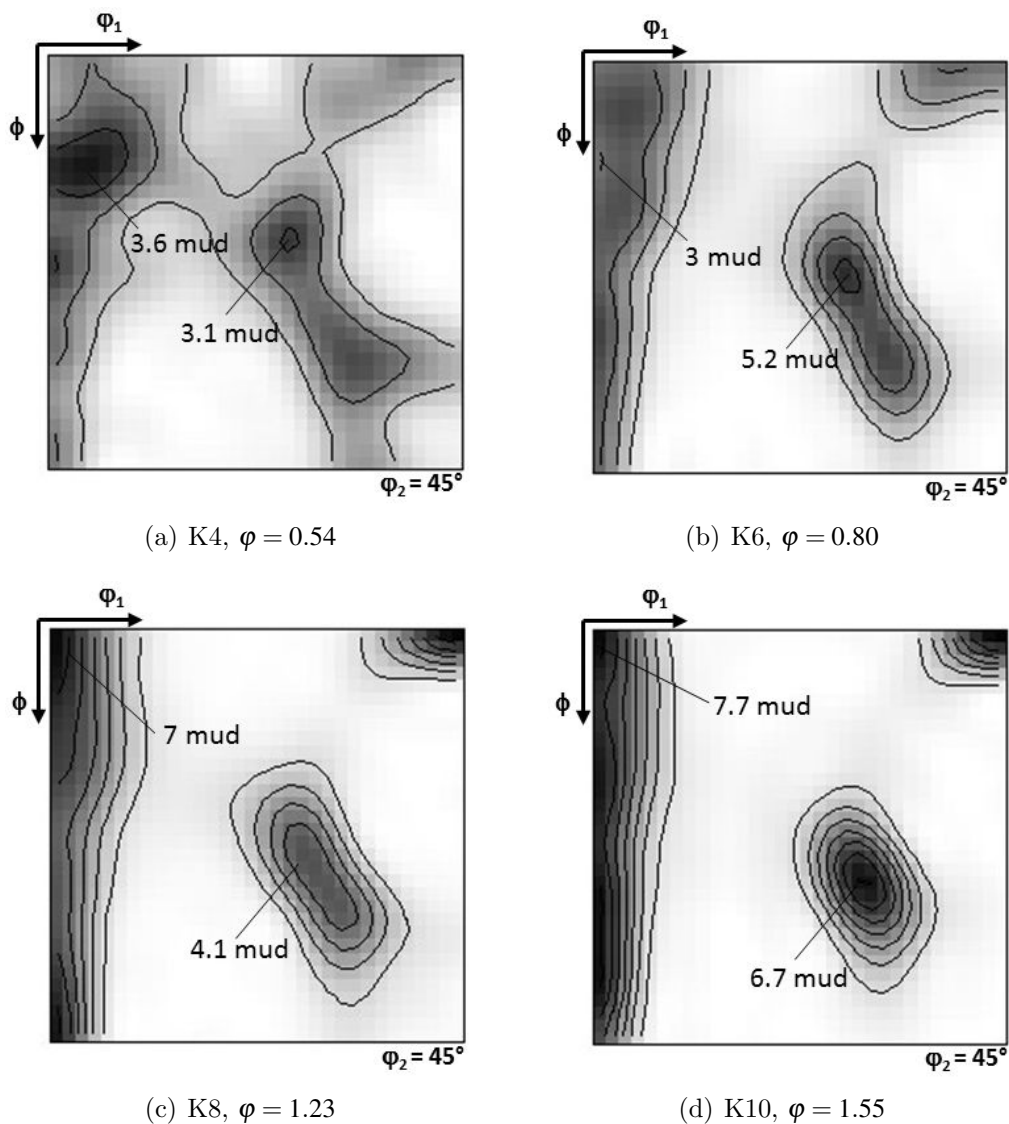


Abbildung 6.24: Darstellung der Texturkomponenten der Umformzustände K4 bis K10 im Eulerraum anhand von  $\varphi_2 = 45^\circ$  Schnitten



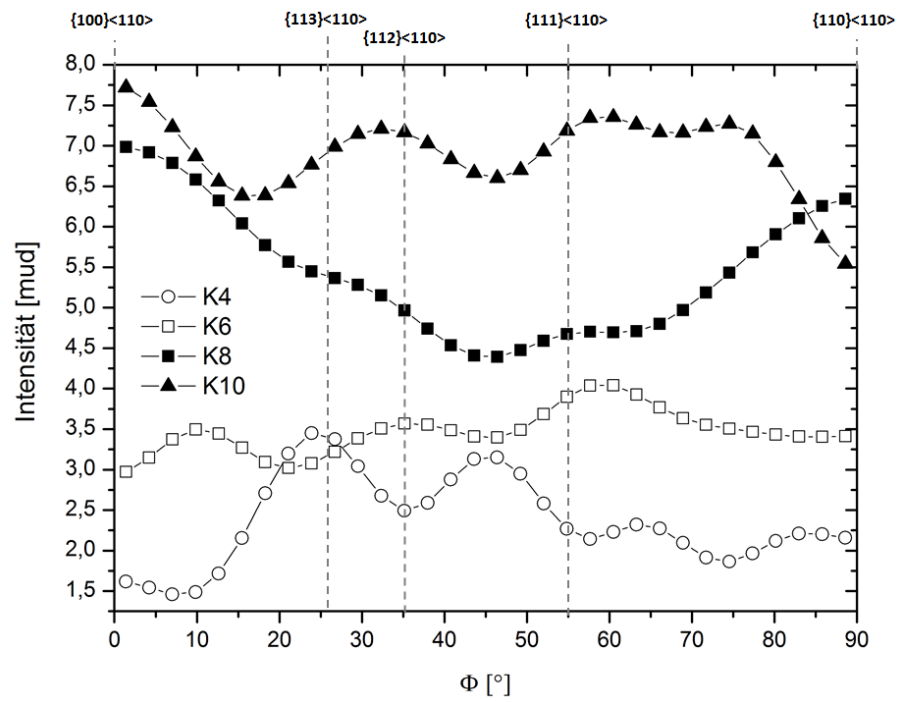


Abbildung 6.25: Belegung der  $\alpha$ -Faser für die Zustände  $K_4$  bis  $K_8$

# 7 Die Entwicklung der Streckgrenze von TZM im Verlauf des Warmwalzens

## 7.1 Zugversuche im Temperaturbereich zwischen 293K bis 1473K

Aus den umgeformten sowie geglähten TZM Stäben wurden Proben für Zugversuche entnommen. Die Zugversuche wurden zwischen Raumtemperatur und 1200°C durchgeführt. Die Prüfung bei Raumtemperatur erfolgte auf einer Zugprüfmaschine vom Typ *Zwick 1476*. Die Regelung und Wegaufnahme erfolgte über die Traverse. Die Prüfungsgeschwindigkeit betrug 5mm/min. Es wurden Rundzugproben mit einer Anfangsmesslänge  $l_0$  von 25mm und einem Anfangsdurchmesser  $d_0$  von 5mm verwendet. Die Prüfungen erfolgten nach *EN 10002 Teil 1*.

Die Prüfung oberhalb Raumtemperatur bis 1200°C erfolgte auf einer Anlage vom Typ *Zwick-Symo*. Aufgrund der starken Oxidation von Molybdän bei Temperaturen oberhalb von 400°C erfolgten alle Zugversuche oberhalb RT unter Vakuum. Auch bei diesen Versuchen betrug die Traversengeschwindigkeit 5mm/min. Die Anfangsmesslänge der Proben betrug 20mm und der Anfangsdurchmesser der Meßlänge 4mm. Die Zugversuche erfolgten nach *EN 10002 Teil 5*.

Zur Untersuchung der Dehnratenabhängigkeit wurden weitere Zugversuche an Proben aus Kaliber 8 im Temperaturbereich zwischen 20°C und 400°C durchgeführt. Es wurde bei Traversengeschwindigkeiten von 0.3mm/min, 30mm/min sowie 300mm/min geprüft. Dabei erfolgte die Regelung über die Traverse. Zur Bestimmung der Dehnraten wurden die Dehnungen über ein Extensometer erfasst und während des Versuchs das Zeitsignal mitgeschrieben. Für die Raumtemperaturmessung wurden ebenfalls Proben mit Anfangsgeometrie Ø5mm x 25mm und für Versuche oberhalb RT Proben mit Geometrie Ø4mm x 20mm verwendet.

Von allen Werkstoffzuständen wurden drei Proben je Prüfbedingung getestet. Aus den Kraft-Verlängerungsdaten wurden die wahren Spannungs- und Dehnungswerte nach Gleichung (7.1) und (7.2) berechnet.

$$\sigma_w = \sigma (1 + \varepsilon) \quad (7.1)$$

$$\varepsilon_w = \ln(1 + \varepsilon) \quad (7.2)$$

Die hier dargestellten mechanischen Kennwerte eines Zustandes entsprechen den Mittelwerten aus je drei Messungen. Zeigen die Zugkurven eine ausgeprägte obere und

untere Streckgrenze, so wird die obere Streckgrenze zum Vergleich mit anderen Zuständen verwendet. In allen anderen Fällen wird die 0.2%-Dehngrenze bestimmt.

### 7.1.1 Zugversuche mit konstanter Prüfgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 20°C und 1200°C

Die Streckgrenzen der verschiedenen Walzkaliber sind in Abbildung 7.1 über der Temperatur aufgetragen. Für alle Kaliber wird die für krz Metalle typische Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze unterhalb der Übergangstemperatur  $T_{ii}$  beobachtet. Oberhalb dieser Temperatur wird nur eine schwache Temperaturabhängigkeit festgestellt. Mit zunehmendem Anfangsumformgrad  $\varphi_i$  scheint die Temperaturabhängigkeit oberhalb  $T_{ii}$  zuzunehmen. Aus den Streck- bzw. Dehngrenzenverläufen wird abgeschätzt,

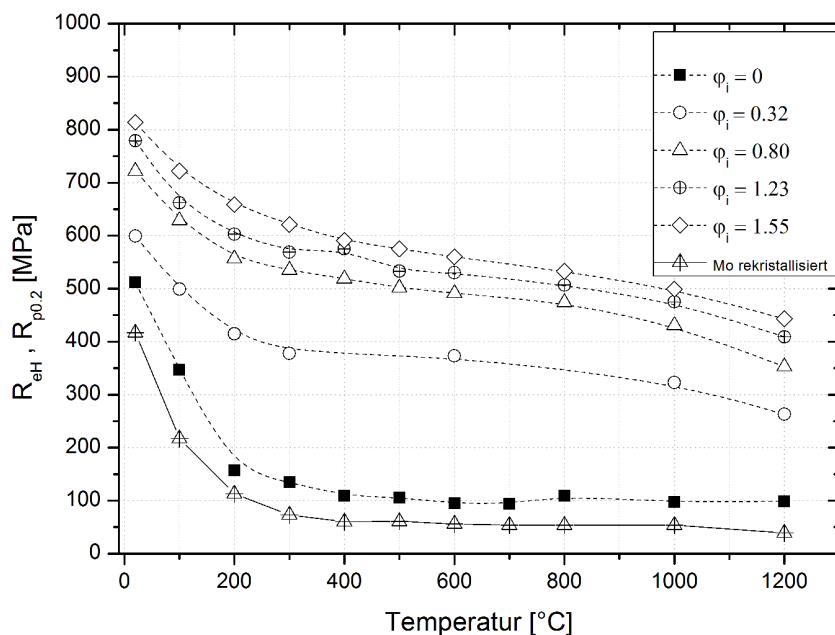


Abbildung 7.1:  $R_{eH}$  und  $R_{p0.2}$  von TZM aus Zugversuchen mit  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  zwischen Raumtemperatur und 1200°C mit unterschiedlichen Vorverformungsgraden  $\varphi_i$ ; zum Vergleich sind ebenfalls die Streckgrenzen von rekristallisiertem Molybdän aufgeführt

dass die Übergangstemperatur im Temperaturbereich zwischen 200°C und 400°C liegen muss. Vergleicht man die Streckgrenzen der rektistallisierten Zustände, so ergibt sich oberhalb von 400°C ein nahezu konstanter Offset der Streckgrenzen. Oberhalb von 400°C zeigen die Streckgrenzen der rektistallisierten Zustände von Mo und TZM keine erkennbare Temperaturabhängigkeit. Aus den Daten zwischen 400°C und 1200°C ergibt sich für rekristallisiertes TZM ein Mittelwert von  $109 \text{ MPa} \pm 7 \text{ MPa}$ . Die Streckgrenze des rekristallisierten Molybdäns erreicht  $54 \text{ MPa} \pm 7 \text{ MPa}$ . Die Festigkeitsdifferenz zwischen beiden Werkstoffen beträgt damit rund 50 MPa.

Betrachtet man die einzelnen Zugkurven der verschiedenen Zustände bei unterschiedlichen Prüftemperaturen, so fällt auf, dass vor allem die un- bzw. schwach verform-

ten ( $\varphi = 0.32$ ) Zustände bei Prüftemperaturen von 20°C und 100°C eine ausgeprägte Streckgrenze aufweisen. Ab einem Anfangsumformgrad  $\varphi_i \geq 0.5$  und bei Prüftemperaturen ab 200°C wird diese ausgeprägte Streckgrenze nicht mehr beobachtet.

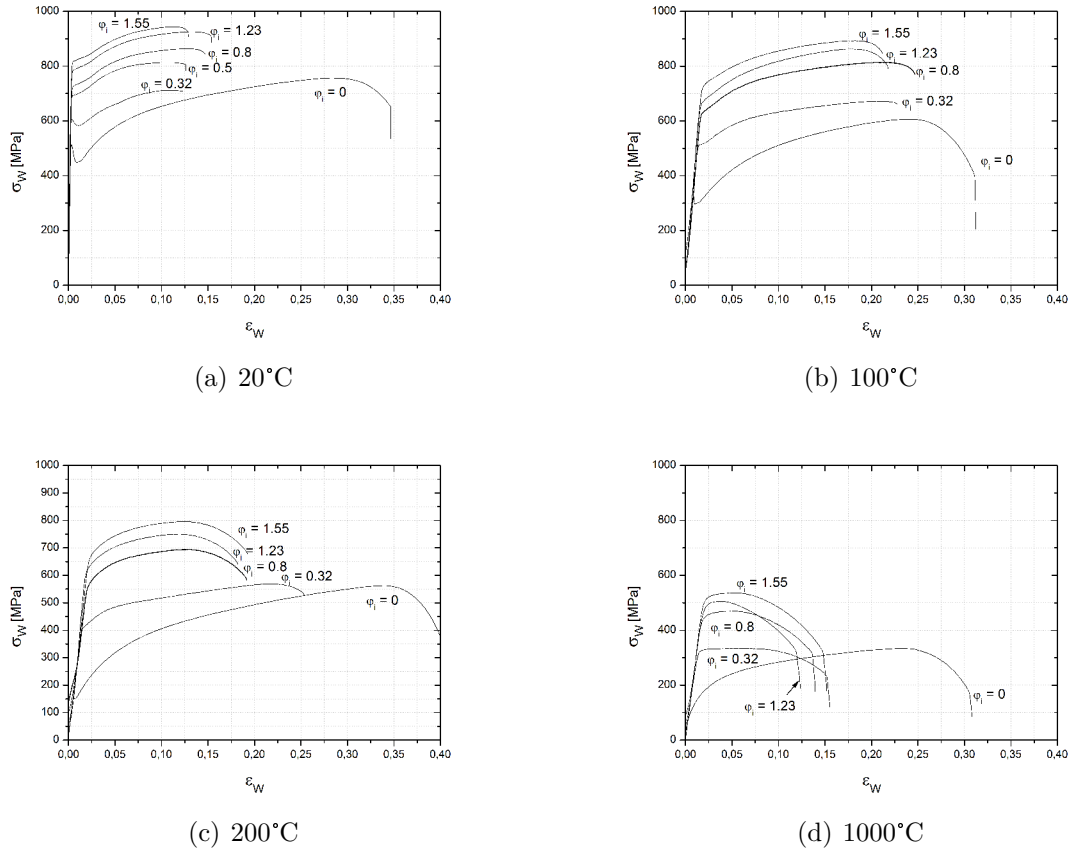


Abbildung 7.2: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von TZM mit unterschiedlichen Umformgraden bei Prüftemperaturen zwischen 20°C bis 1000°C, Dehnrates  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

### 7.1.2 Zugversuche mit unterschiedlichen Dehnraten im Temperaturbereich zwischen 20°C und 400°C

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist das Einsetzen der plastischen Verformung bei krz Metallen unterhalb der Übergangstemperatur  $T_u$  thermisch aktiviert und stark dehnratenabhängig. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden Zugversuche mit Dehnraten  $\dot{\epsilon}$  von  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ ,  $2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$ ,  $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ 1/s}$  sowie  $1.7 \cdot 10^{-1} \text{ 1/s}$  durchgeführt. Dafür wurden Proben des Zustandes K8 ( $\varphi = 1.23$ ) aus der in Abschnitt 6.1 beschriebenen Versuchsreihe verwendet.

