

**Modellkompatible Beschreibung der Festigkeit
ferritischer und austenitischer ODS-Stähle
mittels skalenübergreifender
Werkstoffcharakterisierung**

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von

Dipl.-Ing. Sascha Seils
aus Heppenheim (Bergstraße)

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2018

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Heilmaier

Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jens Freudenberger

Kurzfassung

Für die Effizienzsteigerung traditioneller Kraftwerke und die Entwicklung neuer Technologien der Energieumwandlung, wie zum Beispiel in Fusionsreaktoren, ist die Weiterentwicklung bisher eingesetzter Materialien notwendig. Ferritische, oxidpartikelverstärkte (ODS-)Stähle zeigen vielversprechende Eigenschaften, zu denen eine exzellente Kriech- und Oxidationsbeständigkeit sowie ein hoher Widerstand gegen strahlungsbedingte Schwellung zählen. Sie werden daher für den Einsatz im Temperaturbereich bis 700 °C in reaktiven Umgebungsmedien untersucht. Die Eigenschaften lassen sich in vielen Fällen auf kleine Oxidpartikel mit einer Größe < 10 nm zurückführen, die als Nanocluster bezeichnet werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Eigenschaften und Potentiale austenitischer ODS-Modelllegierungen im Vergleich zu ferritischen Varianten untersucht. Während ferritische ODS-Stähle aus elementaren Ausgangspulvern und Y_2O_3 -Pulver hergestellt werden, werden für austenitische Legierungen sowohl elementare als auch vorlegierte Pulver verwendet. Das Konsolidieren erfolgt anschließend mittels feldunterstützten Sinterns. Um eine Beschreibung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung durchführen zu können, werden möglichst einfache Legierungssysteme untersucht.

Eine skalenübergreifende Charakterisierung der resultierenden Gefüge wird sowohl im mechanisch legierten als auch im konsolidierten Zustand durchgeführt. Die Röntgendiffraktometrie bestätigt auf globaler Ebene die Bildung einphasiger, ferritischer bzw. austenitischer Legierungen nach dem Konsolidieren. Auf der Mikrometerskala zeigen Rückstreuелеktro-nenaufnahmen ein ultrafeinkörniges Gefüge in nahezu allen Legierungen. Die Atomsonden-tomographie erlaubt die Untersuchung Y-Ti-Cr-reicher Nanocluster, die sowohl im mechanisch legierten Pulver als auch im konsolidierten Material nachgewiesen werden. Wärmebehandlungen für 1000 h bei 1000 °C bestätigen schließlich die hohe thermische Stabilität der Korngröße und der Nanocluster.

Die mechanischen Eigenschaften werden mittels Druckversuchen bei Temperaturen bis 800 °C untersucht. Ferritische ODS-Legierungen zeigen dabei im Vergleich zu den austenitischen Varianten eine höhere Raumtemperaturfestigkeit. Diese wird mithilfe der zuvor bestimmten Materialkenngrößen berechnet. Dabei werden gängige Härtungsmodelle, wie die Versetzungshärtung, die Hall-Petch-Härtung und die Orowan-Härtung verwendet, um die Unterschiede zwischen ferritischen und austenitischen Legierungen zu erklären. Während die Hall-Petch- und Orowan-Härtung grundsätzlich den Hauptbeitrag zur Festigkeit beisteuern, weisen nur die ferritischen Legierungen einen zusätzlichen, signifikanten Beitrag der Versetzungshärtung auf.

Obwohl keine Gefügeänderungen auftreten, sinkt die Festigkeit der austenitischen und ferritischen Legierungen aufgrund der in diesem Temperaturbereich dominanten Kriechverformung oberhalb von 400 bzw. 500 °C deutlich ab. Als mögliche Verformungsmechanismen werden das auf Diffusionskriechen basierende Coble-Modell und das auf Versetzungskriechen basierende Blum und Zeng-Modell diskutiert.

Schließlich wird eine Bewertung der bei der modellkompatiblen Festigkeitsberechnung auftretenden Unsicherheiten durchgeführt. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheiten, werden die zuvor genannten Modelle angewendet, um die Temperaturabhängigkeit der Druckfestigkeit erfolgreich zu beschreiben.

Abstract

In order to increase the efficiency of traditional power plants and for the development of new technologies for energy conversion like fusion reactors the development of superior materials is necessary. Ferritic oxide dispersion strengthened (ODS) steels show promising properties including an excellent creep and oxidation resistance as well as a high resistance against radiation induced swelling. This makes these materials promising candidates for applications in demanding environment, specifically in the temperature range up to 700 °C. Many of these properties are attributed to the presence of small oxide particles of < 10 nm in size, so-called nanoclusters.

In the current work, the properties and the potential of austenitic ODS model alloys are discussed in comparison to their ferritic counterparts. The austenitic ODS alloys are produced by mechanical alloying from elemental or pre-alloyed powders with Y_2O_3 , while ferritic ODS steels are mechanically alloyed from elemental powders only. Subsequent field assisted sintering is applied for consolidation. The most simplistic composition of materials has been chosen as a prerequisite for later model-based description of property-structure relations.

Detailed characterization of the resulting microstructure is performed bridging several length scales in the mechanically alloyed condition as well as in the consolidated material and, thus, following the whole processing chain. Globally, X-ray diffraction analyses show the formation of single phase body-centered cubic, ferritic alloys and face-centered cubic, austenitic alloys after consolidation. On the micrometer scale electron backscatter diffraction reveals an ultra-fine grain size in most of the investigated alloys. Atom probe tomography enables the analyses of the Y-Ti-Cr-rich nanoclusters, which can be found in the as-milled powders as well as in the consolidated materials. Annealing experiments prove extreme thermal stability of the grain size and nanoclusters even after 1000 h at 1000 °C.

Mechanical properties are discussed by means of compression tests in the temperature range up to 800 °C. Ferritic ODS alloys show a higher room temperature strength when compared to the austenitic alloys. By means of the previously determined material properties of the alloys, their room temperature strength is calculated. Commonly used strengthening models, namely dislocation strengthening, Hall-Petch strengthening and Orowan strengthening have been found to be able to describe main differences between ferritic and austenitic alloys. While the major contribution to the strengthening in all investigated materials arises from Hall-Petch and Orowan strengthening, only ferritic alloys exhibit a significant dislocation strengthening. Although the microstructure is stable, the strength of austenitic and ferritic ODS alloys decreases at temperatures above 400 to 500 °C, respectively, due to creep deformation, which is dominant in this temperature range. Two creep mechanisms, namely diffusional creep, which follows the Coble model and dislocation creep, which follows the Blum and Zeng model are discussed as possible deformation mechanisms. Finally, the aforementioned models have been successfully employed to fit the temperature-dependent compression test results.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Oxidpartikelverstärkte (ODS-)Stähle	13
2.1	Ferritische ODS-Stähle	13
2.2	Austenitische ODS-Stähle.....	15
3	Methoden und Grundlagen	17
3.1	Mechanisches Legieren.....	17
3.2	Konsolidieren.....	19
3.3	Atomsondentomographie	20
3.3.1	Prinzip der Atomsondentomographie.....	20
3.3.2	Methoden zur Partikelidentifizierung.....	23
3.4	Härtungsmechanismen	25
4	Untersuchte Werkstoffe	29
5	Experimentelle Durchführung	31
5.1	Ausgangspulver	31
5.2	Mechanisches Legieren und Konsolidieren.....	31
5.3	Chemische Zusammensetzung.....	32
5.4	Gefügecharakterisierung.....	33
5.4.1	Probenpräparation.....	33
5.4.2	Röntgendiffraktometrie.....	33
5.4.3	Rasterelektronenmikroskopie und Rückstreuung.....	33
5.4.4	Atomsondentomographie.....	34
5.5	Untersuchung der mechanischen Eigenschaften	37
5.5.1	Härteprüfungen bei Raumtemperatur	37
5.5.2	Temperaturabhängige Druckversuche	37
6	Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver	39
6.1	Pulverausbeute und Pulverteilchengröße	39
6.2	Sauerstoff- und Stickstoffgehalt	41
6.3	Gefügecharakterisierung.....	43
6.3.1	Röntgendiffraktometrie.....	43
6.3.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	53
6.3.3	Atomsondentomographie.....	55

7	Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe	67
7.1	Chemische Zusammensetzung.....	67
7.2	Gefügecharakterisierung.....	68
7.2.1	Röntgendiffraktometrie.....	68
7.2.2	Rückstreuelektronen-Abbildungen.....	73
7.2.3	Orientierungsabbildung mittels Rückstreuelektronenbeugung.....	78
7.2.4	Atomsondentomographie.....	81
7.2.5	Zener-Korngröße.....	94
8	Mechanische Eigenschaften	97
8.1	Härteprüfung bei Raumtemperatur.....	97
8.2	Druckfestigkeit.....	99
8.2.1	Druckfestigkeit bei Raumtemperatur.....	102
8.2.2	Festigkeit und Härte.....	107
8.2.3	Thermische Stabilität der Gefüge.....	109
8.2.4	Temperaturabhängigkeit der Druckfestigkeit.....	112
8.2.5	Diskussion der modellkompatiblen Festigkeitsberechnung.....	117
9	Zusammenfassung	131
10	Literaturverzeichnis	135
11	Abbildungsverzeichnis	147
12	Tabellenverzeichnis	153
13	Anhang	157
13.1	Massenspektren der Atomsondenuntersuchungen.....	157
13.2	Korngrößenbestimmung mittels XRD und EBSD.....	163
13.3	Orientierungskarte von Fe16/16 RT.....	166
13.4	Spannungs-Dehnungs-Diagramme.....	167
13.5	Berechnung der Druckfestigkeit aus Literaturwerten.....	168
13.6	Anpassung der temperaturabhängigen Druckfestigkeit.....	169
	Eigenständigkeitserklärung	171
	Danksagung	173

Abkürzungsverzeichnis

AISI	American Iron and Steel Institute
APT	Atomsondentomographie (engl. atom probe tomography)
At.%	Atomprozent
BM	bimodal
BSE	Rückstreuelektronen (engl. back-scattered electrons)
bspw.	beispielsweise
BZ	Blum & Zeng
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
CT	kryogene Temperatur (engl. cryogenic temperature)
EBS	Elektronenrückstreubeugung (engl. electron back-scatter diffraction)
EMR	Forschungsprogramm „Energieeffizienz, Materialien und Ressourcen“
exp.	experimentell
FAST	feldunterstütztes Sintern (engl. field assisted sintering technique)
feink.	feinkörnig
FIM	Feldionenmikroskopie
ggf.	gegebenenfalls
grobk.	grobkörnig
HIP	heißisostatisch Pressen (engl. hot isostatic pressing)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (engl. inductively coupled plasma)
INCO	International Nickel Company
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
kfz	kubisch-flächenzentriert
KNMF	Karlsruhe Nano Micro Facility
krz	kubisch-raumzentriert
LEAP	Local Electrode Atom Probe
MA	mechanisch legiert (engl. mechanical alloying)
Ma.%	Masseprozent
max.	maximal
n. b.	nicht bestimmbar
NC	Nanopartikel (engl. nanocluster)
NCIC	Nachbar-Konfidenzindex-Korrelation (engl. neighbour confidence index correlation)
NCS	nanopartikelverstärkt (engl. nanocluster strengthened)
NT	Niedertemperatur

ODS	oxidpartikelverstärkt (engl. oxide dispersion strengthend)
OES	Optische Emissionsspektrometrie
OIM	Orientation Imaging Microscopy
OP-S	oxidische Politursuspension
ORNL	Oak Ridge National Laboratory
PCA	Mahlhilfsmittel (engl. process controlling agent)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung (engl. small angle neutron scattering)
SE	Sekundärelektronen (engl. secondary electrons)
spon	spontan
SPS	feldunterstütztes Sintern (engl. spark plasma sintering)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
theor.	theoretisch
therm	thermisch
u. a.	unter anderem
UM	unimodal
UV	ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vol.%	Volumenprozent
z. B.	zum Beispiel

Formelzeichen

Formelzeichen	typische Einheit	Beschreibung
a	Å	Gitterkonstante
A		Anisotropiekonstante
A_0	mm ²	Anfangsquerschnittsfläche der Druckprobe
α		Winkel
b	nm	Betrag des Burgersvektors
β		Winkel
C_{11}, C_{12}, C_{44}	GPa	Steifigkeitskonstanten
C_Z		Zenerkonstante
d_{50}	µm	Median der Partikelgrößenverteilung
d_A	nm	Partikelausdehnung in z-Richtung
d_{hkl}	nm	Netzebenenabstand
d_{max}	nm	maximaler Partikelionenabstand
d_{er}	nm	Erosionsabstand
d_K	µm	Korngröße
d_{koh}	nm	Größe kohärent streuender Bereiche
d_P	nm	Partikelgröße
d_{SK}	µm	Subkorngröße
d_Z	µm	Zener-Korngröße
D_{KG}	m ² ·s ⁻¹	Diffusionskonstante der Korngrenzdifffusion
D_{KG0}	m ² ·s ⁻¹	Vorexponentieller Faktor der Diffusionskonstanten
D_V	m·s ⁻¹	Diffusionskonstante der Volumendifffusion
δ	Å	Gitterkonstantenänderung der Mischkristallhärtung
δ_{KG}	nm	Korngrenzbreite
$\Delta(2\theta)_s$	Å ⁻¹	Reflexverbreiterung durch Gitterverzerrung
$\Delta(2\theta)_G$	Å ⁻¹	Reflexverbreiterung durch Korngröße
E	GPa	Elastizitätsmodul
E_{el}	V·m ⁻¹	elektrische Feldstärke
E_{hkl}	GPa	richtungsabhängiger E-Modul
ϵ		Verzerrung
$\dot{\epsilon}$	s ⁻¹	Dehnrage
ϵ_t		technische Dehnung
f_P		Volumenanteil der Partikel

Formelzeichen	typische Einheit	Beschreibung
F	N	Kraft
G	MPa	Schubmodul
h, k, l		Miller'sche Indizes
h', k', l'		Kosinus der Miller'schen Indizes
i		Index der Partikelionen
I	nA	Ionenstrom
k		Skalierungskonstante
k_B	$J \cdot K^{-1}$	Boltzmann-Konstante
k_{BZ}		Blum und Zeng-Konstante
k_F		Feldfaktor
k_{HP}	$MPa \cdot m^{-1/2}$	Hall-Petch-Konstante
k_S		Scherrer-Konstante
k_{SK}		Konstante
k_{VS}		Konstante der Versetzungshärtung
k_{WS}		Konstante der Williamson-Smallman-Gleichung
l	nm	Abstand
l_0	mm	Anfangslänge der Druckprobe
Δl	mm	Längenänderung der Druckprobe
λ	nm	Lichtwellenlänge
m	u	Atom- oder Molekülmasse
m_{WH}	GPa	Steigung
ν		Poissonzahl
N		Anzahl der Ionen im Partikel
N_{min}		minimale Partikelionenanzahl
N_P		Anzahl der Partikel
N_r		Partikelanzahl im experimentellen Datensatz
N_z		Partikelanzahl im simulierten Datensatz
M		Taylorfaktor
Ω	nm^3	atomares Volumen
q	C	elektrische Ladung
r_g	nm	Streumassenradius
r_{gz}	nm	z-Komponente des Streumassenradius
$ \vec{r}_i - \vec{r}_S $	nm	Abstand des i-ten Ions vom Massenschwerpunkt
r_P	nm	Partikelradius
r_S	nm	Radius der Atomsondenspitze

Formelzeichen	typische Einheit	Beschreibung
R	$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	universelle Gaskonstante
R_{adj}^2		adjustiertes Bestimmtheitsmaß
ρ_P	m^{-3}	Partikeldichte
ρ_{VS}	m^{-2}	Versetzungsdichte
$\dot{\rho}_+$	s^{-1}	Rate der Versetzungsgenerierung
$\dot{\rho}_-^{\text{spont}}$	s^{-1}	Rate der spontanen Versetzungsannihilation
$\dot{\rho}_-^{\text{therm}}$	s^{-1}	Rate der therm. aktivierten Versetzungsannihilation
Q_{KG}	kJ/mol	Aktivierungsenergie der Korngrenzdifusion
s	\AA^{-1}	Betrag des Streuvektors
S		Schmid'scher Schubspannungsfaktor
S_{11}, S_{12}, S_{44}	TPa^{-1}	elastische Konstanten
σ	MPa	Spannung
σ_0	MPa	Peierls-Spannung
$\sigma_{\text{p}0,2}$	MPa	0,2 %-Dehngrenze
$\sigma_{\text{p}7}$	MPa	7%-Dehngrenze
σ_t	MPa	technische Spannung
σ_{BZ}	MPa	Spannung im Blum und Zeng-Modell
σ_{C}	MPa	Spannung im Coble-Modell
σ_{HP}	MPa	Beitrag der Hall-Petch-Härtung
σ_i	MPa	Härtungsbeiträge
σ_{MK}	MPa	Beitrag der Mischkristallhärtung
σ_{NH}	MPa	Spannung im Nabarro-Herring-Modell
σ_{OR}	MPa	Beitrag der Orowan-Härtung
σ_{VS}	MPa	Beitrag der Versetzungshärtung
t_{F}	ns	Flugzeit
T	K	Temperatur
T_{S}	K	Schmelztemperatur
τ	MPa	Schubspannung
ϑ	$^{\circ}\text{C}$	Temperatur
ϑ_{S}	$^{\circ}\text{C}$	Schmelztemperatur
θ	$^{\circ}$	Beugungswinkel
U	V	elektrische Spannung
V_{ges}	nm^3	APT-Spitzenvolumen eines Zustandes
x	$\text{At.}\%$	atomare Fremdatomkonzentration

1 Einleitung

Mit der „Energiewende“ hat sich die Bundesregierung das Ziel gesetzt, durch den Ausbau von Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung und der Erforschung alternativer Formen der Energieerzeugung für eine umweltfreundliche Energieversorgung in der Bundesrepublik Deutschland zu sorgen [1]. Im Rahmen des Forschungsprogramms „Energieeffizienz, Materialien und Ressourcen“ (EMR) der Helmholtz-Gemeinschaft werden aussichtsreiche Materialien für effizientere und umweltfreundlichere Kraftwerke untersucht [2]. Zu den vielversprechenden Werkstoffen zählen auch oxidpartikelverstärkte (ODS von engl. oxide dispersion strengthened) Stähle, die vor allem für Anwendungen oberhalb von 600 °C in Frage kommen [3], für die hochwarmfeste Stähle nicht mehr eingesetzt werden können [4]. Höhere Einsatztemperaturen für Stähle sind bspw. für die Verwendung in Dampfturbinen interessant, deren Wirkungsgrad mit zunehmender Maximaltemperatur ansteigt. Ein weiteres mögliches Einsatzgebiet von ODS-Stählen ist die Verwendung in zukünftigen Fusionsreaktoren [3], mit deren Hilfe nahezu ohne umweltschädliche Emissionen Energie in großem Umfang erzeugt werden könnte [5]. Die Fusionstechnologie wird an Testanlagen wie Wendelstein 7-X [6] oder dem sich noch im Bau befindlichen International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) [7] untersucht.