Die aus den Versuchen ermittelten Streckgrenzen sind in Abbildung 7.4 über der Temperatur (a) bzw. über der Dehnrates (b) des jeweiligen Versuchs aufgetragen. Typisch für krz Metalle, und dieses Verhalten zeigt auch TZM, ist die bei steigender Temperatur stark abnehmende Streckgrenze. Oberhalb der bereits in Abschnitt 2.1 auf

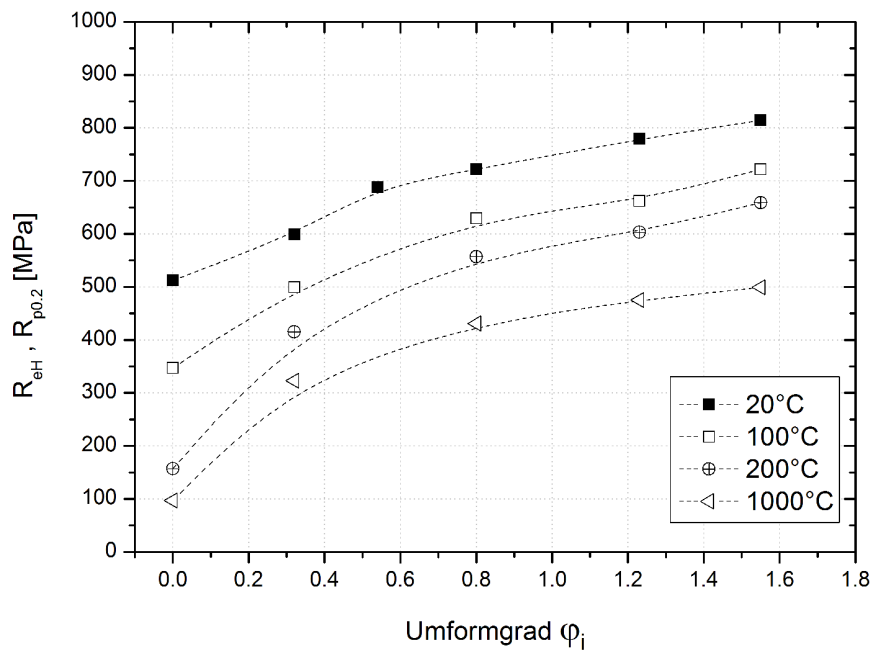
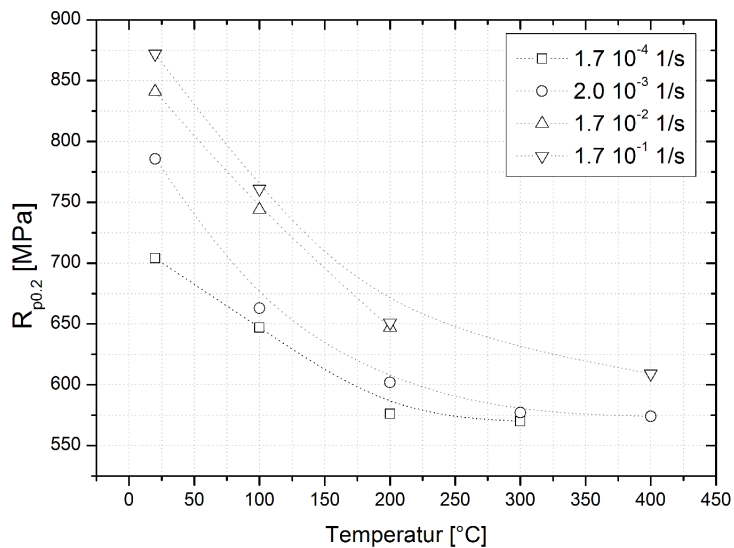


Abbildung 7.3:  $R_{eH}$  und  $R_{p0.2}$  über dem Umformgrad, aus Zugversuchen mit  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

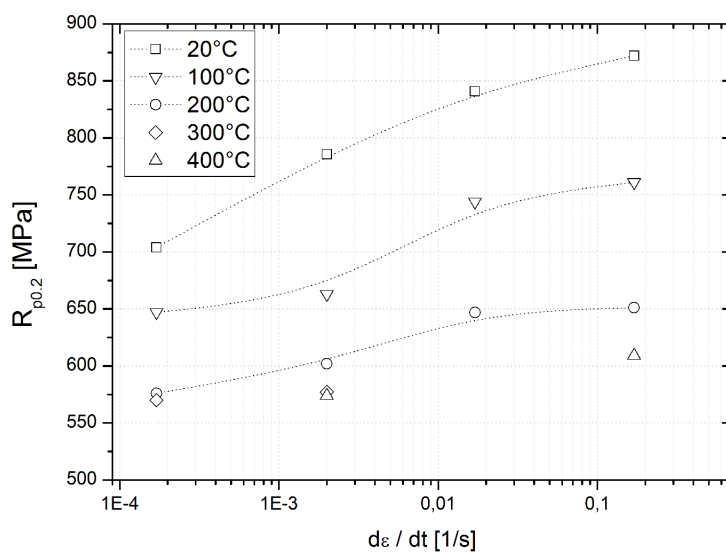
Seite 4 beschriebenen Übergangstemperatur  $T_{\ddot{u}}$  wird keine direkte<sup>1</sup> Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze beobachtet. Aus der Darstellung der Streckgrenzen über der Temperatur (s. Abbildung 7.4a) wird deutlich, dass dieser Übergang im Temperaturbereich zwischen 200°C und 400°C erfolgt. Oberhalb von 300°C wird keine signifikante Dehnratenabhängigkeit festgestellt (s. Abbildung 7.4b). Der Temperaturbereich des Übergangs zum athermischen Verhalten kann damit auf ca. 200°C bis 300°C eingengt werden.

Nach Gleichung (2.5) ist  $T_{\ddot{u}}$  dehnratenabhängig. Mit steigender Dehnrates muss sich  $T_{\ddot{u}}$  zu höheren Temperaturen verschieben. Aufgrund der wenigen Datenpunkte und geringen Datendichte bei Dehnrates oberhalb von  $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und 200°C kann aus den Zugversuchsdaten keine Dehnratenabhängigkeit der Übergangstemperatur abgeleitet werden. Um die Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der Streckgrenze und die Übergangstemperatur in Abhängigkeit von  $\dot{\epsilon}$  genauer zu untersuchen, wurden Zugversuche mit unterschiedlichen Dehnrates durchgeführt.

<sup>1</sup>„Direkt“ bedeutet in diesem Zusammenhang die thermische Aktivierbarkeit der Versetzungsbewegung wie in Abschnitt 2.2 beschrieben.



(a)



(b)

Abbildung 7.4: Dehnratenabhängigkeit der 0.2%-Dehngrenze im Temperaturbereich zwischen 20°C und 400°C, K8  $\phi_i=1.23$

## 7.2 Zugversuche und Dehnratenwechselversuche im Temperaturbereich zwischen 253K und 393K

Zur genaueren Beschreibung der thermisch aktivierten plastischen Deformation wurden weitere Zug- und Dehnratenwechselversuche zwischen 253K und 393K durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der Übergangstemperatur  $T_{\ddot{u}}$  bei unterschiedlichen Dehnraten  $\dot{\epsilon}$ , sowie der Parameter  $\Delta G_0$ ,  $m$  und  $n$  zur Beschreibung von  $\sigma_{th}$  nach Gleichung (2.6). Diese Untersuchungen wurden am Zustand *K8* der Route *R3* durchgeführt. Der Ausgangsumformgrad des Probenmaterials betrug  $\varphi = 1.23$ . Dieser Zustand wurde ausgewählt, um den Einfluß der verformungsinduzierten Substruktur zu berücksichtigen.

Die Zugversuche wurden bei einer Dehnrates von  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  durchgeführt, um zusätzliche Daten im Temperaturbereich zwischen 253K (-20°C) bis 363K (90°C) zu erzeugen und den Datensatz aus Abschnitt 7.1 zu erweitern. Außerdem sollte anhand dieser Proben der Bereich der Gleichmaßdehnung in diesem Temperaturbereich bestimmt werden. Die Positionen der Dehnratenwechsel wurde dann anhand der Zugversuchsdaten im jeweiligen Gleichmaßdehnungsbereich festgelegt.

### 7.2.1 Versuchsbeschreibung

Alle Zug- und Dehnratenwechselversuche wurden an Rundzugproben mit einem Anfangsdurchmesser  $d_0=6$ mm und einer Anfangsmesslänge  $l_0=30$ mm durchgeführt. Um eine Schädigung durch Kerbeinfluss auszuschließen, wurden die Proben im Bereich der Messlänge poliert.

Die Versuche wurden auf einer Universalprüfmaschine vom Typ *ZWICK 1476* durchgeführt. Die Kraftmessung erfolgte mit einer 100kN Kraftmessdose. Zur Wegaufnahme wurde ein analoges Extensometer der Firma *MTS* verwendet.

Die Prüfmaschine wurde mit einer Temperaturkammer ausgestattet, die in einem Temperaturbereich zwischen -60°C bis 150°C betrieben werden kann. Allerdings wurden Temperaturen unterhalb von -20°C bzw. oberhalb von 120°C nicht zuverlässig erreicht. Aus diesem Grund wurde der Temperaturbereich der Untersuchungen auf diese Grenzwerte beschränkt. Die Temperaturmessung erfolgte im gesamten Temperaturbereich mit einem NiCr-Ni Thermolement. Die Temperaturmessung erfolgte direkt an der Probe. Den Versuchsaufbau zeigt Abbildung 7.5.

Die Zugversuche wurden mit einer Dehnrates von  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  durchgeführt. Die Dehnratenwechsel erfolgten zwischen  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  und  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ . Je Probe wurden insgesamt 8 Dehnratenwechsel im Dehnungsbereich  $\epsilon_w = 0.02$  bis  $\epsilon_w = 0.13$  durchgeführt. Alle Dehnratenwechsel sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

### 7.2.2 Ergebnisse der Zugversuche im Temperaturbereich zwischen 253K bis 363K

Bei jeder Temperatur wurden zwei Proben mit einer konstanten Dehnrates von  $1 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  geprüft. Die wahren Spannungs-Dehnungskurven zeigt Abbildung 7.6. Bemerkenswert ist die hohe Bruchdehnung von mehr als 20%, die bei allen Prüftemperaturen erreicht wird. Derart hohe Bruchdehnungswerte wurden nicht erwartet. Damit ist es

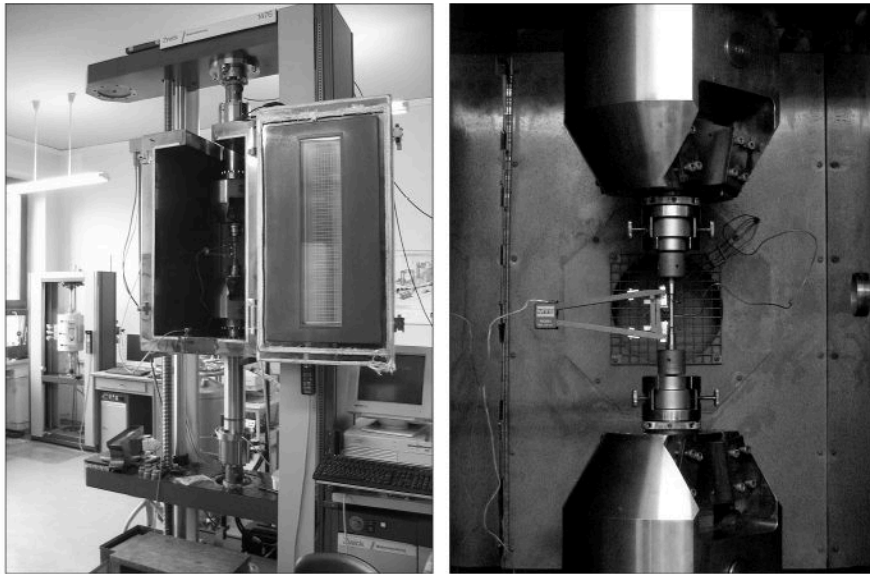


Abbildung 7.5: links: Zugprüfmaschine ZWICK 1476 mit Temperaturkammer; rechts: eingebaute Probe mit Extensometer

Dehnung $\epsilon_w$	Dehnrates $\dot{\epsilon}$ [1/s]		Richtung
	Start	Ende	
0.02	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	↓
0.03	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	↑
0.05	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	↓
0.06	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	↑
0.08	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	↓
0.09	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	↑
0.12	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	↓
0.13	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	↑

Tabelle 7.1: Positionen der Dehnrateswechsel im Bereich  $\epsilon_w = 0.02$  bis  $\epsilon_w=0.13$



möglich, mehrere Dehnratensprünge im Bereich der Gleichmaßdehnung durchzuführen. Nach dem *Considere*-Kriterium kann der Bereich der Gleichmaßdehnung durch Gl. (7.3) bestimmt werden.

$$\frac{d\sigma_w}{d\varepsilon} = \frac{\sigma_G}{1 + \varepsilon_G} \quad (7.3)$$

Für die untersuchten Zustände erstreckt sich der Bereich der Gleichmaßdehnung bis zu einer Dehnung von rund  $\varepsilon=0.12$  bei 253K und  $\varepsilon=0.14$  bei 363K. Die 0.2%-Dehngrenzen

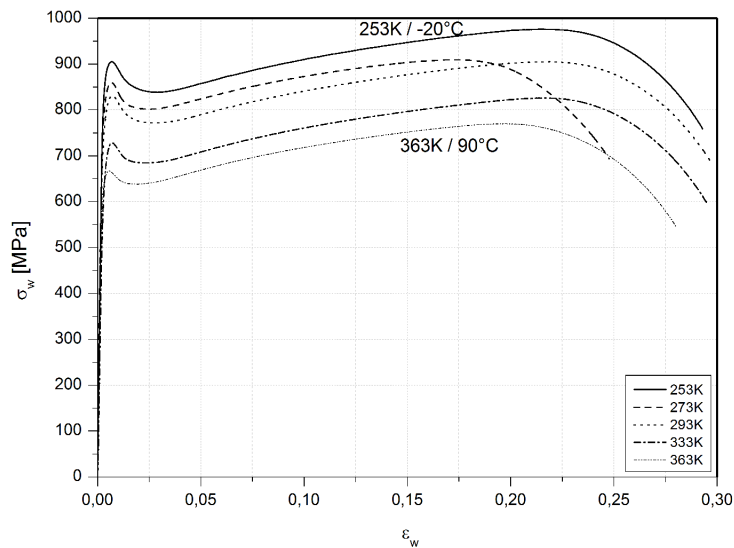


Abbildung 7.6: Wahre Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Zugversuchen zwischen 253K und 363K

bei den verschiedenen Prüftemperaturen zeigt Abbildung 7.7. Zusätzlich sind in der Abbildung die Daten für *K8* aus den Zugversuchen zwischen 293K bis 1473K eingetragen. Trotz der Traversenregelung bei den Zugversuchen aus der Hochtemperaturserie wird im überlappenden Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung mit den Daten der Zug- bzw. Dehnratenwechselversuche gefunden. Die Regelung letzterer Versuche erfolgte, wie oben beschrieben, über einen Wegaufnehmer an der Probe.

Aus dem Kurvenverlauf in Abbildung 7.7 kann der Übergang vom thermisch aktivierten Fließen zum athermischen Bereich abgeschätzt werden. Der Übergang erfolgt zwischen 400K bis 500K.

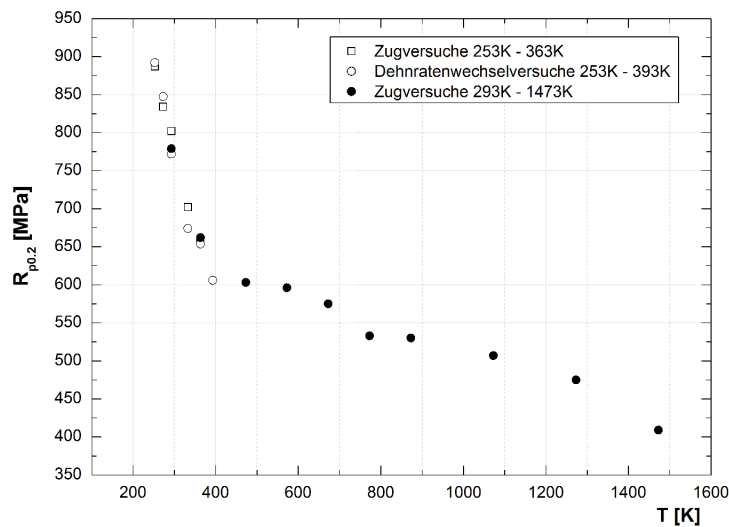


Abbildung 7.7: 0.2%-Dehngrenzen der Zugversuche mit  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3}$  zwischen 253K bis 363K sowie  $R_{p0.2}$  aus Dehnratenwechselversuchen mit einer Anfangsdehnrade von  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-3}$ , zum Vergleich 0.2%-Dehngrenzen aus Zugversuchen zwischen 293K bis 1473K mit einer Dehnrade von  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3}$

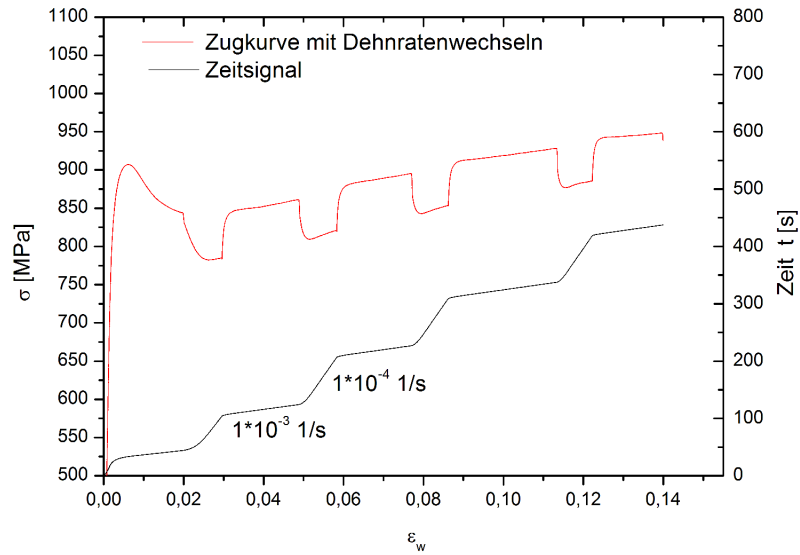
### 7.2.3 Ergebnisse der Dehnratenwechselversuche im Temperaturbereich zwischen 253K und 393K - Bestimmung des Aktivierungsvolumens

Aus den Spannungssprüngen bei Dehnratenwechseln von niedriger zu höherer Dehnrade wurde das Aktivierungsvolumen bestimmt. Damit können Rückschlüsse auf die wirksamen Versetzungsmechanismen gezogen werden. Die Daten können ebenfalls verwendet werden, um die freie Aktivierungsenthalpie zur Bildung von Kinkpaaren bei 0K ( $\Delta G_0$ ) zu bestimmen.