Die Verstärkung von Materialien durch Oxidpartikel wurde bereits für zahlreiche Werkstoffe untersucht: Nickelbasis-Superlegierungen [8–10], Kupfer [11], Silber [11–14], AlTiCr [15] und ferritische Stähle [16–20]. Im Allgemeinen werden diese Legierungen durch mechanisches Legieren der elementaren oder vorlegierten Ausgangspulver mit einem ebenfalls pulverförmigen Oxid (z. B. Y_2O_3) und anschließendes Konsolidieren hergestellt. Im Gegensatz zu anderen ODS-Werkstoffen, liegen bei geeigneter Legierungszusammensetzung nach dem Konsolidieren in ferritischen Stählen fein verteilte, nur noch wenige Nanometer (< 4 nm) große Partikel vor [3, 21, 22]. Diese Stähle werden daher oftmals als nanoclusterverstärkte (NCS von engl. nano cluster strengthened) Stähle bezeichnet. Sie verfügen im Vergleich zu hochwarmfesten Stählen über eine höhere Zugfestigkeit, insbesondere auch bei Temperaturen oberhalb von 600 °C. Weitere positive Eigenschaften sind eine wesentlich höhere Kriechbeständigkeit, eine hohe thermische Stabilität des Gefüges und eine, speziell für die mögliche Anwendung in Fusionsreaktoren wichtige, höhere Beständigkeit gegenüber Neutronenstrahlung [23].

Dagegen wurde die Oxidpartikelverstärkung von austenitischen Stählen bisher kaum untersucht [24–28]. Im Vergleich zu ferritischen Stählen haben austenitische Stähle eine kubisch-flächenzentrierte (kfz) statt kubisch-raumzentrierte (krz) Kristallstruktur und meist einen höheren Cr-Gehalt, sodass sie im Allgemeinen wegen Letzterem korrosionsbeständiger und aufgrund der dichteren Kugelpackung der kfz Kristallstruktur und der damit verbundenen

geringeren Diffusion kriechbeständiger sind [29]. In Kombination mit der Oxidpartikelverstärkung könnten sie bezüglich der Anwendung bei hohen Temperaturen daher den ferritischen NCS-Stählen überlegen sein. Eine Herausforderung stellt dagegen die Herstellung austenitischer NCS-Stähle mittels mechanischen Legierens aufgrund der hohen Duktilität von Pulvern mit kfz Kristallstruktur dar. Daher liegt ein besonderes Augenmerk dieser Arbeit auf der Untersuchung verschiedener Herstellungsprozesse für diese Werkstoffe. In dieser Hinsicht wird auf die Vergleichbarkeit der untersuchten Legierungen geachtet. Diese gestaltet sich für die in der Vergangenheit untersuchten Legierungen, speziell der ferritischen und austenitischen Varianten, zumeist schwierig, da sich die Herstellungsprozesse, vom Mahlen in der Vibrationsmühle, der Planetenkugelmühle oder im Attritor bis zum Konsolidieren mittels Heißextrusion oder heißisotatischem Pressen und einer möglichen abschließenden Wärmebehandlung oftmals stark voneinander unterscheiden. Gleichzeitig betrachten viele Arbeiten bei der Charakterisierung nur Teilaspekte der mikrostrukturellen und mechanischen Eigenschaften.

Diese Arbeit hat es sich daher zum Ziel gesetzt, ferritische und austenitische NCS-Legierungen herzustellen und eine umfassende mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung der Werkstoffe durchzuführen, um Unterschiede und Potentiale der NCS-Legierungen herauszuarbeiten. Sie beginnt mit einem Überblick über bisher untersuchte ferritische und austenitische ODS-Stähle in Kapitel 2. Anschließend werden in Kapitel 3 Methoden und Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis der Charakterisierung notwendig sind. Die für diese Arbeit hergestellten Legierungssysteme werden in Kapitel 4 eingeführt. Dabei werden möglichst einfache Legierungssysteme gewählt, um zusätzliche Einflussfaktoren auf die Materialeigenschaften zu minimieren. Kapitel 5 beschreibt die experimentellen Details der Herstellung und der anschließenden Charakterisierung der NCS-Legierungen. Die Legierungen werden mittels mechanischen Legierens aus elementaren oder vorlegierten Ausgangspulvern hergestellt und durch feldunterstütztes Sintern konsolidiert. Die Kapitel 6 und 7 beschreiben die Ergebnisse der skalenübergreifenden Charakterisierung des Gefüges, sowohl nach dem mechanischen Legieren als auch im konsolidierten Zustand. Dabei wird die Röntgendiffraktometrie verwendet, um global die sich ausbildenden Phasen zu analysieren. Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht die Untersuchung der Korngrößen auf der Mikrometerskala. Auf der Nanometerskala zeigen Atomsondenuntersuchungen die Entwicklung der Nanopartikel. In Kapitel 8 werden schließlich die Ergebnisse von Härteuntersuchungen zusammengefasst, mit deren Hilfe die Änderung der mechanischen Eigenschaften vom mechanisch legierten Zustand zum konsolidierten Material verfolgt wird. Weiterhin wird die temperaturabhängige Festigkeit mittels Druckversuchen untersucht, wobei für Temperaturen oberhalb von 400 bis 500 °C durch einsetzende Diffusion ein Festigkeitsabfall beobachtet wird. Schließlich werden die Ergebnisse der mikrostrukturellen Charakterisierung verwendet, um mithilfe gängiger Festigkeitsmodelle die beobachtete temperaturab-

hängige Festigkeit zu beschreiben. Hierzu werden typische Modellvorstellungen, wie die Hall-Petch-, Orowan- und Versetzungshärtung mit Kriechmodellen nach Coble bzw. Blum und Zeng kombiniert. Kritische Einflussgrößen werden identifiziert und diskutiert. Sie resultieren in einer modellkompatiblen, quantitativen Beschreibung der experimentell bestimmten Druckfestigkeit. Kapitel 9 fasst abschließend die Ergebnisse der Arbeit zusammen.

2 Oxidpartikelverstärkte (ODS-)Stähle

2.1 Ferritische ODS-Stähle

Beim Einsatz von Werkstoffen bei Temperaturen $T > 0,4 \cdot T_S$ (T_S beschreibt die Schmelztemperatur), tritt Diffusion als dominanter Verformungsmechanismus auf, die zu einer Kriechverformung führt. In ferritisch-martensitischen Stählen mit einem Schmelzpunkt von etwa 1540 °C [30] ist die oben genannte Bedingung bei etwa 600 °C erfüllt, sodass der Einsatz oberhalb dieser Temperatur zu einer nicht tolerierbaren Kriechverformung führen kann [31]. Bei der Zugabe von Oxidpartikeln wird ein Verankern von Versetzungen an den Oxidpartikeln [23] und eine Behinderung der Diffusion entlang der Korngrenzen durch die dort vorhandenen Oxidpartikel vermutet [18]. Dadurch verbessert sich die Kriechbeständigkeit dieser oxidpartikelverstärkten Stähle deutlich [18], sodass sie bei einer höheren Temperatur eingesetzt werden können.

Groza und Gibeling haben einige prinzipielle Anforderungen an die Eigenschaften der oxidischen Phase aufgestellt, die dazu beitragen sollen, dass die Oxidpartikel während des Einsatzes stabil bleiben und ihre Wirkung nicht verlieren [32]:

- thermodynamische und chemische Stabilität bei Temperaturen bis 1300 K (≈ 1125 °C),
- geringe Löslichkeit der Komponenten in der Matrix und
- niedrige Diffusionsgeschwindigkeit der oxidbildenden Elemente in der Matrix.

Mit einer Schmelztemperatur von 2430 °C [33] ist Y_2O_3 thermodynamisch sehr stabil und wurde daher als eines der ersten Oxide für die Verwendung in ODS-Stählen untersucht [16, 17, 31, 34–36]. Des Weiteren kann durch die Zugabe zusätzlicher Mikrolegierungselemente die Partikelgröße beeinflusst werden [3], was in Abbildung 1 dargestellt ist. Am effektivsten wirkt dabei die Zugabe von Ti, wodurch die Partikelgröße bis hinunter zu 4 nm gesenkt werden kann [3]. Partikel dieser Größenordnung werden Nanocluster (NC) genannt. In Anlehnung an ODS-Stähle werden NC-haltige Stähle auch als nanoclusterverstärkt (NCS, engl. von nanocluster strengthened) bezeichnet. In Ti-haltigen NCS-Stählen treten dann allerdings keine Y_2O_3 -Partikel mehr auf, sondern komplexe Y-Ti-Oxide, wie bspw. Y_2TiO_5 oder $Y_2Ti_2O_5$, die ebenfalls bis zu Temperaturen oberhalb von 2000 °C stabil sind [34]. Die weiteren in Abbildung 1 genannten Legierungselemente verringern zwar ebenfalls die Partikelgröße, dennoch wurde im Vergleich zu Ti-haltigen ODS-Stählen eine geringere Kriechbeständigkeit festgestellt [3].

Die ersten, von Ukai et al. untersuchten ODS-Stähle, enthielten einen Gewichtsanteil von 11 bis 14 % Cr, 1 bis 3 % W, 0,1 bis 0,5 % Ti und 0,1 bis 0,5 % Y_2O_3 und dienten der Optimierung des Ti- und Y_2O_3 -Gehaltes bezüglich der Zugfestigkeit, Kriechbeständigkeit und Kerb-

Oxidpartikelverstärkte (ODS-)Stähle

schlagzähigkeit [16, 17, 35–39]. Vorrangiges Ziel war das Unterbinden einer Vorzugsorientierung und einer Längung der Körner während des Konsolidierens mittels Extrusion für die Herstellung von Hüllrohren. Die Anisotropie der Materialeigenschaften führt bspw. zu einer niedrigeren Kriechbeständigkeit in Umlaufrichtung der Rohre, die durch eine Rekristallisationswärmebehandlung wieder verbessert werden kann [35–37].

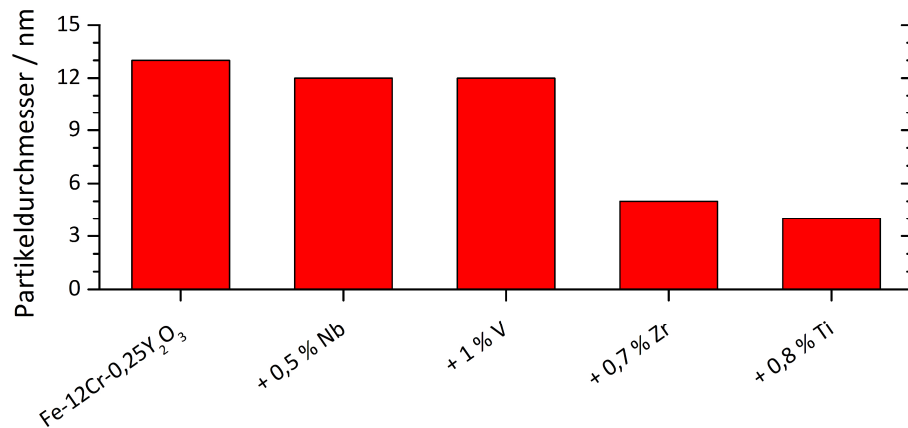


Abbildung 1: Partikelgröße im ferritischen ODS-Stahl Fe-12Cr-0,25Y₂O₃ in Abhängigkeit der Mikrolegierungselemente (nach [3]).

Die Kobe Specialty Tube Company in Japan entwickelte für die Legierung Fe-12Cr-3W-0,4Ti-0,25Y₂O₃ (kurz 12YWT genannt) eine Herstellungsrouten bestehend aus Heißextrusion, Heißwalzen, Warmwalzen und abschließender Wärmebehandlung [40], die die Ausbildung eines feinkörnigen Gefüges ermöglicht, in dem die nanoskaligen Oxidpartikel fein verteilt sind [21]. Die Legierung wurde detailliert am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) untersucht [21, 40, 41]. Die gefundenen, nanoskaligen Partikel waren auch während des Kriechens im Temperaturbereich bis zu 850 °C stabil [22]. Kim et al. untersuchten an dieser Legierung zudem den Einfluss von W und Ti auf die Festigkeit und Kriechbeständigkeit [42]. Am ORNL wurde die mit 12YWT verwandte Legierung 14YWT mit der Zusammensetzung Fe-14Cr-3W-0,4Ti-0,25Y₂O₃ entwickelt [43], die erwartungsgemäß eine ähnliche Partikelverteilung wie 12YWT aufweist [44]. London et al. zeigten, dass neben dem Ti-Gehalt auch der Cr-Gehalt einen Einfluss auf die Partikelgröße hat [45]. Sie verglichen die Partikelverteilung der Legierung Fe-14Cr-0,2Ti-0,3Y₂O₃ mit derselben Legierung ohne Cr und stellten fest, dass in der Cr-haltigen Legierung deutlich mehr und zudem kleinere Partikel zu finden waren [45].

Neben W-haltigen ODS-Stählen wurden auch Mo-haltige und Al-haltige Varianten entwickelt. Mo ist in der ebenfalls am ORNL untersuchten Legierung MA 957 (von International Nickel Company (INCO)) mit der Zusammensetzung Fe-14Cr-1Ti-0,3Mo-0,25Y₂O₃ enthalten. Die Legierung enthält im Ausgangszustand in einem feinkörnigen Gefüge fein verteilte Y-Ti-O-

reiche Partikel [46], ist den W-haltigen Varianten bzgl. Kriechbeständigkeit und Gefügestabilität bei hohen Temperaturen aber unterlegen [46]. Al-haltige Varianten sind die Legierungen PM 2000 (hergestellt von der damaligen Metallwerke Plansee GmbH – jetzt Plansee SE) mit der Zusammensetzung Fe-19Cr-5Al-0,5Ti-0,5Y₂O₃ und MA 956 (hergestellt von Special Metals Corp.) mit der Zusammensetzung Fe-22Cr-6Al-0,3Ti-0,5Y₂O₃ [47]. Dabei konnten in der Legierung PM 2000 keine nanoskaligen Partikel nachgewiesen werden [48]. Infolge der Herstellungsrouten weisen alle Legierungen nach der abschließenden Wärmebehandlung in Walzrichtung verlängerte Körner auf [47]. In Europa wurde zudem der titanfreie, ferritisch-martensitische Stahl ODS-Eurofer97 mit der nominellen Zusammensetzung Fe-9Cr-1,5W-0,4Mn-0,2V-0,11C-0,3Y₂O₃ entwickelt und untersucht [49].

2.2 Austenitische ODS-Stähle

Austenitische Stähle sind bei Hochtemperaturanwendungen bis 600 °C ferritischen Stählen aufgrund ihrer höheren Kriechbeständigkeit überlegen, die sich im Wesentlichen auf die höhere Packungsdichte der kfz Kristallstruktur zurückführen lässt [50]. Diese führt dazu, dass bei gleicher Temperatur die Diffusionskonstanten der Selbstdiffusion, aber auch der Fremdatomdiffusion (z. B. von Cr und Ni) in kfz Eisen etwa zwei Größenordnungen niedriger ist als in krz Eisen [51]. Erst durch die Verstärkung ferritischer Stähle mit Oxidpartikeln erreichen diese eine mit den klassischen hochwarmfesten, austenitischen Stählen vergleichbare Kriechbeständigkeit [39]. Theoretisch sollte dieselbe kriechbeständigkeitssteigernde Wirkung der Oxidpartikel, die in ferritischen Stählen beobachtet wird, auch auf austenitische Stähle übertragen werden können. Aus diesem Grund sind austenitische ODS-Stähle in den vergangenen Jahren in den Fokus der Werkstoffentwicklung gerückt. Neben einer verbesserten Kriechbeständigkeit ergeben sich weitere Vorteile aus der Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit dieser Werkstoffklasse. Für den Einsatz in Fusions- oder Kernspaltungsreaktoren kommen klassische austenitische Stähle aufgrund ihrer Neigung zur Porenbildung unter Neutronenbestrahlung bisher nicht in Frage. Da diese Porenbildung in ferritischen Stählen durch Oxidpartikel verringert werden kann, wird sich ein ähnlich positiver Effekt auch in austenitischen ODS-Stählen erhofft. Technische Herausforderungen bringt das mechanische Legieren (detaillierte Beschreibung in Kapitel 3.1) zur Herstellung der zu sinternenden Pulver mit sich. Durch die hohe Duktilität der kfz, elementaren oder vorlegierten Pulver wird während des Mahlens meist ein Verschweißen der Pulver mit den Mahlkugeln bzw. der Mahlbecherwand beobachtet [28, 52, 53], das in der veröffentlichten Literatur meist nicht weiter diskutiert wird. Dieses Verschweißen hat einen starken Rückgang der Pulverausbeute zur Folge. In vielen Fällen kommen daher Mahlhilfsmittel (PCA von engl. process control agent) wie z. B. Alkohole [54–57] zum Einsatz, die die Pulverausbeute erhöhen, aber zu einer Verunreinigung des Materials mit C, O und eventuell sogar H führen können und damit des-

Oxidpartikelverstärkte (ODS-)Stähle

sen Eigenschaften beeinflussen. Auch das Mahlen in Stickstoffatmosphäre kann die Pulverausbeute erhöhen. Dies hat allerdings einen höheren Stickstoffgehalt des Materials zur Folge, der den bisherigen Untersuchungen zufolge keinen ausgeprägt negativen Einfluss auf die Materialeigenschaften hat [52, 58–60].

Bei den bisher untersuchten austenitischen ODS-Stählen handelt es sich meist um Abwandlungen der folgenden vom American Iron and Steel Institute (AISI) registrierten Stähle:

- AISI 304 (Fe-18Cr-10Ni in Ma.%) [53, 57, 60, 61] - entspricht dem Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4301 in Deutschland [62],
- AISI 316 (Fe-17Cr-12Ni-2Mo) [53, 60, 63, 64] - entspricht 1.4401 [62] und
- AISI 310 (Fe-25Cr-20Ni-2Mn-1,5Si) [53, 60] - entspricht 1.4335 [62].