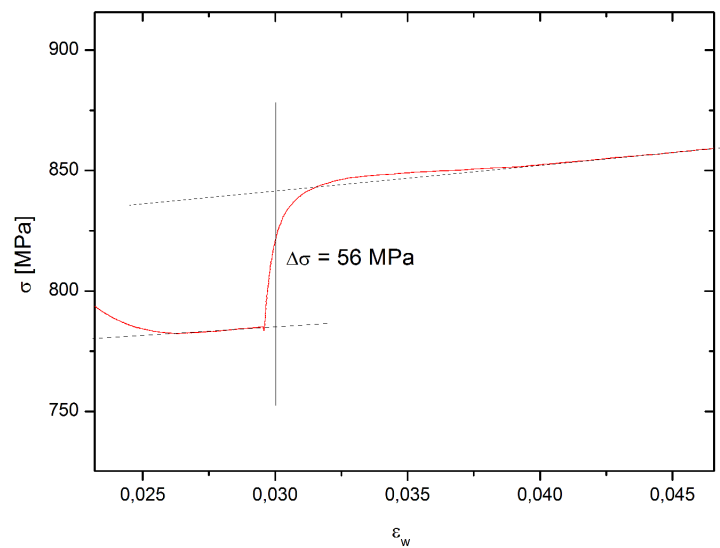
Aus den Zugkurven wurde durch Auswertung jedes Spannungssprunges beim Dehnratenwechsel die Spannungsdifferenz ermittelt. Die zugehörigen Dehnraten wurden aus den Anstiegen des zugehörigen Zeitsignals bestimmt (s. Abb. 7.8a). Es wurden ausschließlich Sprünge von kleinerer zu höherer Dehnrade zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens verwendet. Beim Umschalten auf die höhere Dehngeschwindigkeit erreicht die Spannung ein Maximum, nimmt danach ab um schließlich verfestigungsbedingt wieder anzusteigen. Dieser Effekt soll bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden sowohl vor als auch nach dem Sprung Geraden an die  $\sigma - \epsilon_w$ -Kurve angefügt. Die hier betrachteten Spannungssprünge entsprechen dem Abstand beider Geraden im Bereich des Geschwindigkeitsüberganges (s. Abb. 7.8b).

Die Aktivierungsvolumina wurden aus den so ermittelten Daten bei  $\epsilon_w^{plast} = \text{konst.}$  nach folgender Gleichung bestimmt.

$$v = M_T \cdot k \cdot T \cdot \left( \frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \sigma} \right) \quad (7.4)$$



(a)



(b)

Abbildung 7.8: a) Dehnratenwechsel am Beispiel eines Versuches bei  $-20^\circ\text{C}$  /  $253\text{K}$ , reale Dehnraten wurden aus Anstieg des Zeitsignales bestimmt; b) Beispiel zur Bestimmung der Spannungssprünge

Die Entwicklung der Aktivierungsvolumina über der Temperatur bzw. mit steigender plastischer Dehnung  $\varepsilon_w^{plast.}$  zeigen Abbildung 7.9 bzw. Tabelle 7.2. Im untersuchten

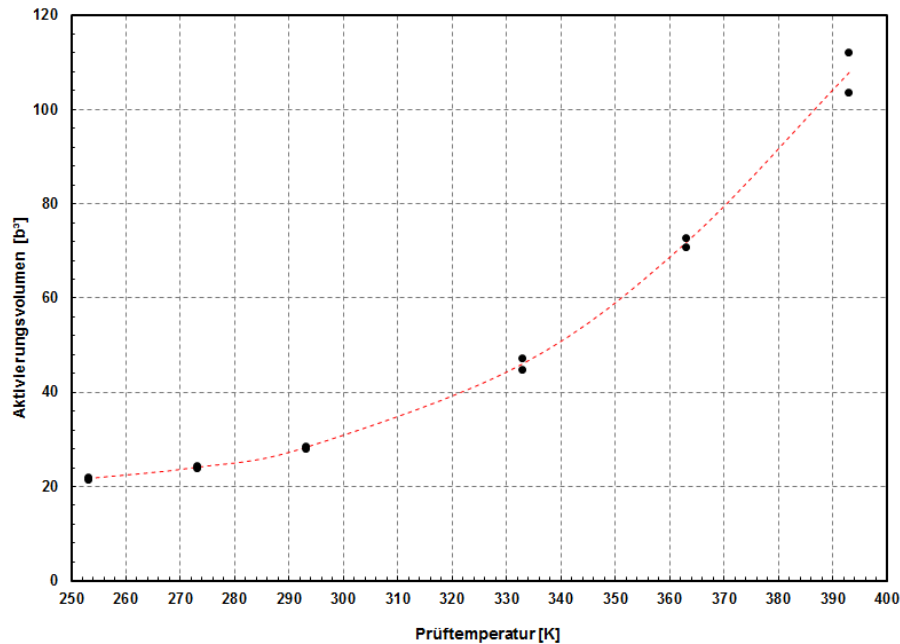


Abbildung 7.9: Aktivierungsvolumen von TZM mit Umformgrad  $\phi=1.23$  aus Dehnratenwechselversuchen bei Dehnung  $\varepsilon_w^{plast.} = 0.03$

	Aktivierungsvolumen $v$ [ $b^3$ ]		
	T=273K	T=293K	T=393K
$\varepsilon_w = 0.026$	$24 \pm 8.6$	$28 \pm 11.1$	$108 \pm 39.5$
$\varepsilon_w = 0.054$	$25 \pm 8.7$	$30 \pm 11.2$	$117 \pm 40.4$
$\varepsilon_w = 0.082$	$27 \pm 8.1$	$32 \pm 10.3$	$121 \pm 36.3$
$\varepsilon_w = 0.118$	$27 \pm 9.2$	$33 \pm 11.8$	$128 \pm 43.8$

Tabelle 7.2: Aus Dehnratenwechselversuchen bestimmte Aktivierungsvolumina für TZM im Zustand K8

Temperaturbereich nimmt das Aktivierungsvolumen von ca.  $25b^3$  auf rund  $107b^3$  zu. *Hollang* bestimmt aus sukzessiven Zugversuchen an hochreinen Molybdäneinkristallen bei Temperaturen oberhalb von 60K Aktivierungsvolumina  $>15b^3$ , die bis  $T_{\ddot{u}}$  auf Werte von bis zu  $35b^3$  anwachsen [Hol96]. Diese Werte werden für TZM bis ca. 300K gefunden. Es wird daher davon ausgegangen, daß bis zu 300K auch in TZM die plastische Verformung durch Schraubenversetzungen und damit durch Kinkpaarbildung und Kinkenbewegung dominiert wird. Oberhalb von 300K nehmen die Werte für die Aktivierungsvolumina deutlich zu. Bei 393K werden schließlich Werte von  $120b^3$  bis  $130b^3$  erreicht. Ähnliche Werte werden vor allem für kubisch-flächenzentrierte (kfz) Metalle beobachtet [BEM88] einfügen.

Weiterhin wird beobachtet, daß mit steigender plastischer Verformung das Aktivierungsvolumen zunimmt (s. Abb. 7.10). Dieser Effekt ist im Temperaturbereich zwischen

250K bis 290K nur schwach ausgeprägt. Oberhalb 300K tritt der Effekt deutlich in Erscheinung. Bei einer Temperatur von 393K beträgt die Differenz der Aktivierungsvolumina bei  $\epsilon_w=0.12$  und  $\epsilon_w=0.03$  immerhin  $20b^3$ . Bei 253K beträgt die Differenz hingegen nur  $2b^3$ . Führt man die oben angestellten Überlegungen weiter und geht

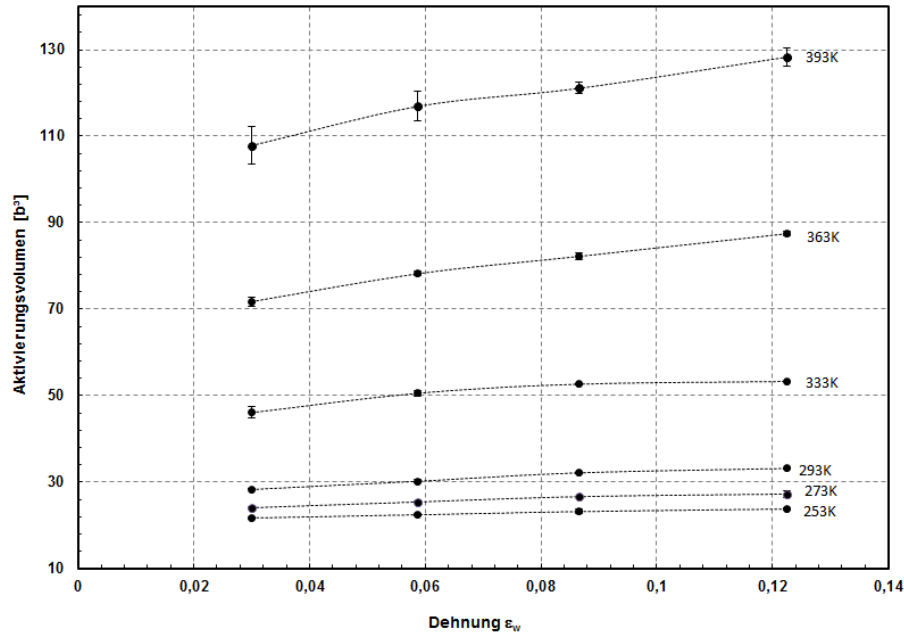


Abbildung 7.10: Aktivierungsvolumen bei Dehnratenwechseln unterschiedlicher plastischer Dehnungen  $\epsilon_w$

davon aus, daß unterhalb von 300K die plastische Verformung hauptsächlich durch Schraubenversetzungen bzw. den Doppelkinkenmechanismus getragen wird, so scheint dieser Mechanismus durch die Verfestigung kaum beeinflußt zu werden. Die Ursache für die Abhängigkeit des Aktivierungsvolumens von der Verfestigung kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Gründe könnten jedoch die Wechselwirkung von konventionell beweglichen bzw. quergleitfähigen Schraubenversetzungen untereinander oder ein zunehmender Einfluss von Stufen- oder gemischten Versetzungen sein. Letzteres erscheint jedoch durch neuere Untersuchungen von *Cheng et al.* eher unwahrscheinlich. Diese Autoren beobachten bei Korngrößen oberhalb von  $400\mu\text{m}$  nur nennenswerte Anteile von Schraubenversetzungen [CJX<sup>+</sup>12]. Wie in Abschnitt 6 beschrieben, wird das Gefüge von warmverformtem TZM bei  $\phi=1.23$  durch eine stark ausgeprägte Substruktur aus Subkornwänden unterschiedlicher Desorientierungen (s. Abschnitt 6.7) und Struktur (s. Abschnitt 6.6) dominiert. Möglicherweise kommt es bei Temperaturen oberhalb von 300K zu Wechselwirkung von Versetzungen mit Versetzungs- und Subkornwänden die auch zur Emission von Versetzungen aus diesen Wänden führen kann.

# 8 Analyse festigkeitsrelevanter Mechanismen in warmumgeformtem TZM Stabmaterial

## 8.1 Einfluß der Textur auf die Festigkeit

Wie in Abschnitt 6.8 beschrieben, nimmt im Verlauf der Warmumformung der untersuchten TZM Stäbe die Orientierungsdichte entlang der  $\alpha$ -Faser deutlich zu. Die Bildung von Vorzugsorientierungen ist eng mit der Bewegung von Versetzungen auf bestimmten Gleitsystemen verbunden. Allerdings ist bis heute nicht eindeutig geklärt, welche Gleitsysteme in krz Metallen in Abhängigkeit von Temperatur, Dehnrage, äußerer Beanspruchung etc. aktiviert werden. Das Gleitung entlang der dichtest gepackten  $\langle 111 \rangle$ -Richtung erfolgt, gilt als experimentell bestätigt. Auf welchen Ebenen die Versetzungen gleiten, wird jedoch nach wie vor diskutiert [WBB13]. Einen Anhaltspunkt liefern Texturmodellierungen auf Basis des *Taylor* oder *Bishop-Hill* Modelle bzw. verschiedener „relaxed constraint“ Vereinfachungen [RvH85]. So läßt sich die Textur von Molybdänblechen unter Annahme von Gleitung auf  $\{110\}$  und  $\{112\}$  Ebenen zumindest qualitativ vorhersagen [LVH01]. Vor allem in früheren Untersuchungen wird oft davon ausgegangen, daß Gleitung simultan auf verschiedenen, kristallographisch unterschiedlichen Gleitebenen jedoch immer in Richtung  $\langle 111 \rangle$ , dem sogenannten „pencil glide“, erfolgt. Jüngere Modelle, die neben dem Taylor-Ansatz auch Versetzungswechselwirkungen und somit Verfestigungsvorgänge berücksichtigen, können die Texturevolution in Molybdän auf Basis der Gleitung auf  $\{110\}$  und  $\{112\}$  Ebenen sehr gut vorhersagen [HDP11]. Für eine hinreichend genaue Vorhersage der Texturevolution auch bei höheren Deformationen wird zusätzliche Gleitung auf  $\{123\}$  Ebenen oder „pencil glide“ nicht benötigt.

Vergleicht man die von *Hamelin et al.* errechneten Pfade der Kornrotation bei Druckbelastung (s. Abb. 8.1) mit der Orientierungsentwicklung von gewalzten TZM Stäben (s. Abb. 6.13 auf Seite 74), so stellt man eine qualitativ gute Übereinstimmung der Modellvorhersage mit den Beobachtungen fest. Unter Annahme von  $\{110\} \langle 111 \rangle$  Gleitung wurden die Taylorfaktoren bei verschiedenen Umformgraden für Stabmaterial der Umformrouten *R2* und *R3* aus EBSD Daten berechnet. Zur Berechnung wurde das Modul *TaylorCubic* des Softwarepaketes *CHANNEL5* verwendet. Dabei wird uniaxiale Belastung in Walzrichtung angenommen. Es wurden je zwei Messfelder pro Umformgrad ausgewertet. Die jeweiligen Messfeldgrößen und Schrittweiten der EBSD Mappings sind in Tabelle 6.3 auf Seite 67 aufgeführt. Die Messfeldgröße und Schrittweite der Messungen an Proben der Umformroute *R2* entsprechen denen des Zustandes *K8* in Tabelle 6.3. Die Berechnung liefert für jeden Punkt des Mappings einen zugehörigen Taylorfaktor. Die Häufigkeitsverteilungen der Taylorfaktoren der *Route R3* zeigt Abbildung 8.2. Aus der Gesamtheit der errechneten  $M_T$  jedes Umformzustandes wurde

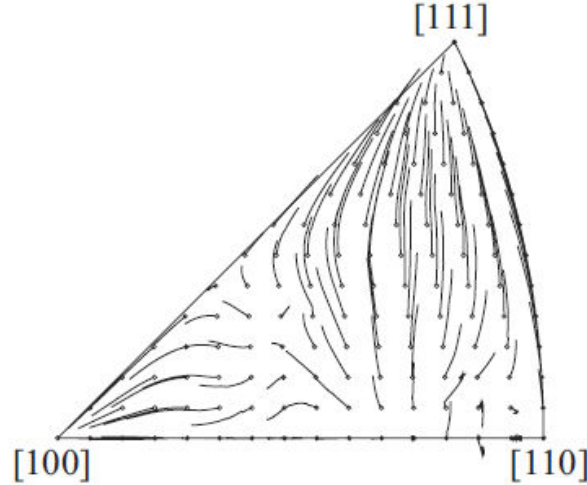


Abbildung 8.1: Kornrotation in bcc Metallen unter Druckbelastung bei Aktivierung der Gleitsysteme  $\{112\}\langle 111\rangle$  und  $\{110\}\langle 111\rangle$  aus [HDP11]

ein mittlerer Taylorfaktor  $\bar{M}_T$  bestimmt. An dieser Stelle wird die Korngröße allerdings vernachlässigt. Das bedeutet, daß größere Körner deutlich stärker zum Wert von  $\bar{M}_T$  beitragen als kleinere. Trägt man die  $\bar{M}_T$  über dem Umformgrad auf, so erhält man den in Abbildung 8.3 dargestellten Verlauf. Betrachtet man ausschließlich die  $\bar{M}_T$  der *Route R3*, d.h. bis zu einem Umformgrad von  $\varphi=1.55$ , so scheinen die  $\bar{M}_T$  nahezu linear mit zunehmendem Umformgrad anzusteigen. Erst bei Umformgraden oberhalb  $\varphi=1.5$  geht  $\bar{M}_T$  in die zu erwartende Sättigung über. Der Sättigungswert beträgt ca. 3.45.

Zur Abschätzung des Textureinflusses auf die Festigkeit bzw. Dehngrenze wird wie folgt vorgegangen. Für statistische Orientierungsverteilungen gilt:

$$\sigma_{stat} = M_{T,stat} \tau \quad (8.1)$$

Unter der Annahme, dass Versetzungsgleitung im System  $\{110\}\langle 111\rangle$  erfolgt nimmt  $M_{T,stat}$  einen Wert von 3.06 an. Um nun den Textureinfluss auf die Festigkeit bewerten zu können, werden die gemessenen Dehngrenzen auf den Wert für eine regellose Orientierungsverteilung umgerechnet. Für nicht regellose Orientierungsverteilungen gilt analog zu Gleichung (8.1):

$$\sigma_{Textur} = M_{T,Textur} \tau \quad (8.2)$$

Da die Schubspannung unabhängig von der Orientierungsverteilung ist, ergibt sich durch Gleichsetzen der Gleichungen (8.1) und (8.2) für das Gleitsystem  $\{110\}\langle 111\rangle$ :

$$\sigma_{stat} = \frac{3.06}{M_{T,Textur}} \sigma_{Textur} \quad (8.3)$$

Mit Hilfe der aus den EBSD Messungen errechneten Taylorfaktoren  $M_T = M_{T,Textur}$  wurden die Dehngrenzen aus den in Abschnitt 7.1.1 und 7.1.2 beschriebenen Zugversuchen in Werte für statistische Kornorientierungen umgerechnet. Abbildung 8.4 zeigt  $\sigma_{Textur}$  bzw.  $\sigma_{stat}$  über dem Umformgrad  $\varphi$  für verschiedene Temperaturen oberhalb  $T_{\ddot{u}}$ . Erst bei Umformgraden oberhalb von  $\varphi = 0.6$  kann ein deutlicher texturbedingter Anstieg der Festigkeit beobachtet werden. Bei  $\varphi = 1.55$  wird immerhin eine Festigkeitsdifferenz

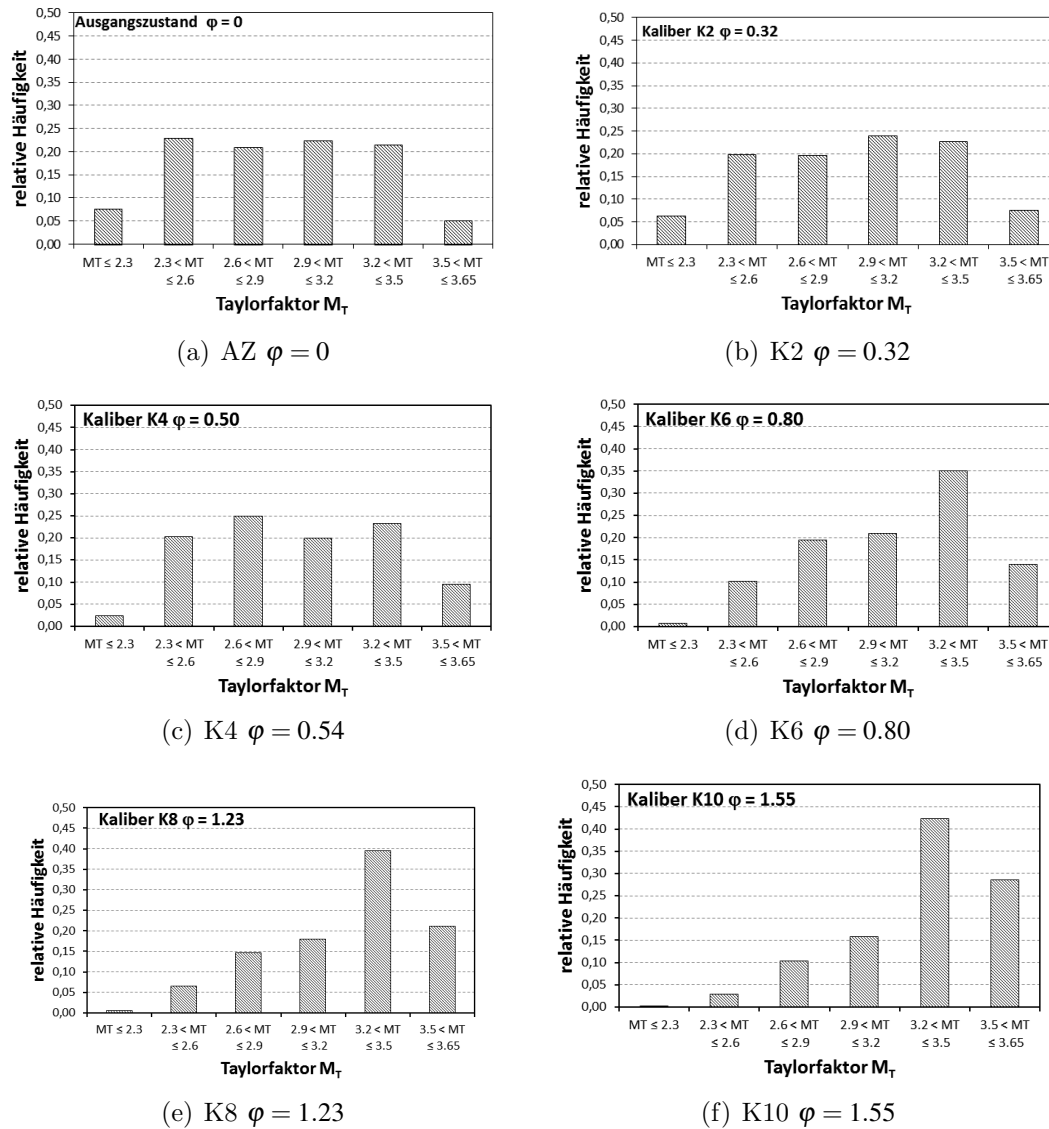


Abbildung 8.2: Häufigkeitsverteilungen der Taylorfaktoren von warmumgeformtem TZM Stabmaterial der *Route R3*; unter uniaxialer Last parallel zur Walzrichtung



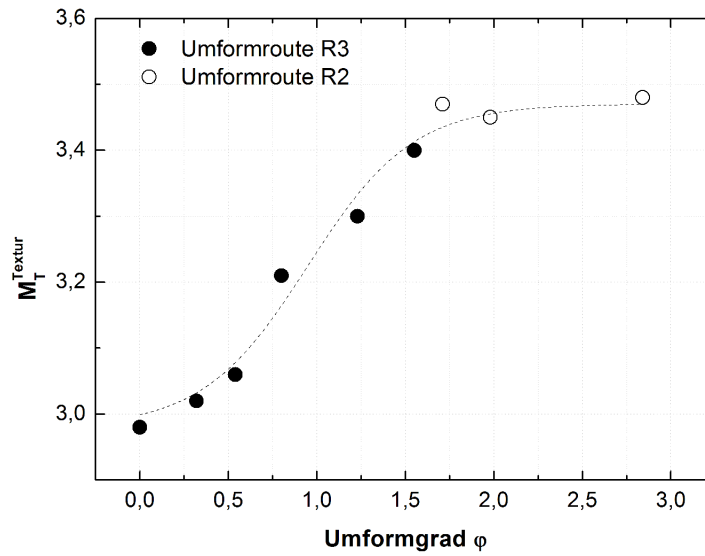


Abbildung 8.3: Taylorfaktoren  $M_T$  unter Annahme von  $\{110\} \langle 111 \rangle$  Gleitung für Stabmaterial der Route R2 und R3

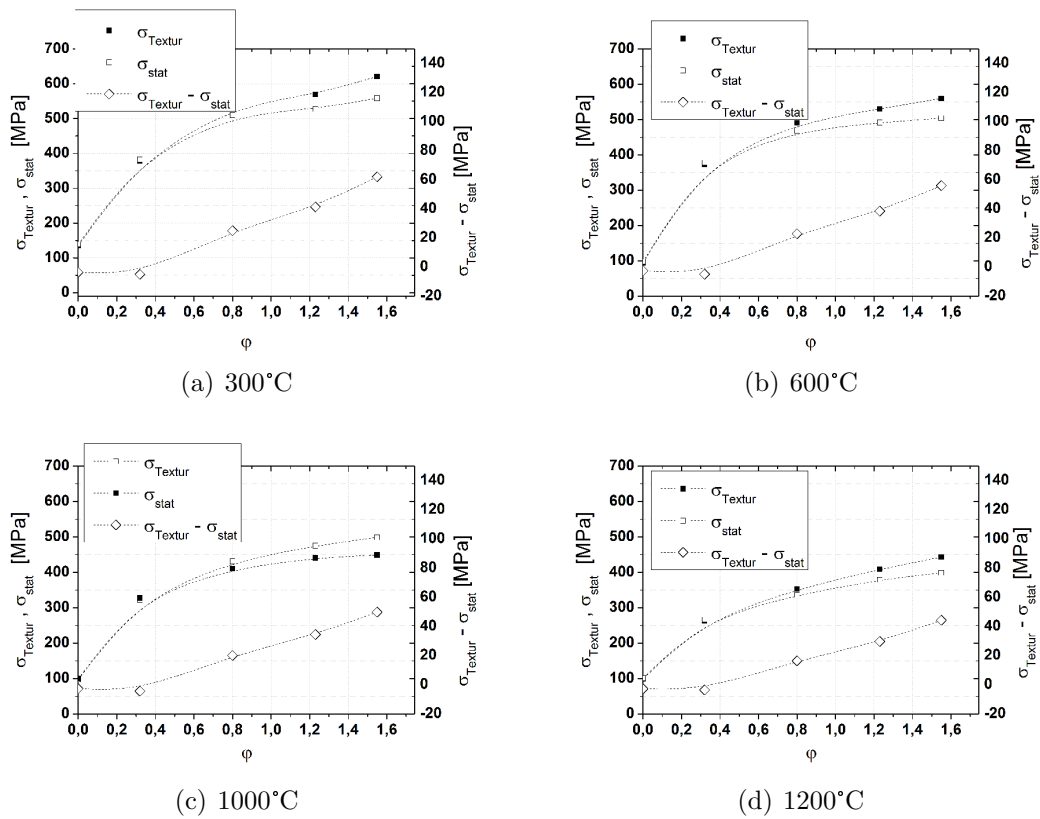


Abbildung 8.4: Gegenüberstellung der im Zugversuch ermittelten Dehngrenzen  $\sigma_{\text{Textur}}$  und der nach Gleichung (8.3) texturkorrigierten Werte  $\sigma_{\text{stat}}$

$\sigma_{Textur} - \sigma_{stat}$  von bis zu 60 MPa beobachtet. Unterhalb von  $\varphi = 0.5$  kommt es zu texturbedingter Entfestigung, da Taylorfaktoren  $< 3.06$  berechnet wurden. Die Differenz zwischen  $\sigma_{Textur}$  und  $\sigma_{stat}$  ist in diesem Bereich allerdings so gering, dass der Effekt vernachlässigt werden kann.

## 8.2 Thermisch aktivierbare Versetzungsbewegung und athermischer Spannungsbeitrag

Die deutliche Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der Fließspannung bzw. der Dehn- und Streckgrenzen von TZM wurde bereits in den Abschnitten 7.1 und 7.2 anhand von Zugversuchen gezeigt.

An dieser Stelle soll speziell auf die Unterschiede der verschiedenen Dehn- und Streckgrenzenverläufe in Folge zunehmender Warmumformung und damit der in Kapitel 6 untersuchten Gefügeveränderung eingegangen werden.

Die in Abbildung 7.1 auf Seite 89 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Dehn- bzw. Streckgrenzen im Verlauf der Warmumformung zeigt den typischen Verlauf für krz Metalle (s. auch Abschnitt 2.1, Abbildung 2.1). Demnach existiert unterhalb der Übergangstemperatur  $T_{\text{Ü}}$  ein Bereich, in dem die Fließspannung stark temperatur- und dehnratenabhängig ist. In diesem Bereich wird die plastische Verformung durch Kinkpaarbildung und -wanderung von Schraubenversetzungen dominiert. An Molybdän wurde bereits von verschiedenen Autoren sowohl durch experimentelle Beobachtung [Hol96] als auch theoretische Betrachtung bzw. Modellierung [MNMPV04, VMB04] dieser ursprünglich von Seeger [See81] vorgeschlagene Mechanismus bestätigt.

Die Abschätzung der Übergangstemperatur  $T_{\text{Ü}}$  erfolgt zunächst am rekristallisierten Ausgangszustand der *Route R3*. Oberhalb von  $T_{\text{Ü}}$  sollten die ermittelten Streckgrenzen nur noch einer schwach ausgeprägten Temperaturabhängigkeit folgen, deren Ursache in der Temperaturabhängigkeit des Schubmodul begründet ist.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Schubmodul wurden Elastomatomessungen<sup>1</sup> an rekristallisierten TZM Proben *R3 AZ* zwischen Raumtemperatur und 500°C durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.5 dargestellt. Wie in Abschnitt 5.4 ausgeführt wurde, nimmt der Schubmodul mit zunehmendem Titangehalt ab. Dabei wird vorausgesetzt, daß Titan und Molybdän Mischkristalle bilden. Geht man von einer vollständigen Mischkristallbildung des dem TZM zulegierten Titans aus, so liegt der Titangehalt der Mischkristalle bei 1 at.%. Der Schubmodul von TZM sollte also zwischen dem des Molybdän und dem der Mo-2at.%Ti-Legierung liegen. Dieses Verhalten wird tatsächlich beobachtet. Die Messungen bestätigen damit die in Abschnitt 3.4 beschriebenen Beobachtungen. Die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls von TZM *R3 AZ* kann mit guter Übereinstimmung durch einen linearen Verlauf beschrieben werden. Der lineare Fit ist ebenfalls in Abbildung 8.5 dargestellt und folgt einer Gerade folgender Gleichung:

$$G[\text{GPa}] = -0.0171 \cdot T[\text{K}] + 125.9 \quad (8.4)$$

Das Bestimmtheitsmaß des Fit's beträgt  $R^2 = 0.99$ . Mit Hilfe der ermittelten Schubmoduln kann nun der Temperatureinfluß des Schubmoduls berücksichtigt werden. Dazu werden die  $\sigma_{\text{Stat}}$  durch  $G(T)$  dividiert. Die  $G(T)$  korrigierten Werte  $\sigma_{\text{Stat}}$  für den unverformten Ausgangszustand *R3 AZ* zeigt Abbildung 8.6. Oberhalb  $T_{\text{Ü}}$  wird keine Temperaturabhängigkeit der Spannung festgestellt. Unterhalb  $T_{\text{Ü}}$  existiert die für krz Metalle typische starke Zunahme der Spannung mit abnehmender Temperatur, die auf Versetzungsbewegung durch Kinkpaarbildung von Schraubenversetzungen zurückgeführt werden kann.

<sup>1</sup>Versuchsbeschreibung s. Abschnitt 5.4

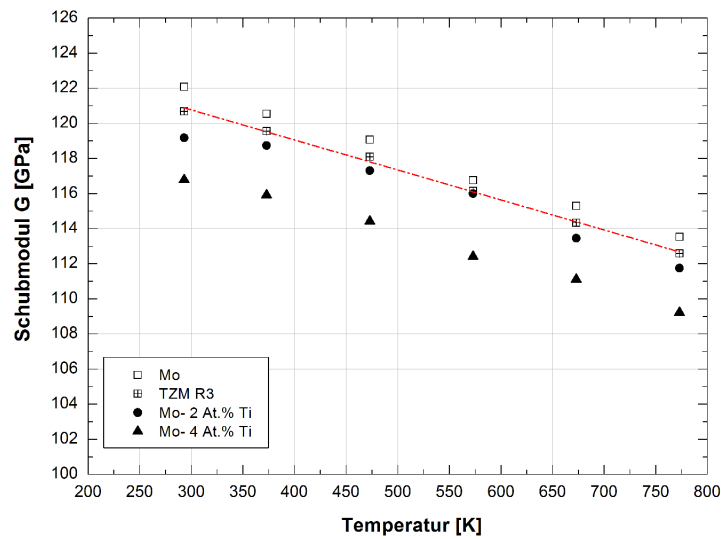


Abbildung 8.5: Temperaturabhängigkeit der Schubmoduln von TZM *R3 AZ* sowie Mo, Mo-1at.%Ti und Mo-2at.%Ti im Temperaturbereich zwischen 293K bis 773K; die rote Linie entspricht einem linearen Fit an den Datensatz für TZM *R3 AZ*

Die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_{Stat}$  kann mit zufriedenstellender Übereinstimmung durch das Modell von *Kocks* mit Hilfe von Gleichung (2.6) beschrieben werden. Die zur Berechnung von  $\sigma_{therm}$  verwendeten Parameter zeigt Tabelle 8.1.

$\sigma_{th,0}$	2700 MPa
$\Delta G_0$	1.2 eV
$\dot{\epsilon}_0$	$1 \cdot 10^8$ 1/s
$q$	0.6
$p$	1.7
$T_{\ddot{u}}$	565 K

Tabelle 8.1: Parameter zur Berechnung von  $\sigma_{therm}$  nach dem Modell von *Kocks*, Darstellung des berechneten Verlaufes in den Abbildungen 8.6 bis 8.8

Unter Berücksichtigung des Taylorfaktors  $M_T = 2.98$  aus  $\sigma_{th,0}$  in die Schubspannung bei 0K ( $\tau_{th,0}$ ) umgerechnet werden. Für  $\tau_{th,0}$  ergibt sich somit ein Wert von rund 900 MPa. *Hollang* findet für reines Molybdän Werte von 700 MPa bzw. 870 MPa [Hol96]. Der Wechsel erfolgt bei ca. 60K und wird mit einem Wechsel der Ebenen der Kinkpaarbildung begründet. Für den Zustand *R3 AZ* wurden keine Daten unterhalb Raumtemperatur erhoben, so daß lediglich der Übergang vom thermisch aktiviertem Fließen zum athermischen Bereich erfasst werden kann. Trotzdem können für  $\sigma_{th,0}$  bzw.  $\tau_{th,0}$  Werte gefunden werden, die gut mit denen für den Tieftemperaturmechanismus des reinen Molybdän übereinstimmen.

Die hier abgeschätzte Aktivierungsenergie zur Bildung von Kinkpaaren bei 0K  $\Delta G_0 = 1.15$  eV liegt ebenfalls nah an der von reinem Molybdän. Diese beträgt 1.27 eV für

Temperaturen oberhalb 0K [Hol96].

Die Übergangstemperatur  $T_{\ddot{u}}$  kann mit Hilfe von Gleichung (2.5) berechnet werden. Unter Verwendung von  $\Delta G_0 = 1.15 \text{ eV}$  und  $\dot{\epsilon}_0 = 1 \cdot 10^7 \text{ 1/s}$  folgt  $T_{\ddot{u}} = 580 \text{ K}$ . Oberhalb von  $T_{\ddot{u}}$  wird keine Temperaturabhängigkeit der Dehngrenzen festgestellt.

Vergleicht man die warmverformten Zustände mit dem unverformten Ausgangszustand, so fallen vor allem zwei Punkte auf. Zum Einen zeigt  $\sigma_{Stat}$  auch oberhalb von  $T_{\ddot{u}}$  eine Temperaturabhängigkeit, die nicht allein auf die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls zurückgeführt werden kann. Zum Anderen ändern sich die Verläufe von  $\sigma_{therm}$  deutlich und können nicht mit den Parametern des Ausgangszustandes beschrieben werden. Zur Verdeutlichung zeigen die Abbildungen 8.7 und 8.8 sowohl die ermittelten Werte für  $\sigma_{Stat}$  bei  $\varphi = 0.32$  und  $\varphi = 1.23$  als auch die nach Gleichung (2.6) und den Parametern aus Tabelle 8.1 errechneten Verläufe für  $\sigma_{therm}$ . Die in beiden Diagrammen dargestellten Geraden wurden manuell eingefügt und sollen die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_{atherm}$  verdeutlichen.