Für die Bezeichnung der ODS-Varianten dieser Stähle wird im Folgenden „AISI“ durch „ODS“ ersetzt (z. B. ODS 304). Phaniraj et al. untersuchten zudem eine Al-haltige Legierung [24, 65]. Um die Hochtemperatureigenschaften zu verbessern, ersetzten Gräning et al. [28] und Straßberger et al. [66] in ihren Legierungen Mo durch W.

Das mechanische Legieren erfolgt entweder mit elementaren oder vorlegierten Pulvern, die zusammen mit Y_2O_3 -Pulver und in vielen Fällen mit weiteren Mikrolegierungselementen wie Ti und/oder Hf gemahlen wurden. Für das Konsolidieren wird meist heißisostatisches Pressen (HIP von engl. hot isostatic pressing), teilweise mit anschließendem Schmieden und Heißwalzen, eingesetzt [53, 60], vereinzelt auch Heißextrusion [28]. Im Vergleich mit den austenitischen Stählen AISI 304 und AISI 316 weisen die ODS-Varianten in den bisher veröffentlichten Arbeiten durchgängig verbesserte Eigenschaften auf. So wird im Kriechversuch bei 650 °C in ODS 316 eine um eine Größenordnung niedrigere stationäre Dehnrates festgestellt als in AISI 316 ohne Oxidpartikel [67]. Außerdem sind Streckgrenze und Zugfestigkeit von ODS 304 sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 700 °C etwa doppelt so hoch wie die Vergleichswerte der oxidpartikelfreien Variante [25]. Darüber hinaus war die Massenzunahme von ODS 304 im Oxidationsversuch geringer als die von AISI 316 [68]. Die Beispiele zeigen, dass austenitische Stähle grundsätzlich ein großes Potential zur Verbesserung durch nanoskalige Oxidpartikel besitzen. Die Vielzahl der Prozessrouten für die Herstellung inklusive zahlreicher verschiedener Umformungs- und Wärmebehandlungsschritte nach der Konsolidierung schränkt die Reproduzierbarkeit und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Stähle jedoch stark ein.

3 Methoden und Grundlagen

3.1 Mechanisches Legieren

Für die Herstellung einer Reihe oxidpartikelverstärkter Werkstoffe (Nickelbasis-Superlegierungen, Kupfer, Silber, AlTiCr, Stähle) hat sich das mechanische Legieren (MA von engl. mechanical alloying) als geeigneter Legierungsprozess erwiesen [8–12, 15, 18, 19, 69, 70]. Im Falle der ODS-Stähle werden auf diese Weise mehrere Gefügeeigenschaften gezielt eingestellt:

- eine homogene Verteilung der Legierungselemente,
- eine Korngröße im Submikrometer-Bereich sowie
- die homogene Verteilung der oxidischen Partikel im Werkstoff.

Als Ausgangsstoff dienen Pulver, die elementar, als Vorlegierung oder als Oxide vorliegen. Das mechanische Legieren basiert auf der Einbringung massiver mechanischer Verformung in diese Pulver, die mit fortschreitender Dauer zur Legierungsbildung führt. Hierfür werden verschiedene Mühlentypen eingesetzt. Die in dieser Arbeit untersuchten Legierungen werden in einem Attritor oder in einer Planetenkugelmühle hergestellt. In beiden Fällen werden die Ausgangspulver sowie die benötigten Mahlkugeln zunächst unter Ar-Schutzgasatmosphäre in einen zylindrischen Behälter gegeben.

Bei Attritormühlen befindet sich in der Mitte ein Rotor, der sich während des Mahlprozesses dreht und die Mahlkugeln sowie das Pulver in Bewegung versetzt. Planetenkugelmühlbehälter enthalten dagegen keinen zusätzlichen Rotor. Die Behälter werden auf einer Planetenscheibe montiert. Sowohl die Behälter als auch die Planetenscheibe drehen sich, allerdings in entgegengesetzte Richtungen. Im Idealfall führt diese Rotation zu einer Flugbewegung der Mahlkugeln von einer Behälterwand zur anderen.

Abbildung 2 stellt die beim mechanischen Legieren ablaufenden Prozesse schematisch dar. Das Einquetschen der Pulverteilchen bei der Kollision von Mahlkugeln untereinander sowie der Mahlkugeln mit der Behälterwand führt zu einer hohen mechanischen Verformung der Ausgangspulver. Im Anfangsstadium des Mahlens kommt es zunächst zu einem Kaltverschweißen von Pulverteilchen, die sich z. B. zwischen zwei aufeinanderprallenden Mahlkugeln befinden. Die Neigung zum Kaltverschweißen der Pulverteilchen steigt dabei mit zunehmender Duktilität der beteiligten Werkstoffe an [71]. Durch die eingebrachte Verformung bildet sich in den kaltverschweißten Pulverteilchen eine Schichtstruktur aus. Währenddessen steigt die Pulverteilchengröße zunächst an. Die Verformung führt außerdem zu einer Verfestigung der Pulverteilchen. Neben dem Kaltverschweißen tritt dann als konkurrierender Prozess das Aufbrechen der Pulverteilchen auf. Damit ist eine Verringerung ihrer Größe verbunden. Über den Großteil der Mahldauer befinden sich beide Prozesse im Gleich-

gewicht, sodass sich die Pulverteilchengröße nicht mehr weiter ändert. Gleichzeitig verringert sich die Schichtdicke in den Pulverteilchen, während der Grad der Verformung zunimmt, was eine Zunahme der Versetzungsdichte zur Folge hat. Die Bedeutung dieser Versetzungen für die Bildung übersättigter Mischkristalle durch mechanisches Legieren wird anhand eines von Schwarz vorgestellten Modells deutlich [72]. Demnach erfolgt die Diffusion von einer Phase in eine benachbarte Phase entlang von Versetzungskernen [72]. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion entlang der Versetzungen beträgt nur etwa 30 bis 40 % der Aktivierungsenergie für Volumendiffusion und findet daher bereits bei niedrigeren Temperaturen statt [72]. Da sich die Versetzungen in den Pulverteilchen nur im Falle von Kollisionen mit Mahlkugeln oder der Behälterwand bewegen, können Atome der einen Phase während der Ruhezeit der Versetzungen bis zu 10 nm in die zweite Phase diffundieren [72]. Auf diese Weise entsteht eine Fremdatomanreicherung entlang der Versetzungen, in der deren Konzentration höher als im Gleichgewichtszustand sein kann [72]. Außerdem kann selbst in Fällen positiver Mischungsenthalpie Diffusion auftreten, falls der Energiegewinn aufgrund der Gitterrelaxation infolge der Segregation von Fremdatomen am Versetzungskern, überwiegt [72]. Führt ein Kollisionsereignis zum Gleiten einer Versetzung, können die Fremdatome der Versetzung nicht folgen und bleiben zurück [72]. Die wiederholte Diffusion entlang der Versetzungen und deren anschließendes Gleiten führen zur Bildung von übersättigten Mischkristallen durch mechanisches Legieren [72].

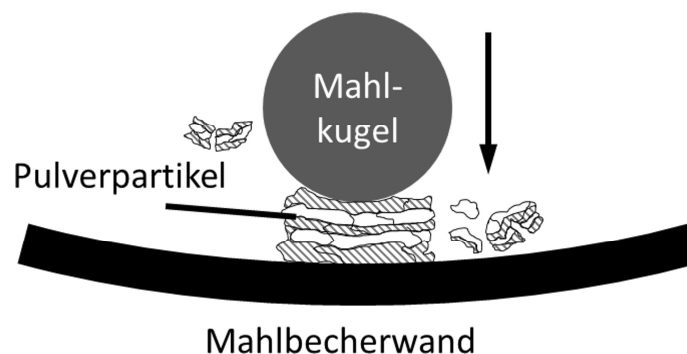


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Aufprall der Mahlkugel auf die Mahlbecherwand während des mechanischen Legierens.

Der bis hierhin diskutierte Ablauf des mechanischen Legierens gilt zunächst nur für den Einsatz duktiler Komponenten. Im Falle von ODS-Stählen werden neben den metallischen Ausgangspulvern aber auch Y_2O_3 -Pulver eingesetzt, die spröde sind. Suryanarayana erklärt für diesen Fall, dass die spröden Oxidpartikel beim Kaltverschweißen zunächst in den Grenzflächen der duktilen Pulverteilchen eingebettet werden [71]. Im weiteren Mahlverlauf können sie im Zuge der immer dünner werdenden Schichten und des wiederholten Aufbrechens und erneuten Kaltverschweißens homogen in den Partikeln verteilt werden. Verschiedene Arbei-

ten an ODS-Stählen äußern dagegen die Vermutung, dass in ferritischen ODS-Stählen das eingebrachte Y_2O_3 -Pulver während des mechanischen Legierens nicht nur verteilt, sondern sogar in der Eisenmatrix aufgelöst wird [22, 34, 41, 46, 73].

Beim mechanischen Legieren von extrem duktilen, meist kfz Metallen, kann es infolge der Wärmeentwicklung zum Verschweißen der Pulverteilchen mit der Mahlbehälterwand kommen. Bei Raumtemperatur ist dann meist die Verwendung von Mahlhilfsmitteln, z. B. Stearinsäure oder Ethanol, notwendig, die zu einer Verunreinigung des Pulvers führen. Um den Einsatz von Mahlhilfsmitteln zu vermeiden, kann der Mahlprozess bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, bei denen die Pulver deutlich spröder sind. Üblicherweise werden die Mahlbecher hierfür mit flüssigem Stickstoff gekühlt [12, 70].

3.2 Konsolidieren

Für das Konsolidieren der mechanisch legierten Pulver werden verschiedene Methoden verwendet. Weit verbreitet sind das Heißextrudieren [16, 17, 22, 36, 43, 46] oder das heißisostatische Pressen [73, 74].

Bei der Heißextrusion wird das zu konsolidierende Pulver in einen Behälter gegeben, der evakuiert und anschließend verschweißt wird. Der Behälter wird zunächst erhitzt und das Material im Folgenden extrudiert. In dem entstandenen Stangenmaterial sind eine kristallographische Vorzugsorientierung sowie eine Längung der Körner in Extrusionsrichtung zu beobachten, die sich je nach Anwendung unterschiedlich auf die mechanischen Eigenschaften auswirken können [17, 36].

Beim heißisostatischen Pressen wird das Pulver in einen verformbaren, dichten Behälter gegeben. Der Sinterprozess findet unter hohem, isostatischem Druck (~ 100 bar) und bei hohen Temperaturen (bis 2000 °C) in einem Druckbehälter statt. Das konsolidierte Bauteil hat in diesem Fall isotrope Materialeigenschaften, allerdings sind die Prozessdauern mit mehreren Stunden relativ lang.

Eine schnellere Alternative hierzu bietet das feldunterstützte Sintern (FAST von engl. field assisted sintering, oder auch SPS von engl. spark plasma sintering) [75]. Dabei wird das zu konsolidierende Pulver in eine Kohlenstoffmatrize gefüllt und mithilfe zweier Druckstempel uniaxial gepresst. Gleichzeitig werden an der Matrize Gleichstrompulse angelegt. Da der Strom durch die relativ kleinen Kontaktflächen der einzelnen Pulverteilchen fließen muss, ergeben sich dort hohe Stromdichten. Im Zusammenspiel mit dem im Vergleich zum Partikelvolumen höheren elektrischen Widerstand folgt daraus eine starke, lokale Erwärmung, die ein Sintern des Materials ermöglicht. Die Erwärmung erfolgt dabei mit mehreren 100 K/min. Die benötigte Haltezeit beträgt ebenfalls nur wenige Minuten und führt zu einer nahezu vollständigen Verdichtung des Festkörpers. Beim HIP betragen die Heizraten dagegen nur etwa 15 K/min und die Haltezeit bei Sintertemperatur mehrere Stunden [73]. Mithil-

fe des feldunterstützten Sinterns kann somit die Prozessdauer deutlich verkürzt werden. Außerdem zeigen die resultierenden Gefüge nahezu keine kristallographische Vorzugsorientierung und keine Kornlängung, sodass die Materialeigenschaften in solchen Werkstücken isotrop sind. Für die Einstellung der ultrafeinen Korngröße und die Bildung nanoskaliger Partikel in ODS-Stählen ist zudem die kurze Haltezeit bei der Sintertemperatur von Vorteil, da auf diese Weise einem starken Korn- bzw. Partikelwachstum während des Sinterns vorgebeugt werden kann. Wird eine maximale Konsolidierungstemperatur von höchstens 1150 °C gewählt, werden zudem kleinere Partikelgrößen bei gleichzeitig höherer Partikel-dichte erreicht [23].

3.3 Atomsondentomographie

3.3.1 Prinzip der Atomsondentomographie

Die Atomsondentomographie (APT von engl. atom probe tomography) ermöglicht die dreidimensionale, chemische Untersuchung von Werkstoffen mit nahezu atomarer Auflösung. Das Funktionsprinzip basiert auf der Feldverdampfung einzelner Atome aus einer dünnen Spitze (Spitzendurchmesser < 100 nm, Spitzenlänge ~ 3 µm) mittels Spannungs- oder Laserpuls und wurde in der Literatur bereits detailliert beschrieben [76–79]. Der Begriff Feldverdampfung beschreibt die feldinduzierte Verdampfung der Atome und leitet sich aus dem im Englischen verwendeten Begriff „field evaporation“ ab. Die Beschreibung in diesem Kapitel bezieht sich auf die Verwendung einer Atomsonde mit lokaler Lochgegenelektrode (LEAP von engl. local electrode atom probe). Eine Skizze ihres prinzipiellen Aufbaus ist in Abbildung 3 gezeigt.

An die Probenspitze wird eine stationäre Hochspannung (typischerweise zwischen 0,5 und 11 kV) angelegt, bei der noch keine Feldverdampfung stattfindet. Die für die Feldverdampfung benötigte elektrische Feldstärke E_{el} wird über

$$E_{el} = \frac{U}{k_f \cdot r_s} \quad (1)$$

berechnet [77]. Darin ist U die angelegte Spannung, r_s der Radius der Spitze und k_f der geräte- und materialspezifische Feldfaktor, der für typische Spitzengeometrien zwischen 3 und 8 liegt [77]. Mithilfe eines zusätzlichen Spannungspulses kann die notwendige Feldverdampfungs-feldstärke überschritten werden und während des Pulses kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Atom feldverdampft werden. Mittels Laserpuls und der damit einhergehenden temporären Temperaturerhöhung in der Spitze kann die benötigte Feldstärke dagegen abgesenkt werden und es kann ebenfalls zur Feldverdampfung kommen. Bei der Feldverdampfung werden die Atome ionisiert, durch die zwischen Spitze und Lochgegenelektrode angelegte Spannung auf einen zweidimensionalen Detektor beschleunigt und dort

detektiert. Dabei wird auch die Zeit zwischen Puls und Detektorsignal gemessen. Die Verwendung eines Reflektrons kann Unterschiede in der kinetischen Energie durch unterschiedliche Verdampfungszeitpunkte während eines Spannungspulses ausgleichen.

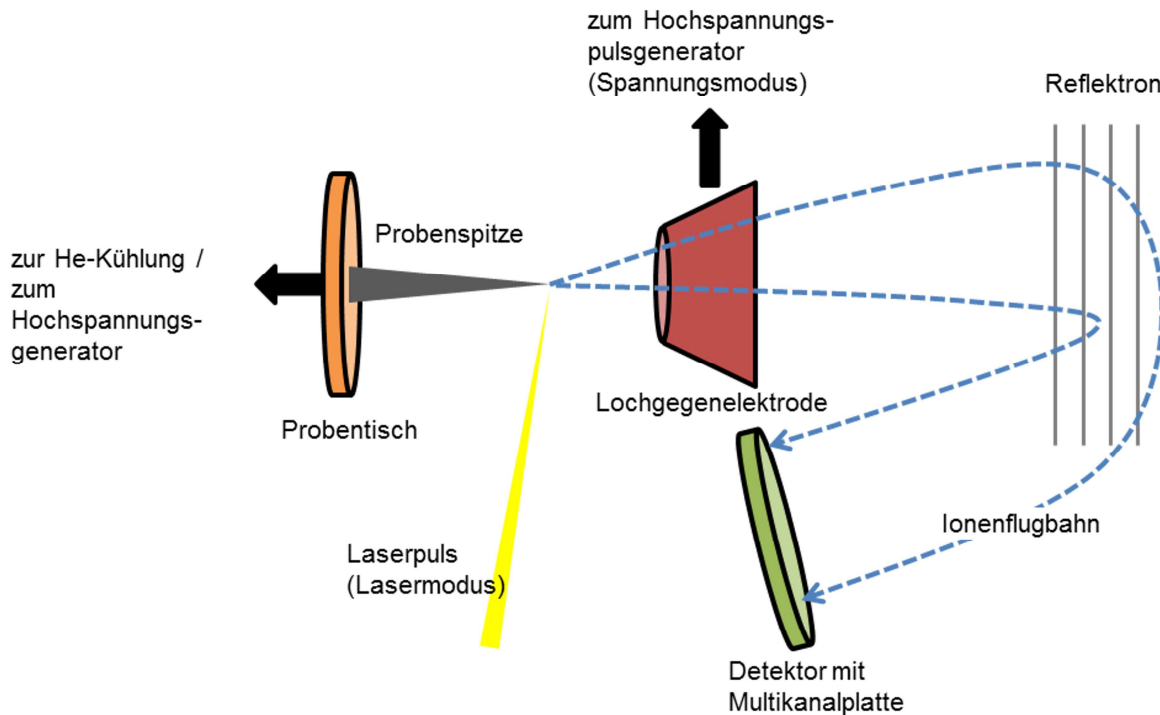


Abbildung 3: Prinzipieller Aufbau einer Atomsonde mit Lochgegenelektrode und Reflekttron.

Bei einer erfolgreichen Atomsondenuntersuchung werden über jedes detektierte Ion zunächst lediglich vier Informationen erfasst:

- die x- bzw. y-Position des Auftreffpunktes auf den Detektor, die sich mithilfe des Laufzeitdetektors bestimmen lassen,
- eine fortlaufende Zahl, die die Reihenfolge der auftreffenden Ionen wiedergibt und
- die Flugzeit t_F des Ions, die abhängig ist vom Verhältnis der Masse m zur Ladung q des Ions.