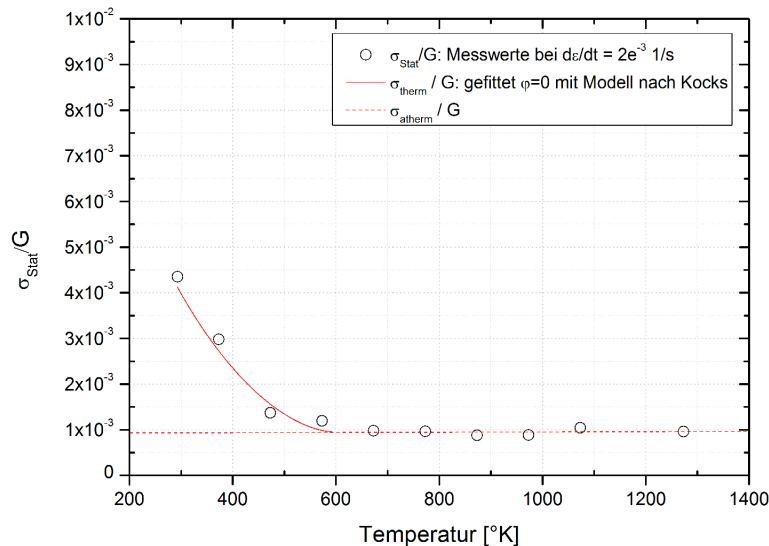


Abbildung 8.6:  $\sigma_{Stat}/G(T)$  für R3 AZ; Fit des Modelles nach Kocks für  $\sigma_{therm}$ ; Die Linie für  $\sigma_{atherm}$  wurde manuell eingefügt.

An dieser Stelle wird angenommen, daß die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_{Stat}$  oberhalb von  $T_{\ddot{u}}$  auf die thermisch aktivierte Überwindung von Hindernissen wie Waldversetzungen oder IDB ähnlichen Versetzungsanordnungen zurückgeführt werden kann. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an kfz Metallen gemacht und werden dort ebenfalls auf die thermisch aktivierte Überwindung von Waldversetzungen zurückgeführt [KM03, Bas59]. Untersuchungen von Cheng et al. an Molybdän zeigen, daß oberhalb einer Korngröße von 400µm Schraubenversetzungen dominieren. Mit abnehmender Korngröße nimmt die Schraubenversetzungsdichte ab und unterhalb einer Korngröße von 200µm steigt die Dichte von Stufen- und Mischversetzungen [CJX<sup>+</sup>12]. Die Korn- bzw. Subkorngröße des untersuchten TZM nimmt erst oberhalb eines Umformgrades von  $\varphi = 1.23$  Werte um 400µm an. Es wird daher angenommen, daß die Plastizität des untersuchten Materials durch Wechselwirkung von Schraubenversetzungen unter-

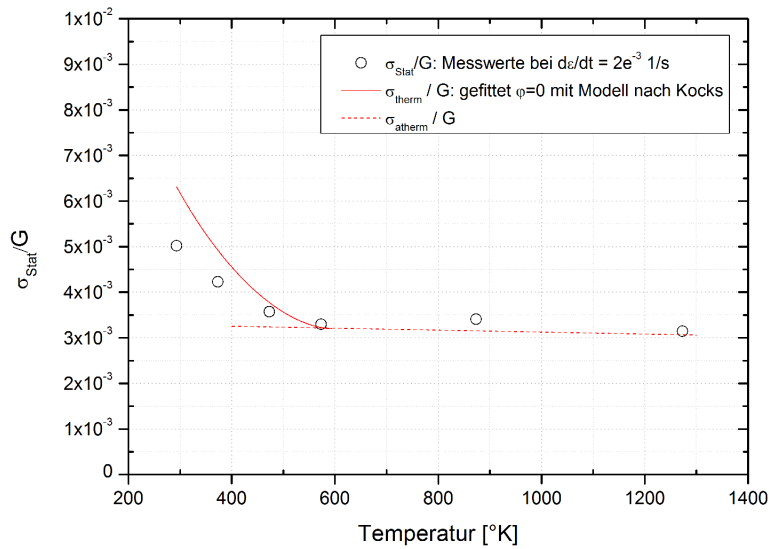


Abbildung 8.7:  $\sigma_{Stat}/G(T)$  für  $R3 K2 \phi = 0.32$ ; Fit des Modelles nach Kocks für  $\sigma_{therm}$ ; Die Linie für  $\sigma_{atherm}$  wurde manuell eingefügt.

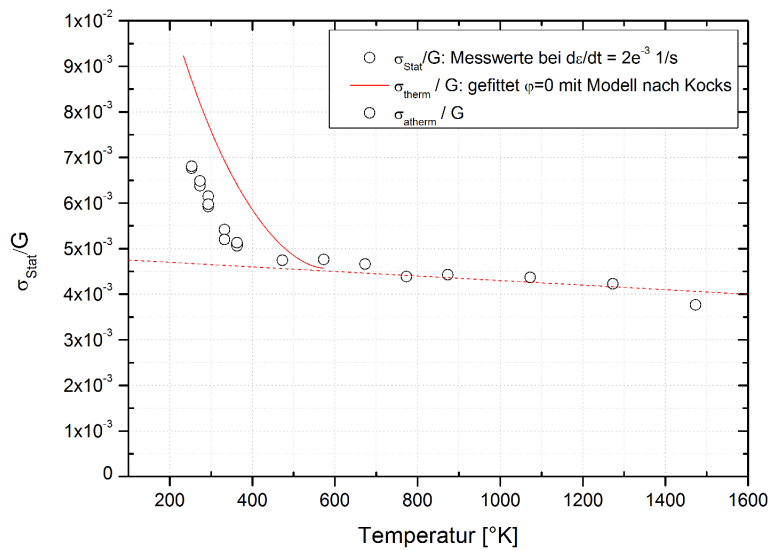


Abbildung 8.8:  $\sigma_{Stat}/G(T)$  für  $R3 K8 \phi = 1.23$ ; Fit des Modelles nach Kocks für  $\sigma_{therm}$ ; Die Linie für  $\sigma_{atherm}$  wurde manuell eingefügt.

einander oder mit Versetzungswänden und Subkornwänden dominiert wird. Oberhalb von  $T_{\text{Ü}}$  sind auch die Schraubenversetzungen in krz Metallen nicht mehr aufgespalten und sind somit konventionell gleitfähig bzw. können auch durch Quergleitprozesse Hindernisse umgehen. Die Temperaturabhängigkeit der Fließspannungen krz Metalle sollte daher oberhalb von  $T_{\text{Ü}}$  der von kfz Metallen ähneln. Das gilt offenbar auch für das hier untersuchte TZM.

Die sich im Verlauf der Warmumformung bildenden Versetzungswände stellen demnach einerseits Hindernisse für gleitende Versetzungen dar, andererseits können Versetzungen aus diesen Wänden emittiert werden. Sowohl die Überwindung der Hindernisse als auch die Emission von Versetzungen können thermisch aktiviert erfolgen und damit zur Temperaturabhängigkeit oberhalb  $T_{\text{Ü}}$  beitragen. Die Änderung des festigkeitsbestimmenden Mechanismen von der klassischen Kinkpaarbildung und -wanderung zu Versetzungswechselwirkung mit Substrukturelementen sollte in jedem Fall zu einer Änderung des Aktivierungsvolumens führen. Diese Änderung wurde, wie in Abschnitt 7.2.3 beschrieben, an warmumgeformten TZM auch beobachtet. Eine weitere Differenzierung der einzelnen Prozesse soll hier nicht erfolgen. Weiteren Aufschluß kann eine genauere Analyse des Aktivierungsvolumens bzw. der Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_0$  bei unterschiedlichen Warmumformgraden, d.h. bei systematischer Änderung der umformbedingten Mikrostruktur liefern. In jedem Fall führt die Warmumformung zu einer deutlichen Zunahme der Fließspannung. Die umformbedingte Verfestigung nimmt eine dominierende Rolle im Vergleich zur Festigkeitssteigerung durch Mischkristalle oder Versetzungswechselwirkung mit Ausscheidungen dar.

Allerdings kann es durch Wechselwirkung von Fremdatomen mit Versetzungen zu Reckalterungseffekten kommen. Vor allem bei Temperaturen, bei denen Fremdatome hinreichend schnell diffundieren und sich in den Spannungsfeldern um den Versetzungskern anlagern, werden häufig dehnratenabhängige Festigkeitssteigerungen auch mit zunehmender Temperatur beobachtet. Die  $\sigma$ -T Diagramme der untersuchten Zustände des TZM zeigen im Temperaturbereich zwischen 1000K und 1200K eine Festigkeitszunahme mit steigender Temperatur. Wie in Kapitel 3 beschrieben, liegt Titan in gelöster Form im Molybdängitter vor. Titanatome wären also geeignete Kandidaten für entsprechende Wechselwirkung mit Versetzungen. Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der Fließspannungen von quasi unverformtem TZM und Molybdän, so fällt auf, daß TZM auch bei Temperaturen um 600K und 800K Spannungserhöhungen aufweist, die im Molybdän nicht oder deutlich schwächer ausgeprägt beobachtet werden (Abb. 8.9). Es wird angenommen, bei diesen Temperaturen Versetzungswechselwirkungen mit Elementen wie C und O auftreten. Diese sind in beiden Werkstoffen präsent. Im TZM ist die C- und O-Konzentrationen jedoch deutlich höher (s. Tabelle 3.2). Die Festigkeitszunahme oberhalb von 1000K wird im Molybdän nicht beobachtet. Es wird daher davon ausgegangen, daß Titanatome im TZM für diesen Effekt verantwortlich sind. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß Titan auf regulären Gitterplätzen im Molybdängitter sitzt und die notwendigen Diffusionsgeschwindigkeiten erst bei hohen Temperaturen erreicht werden. Alle warmumgeformten Zustände zeigen oberhalb von 1200K nochmals eine deutliche Festigkeitsabnahme. Im rekristallisierten Zustand tritt dieser Effekt nicht auf. Es wird davon ausgegangen, daß die Festigkeitsabnahme bei 1400K auf thermisch bedingte Veränderungen der Versetzungsanordnungen, d.h. statische Polygonisation bzw. beginnende Rekristallisation während der Probenanwärmung vor dem Zugversuch zurückgeführt werden muß.

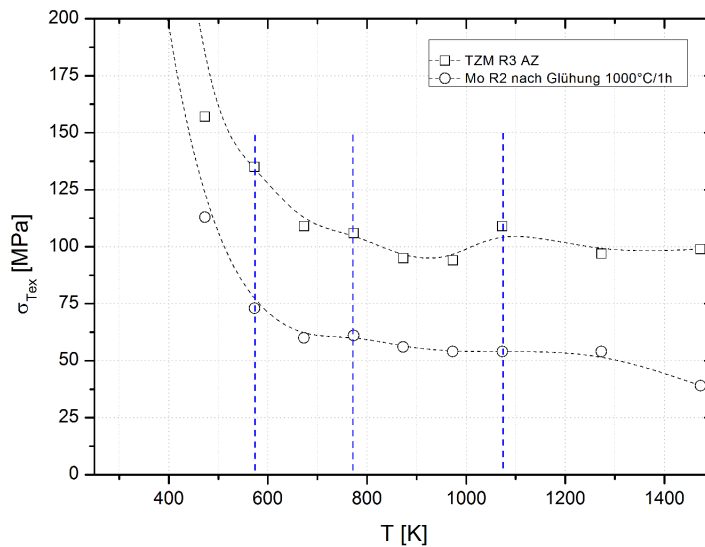


Abbildung 8.9: Temperaturabhängigkeit der Fließspannung  $\sigma_{\text{Tex}}$  von rekristallisiertem bzw. unverformtem Molybdän (*R2 Stab 2*) und TZM (*R3 AZ*)

### 8.3 Beschreibung der Fließspannung von warmumgeformten TZM mit einem modifizierten MTS-Modell

Anhand der bisher diskutierten Ergebnisse konnte gezeigt werden, daß auch oberhalb von  $T_{\text{Ü}}$  eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Fließspannung nach Warmumformung existiert. Durch Wechselwirkung von Fremdatomen mit Versetzungen wird der Fließspannungsverlauf im Vergleich zum Molybdän nicht nur im Temperaturbereich weit oberhalb von  $T_{\text{Ü}}$  deutlich verändert, sondern auch im Temperaturbereich des Überganges der Kinkpaarbildung zur konventionellen Versetzungsbewegung üben Fremdatome einen deutlichen Einfluß auf die Fließspannung aus.

Ein von *Cheng* und *Nemat-Nasser* vorgeschlagenes Modell, welches Wechselwirkungen zwischen Fremdatomen und Versetzungen berücksichtigt, basiert auf dem „Mechanical Threshold Stress“ (MTS) Modell von *Kocks et al.*. Das von *Cheng* erweiterte MTS Modell soll auf TZM angewandt werden. Aus diesem Grund wird auf die Besonderheiten dieses Modells im Folgenden kurz eingegangen. Für eine umfassende Erläuterung sei auf die Publikationen [CNN00] und [CNNG01] verwiesen.

#### 8.3.1 Modellerweiterung nach Cheng et al.

Entsprechend dem Modell nach *Kocks et al.* kann  $\sigma_{\text{th}}$  durch Gleichung (2.6) beschrieben werden. In krz Metallen wird die Höhe des „threshold stress“ bzw.  $\sigma_{\text{th},0}$  durch das Peierls-Nabarro Potential bestimmt. Bei 0K muß eine Spannung in der Größe von  $\sigma_{\text{th},0}$  aufgebracht werden, um das „Gitterhindernis“ zu überwinden. Bei  $T > 0\text{ K}$  kann das Hindernis thermisch aktiviert überwunden werden, d.h. es wird eine geringere Spannung als  $\sigma_{\text{th},0}$  benötigt.  $\sigma_{\text{th},0}$  wird entsprechend um den Faktor  $s(T, \dot{\epsilon})$  (s. Gl. (2.7)) verringert.



Dabei ist  $\Delta G_0$  die Energie, bei der das Gitterpotential bzw. das Hindernis ohne äußere Spannung, d.h. bei vollständiger thermischer Aktivierung, überwunden werden kann.

*Cheng* geht davon aus, daß Fremdatome um den Versetzungskern die Amplitude des Peierls-Nabarro-Potentials ändern. Die Änderung von  $\Delta G_0$  mit der Fremdatomkonzentration wird durch folgenden Ausdruck beschrieben.

$$\Delta G_0 = \Delta G'_0 \sqrt{\frac{C}{C_0}} \quad (8.5)$$

Dabei entspricht  $\Delta G'_0$  der Aktivierungsenergie bei einer nominellen Fremdatomkonzentration von  $C_0$  und  $C$  der Fremdatomkonzentration entlang der Versetzungslinie. Für  $\sigma_{th,0}$  wird nun folgender Ausdruck eingeführt:

$$\sigma_{th,0} = \sigma_0 \sqrt{\frac{C}{C_0}} \left( \frac{l_0}{l_d} \right) \quad (8.6)$$

Die Längen der freien Versetzungslinie im Referenzzustand bei  $C_0$  bzw. nach Verfestigung oder thermischer Belastung bei  $C$  werden mit  $l_0$  bzw.  $l_d$  bezeichnet. Dabei entspricht  $\sigma_0$  der Spannung zur Versetzungsaktivierung des Referenzzustandes, d.h. bei einer Fremdatomkonzentration entlang der Versetzungslinie von  $C_0$  und einer freien Länge der Versetzungslinie von  $l_0$ .

Durch die Einführung von  $l_d$  kann nun auch die Verfestigung in Folge plastischer Deformation berücksichtigt werden. Zur Beschreibung von  $l_d$  führt *Nemat-Nasser* folgende Beziehung ein [NNL98]:

$$l_d = \frac{l_0}{1 + a(T) \varepsilon^{n_0}} \quad (8.7)$$

Für  $a(T)$  wird von *Cheng* folgender Ausdruck vorgeschlagen:

$$a(T) = a_0 \left[ 1 - \frac{T}{T_0} \right] \quad (8.8)$$

Sowohl (8.7) als auch (8.8) sind empirische Gleichungen. Die Parameter  $a_0$  und  $n_0$  sind empirisch und werden durch Anpassung an Messwerte ermittelt.

Um dynamische Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Fremdatomen zu berücksichtigen, modifiziert *Cheng* die von *Louat* [Lou85] vorgeschlagene Gleichung zur Bestimmung der lokalen Konzentration  $C$  einer Fremdatomspezies im Bereich einer Versetzungslinie.

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \sum_{i=1}^n \left( \frac{C_{Si}}{C_{0i} - 1} \right) \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( h_{0i} \frac{t_w}{t_{Di}} \right)^{\alpha_i} \right] \right\} \quad (8.9)$$

Der Index  $i$  differenziert dabei Fremdatome verschiedener Spezies. Der Vorteil der Erweiterung liegt also auch darin, daß mehrere Spezies von Fremdatomen berücksichtigt werden können.  $C_{Si}$  bezeichnet die Sättigungskonzentration von Fremdatomen der Spezies  $i$  und  $h_0$  ist eine Proportionalitätskonstante. Der Exponent  $\alpha_i$  korreliert mit dem Diffusionsmechanismus und nimmt im Fall von Diffusion entlang des Versetzungskernes den Wert 1/3 und im Falle von Volumendiffusion den Wert 2/3 an.

Die durchschnittliche Verweilzeit einer Versetzung vor einem Hindernis  $t_w$  ist proportional zu  $1/\dot{\epsilon}$ . Für die charakteristische Diffusionszeit  $t_{Di}$  der Fremdatome einer Spezies gilt:

$$t_{Di} \propto \exp\left(-\frac{Q_i - Q_{ci}}{kT}\right) \quad (8.10)$$

In Gleichung (8.10) entspricht  $Q_i$  der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Atomen der Spezies  $i$  und  $Q_{ci}$  ist die absolute Energie für die Interaktion während der Diffusion von Fremdatomen zu oder entlang von Versetzungen.

Ersetzt man in Gleichung (8.9)  $t_w$  und  $t_{Di}$  so erhält man:

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \sum_{i=1}^n C_i \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{\Omega_i}{\dot{\epsilon}} \exp\left(-\frac{Q_i - Q_{ci}}{kT}\right)\right)^{\alpha_i}\right] \right\} \quad (8.11)$$

Alle Werkstoffparameter, die zur Beschreibung von  $t_w$  und  $t_{Di}$  notwendig sind, werden in  $\Omega_i$  zusammengefasst<sup>2</sup>. Da  $\Omega_i$  nicht unabhängig von den Verformungsbedingungen ist und eine zufriedenstellende Beschreibung von  $\Omega_i$  als Funktion von  $T$  und  $\dot{\epsilon}$  bisher nicht entwickelt werden konnte, schlägt *Cheng* folgenden Ausdruck vor:

$$\Omega_i = \Omega'_i \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{00}}\right)^{\text{mexp}(-\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_{00}) - m_0} \quad (8.12)$$

Die Parameter  $\Omega'_i$ ,  $m$ ,  $m_0$  sowie die Referenzdehnrate  $\dot{\epsilon}_{00}$  sind konstant. Durch Gleichung (8.12) können nun die von *Nemat-Nasser et al.* an Molybdän beobachteten rekalterungsbedingten Verschiebungen der lokalen Spannungsmaxima im  $\sigma$ - $T$  Diagramm zu höheren Temperaturen bei hohen Dehnraten berücksichtigt werden. Es wird angenommen, daß Rekalterungseffekte unabhängig von  $\epsilon$  sind. Damit kann der Term  $C_{Si}/C_{0i} - 1$  zu  $C_i$  vereinfacht werden<sup>3</sup>.