Nachdem die Flugzeit in der Atomsonde durch die Untersuchung eines bekannten Elements (meist Al oder Si) kalibriert wurde, kann aus den Flugzeiten der eigentlichen Untersuchung ein Massenspektrum erstellt werden, in dem dargestellt wird, wie häufig Ionen mit einem bestimmten m/q -Verhältnis auf den Detektor getroffen sind. Die Einheit des m/q -Verhältnisses ergibt sich demnach aus der Atommasse (in u) und der Elementarladung (in e) und lautet u/e. Es hat sich allerdings die Verwendung der Einheit Dalton (Da) durchgesetzt.

Diese Einheit wird daher auch in dieser Arbeit verwendet, obwohl sie streng genommen nur eine veraltete Einheit der Atommasse ist.

Als Massenauflösung $m/\Delta m$ wird meist die Halbwertsbreite (FWHM von engl. full width at half maximum) der Peaks im Massenspektrum angegeben. Sie ist stark von den Messparametern abhängig und liegt für Untersuchungen im Lasermodus bei 1000, im Spannungsmodus dagegen nur bei 500 [77]. Diese Auflösung ist ausreichend, um im Massenspektrum die Isotope der einzelnen Elemente unterscheiden zu können. Es kann allerdings auch zur Feldverdampfung komplexer Moleküle kommen. Dabei kann die Massenauflösung des Geräts zu gering sein, um die m/q -Unterschiede aufzulösen, sodass Peaküberlagerungen verschiedener Ionen auftreten und Peaks nicht mehr eindeutig einem Ion zugeordnet werden können. Einen Überblick der in NCS-Stählen am häufigsten beobachteten Peaküberlagerungen gibt Tabelle 1. Peaks, zu denen mehrere Ionenarten beitragen, werden zunächst nach dem Hauption des Peaks benannt. Dabei kann der Beitrag zu einem Peak mithilfe der natürlichen Isotopenhäufigkeit des betrachteten Elements abgeschätzt werden.

Tabelle 1: Übersicht der wichtigsten Peaküberlagerungen in ODS-Stählen.

m/q / Da	Ionen der möglichen Peaküberlagerung	
16	O ⁺	O ₂ ²⁺
24	Ti ²⁺	C ₂ ⁺
36	C ₃ ⁺	FeO ²⁺
25 bzw. 50	Ti ²⁺ bzw. Ti ⁺	Cr ²⁺ bzw. Cr ⁺
27 bzw. 54	Cr ²⁺ bzw. Cr ⁺	Fe ²⁺ bzw. Fe ⁺
29 bzw. 58	Fe ²⁺ bzw. Fe ⁺	Ni ²⁺ bzw. Ni ⁺
32 bzw. 64	Ni ²⁺ bzw. Ni ⁺	TiO ²⁺ bzw. TiO ⁺

Aus dem erhaltenen Datensatz erfolgt eine computergestützte Rekonstruktion der Probe, die es ermöglicht, die Position einzelner Atome in der feldverdampften Spitze nachzuvollziehen. Hierzu muss das kegelförmige Volumen mit halbkugelförmiger Spitze zunächst definiert werden. Dies kann durch Auflösen von Gleichung (1) nach r_S erfolgen. Der Verlauf der stationären Spannung U bestimmt dann den Spitzenradius und damit das Volumen, da E_{e1} und k_F im Falle homogener Materialien nahezu konstant sind. In Proben mit Schichtstrukturen oder Ausscheidungen ist das Feldverdampfungsfeld E_{e1} meist nicht konstant. Das Volumen kann dann auch mithilfe rasterelektronenmikroskopischer (REM-)Aufnahmen der Spitze vor und idealerweise auch nach der APT-Untersuchung festgelegt werden.

Anschließend wird das Volumen von der Spitze aus aufgefüllt, indem die Ionen in ihrer detektierten Reihenfolge entsprechend der x - und y -Positionen in das vorgegebene Volumen gesetzt werden. Dabei steigt die z -Koordinate u. a. unter Berücksichtigung der Atomvolumina der vorherigen Ionen, sowie anderer Korrekturen, sukzessive an, sodass die Spitze entlang ihrer Längsachse rekonstruiert wird [80].

3.3.2 Methoden zur Partikelidentifizierung

Im Bereich der Charakterisierung von NCS-Stählen eignet sich die Atomsondentomographie insbesondere für die Untersuchung der oxidischen Partikel, deren Abmessungen in der Größenordnung weniger Nanometer liegen. Somit können lokal in einem begrenzten Volumen Aussagen über Größe, Verteilungsdichte und die chemische Zusammensetzung der Oxidpartikel gewonnen werden.

Es existieren verschiedene Methoden, um Partikel in einer rekonstruierten Probenspitze identifizieren zu können. Für Ausscheidungen in der Größenordnung mehrerer Nanometer kann das rekonstruierte Probenvolumen in Voxel (gewöhnlich $\geq 1 \text{ nm}^3$) eingeteilt werden. Anhand der Atomkonzentrationen in den Voxeln kann entschieden werden, ob diese zu einer Ausscheidung oder zur Matrix gehören. Mithilfe von Isokonzentrationsflächen können somit Ausscheidungen in der Matrix dargestellt werden.

Dieser konzentrationsbasierte Ansatz ist nicht mehr zielführend, wenn Partikel aus wenigen Atomen bestehen und daher mit sinnvollen Voxelgrößen nicht dargestellt werden können. Ein für solch kleine Partikel (ab 5 Atomen [81]) verbreitet eingesetzter Algorithmus, ist die Methode des maximalen Abstandes (engl. maximum separation method) [82, 83]. Sie basiert auf der Annahme, dass der Abstand zwischen Ionen, die Partikel bilden, kleiner ist als der mittlere Abstand von Ionen, wenn diese über das Probenvolumen zufällig verteilt vorliegen. Für die Partikelidentifizierung werden daher eine oder mehrere Ionensorten ausgewählt. Diese werden im Folgenden als Partikelionen bezeichnet. Sie bilden ein Partikel, wenn eine Mindestanzahl N_{\min} von Partikelionen einen Abstand voneinander haben, der kleiner eines maximalen Abstandes d_{\max} ist. In Abbildung 4 ist die Methode des maximalen Abstandes für den zweidimensionalen Fall schematisch dargestellt. Die blauen Punkte sind als Partikelionen definiert, die gestrichelten Kreise stellen d_{\max} dar und die roten Punkte alle weiteren Ionen der Probe. Für den Fall $N_{\min} = 4$ bilden die vier blauen Partikelionen am linken Rand ein Partikel. N_{\min} und d_{\max} werden so gewählt, dass keine Partikel aus zufällig gehäuft auftretenden Ionen gebildet werden. d_{\max} liegt normalerweise zwischen 0,5 und 1 nm [43, 44]. Alle Ionen, die nicht als Partikelionen definiert sind, werden ebenfalls zu einem Partikel gezählt, falls sie in einem Abstand kleiner l um die primären Partikelatome liegen [82], wobei meist $l \leq d_{\max}$ gewählt wird. Damit sollen alle Ionen erfasst werden, die zwischen den Ionen liegen, die zur Partikelidentifizierung verwendet wurden. Laut Williams et al. sollte $l > d_{\max}/\sqrt{2}$ gelten, damit alle Ionen im Partikelinnern erfasst werden [84]. Für $l = d_{\max}$ werden alle in Abbildung 4b gelb markierten Ionen zu dem zuvor bestimmten Partikel hinzugezählt. Der gestrichelte Kreis definiert hier den Abstand l .

Auf diese Weise entsteht allerdings auch eine Ionenhülle um das Partikel, die es künstlich vergrößert. Vaumousse et al. entwickelten daher die Methode weiter und führten als zusätzlichen Parameter den Erosionsabstand d_{er} ein [82], für den $d_{\text{er}} \leq d_{\max}$ gilt. Ausgehend von allen Ionen, die nach den zuvor durchgeführten Schritten nicht zu einem Partikel gehören,

werden diejenigen Ionen aus Partikeln entfernt, die innerhalb des Abstands d_{er} liegen. d_{er} wird in Abbildung 4c von den gestrichelten Kreisen dargestellt. Die in dieser Abbildung gelb-rot gestreift dargestellten Ionen wurden im vorherigen Schritt zum Partikel gezählt und werden im Erosionsschritt wieder entfernt. Das endgültige Partikel bilden nur die vier blauen Ionen mit dem gelben Ion in ihrer Mitte (im grauen Kasten). Williams et al. stellen fest, dass die oben eingeführten Parameter für die Methode des maximalen Abstandes für jeden Datensatz individuell bestimmt werden müssen, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten [74]. Die Bestimmung der Parameter wird in Kapitel 6.3.3.3 anhand eines Beispiels detailliert beschrieben.

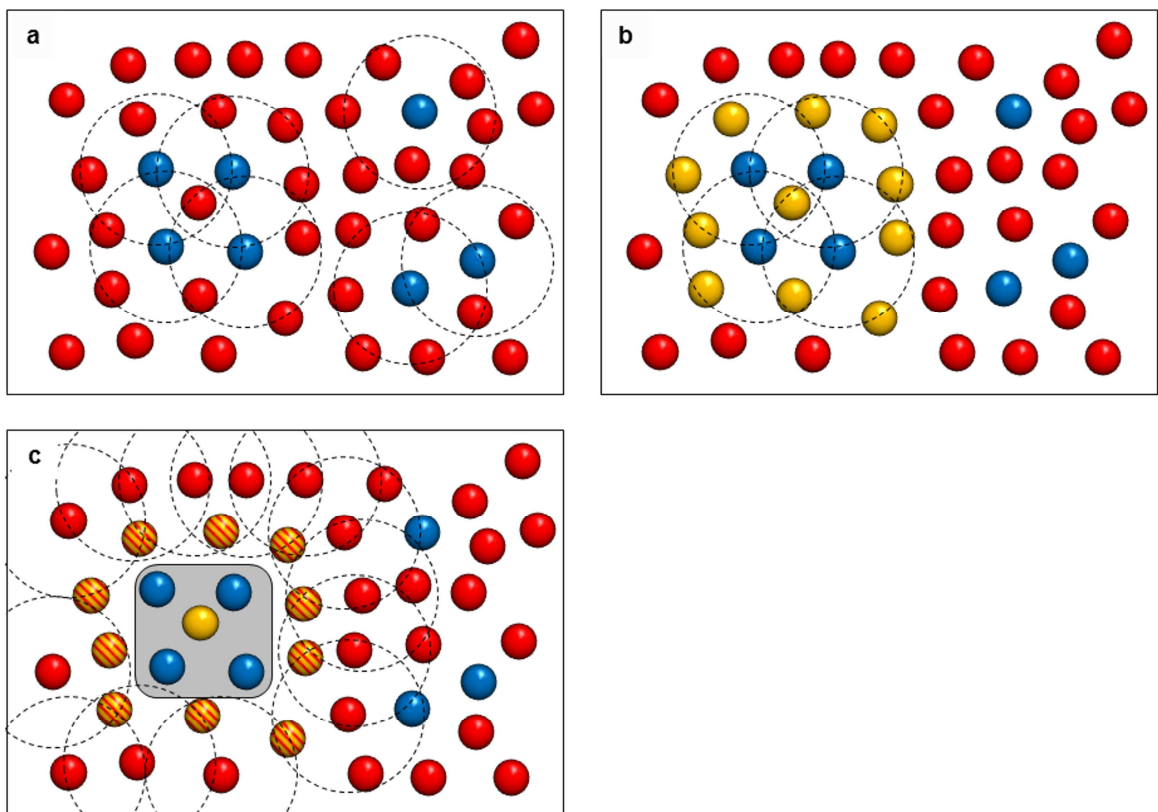


Abbildung 4: Darstellung der Partikelidentifizierung mittels der Methode des maximalen Abstandes im zweidimensionalen Fall. a: Definition der Partikel mit d_{max} um alle Partikelionen (blau). b: Bestimmung aller Nicht-Partikelionen im Abstand l um die Partikelionen (gelb). c: Entfernung der Ionen (gelb-rot gestreift) aus dem Partikel, die im Abstand d_{er} um alle Ionen (rot) liegen, die nach den vorherigen Schritten nicht zum Partikel gezählt wurden. Die Ionen im grauen Kasten bilden das Partikel.

3.4 Härtungsmechanismen

Die Verformung der meisten metallischen Materialien wird bei Raumtemperatur durch die Bewegung von Versetzungen getragen. Diese wechselwirken mit den Verzerrungsfeldern anderer Kristallbaufehler, sodass im Vergleich zum perfekten Kristallgitter die Versetzungsbewegung erst bei einer höheren Spannung einsetzt. Zu den Kristallbaufehlern zählen Fremdatome, andere Versetzungen, Korngrenzen oder Partikel. Die Wechselwirkung kann ausgenutzt werden, um die Festigkeit eines Materials gezielt zu beeinflussen.

Im perfekten Kristallgitter wirkt die Peierls-Spannung σ_0 der Bewegung einer Versetzung entgegen. Sie ist in erster Näherung vom Verhältnis des Abstandes der Netzebenen d_{hkl} und des Betrages des Burgers-Vektors b in Gleitrichtung abhängig [85]:

$$\sigma_0 = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi}{(1-\nu)} \frac{d_{hkl}}{b}\right) \quad (2)$$

Hier sind G der Schubmodul und ν die Poissonzahl. Da d_{hkl} und b in krz Materialien größer sind als in kfz Materialien, nimmt für krz Materialien auch die Peierls-Spannung tendenziell höhere Werte an. σ_0 beträgt für krz Fe etwa 100 MPa [19] während sie für kfz Metalle meist vernachlässigt wird [70].

Die Mischkristallhärtung σ_{MK} berücksichtigt die Festigkeitssteigerung durch das Einbringen der Cr- und/oder Ni-Atome in die Eisenmatrix. Eine festigkeitssteigernde Wirkung resultiert dabei zum einen aus der Verzerrung des Kristallgitters infolge des Größenunterschiedes zwischen Fremdatomen und Matrixatomen (parelastische Wechselwirkung). Zum anderen sorgen auch die veränderten Bindungsverhältnisse in der Umgebung des Fremdatoms für eine Festigkeitsänderung (dielastische Wechselwirkung), die meist über den Unterschied des Schubmoduls zwischen Fremdatomelement und Matrixelement ausgedrückt wird. Unter der Annahme, dass die dielastische Wechselwirkung vernachlässigt werden kann, wird der Beitrag der Mischkristallhärtung wie folgt berechnet [86]:

$$\sigma_{MK} = \frac{MG}{\sqrt{3}} \cdot |\delta|^{3/2} \cdot \sqrt{x} \quad (3)$$

Darin ist M der Taylorfaktor und δ ein Faktor, der die Gitterkonstantenänderung infolge der eingebrachten atomaren Fremdatomkonzentration x beschreibt. Der Taylorfaktor wird für die Beschreibung der Verformung im Polykristall benötigt. In einem Einkristall findet die Gleitung auf dem Gleitsystem mit dem höchsten Schmidfaktor statt. In Polykristallen ist dies nicht ohne Weiteres möglich, da die Verformung kompatibel zu den Nachbarkörnern stattfinden muss. Der Taylorfaktor mittelt die Schmidfaktoren der Gleitsysteme unter der Annahme einer regellosen Textur. Der Schmidfaktor selbst hängt jeweils vom Winkel zwischen Gleitebene bzw. Gleitrichtung und der Belastungsrichtung ab. In kfz Materialien ist bei Raumtemperatur das Gleitsystem $\{111\}\langle 110 \rangle$ aktiv. Tritt in krz Materialien Gleitung nur im

Gleitsystem $\{110\}\langle 111\rangle$ auf, ist der Taylorfaktor demnach für beide Kristallstrukturen mit 3,06 identisch [87]. Für δ gilt mit der Gitterkonstanten a schließlich [86]:

$$\delta = \frac{d \ln(a)}{dx} \quad (4)$$

Die Versetzungshärtung σ_{VS} basiert auf der Wechselwirkung von Versetzungen untereinander. Für das Passieren bzw. Schneiden zweier Versetzungen wird eine zusätzliche Spannung benötigt. Je mehr Versetzungen in einem Werkstoff vorliegen, desto größer ist der Härtungsbeitrag. Die Versetzungshärtung ist demnach von der Versetzungsdichte ρ_{VS} abhängig und kann über Gleichung (5) berechnet werden [88]. Darin ist k_{VS} eine Konstante, die typischerweise Werte zwischen 0,1 und 0,2 annimmt [88].

$$\sigma_{VS} = k_{VS} M G b \sqrt{\rho_{VS}} \quad (5)$$

Die bedeutendsten Beiträge zur Festigkeit leisten die Härtungsbeiträge, die direkt bzw. indirekt von der Verteilung der Oxidpartikel abhängen. Eine direkte Abhängigkeit von der Partikelverteilung ergibt sich für die Partikelhärtung, die die Hinderniswirkung von sich im Korninnern befindenden Partikeln auf die Versetzungen beschreibt. Bei der Verformung müssen gleitende Versetzungen diese Hindernisse mittels Orowan-Mechanismus umgehen. Der Härtungsbeitrag σ_{OR} , der daraus resultiert, lässt sich mithilfe der Orowan-Gleichung (6) berechnen [89].

$$\sigma_{OR} = \frac{M G b}{d_P} \sqrt{\frac{6 f_P}{\pi}} \quad (6)$$

Darin ist f_P der Volumenanteil der Partikel und d_P die Partikelgröße. Der Orowan-Gleichung zufolge, steigt der Härtungsbeitrag an, wenn bei gleichem Volumenanteil die Partikelgröße sinkt.