Durch Kombination von Gleichung (2.1), (2.6), (8.6), (8.7) und (8.8) erhält man einen Ausdruck für  $\sigma_y$ :

$$\sigma_y = \sigma_0 \sqrt{\frac{C}{C_0}} \left\{ 1 - \left[ -\frac{kT}{\Delta G'_0 \sqrt{C/C_0}} \left( \ln \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right) \right]^{1/q} \right\}^{1/p} \left[ 1 + a_0 \left( 1 - \frac{T}{T_0} \right) \epsilon^{n_0} \right] + \sigma_{ath} \quad (8.13)$$

### 8.3.2 Abschätzung des athermischen Fließspannungsanteiles

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, verfestigt TZM im Verlauf der Warmumformung sehr stark. Die Zunahme der Festigkeit wird vor allem der sich bildenden Substruktur aus Versetzungs- und Subkornwänden zugeschrieben. In Gleichung (8.13) muß dieser Verfestigungseffekt durch die Abhängigkeit von  $\sigma_{ath} = f(\epsilon)$  bzw.  $\sigma_{ath} = f(\varphi)$

<sup>2</sup> $\Omega_i = h_{0i} \beta b \rho_m l v'_{0i}$ , weitere Erläuterungen s. [CNN00, CNNG01]

<sup>3</sup>In der Formulierung von *Cheng* entspricht  $\frac{C_{Si}}{C_{0i}} - 1 = C_i \left( \frac{\sigma - \sigma_{atherm}}{\sigma_i C/C_{0i}} \frac{\epsilon}{\epsilon_i} \exp\left(1 - \frac{\epsilon}{\epsilon_{psi_i}}\right) \right)^{n_{2i}}$ . Sind Rekalterungseffekte unabhängig von  $\epsilon$ , so wird  $n_{2i} = 0$  und folglich  $\frac{C_{Si}}{C_{0i}} - 1 = C_i$

berücksichtigt werden. Auf phänomenologischer Basis kann das z.B. durch eine der folgenden Gleichungen geschehen:

$$\sigma = k_H \varphi^{n_H} \quad (\text{nach Hollomon}) \quad (8.14)$$

$$\sigma = \sigma_G + k_L \varphi^{n_L} \quad (\text{nach Ludwik}) \quad (8.15)$$

$$\sigma = \sigma_S + (\sigma_G - \sigma_S) \exp(-k_V \varphi) \quad (\text{nach Voce}) \quad (8.16)$$

Zur Abschätzung von  $\sigma_{ath}$  der untersuchten Werkstoffzustände können die texturbereinigten Streckgrenzen oberhalb  $T_{\ddot{i}}$  verwendet werden. Wie bereits in Abschnitt 8.2 beschrieben, zeigt der unverformte Ausgangszustand oberhalb von ca. 600K keine Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze. Damit könnte prinzipiell jeder Wert oberhalb dieser Temperatur zur Abschätzung des athermischen Anteils verwendet werden. Allerdings zeigen alle warmverformten Zustände auch oberhalb von  $T_{\ddot{i}}$  eine Temperaturabhängigkeit. Zudem nimmt die Festigkeit oberhalb von ca. 1200K durch einsetzende Erholung und Rekristallisation ab. Der Einfluß der statischen Rekristallisation soll an dieser Stelle nicht betrachtet werden. Aus diesem Grund werden zur Abschätzung von  $\sigma_{ath}$  die Festigkeiten bei einer Temperatur von 1273K verwendet.

Alle drei Modelle wurden an die Messdaten bei 1273K angefitet. Die Messdaten wurden mit Hilfe der aus EBSD Daten gewonnenen Taylorfaktoren nach Gleichung (8.3) in  $\sigma_{Stat}$  umgerechnet. Neben den Dehngrenzen der einzelnen Zustände *R3 AZ* bis *R3 K10* wurden zusätzlich Werte aus einem Zugversuch des Zustandes *R3 AZ* verwendet, um den Datensatz im Bereich zwischen  $\varphi = 0$  und  $\varphi = 0.32$  zu ergänzen. Um das Sättigungsverhalten bei hohen Umformgraden besser bewerten zu können, wurde ein zusätzlicher Zugversuch mit Material der Zustände *R2 U4* bei 1273K durchgeführt. Dieses Material wurde auf  $\varphi = 1.7$  gewalzt, danach wärmebehandelt und abschließend auf einen finalen Umformgrad von  $\varphi = 2.95$  geschmiedet. Damit weicht die Herstellroute deutlich vom Material der Route *R3* ab. Ein Vergleich sollte aber trotzdem zulässig sein. Wie aus Abbildung 3.2 bzw. Tabelle 3.3 ersichtlich, führt die zwischengeschaltete Wärmebehandlung nicht zu einem drastischen Festigkeitsverlust. Das Probenmaterial wurde durch diese Wärmebehandlung nicht rekristallisiert. Auch die Änderung des Umformprozesses führt nicht zu einer drastischen Änderung der Mikrostruktur. Sowohl Textur als auch Substrukturbildung verlaufen ähnlich dem Walzprozess. So wird auch durch das Schmieden der Charakter der Textur nicht verändert. Es bildet sich eine  $\langle 110 \rangle$ -Faser parallel zur Stabachse aus. Die Entwicklung der Desorientierungsverteilungen folgt dem gleichen Trend wie beim Walzen (s. Abb. 6.22 auf Seite 83).

Abbildung 8.10 zeigt die Messdaten bei 1273K sowie die angefiteten Modelle nach Gleichungen (8.14), (8.15) und (8.16). Abbildung 8.10 zeigt deutlich, daß im untersuchten Umformbereich keinen Sättigungswert erreicht. Dementsprechend kann das Modell nach *Voce* nicht mit ausreichender Übereinstimmung angepasst werden. Entweder wird eine ausreichende Übereinstimmung bei hohen Umformgraden oder nur bei niedrigen Umformgraden gefunden, nie jedoch eine gute Übereinstimmung zum gesamten Datensatz. Die Modelle nach *Ludwik* und *Hollomon* hingegen liefern eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten.

Die Werte der gefitteten Parameter zeigt Tabelle 8.2. Für die folgenden Betrachtungen wird zur Beschreibung von  $\sigma_{ath}$  die Funktion nach Ludwik verwendet.

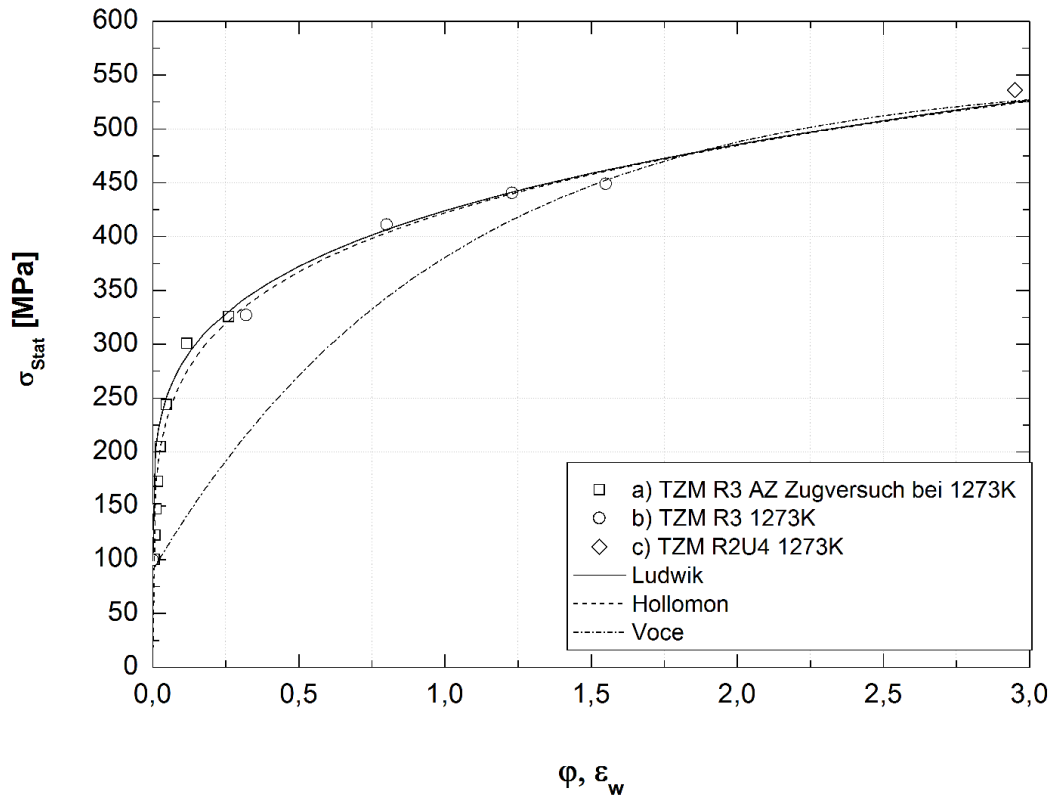


Abbildung 8.10: Vergleich der texturkorrigierten Messergebnisse und phänomenologischen Modelle: a) Zugversuch des Zustandes R3 AZ bei 1273K b) Dehngrenzen für TZM R3 der Zustände AZ bis K10 bei 1273K, c) Dehngrenze des Zustandes R2 U4 bei 1273K

	k	n	$\sigma_G$
Ludwik	325 MPa	0.25	97 MPa
Hollomon	422 MPa	0.2	

Tabelle 8.2: Parameter der gefitteten Funktionen nach *Ludwik* und *Hollomon*

### 8.3.3 Anwendung des Modells nach Cheng et al.

Gleichung (8.13) wurde zunächst an die experimentell ermittelten Dehngrenzen von TZM *R3 K8* im Temperaturbereich zwischen 253K bis 1273K sowie an die Daten bei unterschiedlichen Dehnraten angepasst. Um den Einfluß der Textur auf die Festigkeit zu berücksichtigen, wurden ausschließlich die texturkorrigierten Dehngrenzen  $\sigma_{Stat}$  verwendet. Die Abbildungen 8.11 und 8.12 zeigen die Messwerte einschließlich Modellanpassung.

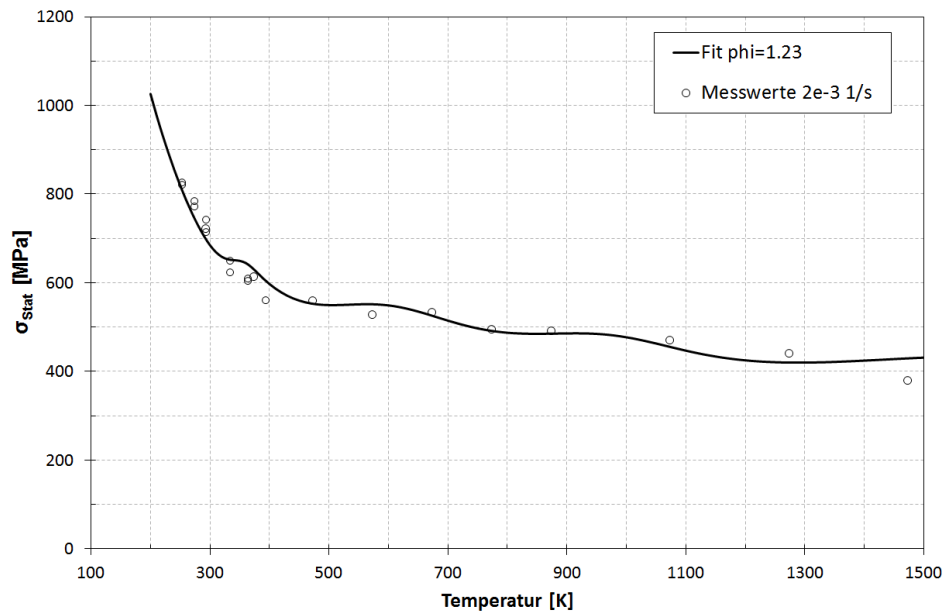


Abbildung 8.11: Messwerte und Modellanpassung für *R3 K8*;  $\varphi = 1.23$ ; Dehnrates  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3}$ ; Messwerte umfassen texturkorrigierte Dehngrenzen aus Zugversuchen zwischen 253K bis 1273K sowie aus Dehnratenwechselversuchen

Die angepassten Werkstoffparameter sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst. Der Verlauf von  $\sigma_{Stat}$  über der Temperatur zeigt mehrere lokale Maxima, die auf Wechselwirkung von Versetzungen mit Fremdatomen, also dynamische Reckalterung zurückgeführt werden. Das erste Maximum wird bei ca. 360K beobachtet. Das zweite und dritte Maximum tritt bei ca. 570K sowie zwischen 900K und 1000K auf. Die Verschiebung der Maxima zu höheren Temperaturen mit zunehmender Dehnrates kann mit zufriedenstellender Übereinstimmung durch das Modell wiedergegeben werden (s. Abb 8.13). Auch die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_{Stat}$  bei den Umformgraden  $\varphi = 0.8$  und  $\varphi = 1.55$  wird mit dem gleichen Parametersatz wie für  $\varphi = 1.23$  beschrieben. Wendet man diese Parameter auf den Ausgangszustand *R3 AZ* bzw. den schwach umgeformten Zustand *R3 K2* an, so wird keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Messwerten und Rechnung erzielt (s. Abb. 8.14). Der unverformte Ausgangszustand zeigt im Vergleich mit den umgeformten Zuständen einen deutlich stärkeren Anstieg von  $\sigma_{Stat}$  mit abnehmender Temperatur. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_{Stat}$  bei  $\varphi = 0$  kann durch die bereits mit Hilfe des MTS-Modells nach *Kocks* ermittelten Parameter für  $\sigma_0$ ,  $p$ ,  $q$  sowie  $\Delta G_0$  erfolgen (s. Tabelle 8.1).

Bei Temperaturen oberhalb von 500K erfolgt sowohl bei *R3 AZ* als auch bei *R3*

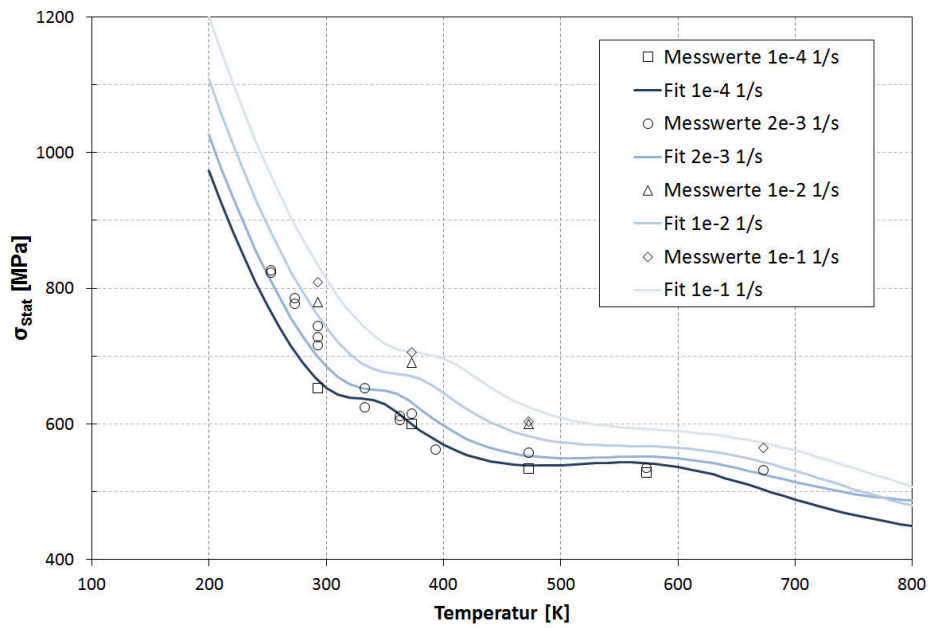


Abbildung 8.12: Modellanpassung und Messwerte für  $R3 K8$ ,  $\varphi = 1.23$  bei unterschiedlichen Dehnraten; Messwerte wurden texturkorrigiert.