Die Feinkornhärtung hängt dagegen indirekt von der Partikelverteilung ab, da die Partikel während des Konsolidierens die Korngrenzenbewegung und damit die Vergrößerung einschränken [90]. Auf diese Weise stellen sich beim Sintern Korngrößen in der Größenordnung einiger hundert Nanometer ein. Im polykristallinen Werkstoff setzt die Versetzungsbewegung, wie am Anfang des Kapitels bereits diskutiert wurde, zunächst in Körnern mit dem höchsten Schmidfaktor ein. Die Versetzungen können Korngrenzen in der Regel nicht passieren, da im Nachbarkorn eine andere Orientierung vorliegt. Sie werden daher an der Korngrenze aufgestaut. Die aufgestauten Versetzungen bewirken eine Spannungsüberhöhung, die im Nachbarkorn wiederum zur Aktivierung von Versetzungsquellen führt. Die Spannungsüberhöhung ist abhängig von der Anzahl aufgestauter Versetzungen und nimmt zu, je mehr Versetzungen aufgestaut werden. Da in kleinen Körnern die Anzahl aufgestauter Versetzungen geringer ist, wird für die Verformung eines feinkörnigen Werkstoffes eine hö-

here äußere Spannung benötigt als für einen grobkörnigen Werkstoff, um Versetzungsquellen im Nachbarkorn zu aktivieren. Der Betrag der Feinkornhärtung σ_{HP} infolge der Korngröße d_K wird gemäß der Hall-Petch-Beziehung [91] berechnet:

$$\sigma_{\text{HP}} = \frac{k_{\text{HP}}}{\sqrt{d_K}} \quad (7)$$

Eine Sammlung verschiedener Werte der Hall-Petch-Konstante k_{HP} für ferritische Stähle findet sich bei Schneibel und Heilmaier [20]. Die Werte liegen dort in Abhängigkeit des Werkstoffzustandes zwischen 0,1 und 1,6 MPa·m^{-1/2}. Kashyap bestimmte für den austenitischen Stahl AISI 316 einen Wert von 0,28 MPa·m^{-1/2} [92].

Die Gesamtfestigkeit eines Materials resultiert schließlich aus der Superposition der verschiedenen Härtingsbeiträge. Hierfür sind verschiedene Arten der Überlagerung denkbar, die von Kocks et al. diskutiert werden [93]. Im einfachsten Fall wird die 0,2 %-Streckgrenze $\sigma_{\text{p}0,2}$ aus einer linearen Überlagerung der Härtingsbeiträge berechnet:

$$\sigma_{\text{p}0,2} = \sum_i \sigma_i \quad (8)$$

Alternativ kann die Gesamtfestigkeit allerdings auch durch den betragsmäßig größten Härtingsbeitrag oder die Wurzel aus der Quadratsumme der Härtingsbeiträge nach Gleichung (9) definiert sein [93].

$$\sigma_{\text{p}0,2} = \sqrt{\sum_i \sigma_i^2} \quad (9)$$

Unter der Annahme, dass im Normalfall nicht ein einzelner Härtingsbeitrag die Gesamtfestigkeit eines Werkstoffes bestimmt, ergibt sich aus den genannten Superpositionsprinzipien ein Bereich für die berechnete Festigkeit, der nach oben durch die lineare Überlagerung nach Gleichung (8) und nach unten aus der quadratischen Überlagerung nach Gleichung (9) begrenzt ist.

Welches der genannten Superpositionsprinzipien im Einzelnen angewendet werden sollte, hängt wiederum von der Geometrie, der Dichte und der Stärke der Hindernisse ab, die die jeweiligen Härtingsbeiträge hervorrufen. So handelt es sich Kocks et al. zufolge bei der Peierls-Spannung und der Mischkristallhärtung um Beiträge, die aus schwachen Hindernissen resultieren. Versetzungen und Partikel werden dagegen als starke, diskrete Hindernisse angesehen, während Korngrenzen starke, lineare Hindernisse darstellen. [93]

Kocks et al. stellen fest, dass oftmals eine lineare Superposition der Härtingsmechanismen möglich ist, wenn sich die Größenskala der betrachteten Hindernisse stark unterscheidet. Beispiele sind hier die Überlagerung von Peierls-Spannung mit starken diskreten Hindernissen, also Partikeln (σ_{OR}) bzw. Versetzungen (σ_{VS}) oder die Überlagerung von σ_{OR} bzw. σ_{VS}

Methoden und Grundlagen

mit der Hall-Petch-Härtung σ_{HP} . Dagegen wird die Superposition von Härtungsmechanismen die auf diskreten Hindernissen ähnlicher Stärke beruhen (z. B. σ_{OR} und σ_{VS}) besser durch die Überlagerung nach Gleichung (9) beschrieben. [93]

Da sich nach Kocks et al. die meisten der für die Gesamtfestigkeit der untersuchten Werkstoffe relevanten Härtungsmechanismen linear überlagern lassen, wird im Rahmen dieser Arbeit $\sigma_{p0,2}$ mit Hilfe nachfolgender Gleichung berechnet:

$$\sigma_{p0,2} = \sigma_0 + \sigma_{MK} + \sigma_{VS} + \sigma_{OR} + \sigma_{HP} \quad (10)$$

4 Untersuchte Werkstoffe

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wurden in der Vergangenheit kommerziell oder für den wissenschaftlichen Zweck in größeren Mengen hergestellte ferritische ODS-Stähle untersucht, wie z.B. 14YWT, MA 957 oder PM 2000. All diese Legierungen enthalten neben Fe, Cr, Ti und Y_2O_3 weitere Legierungselemente wie W, Mo oder Al, die alle einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes (z.B. durch zusätzliche Mischkristallhärtung oder Partikelhärtung) haben. Bei der Untersuchung der grundlegenden Härtungsmechanismen im Rahmen dieser Arbeit erschweren diese Elemente somit die Aufschlüsselung verschiedener Beiträge zu den mechanischen Eigenschaften. Aus diesem Grund wird sich bei der Legierungsauswahl auf die minimal notwendige Anzahl von Elementen beschränkt. Um dennoch eine gewisse Vergleichbarkeit zu den bisherigen Literaturdaten zu ermöglichen, findet eine Orientierung an bereits existierenden Legierungssystemen statt.

Einen Überblick über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen bietet Tabelle 2. Für die ferritische Legierung wird die Zusammensetzung Fe-14Cr-0,4Ti-0,25 Y_2O_3 (in Ma.%) ausgewählt, die bis auf das fehlende W mit der Legierung 14YWT identisch ist. Außerdem wurden zwei austenitische Legierungen mit gleichem Gehalt an Ti und Y_2O_3 hergestellt. In der ersten Legierung Fe-16Cr-16Ni-0,4Ti-0,25 Y_2O_3 wurde der Cr-Gehalt im Vergleich zu den ferritischen Stählen nur geringfügig erhöht und so viel Ni hinzugegeben, dass nach dem Schaeffler-Diagramm [94] eine einphasige, austenitische Legierung entsteht. Als zweite Legierung wird eine hoch-chromhaltige Legierung der Zusammensetzung Fe-25Cr-20Ni-0,4Ti-0,25 Y_2O_3 gewählt, die vom bereits existierenden austenitischen Stahl AISI 310 abgeleitet ist. Diese Legierung wird im Rahmen des Programms „Energieeffizienz, Materialien und Ressourcen“ (EMR) des Forschungsbereiches „Energie“ der Helmholtz-Zentren untersucht [95].

Insgesamt werden sechs Legierungen mit den oben genannten Zusammensetzungen und zum Teil verschiedenen Prozessrouten hergestellt und charakterisiert. Zur einfacheren Unterscheidung werden für die einzelnen Proben kürzere Bezeichnungen eingeführt. Die Probenbezeichnung beginnt in jedem Fall mit Fe. Daran schließt sich der Cr-Gehalt (in Ma.%) und, falls vorhanden, der Ni-Gehalt (in Ma.%) an. Abschließend folgt eine Buchstabenkombination, die einen Hinweis auf die prozess- bzw. mikrostrukturbedingte Besonderheit der Legierung gibt. Die untersuchten Legierungen sind in Tabelle 2 unter der entsprechenden Zusammensetzung mit ihren jeweiligen Besonderheiten aufgelistet.

Untersuchte Werkstoffe

Tabelle 2: Nominelle Zusammensetzungen und Kurzbezeichnungen der hergestellten Legierungen (in Ma.%).

Legierungssystem	Fe	Cr	Ni	Ti	Y₂O₃
Fe-14Cr-0,4Ti-0,25Y₂O₃	Rest	14	-	0,4	0,25
→ Fe14 UM	unimodale Korngrößenverteilung				
→ Fe14 BM	bimodale Korngrößenverteilung				
Fe-25Cr-20Ni-0,4Ti-0,25Y₂O₃	Rest	25	20	0,4	0,25
→ Fe25/20 RT	bei Raumtemperatur gemahlen und aus elementaren Pulvern hergestellt				
→ Fe25/20 CT4	bei Kryotemperatur für 4 h gemahlen und aus gasverdünster Fe25Cr20Ni-Vorlegierung hergestellt				
→ Fe25/20 CT16	bei Kryotemperatur für 16 h gemahlen und aus gasverdünster Fe25Cr20Ni-Vorlegierung hergestellt				
Fe-16Cr-16Ni-0,4Ti-0,25Y₂O₃	Rest	16	16	0,4	0,25
→ Fe16/16 RT	bei Raumtemperatur gemahlen und aus elementaren Pulvern hergestellt				

5 Experimentelle Durchführung

5.1 Ausgangspulver

Für die Herstellung der ferritischen und austenitischen ODS-Legierungen aus elementaren Ausgangspulvern wurden Fe-, Cr-, Ni- und Ti-Pulver mit einer Reinheit von 99,2 % oder besser sowie einer Pulverteilchengröße $< 45 \mu\text{m}$ eingesetzt (Thermo Fisher (Kandel) GmbH). Außerdem wurde Y_2O_3 -Pulver mit $d_{50} = 1,29 \mu\text{m}$ verwendet.

Für austenitische ODS-Legierungen wurde neben der Herstellung aus elementaren Pulvern auch die Herstellung unter Verwendung einer Vorlegierung aus Fe, Cr und Ni untersucht. Dadurch soll nach dem mechanischen Legieren eine höhere Homogenität des Pulvers erreicht werden. Zusätzlich soll eine prozessbedingte Änderung der chemischen Zusammensetzung verhindert werden. Hierfür wurde eine pulverförmige Vorlegierung mittels Gasverdüsen hergestellt und anschließend mit Ti- und Y_2O_3 -Pulver mechanisch legiert. Für die Vorlegierung wurden zunächst 8 Stäbe mit der Zusammensetzung Fe25Cr20Ni (in Ma.%) aus elementarem Fe-, Cr- und Ni-Kompaktmaterial (Reinheit der Elemente von 99,2 % oder besser, Thermo Fisher (Kandel) GmbH) durch Gießen in eine wassergekühlte Kupferkokille mithilfe eines Lichtbogenofens (Lichtbogenofen AM/0.5, Edmund Bühler GmbH) hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der Stäbe wurde mittels optischer Emissionsspektalanalyse (Funken-OES von engl. optical emission spectroscopy, ES 750-CA, OBLF Spektrometrie GmbH) überprüft und die Zusammensetzung des letzten Stabes entsprechend angepasst. Die Stäbe wurden anschließend in einer Stickstoffatmosphäre gasverdüst (Atomiser AU1000, Indutherm Erwärmungsanlagen GmbH). Aus dem gasverdüsten Pulver wurde die Fraktion mit einer Partikelteilchengröße $> 25 \mu\text{m}$ und $< 100 \mu\text{m}$ herausgesiebt und für das mechanische Legieren verwendet.

5.2 Mechanisches Legieren und Konsolidieren

Beim mechanischen Legieren wurden insgesamt drei verschiedene Prozessvarianten verwendet. Allen Verfahren ist gemein, dass die zu mahlenden Pulver unter Ar-Schutzgas zusammen mit den Mahlkugeln im Kugel-zu-Pulver-Masseverhältnis von 10:1 in die Mahlbehälter gegeben wurden. Ziel ist jeweils die möglichst homogene Verteilung aller Elemente im hergestellten Pulver.

Die Pulver der ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM wurden in einem Attritor (Simoloyer CM01, Zoz GmbH) gemahlen. Es wurden Stahl-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 5 mm verwendet. Der Mahlbehälter wurde zunächst für 2 h auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und

Experimentelle Durchführung

während der Mahldauer kontinuierlich gekühlt. Die Nettomahldauer betrug 60 h, wobei Intervalle von 45 s Mahlen bei 1000 U/min und 15 s Kühlen ohne Rotation eingestellt wurden. Die Mahldauer orientiert sich dabei an Untersuchungen von Hoelzer et al., die feststellten, dass 40 bis 80 h genügen, um eine homogene Elementverteilung zu erreichen [96].

Die aus elementaren Ausgangspulvern hergestellten austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT wurden in einer Planetenkugelmühle (PM400, Retsch GmbH) bei Raumtemperatur gemahlen. Es wurden WC-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet, an denen das duktile Metallpulver (insbesondere Ni) schlechter haftet. Es fand keine aktive Kühlung der Mahlbecher statt. Die Nettomahldauer betrug 4 h, wobei Intervalle von 60 s Mahlen bei 200 U/min und 120 s Kühlen ohne Rotation eingestellt wurden. Die Kühlpausen sind notwendig, um das Verschweißen des zu mahlenden Pulvers an der Mahlbecherwand und den Mahlkugeln zu minimieren. Die Gesamtmahldauer ist durch die stark sinkende Pulverausbeute bei Mahldauern länger als 4 h begrenzt.

Das mechanische Legieren der aus der Vorlegierung hergestellten, austenitischen Legierung Fe25/20 CT fand ebenfalls in der Planetenkugelmühle statt. Es wurden Stahl-Mahlkugeln mit einem Durchmesser von 10 mm verwendet. Die Mahlbecher wurden vor dem ersten Mahlintervall 30 min in flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Nettomahldauer betrug 4 bzw. 16 h mit Intervallen von 15 min Mahlen bei 200 U/min und 15 min Kühlen in flüssigem Stickstoff. Die Stahlkugeln wurden gewählt, da aus den tiefen Temperaturen ein höherer Abrieb der Mahlkugeln resultiert und auf diese Weise eine Kontamination des Mahlguts mit WC vermieden wird. Die Mahldauer wird beim Tieftemperaturmahlen nicht von einer abnehmenden Pulverausbeute begrenzt. Dennoch sollte die Mahldauer so kurz wie möglich gehalten werden, da eine Kontamination der Pulver durch den Mahlabrieb und mit Stickstoff droht.

Bei Pulvern, die in der Planetenkugelmühle hergestellt wurden, musste für das Konsolidieren der Inhalt mehrerer Mahlbecher verwendet werden. Hierzu wurden die Pulver zusammen unter Ar-Atmosphäre und ohne Mahlkugeln in einem Mahlbecher für 12 h bei 150 U/min in der Planetenkugelmühle mit minütlicher Richtungsumkehr gemischt.

Alle Pulver wurden mittels feldunterstützten Sinterns (Typ HP D, FCT Systeme GmbH) bei einer Spannung von 50 MPa und einer Temperatur von 1100 °C für 5 min konsolidiert. Die Heiz- bzw. Kühlrate betrug 100 K/min.

5.3 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Legierungen wurde mittels Funken-OES bestimmt. Die Gehalte der Elemente Y, O und N können mit dieser Methode nicht ermittelt werden. Die Y-Analyse fand mittels nass-chemischem Aufschluss und anschließender optischer Emissionsspektralanalyse (ICP-OES von engl. inductive coupled plasma - optical emission spectroscopy)

py) am IAM-AWP¹ statt. Der O- und N-Gehalt wurde mithilfe der Heißgasextraktion (TC500, Leco Instrumente GmbH) am IAM-KWT² bestimmt.

5.4 Gefügecharakterisierung

5.4.1 Probenpräparation

Für die Herstellung metallographischer Schriffe wurden sowohl die Pulverproben als auch die Kompaktproben eingebettet. Die Proben wurden auf SiC-Schleifpapier der Körnung P600, P1000 und P2500 zunächst manuell geschliffen. Die halbautomatische Politur erfolgte mit 3 µm- und 1 µm-Diamantsuspension. Abschließend wurden die Proben mit basischer (pH = 9,8) SiO₂-Suspension (OP-S-Suspension, Struers) endpoliert, um die durch die Präparation eingebrachte Verformungsschicht zu entfernen.

5.4.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem D2 Phaser (Bruker Corp.) durchgeführt. Das Diffraktometer ist mit einer Cu-Röntgenröhre ausgestattet, die bei 30 kV und mit 10 mA betrieben wird. Für den Lynxeye-Liniendetektor wurden passende Diskriminatoreinstellungen gewählt, um die auftretende Fluoreszenzstrahlung von Ni und Fe herauszufiltern. Die Untersuchung erfolgte in θ/θ -Geometrie zwischen $2\theta = 10^\circ$ und 145° . Die akkumulierte Messzeit pro Punkt betrug 384 s bei einer Schrittweite von $0,01^\circ$. Für eine verbesserte Statistik wurden die Proben während der Untersuchung rotiert.

Die Bestimmung der Reflexlage, der Halbwertsbreite, der Reflexintensität sowie des Untergrunds erfolgte in OriginPro 9 (OriginLab Corp.) mithilfe von zwei superponierten Lorentzfunktionen, die die $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ -Aufspaltung der Reflexe berücksichtigen.

5.4.3 Rasterelektronenmikroskopie und Rückstreuелеktronenbeugung

Mikrostrukturaufnahmen wurden an einem Auriga 60-Rasterelektronenmikroskop (Zeiss AG) der KNMF³ aufgenommen. Das System ist u. a. mit einer Feldemissionskathode, einem Sekundärelektronen- (SE von engl. secondary electron) und einem Rückstreuелеktronendetektor (BSE von engl. backscatter electron) ausgestattet. Die Beschleunigungsspan-

¹ Gruppe Chemische Analytik, Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

² Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT), Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

³ Karlsruhe Nano Micro Facility (KNMF)

Experimentelle Durchführung

nung der Elektronen lag, je nach Bedarf und Anforderung an die Sondengröße, zwischen 5 und 20 kV.

Für die Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD von engl. electron backscatter diffraction) wurde die Probe mithilfe eines vorgekippten Probenhalters auf 70° zum Primärelektronenstrahl ausgerichtet. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV, der Arbeitsabstand 14 oder 16 mm. Zur Datenaufnahme wurden eine DigiView-Kamera (EDAX Inc.) und die Software OIM Data Collection (EDAX Inc.) eingesetzt. Bei der Auswahl des aufzunehmenden Bereiches wurde darauf geachtet, dass immer mehr als 100 Körner ausgewertet werden konnten. Die Bildgröße wurde entsprechend zwischen $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ und $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ variiert, wobei die Schrittweite so angepasst wurde, dass immer mehr als fünf Punkte pro Korn erfasst wurden. Es wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 Punkten/s gerastert. Die Kornorientierung und Korngröße wurde mithilfe der TSL OIM-Software (EDAX Inc.) bestimmt. In einigen wenigen Orientierungsabbildungen von Proben direkt nach dem Konsolidieren war eine Bereinigung der Orientierungskarte notwendig, wobei die Nachbar-Konfidenzindex-Korrelations-Methode (NCIC von engl. neighbour confidence index correlation) auf Punkte mit einem Konfidenzindex $< 0,05$ angewandt wurde.

5.4.4 Atomsondentomographie

Die Probenspitzen für die Atomsondentomographie wurden mittels fokussierten Ionenstrahls an einem kombinierten Rasterelektronen- und -ionenmikroskop (Strata, FEI) hergestellt. Das System ist mit einer Feldemissionskathode, einer Ga-Ionenquelle (betrieben bei 30 kV), einem Gasinjektionssystem für die Pt-Bedampfung und einem Mikromanipulator (OmniProbe 200, Oxford Instruments) ausgestattet. Der Probenbereich aus dem die Atomsondenspitzen hergestellt wurden, wurde in der Regel zufällig ausgewählt. Lediglich in den konsolidierten Proben der Legierungen Fe14 BM und Fe25/20 CT16, in denen fein- und grobkörnige Bereiche vorlagen, wurden Atomsondenspitzen sowohl aus dem fein- als auch aus dem grobkörnigen Bereich hergestellt. Die ausgewählten Bereiche wurden zunächst durch Abscheidung einer etwa 200 nm dicken Pt-Schicht (Ionenstrom $I = 45 \text{ pA}$) vor der zerstörenden Wirkung des Ga-Ionenstrahls geschützt (Abbildung 5a). Anschließend wurde ein Riegel des Materials mit dem Ionenstrahl ($I = 9 \text{ nA}$) freigeschnitten (Abbildung 5b). Der Riegel wurde mithilfe des Mikromanipulators auf einen Probenhalter mit vorgefertigten Spitzen transferiert (Abbildung 5c bis e). Dort wurde der vorderste Teil des Riegels auf einer Spitze abgesetzt (Abbildung 5f), mit Pt befestigt und der restliche Riegel mittels Ionenstrahl wieder freigeschnitten (Abbildung 5g). Auf diese Weise konnten aus einem Riegel mehrere Spitzen gewonnen werden.

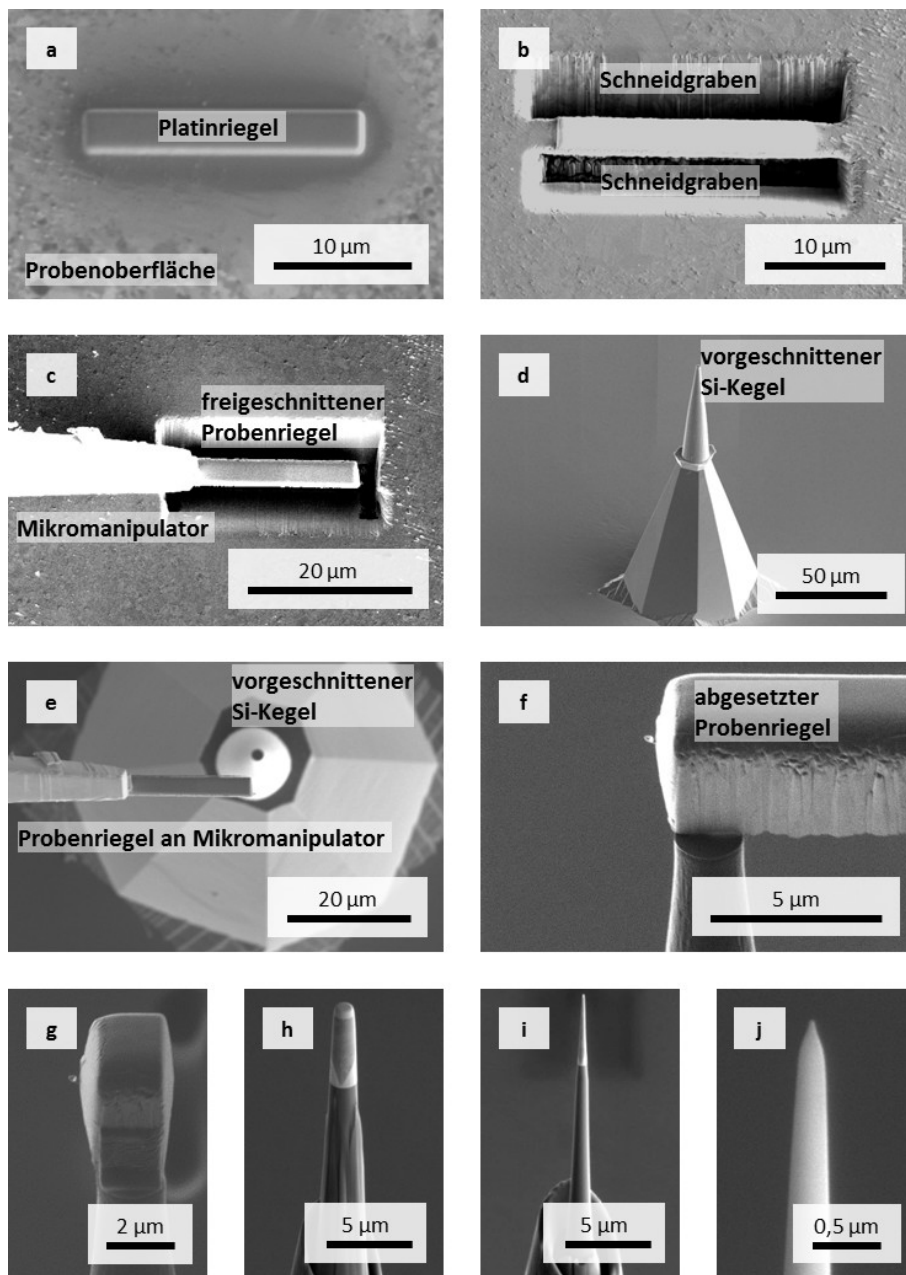


Abbildung 5: Veranschaulichung der Herstellung einer Atomsondenspitze. a: Abscheiden von Pt an der ausgewählten Stelle. b: Schneiden des Probenriegels mit dem Ionenstrahl. c: Herausheben des Probenriegels mithilfe eines Mikromanipulators. d: Vorgeformter Si-Kegel für das Absetzen des Probenriegels. e und f: Absetzen des Probenriegels auf dem Si-Kegel. g: Abgeschnittener Teil des Probenriegels vor dem Dünnen. h und i: Gedünnte Spitze nach dem ersten und dritten Schritt. j: Finale Spitze nach der Entfernung des durch Ga-Ionen geschädigten Bereichs an der Oberfläche.

Experimentelle Durchführung

Das Formen der Spitzen erfolgte mithilfe eines Ringmusters, das über den Materialstumpf gelegt wurde und mit dem Ionenstrahl kreisförmig von außen nach innen abgerastert wurde. Durch Verringerung des Innendurchmessers des Rings bei kleiner werdendem Ionenstrom ($I = 0,26 \text{ nA}$ bis $0,26 \text{ pA}$) wurde die Spitze in drei Schritten bis auf einen Endinnendurchmesser von $0,2 \text{ }\mu\text{m}$ gedünnt (Abbildung 5h und i). Um die durch den Ionenstrahl beeinflusste Oberflächenschicht der Spitze abzutragen, wurde ein Kreismuster festgelegt, mit dessen Hilfe durch den Ionenstrahl bei einer Beschleunigungsspannung von nur noch 5 kV und $I = 81 \text{ pA}$ etwa 200 nm von der Spitze abgetragen wurden (Abbildung 5j). Durch die niedrigere Beschleunigungsspannung kann der durch Ga-Ionen geschädigte Bereich deutlich verringert werden [97].

Die Atomsondenuntersuchungen wurden an einer LEAP4000X HR (Cameca SAS) der KNMF durchgeführt. Das Gerät ist mit einer lokalen Lochgegenelektrode (local electrode), einem fokussierten UV-Laser (Lichtwellenlänge $\lambda = 355 \text{ nm}$) und einem Reflektron ausgestattet. Proben können bis auf etwa 20 K gekühlt werden. Die Ionen werden mittels Multikanalplatte verstärkt und mit einem nachgeschalteten Laufzeitdetektor detektiert. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein feldverdampftes Ion detektiert wird, wird durch das Gitternetz des Reflektrons und die Detektionseffizienz der Multikanalplatte beschränkt. Sie liegt für die LEAP4000X HR bei 36% . Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden im Laserpuls-Modus bei einer Pulsenergie von 50 bis 100 pJ und einer Pulsrate von 200 kHz durchgeführt. Die stationäre Spannung wurde von der Messsoftware automatisch gesteuert, sodass $0,3$ bis 1% der Laserpulse zu einem detektierten Ion führten (entspricht der Detektionsrate). Die Proben wurden auf eine Temperatur von 40 bis 50 K gekühlt. In der Messkammer herrschte ein Druck $< 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$. Von jedem auftreffenden Ion werden die Flugdauer, die x- und y-Koordinate des Auftreffpunktes auf dem Laufzeitdetektor sowie eine Ordnungszahl, die der Reihenfolge der detektierten Ionen entspricht, gespeichert.

Die 3D-Rekonstruktion der Spitzen und die weitere Auswertung der Daten erfolgten mit der Software IVAS 3.6.14 (Cameca SAS). Mithilfe der Software wurde zunächst die Abweichung der Ionenflugzeit aufgrund der von der Ionenposition in der Probenspitze abhängigen Länge der Flugbahn zwischen Spitze und Detektor korrigiert. Die Ionenarten wurden im resultierenden Massenspektrum identifiziert. Abschließend wurde das Rekonstruktionsvolumen mithilfe einer REM-Aufnahme der Spitze bei hoher Vergrößerung festgelegt. Nur für die Spitzen von Fe₁₄ UM im konsolidierten Zustand wurde aufgrund fehlender REM-Aufnahmen auf die spannungsbasierte Rekonstruktion zurückgegriffen.

5.5 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

5.5.1 Härteprüfungen bei Raumtemperatur

Vickers-Härteprüfungen bei Raumtemperatur wurden an den mechanisch legierten Pulverteilchen sowie am konsolidierten Kompaktmaterial durchgeführt. Dabei wurden jeweils eingebettete und metallographisch präparierte Proben getestet. Es wurde ein Q10A+-Mikrohärteprüfer (Qness GmbH) verwendet. Die Prüflast von 0,2 N wurde so gewählt, dass sowohl kleine Pulverteilchen als auch grobkörnige Bereiche des Kompaktmaterials zuverlässig untersucht werden konnten. Es wurden 16 Eindrücke pro Probe gesetzt, wobei bei Kompaktproben mit fein- und grobkörnigem Gefüge jeweils 8 Eindrücke in beide Bereiche gesetzt wurden.

5.5.2 Temperaturabhängige Druckversuche

Für die Durchführung der Druckversuche wurden zylindrische Proben mit einer Höhe von 5 mm und einem Durchmesser von 3 mm mittels Funkenerosion hergestellt und anschließend auf SiC-Papier bis zu einer Körnung P4000 planparallel geschliffen. Um die Reibung zwischen Druckstempel und Probe zu verringern, wurden die Druckflächen zudem mit BN-Lack eingesprüht.

Die Druckversuche wurden an Luft in einer Universalprüfmaschine UPM-Zwick 1478 (Zwick GmbH) mit Zentralspindeltrieb durchgeführt. Die Proben wurden induktiv geheizt, wobei die Temperaturkontrolle über ein NiCr/Ni-Thermoelement erfolgte. Vor Versuchsbeginn wurden die Proben für 10 min auf Prüftemperatur gehalten, um eine homogene Wärmeverteilung in der Probe sicherzustellen. Die Versuche wurden zwischen Raumtemperatur und 800 °C durchgeführt. Bei jeder Prüftemperatur wurden mindestens zwei Versuche durchgeführt. In allen Versuchen betrug die anfängliche Dehnrates $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Für die Dehnungsmessung wurde die Wegänderung mittels kapazitiven Wegaufnehmers aufgezeichnet, der an die Druckstempel angesetzt wurde. Die Kraftmessung erfolgte über eine 50 kN-Kraftmessdose. Pro Sekunde wurde ein Kraft-Weg-Wertepaar gespeichert, bei dem es sich wiederum um den Mittelwert dreier Wertepaare handelt.

Strenggenommen werden in Druckversuchen Stauchungen und negative Spannungen bestimmt. Einfachheitshalber wurden in dieser Arbeit die Stauchungen als positive Dehnungen, sowie die Druckspannungen als positive Spannungen definiert. Aus den Kraft-Weg-Wertepaaren wurden mithilfe der Software OriginPro 9 technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme erstellt und analysiert. Dabei wurde die technische Spannung σ_t aus der Kraft F und der Anfangsquerschnittsfläche A_0 der Druckprobe berechnet:

Experimentelle Durchführung

$$\sigma_t = \frac{F}{A_0} \quad (11)$$

Für die technische Dehnung ε_t gilt mit der Längenänderung Δl und der Anfangslänge l_0 der Druckprobe:

$$\varepsilon_t = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (12)$$

Die Versuche wurden frühestens nach einer technischen Dehnung von 7 % gestoppt. Es wurde eine lineare Anpassung des elastischen Bereichs durchgeführt und eine Verschiebung der Kurven in den Nullpunkt vorgenommen. Die 0,2 %-Dehngrenze wurde am Schnittpunkt der Spannungs-Dehnungs-Kurve mit einer entsprechend zur elastischen Geraden verschobenen Gerade bestimmt.

6 Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

6.1 Pulverausbeute und Pulverteilchengröße

Der in Kapitel 3.1 beschriebene Verlauf des mechanischen Legierens mit wiederholtem Kaltverschweißen und Aufbrechen der Pulverteilchen hat einen großen Einfluss auf die Pulverausbeute und die Pulverteilchengröße der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen.

Beim mechanischen Legieren von Fe14 UM und Fe14 BM werden jeweils 200 g Ausgangspulver in den Attritor eingewogen. Am Ende des Mahlprozesses nach 60 h werden jeweils etwa 180 g legiertes Pulver erhalten, was einer Pulverausbeute von etwa 90 % entspricht. Das restliche Pulver verschleißt mit den Mahlkugeln und der Attritorwand und kann nicht weiterverwendet werden.

Das mechanische Legieren der austenitischen Legierungen aus den elementaren Pulvern (Fe25/20 RT und Fe16/16 RT) erfolgt in der Planetenkugelmühle, in deren Mahlbecher jeweils 30 g Ausgangspulver eingewogen werden. Die Pulverausbeute nach einer Nettomahldauer von 4 h beträgt für die Legierung Fe25/20 RT etwa 40 % und für die Legierung Fe16/16 RT etwa 65 %.

Bei der Verwendung von vorlegiertem Fe25Cr20Ni-Pulver ist ein mechanisches Legieren mit Ti und Y₂O₃ bei Raumtemperatur nicht möglich, da nahezu das gesamte Pulver mit den Mahlkugeln und den Mahlbecherwänden verschleißt. Um die Duktilität und damit das Verschweißen der Pulver während des Mahlens zu reduzieren, werden die Mahlbecher mit den gasverdünsten Pulvern mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Dadurch kann auch nach der längsten Mahldauer von 16 h eine Pulverausbeute von nahezu 100 % erreicht werden.

Eine Abschätzung der Pulverteilchengröße wird mittels graphischer Bildauswertung mit der Software ImageJ (National Institutes of Health) durchgeführt. Abbildung 6 zeigt die zu diesem Zweck mit hohem Kontrast aufgenommenen BSE-Aufnahmen. Die Aufnahmen werden binarisiert und die Flächen der Pulverteilchen bestimmt. Unter der Annahme sphärischer Pulverteilchen wird aus den Flächen die Pulverteilchengröße in Form des Durchmessers berechnet. Eine Zusammenfassung der ermittelten Pulverteilchengrößen findet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Mittlere Pulverteilchengröße nach dem mechanischen Legieren (in μm). Die angegebene Unsicherheit ergibt sich aus der Standardabweichung der Größe aller untersuchten Pulverteilchen einer Legierung.

Fe14 UM	Fe14 BM	Fe25/20 RT	Fe16/16 RT	Fe25/20 CT4	Fe25/20 CT16
15 ± 7	16 ± 13	39 ± 34	46 ± 35	96 ± 49	61 ± 29

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

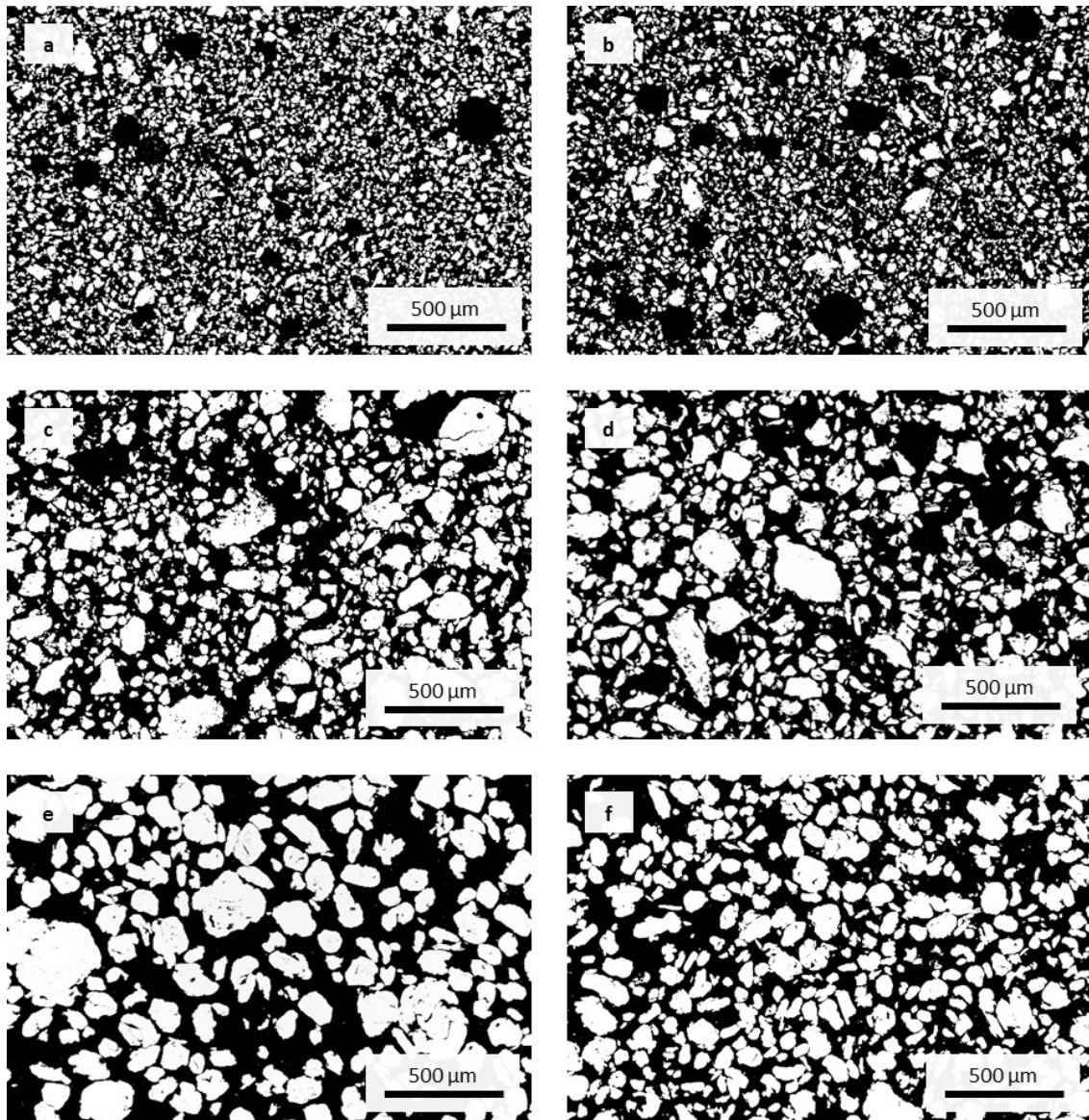


Abbildung 6: BSE-Aufnahmen der Pulverteilchen nach dem Mahlen mit hohem Kontrast zur Größenbestimmung. Pulverteilchen sind in den Aufnahmen weiß, das Einbettmittel schwarz. a: Fe14 UM, b: Fe14 BM, c: Fe25/20 RT, d: Fe16/16 RT, e: Fe25/20 CT4 und f: Fe25/20 CT16.