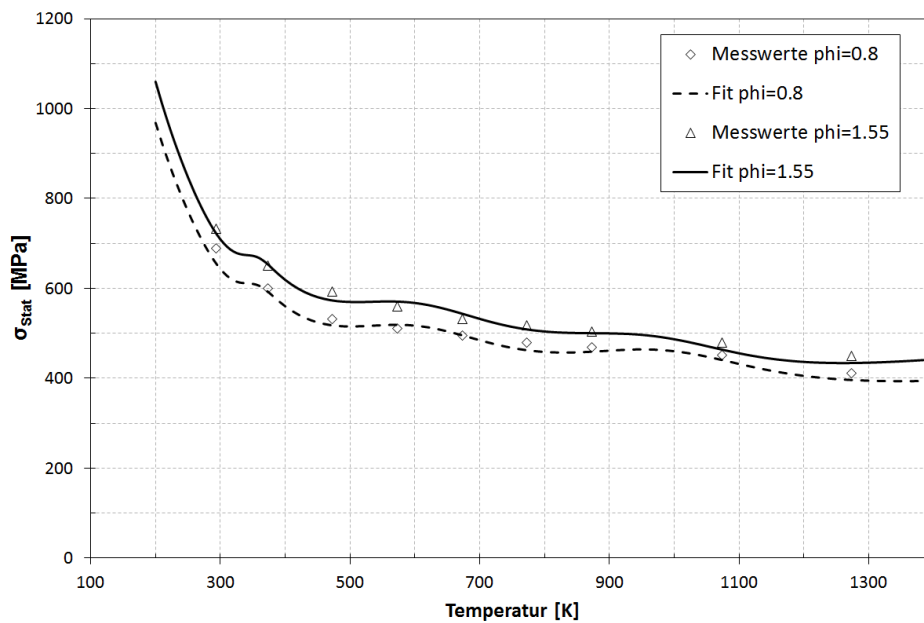


Abbildung 8.13: Messwerte und Modellanpassung für  $R3 K6$   $\varphi = 0.8$  und  $R3 K10$   $\varphi = 1.55$ ; Dehnrates  $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3}$ ; Messwerte umfassen texturkorrigierte Dehngrenzen aus Zugversuchen zwischen 293K bis 1273K

Parameter	Umformgrad $\varphi$		
	$\varphi = 0$	$\varphi = 0.32$	$\varphi = 0.8$ bis $\varphi = 1.55$
Beschreibung d. Gitterpotentials unterhalb $T_{\ddot{u}}$			
$\sigma_0$ [MPa](MPa)	2700	2400	2400
$\Delta G'_0$ [kJ/mol]	110	120	120
$p$	0.6	0.5	0.5
$q$	1.7	2	2
$\dot{\epsilon}_0$ [1/s]	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$
Berücksichtigung der Verfestigung in Folge plastischer Deformation			
$a_0$	0.75	0.75	0.75
$n_0$	0.3	0.3	0.3
$T_0$ [K]	510	510	510
Dehnratenabhängigkeit von $\Omega_i$			
$m$	0.7	0.7	0.7
$m_0$	0.4	0.3	0.3
$\dot{\epsilon}_{00}$ [1/s]	1	1	1
$\Omega'_i$			
$\Omega'_1$ [1/s]	1	1	1
$\Omega'_2$ [1/s]	$4 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^9$
$\Omega'_3$ [1/s]	$8 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9$
$\Omega'_4$ [1/s]	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{10}$
$Q_i - Q_{ci}$			
$Q_1 - Q_{c1}$ [kJ/mol]	35	35	35
$Q_2 - Q_{c2}$ [kJ/mol]	75	75	75
$Q_3 - Q_{c3}$ [kJ/mol]	130	130	130
$Q_4 - Q_{c4}$ [kJ/mol]	230	230	230
$\alpha_i$			
$\alpha_1$	0.66	0.66	0.66
$\alpha_2$	0.66	0.66	0.66
$\alpha_3$	0.33	0.25	0.25
$\alpha_4$	0.33	0.33	0.33
$C_i$			
$C_1$	0.2	0.2	0.3
$C_2$	0.15	0.15	0.27
$C_3$	0.7	0.7	1.7
$C_4$	2.5	4.0	4.5

Tabelle 8.3: Werkstoffparameter zur Beschreibung der Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit von  $\sigma_{Stat}$  mit Hilfe des Modells nach *Cheng et al.*

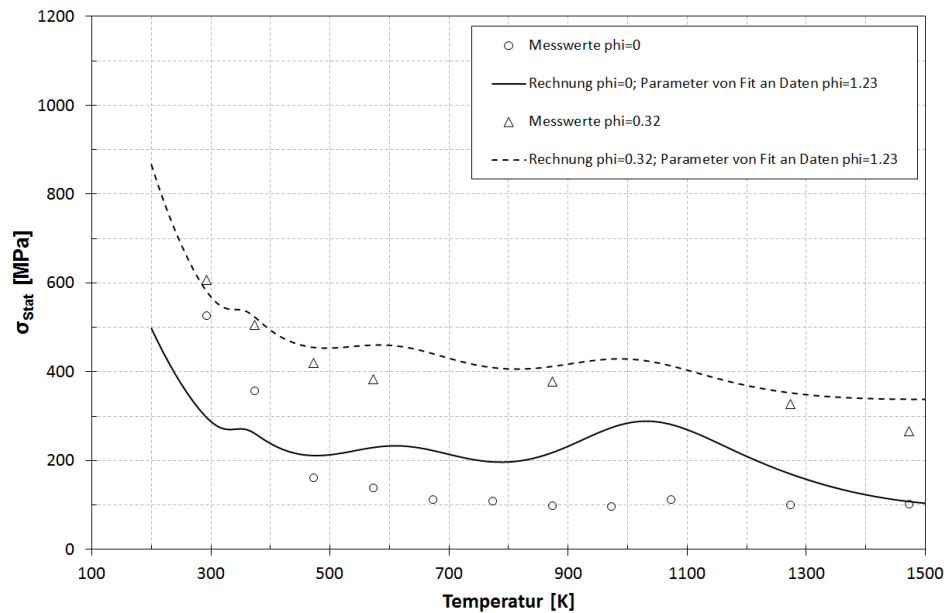


Abbildung 8.14: Messwerte für Zustände  $R3 AZ \varphi = 0$  und  $R3 K2 \varphi = 0.32$ ; Die berechneten Werte wurden mit den Parametern aus dem Fit an den Datensatz  $\varphi = 1.23$  ermittelt.

$K2$  eine deutliche Überbestimmung der Festigkeit, die auf die Wechselwirkung von Versetzungen mit Fremdatomen zurückgeführt wird. Im Vergleich mit den Zuständen der Umformgrade  $\varphi > 0.32$  sind dabei die Werte für  $C_i$  bei geringen Umformgraden kleiner zu wählen, um eine akzeptable Anpassung der berechneten an die Messwerte zu erreichen.

Es wird davon ausgegangen, daß das Diffusionsverhalten der Fremdatome weitestgehend unabhängig von der Umformung ist. Die Werte der Energietermine  $Q_i - Q_{ci}$  wurden daher auch bei der individuellen Anpassung der Zustände  $R3 AZ$  und  $R3 K2$  beibehalten.

Die berechneten  $\sigma_{Stat}$ -T-Verläufe nach der individuellen Anpassung an  $R3 AZ$  und  $R3 K2$  zeigt Abbildung 8.15.

Mit Hilfe des von *Cheng et al.* vorgeschlagenen Modells lässt sich die Festigkeit der Legierung TZM recht gut vorhersagen. Allerdings kann kein Parametersatz gefunden werden, der für den gesamten Umformbereich gültig ist. Für Umformgrade  $\varphi > 0.32$  ist eine Beschreibung mit Hilfe eines Parametersatzes möglich. Genau in diesem Bereich ( $\varphi = 0.5$ ) wurde aber die Bildung von Subkornwänden mit Desorientierungen  $>4^\circ$  beobachtet. Es wird daher vermutet, daß hier ein Zusammenhang besteht und ein zusätzlicher Wechselwirkungsmechanismus zwischen Versetzung und Fremdatom berücksichtigt werden muß. Möglicherweise können aus den gebildeten Subkornwänden Versetzungen leichter emittiert werden. Das bedeutet, es stehen ggf. deutlich mehr lauffähige Versetzungen als im un- oder schwach verformten Material zur Verfügung. Die höheren Werte der Fremdatomkonzentrationen  $C_i$  deuten ebenfalls darauf hin, daß in stärker umgeformten Legierungen deutlich mehr Fremdatome mit Versetzungen wechselwirken als im unverformten Zustand. Möglicherweise treten auch höhere Anteile an Stufen- oder gemischten Versetzungen auf.



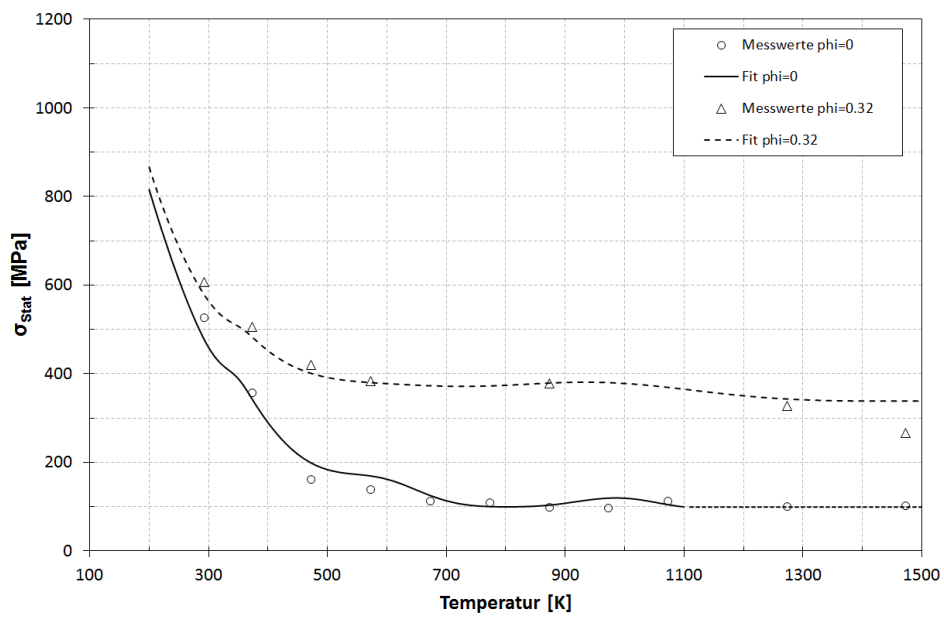


Abbildung 8.15: Messwerte für Zustände  $R3 AZ \varphi = 0$  und  $R3 K2 \varphi = 0.32$ ; Die berechneten Werte wurden mit Hilfe der gefitteten Parametern bestimmt.

## 9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Gefügebildung und Entwicklung der Festigkeit der Molybdänlegierung TZM im Verlauf der Warmverformung näher untersucht. Dazu wurden zunächst Proben über ein industrielles pulvermetallurgisches Fertigungsverfahren hergestellt und hinsichtlich der Bildung von Ausscheidungen sowie des Einflusses der Ausscheidungen auf die Festigkeit untersucht.

Bis dato wurde davon ausgegangen, daß die Ursache für die höheren Warmfestigkeiten von TZM im Vergleich zu Molybdän durch festigkeitswirksame, karbidische Ausscheidungen getragen wird. Durch REM/EDX, ESMA sowie SIMS Untersuchungen konnten vor allem Zirkonoxide sowie Mo-Ti-Mischkarbide nachgewiesen werden. TiC oder ZrC Ausscheidungen, wie sie von anderen Autoren in schmelzmetallurgischem TZM nachgewiesen wurden, konnten nicht beobachtet werden. Die im PM TZM beobachteten Mischkarbide wurden vor allem an Korngrenzen und zum Teil an Subkorngrenzen nachgewiesen. Die im Vergleich zum Molybdän deutlich höhere Rekristallisationstemperatur des TZM wird der Wirkung dieser Karbide zugeschrieben. Die Durchmesser der Karbide betragen jedoch mehrere hundert Nanometer bis wenige Mikrometer und tragen nach den klassischen Modellen daher nicht zu einer Festigkeitsteigerung bei. Auch mit Hilfe von TEM Untersuchungen konnten Ausscheidungen mit weniger als 200 nm nicht in ausreichender Anzahl nachgewiesen werden. Neben den Mo-Mischkarbiden werden ebenfalls Zirkonoxide nachgewiesen, deren Stöchiometrie der des  $ZrO_2$  entspricht. Die Zirkonoxide sind bis zu  $16\mu\text{m}$  groß und tragen demnach auch nicht zu einer direkten Festigkeitssteigerung bei. Das Hauptlegierungselement Titan bildet mit Molybdän Mischkristalle und liegt fast vollständig im Molybdängitter gelöst vor.

Anhand von Zugversuchen an quasi unverformtem TZM (*R3 AZ*) sowie rekristallisiertem Molybdän wurde gezeigt, daß die Dehngrenzen von TZM im Temperaturbereich oberhalb der Übergangstemperatur  $T_{\text{Ü}}$  um ca. 50MPa höher sind als die des reinen Molybdäns. Da bereits gezeigt werden konnte, daß Titan fast vollständig im Molybdän gelöst vorliegt, wurden weitere Untersuchungen zur Mischkristallhärtung durch Titan durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Mo-Ti-Legierungen mit Titangehalten zwischen 1at.% bis 4at.% hergestellt. Anhand von Härtemessungen sowie Zugversuchen bei Raumtemperatur und  $500^\circ\text{C}$  wurden der Einfluß der Mischkristallhärtung untersucht. Es stellte sich heraus, daß im untersuchten Legierungsbereich kein signifikanter Festigkeitsbeitrag durch Mischkristallbildung zu erwarten ist. Die beobachtete Festigkeitsdifferenz zwischen Mo und TZM oberhalb  $T_{\text{Ü}}$  von ca. 50MPa wird daher auf Korngrößenunterschiede zurückgeführt.

An verschiedenen Mo-Ti, MoTi-C sowie Mo-Zr und Mo-Zr-C Legierungen wurden Untersuchungen zur Phasenbildung während des Sinterns durchgeführt. Dabei sollte die Wirkung der Legierungselemente Zirkon und Titan und die Wechselwirkung mit Sauerstoff und Kohlenstoff jeweils gesondert betrachtet werden.

Bei Abwesenheit von Kohlenstoff führt der durch das Mo-Pulver eingetragene Sauer-

stoff entweder zur Oxidation des Zirkons oder zur Oxidation des Titans. Steht Kohlenstoff zur Verfügung, bildet dieser mit dem Sauerstoff  $CO$  bzw.  $CO_2$ . Die Titanoxidbildung kann auf diese Weise unterdrückt werden. Über das C/O-Verhältnis des Pulvers kann somit die Phasenbildung gesteuert werden. Liegt Kohlenstoff im Überschuß vor, so bilden sich in Mo-Ti-C Legierungen die auch im TZM beobachteten Mo-Karbide. Röntgenographisch konnte  $Mo_2C$  nachgewiesen werden. Durch Mikrosondenuntersuchungen wurde im Bereich dieser Karbide jedoch auch ein erhöhter Titangehalt gemessen, so daß davon ausgegangen wird, daß es sich tatsächlich um Mo-Ti-Mischkarbide handelt. Die Untersuchung der Mo-Zr und Mo-Zr-C Legierungen ergab, daß bei Anwesenheit von Kohlenstoff keine Zr-Karbidbildung sondern in beiden Fällen ausschließlich eine Zirkonoxidbildung auftritt. In TZM bindet vor allem das Zirkon den Sauerstoff. Der restliche Sauerstoff muß über die Bildung von  $CO$  bzw.  $CO_2$  abgebaut werden. Beim Legieren von TZM muß also der Sauerstoffgehalt des Mo-Ansatzes und der zulegierte Kohlenstoffgehalt sehr genau eingestellt werden. Erst dann können Mo-Karbide gebildet werden, die bei hohen Temperaturen das Gefüge stabilisieren und damit die Rekristallisationstemperatur des TZM erhöhen.

Die Festigkeit der Legierung TZM wird also hauptsächlich durch die Umformung bzw. Warmumformung bestimmt. In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde die Gefüge- und Festigkeitsentwicklung in Abhängigkeit des Warmumformgrades untersucht. Da im Rahmen einer industriellen Fertigung gewöhnlich vom porösen Sinterling gestartet und im Verlauf der Umformung mehrere Zwischenglühungen erfolgen, eignen sich diese metallischen Werkstoffe nicht, um den Einfluß der Umformung zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden in einem speziellen Walzversuch mehrere Werkstoffzustände mit zunehmendem Umformgrad ohne Zwischenglühlung erzeugt. Ausgangszustand war in diesem Fall kein poröser Sinterling sondern eine vorverformte, jedoch im Anschluß rekristallisierte Legierung.

Mit Hilfe dieser Werkstoffzustände konnte gezeigt werden, daß sich im Verlauf der Warmumformung bereits bei einem Umformgrad von  $\varphi = 0.32$  erste Versetzungswände mit noch geringen Desorientierungen um  $1^\circ$  bilden. Die Versetzungsdichte in diesen Wänden ist so gering, daß einzelne Versetzungen noch aufgelöst werden können. Im Bereich dieser Versetzungsanordnungen werden auch Teilchen mit Durchmessern von weniger als 100nm beobachtet. Mit steigendem Umformgrad bilden sich Wände mit Desorientierungen  $>1^\circ$ . In den Desorientierungsverteilungen wird ein zweites Maximum beobachtet, dessen Lage sich mit zunehmendem Umformgrad zu höheren Winkeln verschiebt. Das Maximum bei  $1^\circ$  bleibt aber im gesamten Umformbereich erhalten. Gut abgegrenzte Subkörner werden bei Umformgraden  $\varphi > 0.5$  beobachtet. Zwischen  $\varphi = 0.5$  bis  $\varphi = 1.55$  nimmt der Subkorndurchmesser von rund  $2\mu m$  auf  $0.4\mu m$  ab. Durch die Bildung dieser Substruktur wird die Festigkeit des TZM maßgeblich beeinflusst. Eine zufriedenstellende Korrelation zwischen Mikrostrukturparametern wie z.B. der mittleren Desorientierung der Versetzungswände oder dem Subkorndurchmesser und den ermittelten Festigkeiten wurde nicht gefunden. Allerdings konnte klar gezeigt werden, daß die mittlere Desorientierung mit steigender Umformung deutlich zunimmt. Die Entwicklung des athermischen Festigkeitsanteils könnte z.B. mit dem Anstieg der Desorientierung korreliert werden. Einen Modellansatz dazu liefert *Pantleon* [Pan05a]. Durch das von ihm vorgeschlagene Modell wird die Evolution der mittleren Desorientierung mit der Verfestigungsrate verknüpft. Dieses Modell ist in der Lage, nicht nur den Bereich III der Verfestigung sondern auch den Übergang zum Bereich IV ge-

schlossen zu beschreiben. Für eine weiterführende Analyse und Anwendung des Modells auf TZM ist eine genaue Bestimmung der Desorientierungsverteilungsfunktion notwendig. Einfachere Ansätze zur Beschreibung des athermischen Festigkeitsanteils z.B. nach Gleichung (2.29) oder (2.31) liefern keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Messwerten. Zur Beschreibung des athermischen Festigkeitsanteils wurde deshalb auf den phänomenologischen Ansatz von *Ludwik* zurückgegriffen.

Anhand von Zugversuchen wurden die Festigkeiten bzw. Dehngrenzen nach verschiedenen Umformungen im Temperaturbereich zwischen 253K und 1473K sowie bei Dehnraten zwischen  $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  bis  $1 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Die Daten zeigen die für krz Metalle typische starke Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit unterhalb einer Übergangstemperatur  $T_{\ddot{u}}$ . Unterhalb dieser Übergangstemperatur wird das Verformungsverhalten durch den Doppelkinkenmechanismus bestimmt. Im rekristallisierten Ausgangszustand wird ein Verlauf ähnlich dem des Molybdän ermittelt. Mit zunehmender Umformung ändert sich der Verlauf jedoch. Es wird daher vermutet, daß im beobachteten Temperaturbereich ein Wechsel des Versetzungsmechanismus stattfindet. An dieser Stelle sind jedoch genauere Untersuchungen notwendig. Aus Dehnratenwechselversuchen konnte das Aktivierungsvolumen im Temperaturbereich zwischen 253K und 393K ermittelt werden. Es wurde nicht nur eine Temperatur- sondern auch eine Dehnungsabhängigkeit des Aktivierungsvolumens bestimmt. Jedoch wurden diese Versuche nur bei einem Umformgrad von  $\varphi = 1.23$  und geringen Zugverformungen dieses Zustandes durchgeführt. Der vermutete Wechsel des Versetzungsmechanismus erfolgt hingegen bei Umformgraden bis  $\varphi = 0.5$ . Dehnratenwechselversuche an Proben aus diesem Umformbereich könnten genaueren Einblick liefern. Es sollte eine Zunahme des Aktivierungsvolumens mit zunehmendem  $\varphi$  oberhalb von  $T_{\ddot{u}}$  beobachtet werden.

Neben der Änderung des Hindernisprofils unterhalb  $T_{\ddot{u}}$  wird ebenfalls eine Abnahme der Festigkeiten mit steigender Temperatur oberhalb  $T_{\ddot{u}}$  beobachtet. Im quasi unverformten Ausgangszustand wird diese Temperaturabhängigkeit nicht beobachtet. Sie tritt jedoch bereits bei  $\varphi = 0.32$  auf und nimmt mit steigendem  $\varphi$  ebenfalls zu. Ein ähnliches Verhalten wird bei kfz Metallen beobachtet und wird bei diesen auf die thermisch unterstützte Überwindung von z.B. Waldversetzungen zurückgeführt. Demnach muß in diesem Temperaturbereich auch eine Dehnratenabhängigkeit existieren. In dieser Arbeit wurden jedoch keine Untersuchungen der Dehnratenabhängigkeit oberhalb  $T_{\ddot{u}}$  durchgeführt.

Der Verlauf der Festigkeit über der Temperatur zeigt lokale Festigkeitsmaxima bei ca. 360K, 570K sowie zwischen 900K und 1000K (s. Abb. 8.9). Diese Maxima werden durch Wechselwirkung von Fremdatomen mit gleitenden Versetzungen verursacht. Entweder durch die Bewegung der Versetzung selbst oder durch Diffusion gelangen Fremdatome in den Bereich des Versetzungskernes und können diesen verankern. Es wird dann eine höhere Kraft benötigt, um die Versetzung von den Fremdatomen zu lösen. Ein von *Cheng et al.* modifiziertes MTS-Modell wurde erfolgreich auf die hier bestimmten Datensätze angewandt. Das bei TZM derartige dynamische Reckalterungseffekte auftreten, kann auf den hohen Anteil gelösten Titans zurückgeführt werden. Da Titan als Substitutionsatom im Molybdän eingelagert wird, werden hohe Diffusionsgeschwindigkeiten erst bei hohen Temperaturen erwartet. Aus diesem Grund wird das

Festigkeitsmaximum zwischen 900K und 1000K der Wechselwirkung mit Titan zugeschrieben. Die Maxima bei geringeren Temperaturen werden vermutlich durch interstitielle Fremdatome wie Kohlenstoff oder Sauerstoff verursacht. Eine genaue Zuordnung ist an dieser Stelle nicht möglich. Zur Klärung könnten Messungen an Legierungen mit gezielter Variation des Gehaltes einer Spezies liefern. Durch Versuche mit weiteren Dehnraten auch oberhalb von  $T_{\ddot{u}}$  kann die Modellanpassung noch verfeinert werden.

# Literaturverzeichnis

- [AJ72] ABSON, D.J. und J.J. JONAS. *J. Nucl. Mater.*, 42:73–85, 1972.
- [Bas59] BASINSKI, Z.S.: *Thermally activated glide in face-centered cubic metals and its application to the theory of strain hardening*. Philosophical Magazine, 4:393–432, 1959.
- [BD91a] BRUNNER, D. und J. DIEHL: *Strain-Rate and Temperature Dependence of the Tensile Flow Stress of High-Purity alpha-Iron above 250 K (Regime I) Studied by Means of Stress-Relaxation Tests*. Physica Status Solidi (a), 124:155–170, 1991.
- [BD91b] BRUNNER, D. und J. DIEHL: *Temperature and Strain-Rate Dependence of the Tensile Flow Stress of High-Purity alpha-Iron below 250 K. I. Stress/Temperature Regime III*. Physica Status Solidi (a), 124:455–464, 1991.
- [BEM88] BONNEVILLE, J., B. ESCAIG und J.L. MARTIN: *A study of cross-slip activation parameters in pure copper*. Acta Metallurgica, 36(8):1989–2002, 1988.
- [BHHKW92] BAY, B., N. HANSEN, D.A. HUGHES und D. KUHLMANN-WILSDORF: *Evolution of F.C.C. deformation structures in polyslip*. Acta Metall. Mater., 40:205, 1992.
- [Bru00] BRUNNER, D.: *Comparison of Flow-Stress Measurements on High-Purity Tungsten Single Crystals with the Kink-Pair Theory*. Materials Transaction, JIM, 41:152–160, 2000.
- [CF87] CASATO, J.C. und W.G. FRICKE: *Orientations of the Cubic Unit Cell and Tetrahedron*. Textures and Microstructures, 7:85–93, 1987.
- [Cha64] CHANG, W.H.: *Effect of Titanium and Zirconium on Microstructure and Tensile Properties of Carbide-Strengthened Molybdenum Alloys*. Transactions of the ASM, 57:527–553, 1964.
- [Cha03] CHANDRASEKARAN, D: *Grain Size and Solid Solution Strengthening in Metals*. Doktorarbeit, Division of Mechanical Metallurgy Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, 2003.
- [CJX<sup>+</sup>12] CHENG, G.M., W.W. JIAN, W.Z. XU, H. YUAN, P.C. MILLETT und Y.T. ZHU: *Grain Size Effect on Deformation Mechanisms of Nanocrystalline bcc Metals*. Materials Research Letters, iFirst:1–6, 2012.

- [CNN00] CHENG, J. und S. NEMAT-NASSER: *A Model for Experimentally-Observed High-Strain-Rate Dynamic Strain Aging in Titanium*. Acta mater., 48:3131–3144, 2000.
- [CNNG01] CHENG, J., S. NEMAT-NASSER und W. GUO: *A Unified Constitutive Model for Strain-Rate and Temperature Dependent Behaviour of Molybdenum*. Mech. Mater., 33:603–616, 2001.
- [Cot48] COTRELL, A.H. In: *Report of the Conference on Strength of Solids*, Seite 30, London, 1948. Phys. Soc.
- [DB70] DAVIDSON, D.L. und F.R. BROTZEN: *Plastic Deformation of Molybdenum-Rhenium Alloy Crystals*. Acta Metallurgica, 18:463–470, 1970.
- [DV98] DUESBERY, M.S. und V. VITEK: *Plastic Anisotropy in B.C.C. Transition Metals*. Acta Mater., 46:1481–1492, 1998.
- [Eck72] ECK, R.: *Festkörperreaktionen Bei der Pulvermetallurgischen Herstellung der Molybdänlegierung TZM*. Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 20:95–109, 1972.
- [FK88] FOLLANSBEE, P.S. und U.F. KOCKS: *A constitutive description of the deformation of copper based on the use of the mechanical threshold stress as an internal state variable*. Acta Metall., 36:82–93, 1988.
- [Fle61] FLEISCHER, R.L.: *Solution Hardning*. Acta Metall., 9:996–1000, 1961.
- [Fle63] FLEISCHER, R.L.: *Substitutional Solution Hardening*. Acta Met., 11:203–209, 1963.
- [FP04] FREIMANN, G. und F. PYCZAK: *Bestimmung dynamischer elastischer Eigenschaften, DGM Fortbildungspraktikum - Mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur*. Technischer Bericht, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen, Lehrstuhl Allgemeine Werkstoffwissenschaften, 2004.
- [Fri62] FRIEDEL, J. *Electron Microscopy and the Strength of Crystals*, Seite 602, 1962.
- [FST68] FARAG, M.M., C.M. SELLARS und W.J. TEGART. In: *Deformation under Hot Working Conditions: Proceedings of the confernece on 'Deformation under hot working conditions'*, Band 108, Seiten 60–67. Iron and Steel Institute Publications, 1968.
- [GD81] GYPEN, L.A. und A. DERUYTTERE: *The Combination of Atomic Size and Elastic Modulus Misfit Interactions in Solid Solution Hardening*. Scripta Metallurgica, 15:815–820, 1981.
- [Haa64] HAASEN, P.: *Verfestigung durch Mischkristallbildung*. Zeitschrift für Metallkunde, 55:55–60, 1964.

- [Han04] HANSEN, N: *HallPetch relation and boundary strengthening*. Scripta Mater., 51:801–806, 2004.
- [HDP11] HAMELIN, C.J., B.J. DIAK und A.K. PILKEY: *Multiscale modelling of the induced plastic anisotropy in bcc metals*. International Journal of Plasticity, 27:1185–1202, 2011.
- [HH97] HUANG, X. und N. HANSEN: *Grain orientation dependence of microstructure in aluminium deformed in tension*. Scr. Mater., 37:1–7, 1997.
- [HHH01] HANSEN, N., X. HUANG und D.A. HUGHES: *Microstructural Evolution and Hardening Parameters*. Mater. Sci. Eng. A, 317:3–11, 2001.
- [Hir68] HIRSCH, P.B. In: *Proceedings, International Conference of the Strength of Metals and Alloys; Supplement to Transactions of the Japan Institute of Metals*, Band 9, 1968.
- [Hol70] HOLT, D.L.: *Dislocation Cell Formation in Metals*. J. Appl. Phys., 41(8):3197–3201, 1970.
- [Hol96] HOLLANG, L.: *Fließspannung und Verfestigung Hochreiner Molybdän-Einkristalle*. Doktorarbeit, Max-Planck-Institut für Metallforschung Institut für Physik, Stuttgart, 1996.
- [Hue03] HUENSCHKE, I.: *Gefüge- und Texturuntersuchungen an Mo-Halbzeugen*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 2003.
- [Jaf58] JAFFEE, R.I.: *Powder Metallurgy Molybdenum-Base Alloys*. In: *The Metal Molybdenum - Symposium of the American Society for Metals*, Seiten 331–364, 1958.
- [KBS66] KALNS, E., R.Q. BARR und M. SEMCHYSHEN: *Effect of In-Process Solution Heat Treatments on the Properties of TZM Alloy*. In: FOUNTAIN, R.W., J. MALTZ und L.S. RICHARDSON (Herausgeber): *High Temperature Refractory Metals*, Band 34, Seiten 375–390. Gordon and Breach, 1966.
- [Klo75] KLOPP, W.D. *Journal of Less-Common Metals*, 42:261, 1975.
- [KM03] KOCKS, U.F. und H. MECKING: *Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case*. Progress in Materials Science, 48:171–273, 2003.
- [KN63] KELLY, A. und R.B. NICHOLSON. *Progress in Materials Science*, 10:149, 1963.
- [Koc76] KOCKS, U.F.: *Laws for Work-Hardening and Low-Temperature Creep*. J. Eng. Mater. Technol., 98:76–85, 1976.
- [Lab70] LABUSCH, R.: *A Statistical Theory of Solid Solution Hardening*. Physica Status Solidi, 41:659–669, 1970.



- [Lab72] LABUSCH, R.: *Statistische Theorien der Mischkristallhärtung*. Acta Metallurgica, 20:917–927, 1972.
- [Lei90] LEICHTFRIED, G.: *Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, Molybdenum and Molybdenum Compounds*. Weinheim, 1990.
- [Lou85] LOUAT, N: *On the theory of the Portevin-Le Chatelier effect*. Scripta Metallurgica, 15:1167–1170, 1985.
- [LVH01] LIU, Y.S. und P. VAN HOUTTE: *Simulation of deformation textures in cold rolled molybdenum sheets by the Taylor-Bishop-Hill theory*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 19:209–216, 2001.
- [Mas86] MASSALSKI, B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Band 1. American Society for Metals, 1986. Mo-Ti Phasendiagramm.
- [McQ68] MCQUEEN, H.J. *Trans. Jap. Inst. Metals*, 9:170–177, 1968.
- [MH70] MCQUEEN, H.J. und J.E. HOCKETT. *Met. Trans.*, 1:2997–3004, 1970.
- [MNMPV04] MROVEC, M., D. NGUYEN-MANH, D.G. PETTIFOR und V. VITEK: *Bond-Order Potential for Molybdenum: Application to Dislocation Behaviour*. Phys. Rev. B., 69:94115, 2004.
- [Nab46] NABARRO, F.R.N.: *The mechanical properties of metallic solid solutions*. Proc. Phys. Soc., 58:669, 1946.
- [Nab47] NABARRO, F.R.N. *Proc. Phys. Soc.*, 59:256, 1947.
- [NNL98] NEMAT-NASSER, S. und Y. LI: *Flow Stress of F.C.C. Polycrystals with Application to OFHC Cu*. Acta mater., 46:565–577, 1998.
- [PA79] PINK, E. und R.J. ARSENAULT: *Low Temperature Softening in Body-centered Cubic Alloys*. Progress in Materials Science, 24:1–50, 1979.
- [Pan04] PANTLEON, W.: *Stage IV Work-Hardening Related to Disorientations in Dislocation Structures*. Mater. Sci. Eng. A, 387-389:257–261, 2004.
- [Pan05a] PANTLEON, W.: *Disorientations in Dislocation Structures*. Mater. Sci. Eng. A, 400–401:118–124, 2005.
- [Pan05b] PANTLEON, W.: *On the Apparent Saturation of the Average Disorientation Angle with Plastic Deformation*. Scripta Mater., 53:757–762, 2005.
- [Pea58] PEARSON, W.B.: *Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon Press London New York Paris Los Angeles, 1958.
- [Pei40] PEIERLS, R.E. *Proc. Phys. Soc.*, 52:34, 1940.
- [Pei68] PEIERLS, R.E.: *Dislocation Dynamics*. McGraw-Hill New York - San Francisco - Toronto - London - Sydney, 1968.

- [PH01] PANTLEON, W. und N. HANSEN: *Dislocation Boundaries – The Distribution Function of Disorientation Angles*. Acta mater., 49:1479–1493, 2001.
- [RM68] RYAN, N.E. und J.W. MARTIN: *Hardening of Some Molybdenum Base Alloys by Precipitation of Nitride and Carbide Phases*. In: BENESOVSKY, F. (Herausgeber): *Proc. 6th Plansee Seminar*, Seite 182. Springer Wien, 1968.
- [RM69] RYAN, N.E. und J.W. MARTIN: *The Formation and Stability of Group IV A Carbides and Nitrides in Molybdenum*. Journal of Less-Common Metals, 17:363–367, 1969.
- [RS50] READ, W.T. und W. SHOCKLEY: *Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries*. Physical Review, 78:275–289, 1950.
- [RS68] REDFERN, G.A. und C.M. SELLARS. In: *Deformation under Hot Working Conditions: Proceedings of the conference on 'Deformation under hot working conditions'*, Band 108, Seiten 29–37. Iron and Steel Institute Publications, 1968.
- [RvH85] RAPHAEL, J.L. und P. VAN HOUTTE: *Simulation of the rolling textures of b.c.c. metals by means of the relaxed Taylor theory*. Acta metall., 33(8):1481–1488, 1985.
- [See81] SEEGER, A. *Zeitschrift für Metallkunde*, 72:369–380, 1981.
- [Sem58] SEMCHYSHEN, M.: *Development and Properties of Arc-Cast Molybdenum-Base Alloys*. In: *The Metal Molybdenum - Symposium of the American Society for Metals*, Seiten 281–329, 1958.
- [SO05] SCHUMANN, H. und H. OETTEL: *Metallografie*. WILEY-VCH Verlag Weinheim, 2005.
- [SS56] STEHLE, H. und A. SEEGER: *Elektronentheoretische Untersuchungen über Fehlstellen in Metallen*. Z. Physik, 146:217, 1956.
- [Suz57] SUZUKI, H.: *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*. John Wiley, 1957.
- [Tak69] TAKEUCHI, S.: *Solid-Solution Strengthening in Single Crystals of Iron Alloys*. Journal of Physical Society of Japan, 27:929–940, 1969.
- [Tay92] TAYLOR, G.: *Thermally Activated Deformation of BCC Metals and Alloys*. Prog. Mater. sci., 36:29–61, 1992.
- [TKC98] TANG, M., L.P. KUBIN und G.R. CANOVA: *Dislocation Mobility and the Mechanical Response of B.C.C. Single Crystals: A Mesoscopic Approach*. Acta mater., 46:3221–3235, 1998.
- [VA05] VOYIADJIS, G.Z. und F.H. ABED: *Microstructural Based Models for Bcc and Fcc Metals with Temperature and Strain Rate Dependency*. Mechanics of materials, 37:355–378, 2005.

- [Vöh02] VÖHRINGER, O.: *Plastizität metallischer Werkstoffe - Vorlesungsskript*. Technischer Bericht, Universität Karlsruhe - Institut für Werkstoffkunde I, 2002.
- [VMB04] VITEK, V., M. MROVEC und J.L. BASSANI: *Influence of Non-Glide Stresses on Plastic Flow: From Atomistic to Continuum Modeling*. Mater. Sci. Eng. A, 365:31–37, 2004.
- [WBB13] WEINBERGER, C.R., B.L. BOYCE und C.C. BATTAILE: *Slip planes in bcc transition metals*. International materials reviews, 58:296–314, 2013.
- [Wer87] WERNER, M: *Temperature and strain-rate dependence of the flow stress of ultrapure tantalum single crystals*. Physica Status Solidi (a), 104:63–87, 1987.
- [Wes06] WESEMANN, I.: *Untersuchungen zur Mischkristallhärtung von Molybdänlegierungen*. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2006.