Bereits der Vergleich der REM-Aufnahmen zeigt, dass die Pulverteilchen der ferritischen Pulver Fe14 UM in Abbildung 6a und Fe14 BM in Abbildung 6b deutlich kleiner sind als die der austenitischen Legierungen in Abbildung 6c bis f. Diese Beobachtung wird durch die quantitative Auswertung bestätigt. Mit etwa 15 µm sind die Pulverteilchen der ferritischen Legierungen nach dem Mahlen nur etwa ein Drittel so groß wie die Pulverteilchen der eben-

falls aus elementaren Pulvern hergestellten austenitischen Legierungen Fe25/20 RT ($\sim 39 \mu\text{m}$) und Fe16/16 RT ($\sim 46 \mu\text{m}$). Bei den austenitischen Legierungen ergeben sich auch Unterschiede in Abhängigkeit der Prozessroute. So sind die Pulverteilchengrößen bei Verwendung der gasverdünsten Vorlegierung Fe25Cr20Ni nach ebenfalls vierstündigem Mahlen mit etwa $96 \mu\text{m}$ (Fe25/20 CT4) mehr als doppelt so groß wie bei Verwendung der elementaren Pulver. Nach einer Mahldauer von 16 h ist die Pulverteilchengröße wieder auf $\sim 61 \mu\text{m}$ gesunken (Fe25/20 CT16).

Untersuchungen von Hoelzer et al. an 14YWT mit vergleichbaren Parametern beim Attritionmahlen legen nahe, dass für Fe14 UM und Fe14 BM nach einer Nettomahldauer von 60 h die Gleichgewichts-Partikelteilchengröße erreicht ist [96]. Die größere Pulverteilchengröße von Fe25/20 RT und Fe16/16 RT lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen. Zum einen zeigen weitere Untersuchungen des Mahlprozesses für Fe25/20 RT und Fe16/16 RT, dass die Pulverteilchengröße bei einer über 4 h hinausgehenden Mahldauer noch deutlich ansteigt und die Gleichgewichtsgröße im verwendeten Pulverzustand noch nicht erreicht ist. Zum anderen führt das Vorhandensein von Ni als kfz Phase offenbar zu einer höheren Neigung des Kaltverschweißens und damit zu größeren Pulverteilchen. Gleichzeitig sinkt die Pulverausbeute in der Ni-reicheren Legierung Fe25/20 RT im Vergleich zu Fe16/16 RT ab. Das einphasig kfz gasverdünste Pulver Fe25Cr20Ni lässt sich folglich bei Raumtemperatur nicht mahlen und muss aus diesem Grund mit Flüssig-N₂-Kühlung gemahlen werden. Auch für diese Legierung ist nach 4 h Mahlen die Gleichgewichtsgröße noch nicht erreicht, da mit zunehmender Mahldauer die Pulverteilchengröße wieder sinkt.

6.2 Sauerstoff- und Stickstoffgehalt

Durch das Abfüllen der Ausgangsstoffe unter Ar-Schutzgas in einer Handschuhbox soll verhindert werden, dass O- bzw. N-Verunreinigungen aus der Luft während des Mahlens in die Pulver eingebracht werden. Die O- und N-Gehalte der Pulver werden daher nach dem Mahlen zur Qualitätskontrolle bestimmt. Durch die Zugabe von 0,25 Ma.% Y₂O₃ ergibt sich unter Berücksichtigung der Molmassen beider Elemente in allen Legierungen bereits ein erwarteter O-Gehalt von 0,05 Ma.%. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der O- und N-Analysen. Sowohl die ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM, als auch die austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT, die allesamt ohne Flüssig-N₂-Kühlung gemahlen wurden, zeigen einen vergleichbaren O-Gehalt (O (exp.) in Tabelle 4) von etwa 0,4 Ma.%, der deutlich oberhalb des erwarteten Wertes liegt. Die Quelle des erhöhten O-Gehaltes liefern Analysen der elementaren Ausgangspulver, aus denen ersichtlich wird, dass auch diese Pulver, insbesondere das Cr-Pulver, einen signifikanten O-Gehalt aufweisen. Wird der erwartete O-Gehalt der mechanisch legierten Pulver unter Berücksichtigung des O-Gehaltes der elementaren Pulver berechnet, ergibt sich ein Wert von etwa 0,4 bis 0,5 % (O (theor.) in Tabelle 4), der

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt wird. Gleichzeitig ist der N-Gehalt aller ohne Flüssig-N₂-Kühlung gemahlener Pulver nahe an bzw. unterhalb der Nachweisgrenze. Der erhöhte O-Gehalt ist daher nicht auf das Eindringen von Luft in die Mahlbecher während des Mahlens zurückzuführen, da in diesem Fall auch ein höherer N-Gehalt hätte auftreten müssen. Vergleichbare O-Gehalte werden auch in den untersuchten Werkstoffen anderer Forschergruppen festgestellt [28, 45].

Tabelle 4: O- und N-Gehalte der Ausgangspulver und der mechanisch legierten Pulver (in Ma.%, n. b. = nicht bestimmbar). Die angegebene Unsicherheit ergibt sich aus der Standardabweichung der Untersuchung von 3 Pulverproben je Legierung.

Pulver	O (exp.)	O (theor.)	N (exp.)	N (theor.)
Fe-Pulver	0,372 ± 0,003	-	n. b.	-
Cr-Pulver	0,738 ± 0,013	-	0,033 ± 0,002	-
Ni-Pulver	0,108 ± 0,001	-	n. b.	-
Ti-Pulver	0,078 ± 0,008	-	n. b.	-
Fe25Cr20Ni-Pulver	0,066 ± 0,002	-	0,025 ± 0,001	-
Fe14 UM	nicht erfasst	0,422	nicht erfasst	0,005
Fe14 BM	0,48 ± 0,002	0,422	0,038 ± 0,001	0,005
Fe16/16 RT	0,496 ± 0,002	0,387	0,004 ± 0,001	0,005
Fe25/20 RT	0,456 ± 0,003	0,409	0,009 ± 0,002	0,008
Fe25/20 CT4	0,277 ± 0,005	0,066	0,107 ± 0,002	0,025
Fe25/20 CT16	0,779 ± 0,001	0,066	0,327 ± 0,010	0,025

Tabelle 4 zeigt auch die zeitabhängige Entwicklung des O- und N-Gehaltes während des mechanischen Legierens des vorlegierten Pulvers unter Flüssig-N₂-Kühlung. Nach dem Gasverdüsen hat das vorlegierte Pulver einen im Vergleich zu den elementaren Pulvern sehr niedrigen O- und N-Gehalt, obwohl das Verdüsen mit Stickstoff erfolgt und das Pulver danach zunächst an Luft abgefüllt wird. Bereits nach einer Mahldauer von 4 h ist der O- bzw. N-Gehalt in den Pulvern jedoch deutlich angestiegen. Dieser Anstieg setzt sich auch mit der Vervielfachung der Mahldauer von 4 h auf 16 h weiter fort, sodass in Fe25/20 CT nach dem mechanischen Legieren mit 0,779 Ma.% der O-Gehalt fast doppelt so hoch ist, wie für die ohne Flüssig-N₂-Kühlung gemahlene Legierungen. Mit 0,327 Ma.% ist auch der N-Gehalt signifikant angestiegen. Offensichtlich lassen sich bei den tiefen Temperaturen die Mahlbecher nicht mehr vollständig abdichten, was ein Eindringen des Sauerstoffes und des Stickstoffs während der Kühlung ermöglicht. Der eingebrachte Sauerstoff und Stickstoff kann auch die kleiner werdende Pulverteilchengröße mit zunehmender Mahldauer erklären, da die dadurch eintretende Versprödung zu einem Aufbrechen der Pulverteilchen während des Mahlens beiträgt.

6.3 Gefügecharakterisierung

6.3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ermöglicht die globale Untersuchung der Phasenentwicklung im Pulver während des mechanischen Legierens. Abbildung 7 zeigt exemplarisch das Röntgendiffraktogramm der ferritischen Legierung Fe14 BM nach dem mechanischen Legieren im Vergleich zu den verwendeten elementaren Fe- und Cr-Ausgangspulvern. Es wurde hier die logarithmische Auftragung der Intensität gewählt, um die Sichtbarkeit kleiner Reflexe im mechanisch legierten Pulver zu verbessern. Dennoch ist der bei $2\theta = 137,4^\circ$ liegende {222}-Reflex des Eisens im gemahlene Pulver von Fe14 BM nicht mehr erkennbar. Die weiteren Reflexlagen stimmen annähernd mit den Reflexlagen des ferritischen Fe-Pulvers mit W-Strukturtyp überein [98]. Zudem nimmt die Reflexbreite zu, die im Folgenden quantitativ über die Halbwertsbreite der Reflexe beschrieben wird.

Beim Raumtemperatur-Mahlen der elementaren Ausgangspulver für die austenitischen ODS-Legierungen treten, wie aus Abbildung 8 deutlich wird, nach dem mechanischen Legieren Reflexe auf, die dem W-Strukturtyp oder dem Cu-Strukturtyp zugeordnet werden können. Die Reflexlagen stimmen dabei annähernd mit den Lagen für α -Fe und Ni [99] überein und sind im Vergleich dazu nur leicht zu kleineren 2θ -Werten verschoben. Wie bereits für das ferritische Pulver beobachtet, sind die Reflexe deutlich verbreitert.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich im Vergleich zu den ferritischen Legierungen nach dem mechanischen Legieren noch kein homogener Mischkristall gebildet hat. Wang et al. berichten, dass ODS 304 nach 50 h Mahlen in der Planetenkugelmühle einphasig kFz ist, während ODS 316 und ODS 310 nach identischer Mahldauer kFz sind [60]. Die Phasenausbildung während des mechanischen Legierens ist demnach abhängig vom Ni-Gehalt. Da der Ni-Gehalt sowohl in Fe25/20 RT als auch in Fe16/16 RT höher ist als in ODS 316, kann davon ausgegangen werden, dass diese Pulver nach dem mechanischen Legieren im Falle der homogenen Mischkristallbildung ebenfalls einphasig kFz sein sollten. Dies erklärt auch den in Kapitel 6.1 beschriebenen drastischen Abfall der Pulverausbeute während des Mahlens, da mit zunehmender Mahldauer die Umwandlung in die duktilere kFz Phase einsetzt und somit die Neigung zum Kaltverschweißen zunimmt.

Dem Diffraktogramm des vorlegierten Fe25Cr20Ni-Pulvers in Abbildung 9 zufolge, ist dieses Pulver nach dem Gasverdüsen wie erwartet bereits einphasig kFz im Cu-Strukturtyp. Während des Tieftemperaturmahlens verschwinden die Reflexe der {400}- und {331}-Ebenenfamilien. Die weiteren Reflexe werden deutlich breiter und werden leicht zu kleineren Winkeln verschoben. Es bildet sich während des mechanischen Legierens keine weitere Phase. Dies entspricht den Beobachtungen von Wang et al. für die bzgl. chemischer Zusammensetzung ähnliche Legierung ODS 310 [60].

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

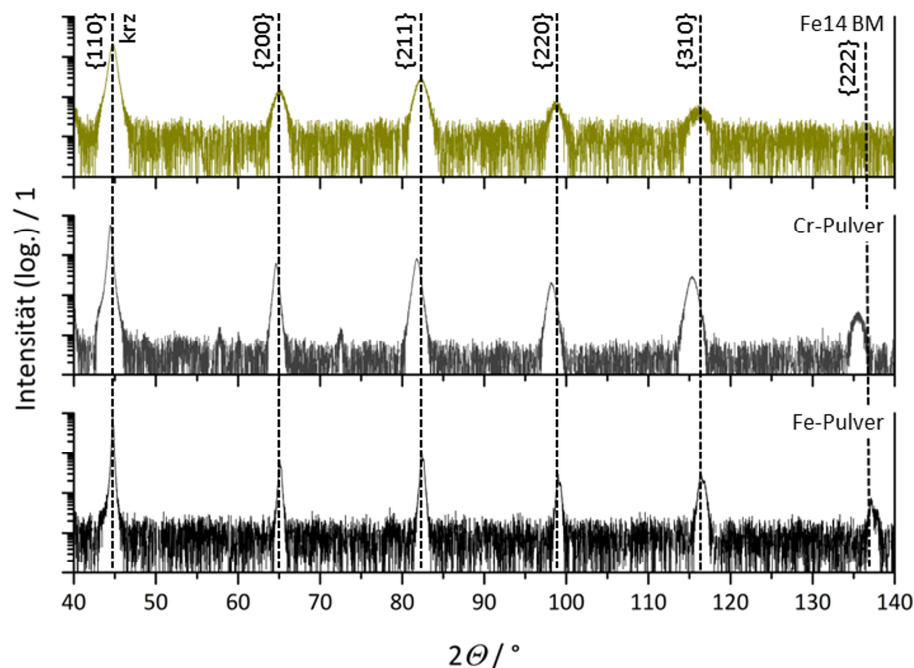


Abbildung 7: Röntgendiffraktogramm des mechanisch legierten Pulvers von Fe14 BM im Vergleich zu den Diffraktogrammen der elementaren Ausgangspulver.

Für die mechanisch legierten Pulver lässt sich grundsätzlich festhalten, dass in allen Diffraktogrammen keine Reflexe auftreten, die Y_2O_3 zugeordnet werden können, da der Phasenanteil hierfür zu gering ist. Eine Möglichkeit, das Mahlverhalten von Y_2O_3 dennoch röntgenographisch zu untersuchen, kann durch eine deutliche Erhöhung des oxidischen Anteils erreicht werden, wie es in verschiedenen Arbeiten an ferritischen und austenitischen pulvermetallurgischen Legierungen durchgeführt wurde [24, 34, 59, 100]. Dabei bestehen die Ausgangspulver jeweils zu 3 bis 5 Ma.% aus Y_2O_3 und Ti. Dennoch zeigen alle Diffraktogramme nach dem mechanischen Legieren keine Reflexe mehr, die Oxiden zugeordnet werden können. Erst nach einer zusätzlichen Wärmebehandlung der Pulver oberhalb von 1000 bis 1100 °C treten wieder Reflexe auf, die Y_2TiO_5 oder $Y_2Ti_2O_7$ zugeordnet werden können [34, 59]. Eine Aussage darüber, ob Y_2O_3 während des Mahlens in der Matrix aufgelöst wird, kann daraus allerdings nicht endgültig getroffen werden, da die hier vorgestellten Diffraktogramme gezeigt haben, dass selbst einzelne Reflexe von Phasen mit höherem Anteil durch das mechanische Legieren verschwinden (z.B. die {400}- und {331}-Reflexe von Fe25Cr20Ni in Abbildung 9).

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

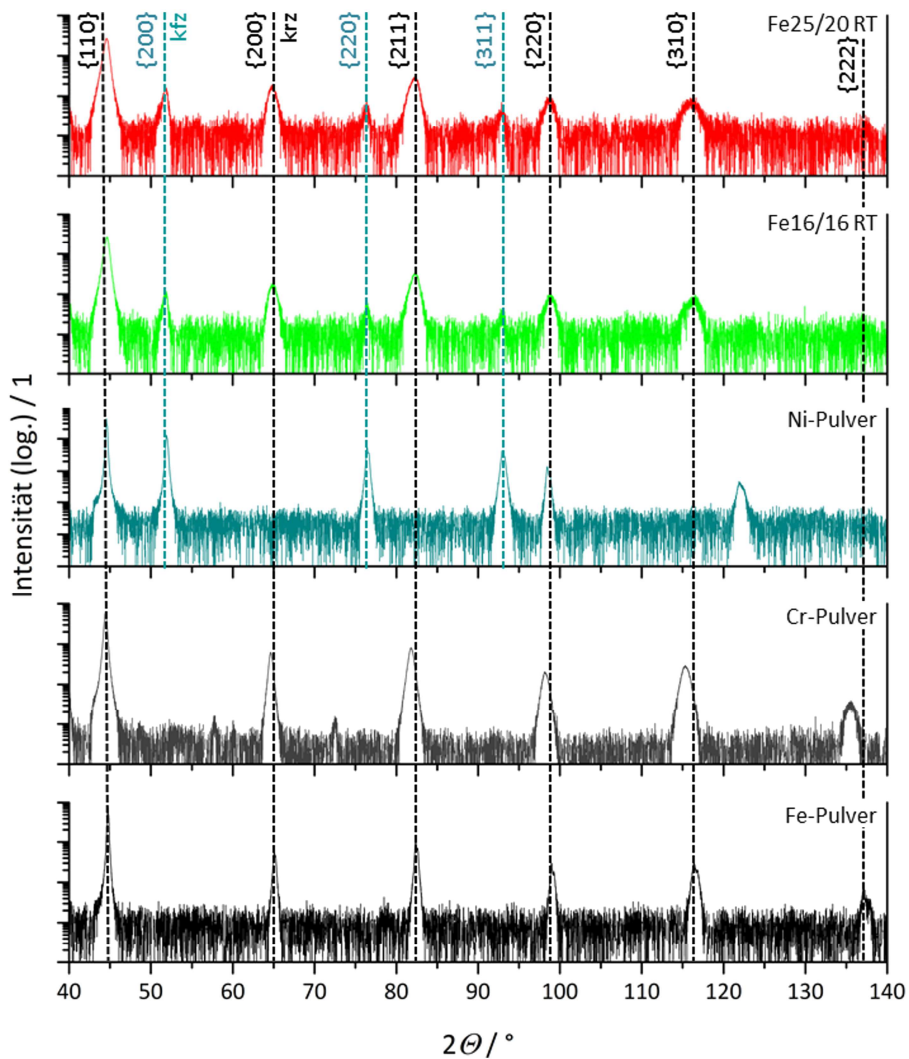


Abbildung 8: Röntgendiffraktogramme der aus elementaren Pulvern hergestellten, austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT nach dem mechanischen Legieren im Vergleich zu den elementaren Ausgangspulvern.

In den gezeigten Diffraktogrammen werden durch das mechanische Legieren eine Verbreiterung sowie eine Verschiebung der Reflexe beobachtet. Nachfolgend sollen daher sowohl die Reflexlagen als auch die Reflexbreiten quantitativ untersucht werden. Mithilfe der Extrapolationsfunktion nach Nelson und Riley [101] kann aus den experimentell bestimmten Reflexlagen die Gitterkonstante a ermittelt werden.

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

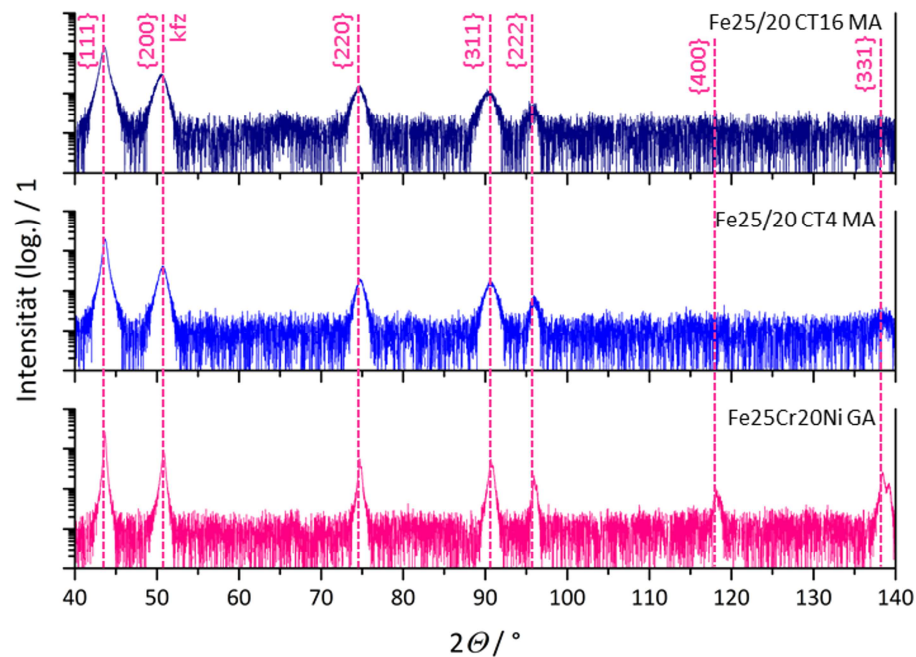


Abbildung 9: Röntgendiffraktogramme der aus vorlegiertem Pulver hergestellten, austenitischen Legierungen Fe25/20 CT4 und Fe25/20 CT16 nach dem mechanischen Legieren im Vergleich zum vorlegierten Ausgangspulver Fe25Cr20Ni.

Tabelle 5 fasst die experimentell bestimmten Gitterkonstanten im Vergleich mit Literaturwerten zusammen. Für die elementaren Ausgangspulver von Fe, Cr und Ni stimmen die ermittelten Gitterkonstanten sehr gut mit Literaturwerten [98, 99] überein. Die Gitterkonstante des gasverdünsten, kfz Fe25Cr20Ni-Pulvers ist mit 3,592 Å etwas größer als der in der Literatur mit 3,582 Å [102] angegebene Wert für den vergleichbaren Stahl AISI 310, wobei der Unterschied jedoch mit der abweichenden Zusammensetzung von AISI 310 begründet werden kann.

Während des Mahlens findet ein wie in Kapitel 3 bereits beschriebener, fortschreitender Legierungsprozess statt, in dessen Folge sich die Gitterkonstanten ändern. Im System Fe-Cr führt im thermodynamischen Gleichgewicht das Legieren von Fe mit 14 Ma.% Chrom zu einem Anstieg der krz Gitterkonstanten von 2,867 Å auf 2,872 Å [103]. In Fe14 BM wird nach dem mechanischen Legieren eine Gitterkonstante von 2,873 Å bestimmt, die mit dem Literaturwert nahezu übereinstimmt. Es wird daher davon ausgegangen, dass der Legierungsprozess in diesem Pulver vollständig abgelaufen ist und ein homogener Mischkristall erreicht ist. Nach dem mechanischen Legieren der austenitischen Legierungen aus elementaren Pulvern werden im Diffraktogramm weiterhin die Reflexe von α -Fe und Ni identifiziert. Die Gitterkonstanten sind im Vergleich zu den reinen Ausgangspulvern von Fe und Ni größer geworden bzw. im Falle von kfz Fe16/16 RT gleich geblieben. Allerdings ist die Gitterkonstante aus den krz Reflexen von Fe25/20 RT und Fe16/16 RT nur etwa so groß wie für

Fe14 BM. Einen Anhaltspunkt für die Größe der Gitterkonstante bei vollständiger Mischkristallbildung bietet das gasverdünnte Pulver Fe25Cr20Ni. Dessen Gitterkonstante ist deutlich größer als die aus den Reflexen des Cu-Strukturtyps von Fe25/20 RT und Fe16/16 RT bestimmte Gitterkonstante. Beide Beobachtungen lassen darauf schließen, dass kaum Fe- und Cr-Atome in das Ni eingemahlen werden. Auch beim mechanischen Legieren des vorlegierten Pulvers steigt die Gitterkonstante mit zunehmender Mahldauer an, obwohl das Ausgangspulver bereits als homogener Mischkristall vorliegt. Während des mechanischen Legierens werden in die Vorlegierung allerdings Fremdatome, wie Y und Ti, aber auch O und N eingemahlen. Bei Y und Ti handelt es sich um Substitutionsatome, die wie im Falle von Ti in krz Fe sogar zu einer leichten Abnahme der Gitterkonstanten führen können [104]. Einen größeren Einfluss haben dagegen die interstitiell gelösten Fremdatome O und N, deren Gehalt mit zunehmender Mahldauer stetig zunimmt. In krz Fe wird bspw. eine mit zunehmendem N-Gehalt ebenfalls ansteigende Gitterkonstante beobachtet [105]. Daher kann der zunehmende O- und N-Gehalt zu der ansteigenden Gitterkonstante führen.

Tabelle 5: Vergleich der Gitterkonstanten a (in Å) der mechanisch legierten Pulver mit den elementaren bzw. vorlegierten Ausgangspulvern sowie mit zugehörigen Referenzwerten. Die angegebene Unsicherheit bezieht sich auf ein 95 %-Signifikanzniveau bei der Bestimmung der Gitterkonstanten aus der Nelson-Riley-Auftragung.

Pulver	Strukturtyp	experimentelle Gitterkonstante / Å	Referenzgitter- konstante / Å	Referenz
Fe-Pulver	W	2,867 ± 0,001	2,867	[98]
Cr-Pulver	W	2,885 ± 0,001	2,885	[98]
Ni-Pulver	Cu	3,524 ± 0,001	3,524	[99]
Fe25Cr20Ni	Cu	3,592 ± 0,002	3,582	[102]
Fe14 BM	W	2,873 ± 0,002	2,872	[103]
Fe25/20 RT	W	2,874 ± 0,002		
Fe25/20 RT	Cu	3,528 ± 0,013		
Fe16/16 RT	W	2,871 ± 0,002		
Fe16/16 RT	Cu	3,524 ± 0,034		
Fe25/20 CT4	Cu	3,528 ± 0,013		
Fe25/20 CT16	Cu	3,601 ± 0,019		

Neben der Reflexlage können aus der Reflexverbreiterung weitere Informationen über die Änderung der Realstruktur während des Mahlprozesses gewonnen werden. Zur Reflexverbreiterung tragen hauptsächlich drei Faktoren bei [106]:

- die gerätespezifische Reflexverbreiterung,
- die gitterverzerrungsbedingte Reflexverbreiterung,
- sowie die Korngrößenbedingte Reflexverbreiterung.

Williamson und Hall [107] zeigen an Al und W, dass die Reflexverbreiterung aufgrund der Gitterverzerrung $\Delta(2\theta)_S$ und der Korngröße $\Delta(2\theta)_G$ von einander separiert werden können. Dabei folgt der Beitrag der Gitterverzerrung der Gleichung nach Stokes und Wilson [107]:

$$\Delta(2\theta)_S = 2\epsilon \cdot \tan \theta \quad (13)$$

ϵ beschreibt dabei die Verzerrung. Der Beitrag der Korngröße wird über die Scherrer-Formel ausgedrückt [107]:

$$\Delta(2\theta)_G = \frac{k_S \cdot \lambda}{d_{\text{koh}} \cdot \cos \theta} \quad (14)$$

k_S ist die einheitenlose Scherrer-Konstante ($\sim 0,9$ bei Verwendung der Halbwertsbreite [106]), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und d_{koh} die Größe kohärent streuender Bereiche der Kristalle. In Polykristallen unterbrechen Korngrenzen diese kohärent streuenden Bereiche, sodass d_{koh} als ein Maß für die Korngröße betrachtet werden kann. Mithilfe der Scherrer-Formel können aus Röntgendiffraktogrammen Korngrößen < 150 bis 200 nm bestimmt werden [106]. Die gesamte Reflexverbreiterung ergibt sich aus der linearen Überlagerung der beiden Beiträge:

$$\Delta(2\theta) = \Delta(2\theta)_S + \Delta(2\theta)_G = 2\epsilon \cdot \tan \theta + \frac{k_S \cdot \lambda}{d_{\text{koh}} \cdot \cos \theta} \quad (15)$$

Durch Einführung des Streuvektors $s = 2 \sin \theta / \lambda$ und mit $ds/d\theta = (2 \cdot \cos \theta) / \lambda$ ergibt sich daraus:

$$\Delta s = \epsilon \cdot s + \frac{k_S}{d_{\text{koh}}} \quad (16)$$

wobei Δs die Halbwertsbreite der Reflexe in Einheiten des Streuvektors bezeichnet. Gleichung (16) entspricht demnach einer Geradengleichung. Die Steigung ist dabei die Verzerrung ϵ . Aus dem Achsenabschnitt $s(\theta=0)$ wird d_{koh} bestimmt.

Bisher unbeachtet blieb der Einfluss der gerätespezifischen Reflexverbreiterung, die durch die Untersuchung eines geeigneten Materials (bspw. LaB₆) bestimmt werden kann. Für spannungsarmes LaB₆ mit ausreichender Korngröße ($> 2 \mu\text{m}$) kann eine verzerrungs- und Korngrößenbedingte Reflexverbreiterung ausgeschlossen werden [106]. Daher wurde am D2 Phaser von eingebettetem, geschliffenem und poliertem LaB₆-Pulver ein Diffraktogramm

aufgenommen und in Abbildung 10 nach Williamson-Hall ausgewertet. Die dort festgestellte Reflexverbreiterung ist direkt auf den D2 Phaser zurückzuführen und umfasst verbreiternde Faktoren wie die Divergenz des Röntgenstrahls und den Einsatz von Blenden. Die gerätespezifische Reflexverbreiterung wird durch die Geradengleichung der linearen Regression ausgedrückt und in allen weiteren Williamson-Hall-Auftragungen abgezogen.

In der bisher diskutierten klassischen Form berücksichtigt die Williamson-Hall-Beziehung keine Verzerrungsanisotropie, wie sie in Diffraktogrammen stark verformter Polykristalle beobachtet wird. Der stärkste Einfluss auf die Verzerrungsanisotropie geht dabei von Versetzungen aus [108]. Als Konsequenz der Anisotropie ist die Stärke der verzerrungsbedingten Verbreiterung in verschiedene Kristallrichtungen unterschiedlich. Benghalem und Morris berechneten die verzerrungsbedingte Reflexverbreiterung verschiedener Netzebenen-scharen unter Berücksichtigung von Reflexen höherer Ordnung für Cu, Fe, Ni sowie Al und zeigten, dass die reflexspezifischen Verbreiterungen mit dem richtungsabhängigen E-Modul der Elemente korrelieren [109].

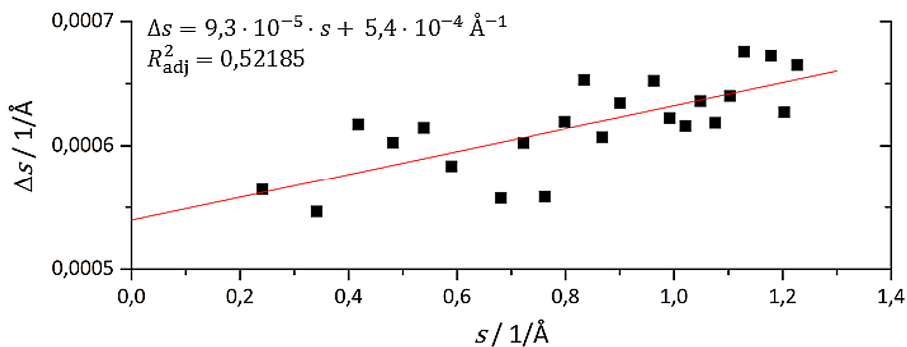


Abbildung 10: Klassische Williamson-Hall-Auftragung des LaB_6 -Pulvers zur Bestimmung der gerätespezifischen Reflexverbreiterung.

Abbildung 11 zeigt die klassische Williamson-Hall-Auftragung der mechanisch legierten Pulver. An Fe14 UM konnte aufgrund mangelnden Pulvers keine Untersuchung durchgeführt werden. Vergleichend werden zusätzlich die Daten für die elementaren Ausgangspulver Fe, Cr und Ni, sowie der gasverdünsten Fe25Cr20Ni-Vorlegierung gezeigt. Wie erwartet, ergeben sich durch die Verzerrungsanisotropie keine Geraden. Einige qualitative Aussagen können aus der Auftragung bezüglich des Einflusses des mechanischen Legierens dennoch getroffen werden. Sowohl für die ferritischen als auch für die austenitischen Legierungen gilt, dass das Mahlen einerseits zu einer Verringerung der Korngröße im Vergleich zu den Ausgangspulvern führt, während auf der anderen Seite die Gitterverzerrungen wie erwartet zunehmen.

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

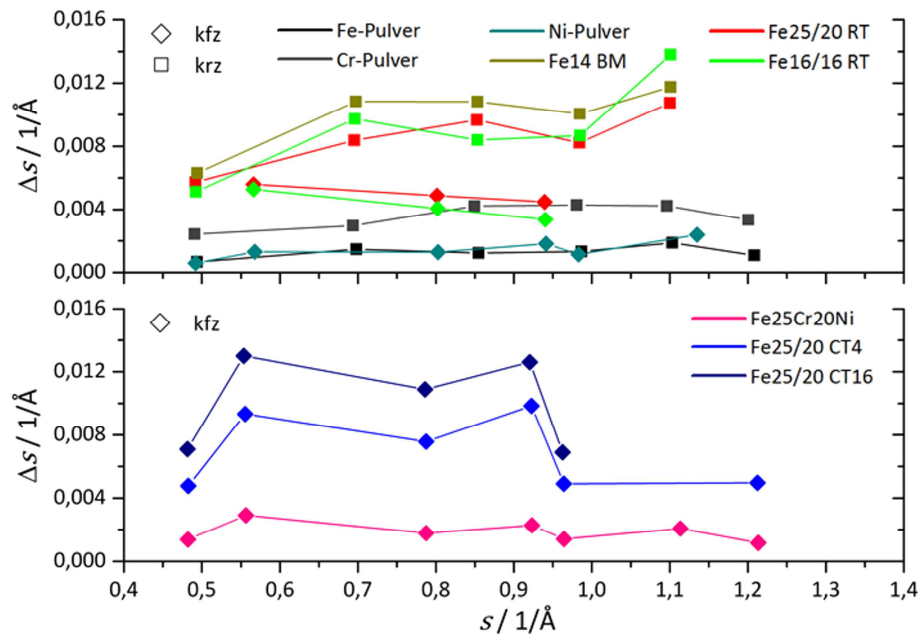


Abbildung 11: Klassische Williamson-Hall-Auftragung der mechanisch legierten Pulver im Vergleich zu den elementaren Ausgangspulvern und der gasverdünnten Vorlegierung Fe25Cr20Ni.

Um eine Abschätzung der Verzerrung und der ausgebildeten Korngrößen vornehmen zu können, muss die Verzerrungsanisotropie berücksichtigt werden. Hierzu werden die Streuvektoren infolge der Beobachtungen von Benghalem und Morris [109] mithilfe der für kubische Kristallsysteme gültigen Gleichung (17) [110] auf den richtungsabhängigen Elastizitätsmodul E_{hkl} normiert:

$$\frac{1}{E_{hkl}} = S_{11} - 2 \left[(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} \right] (h'^2 k'^2 + k'^2 l'^2 + h'^2 l'^2) \quad (17)$$

h' , k' und l' sind darin die Richtungskosinus der Beugungsebenen, die mithilfe der Miller'schen Indizes h , k und l wie folgt berechnet werden:

$$h' = \frac{h}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad k' = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad l' = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (18)$$

Außerdem werden die elastischen Konstanten S_{11} , S_{12} und S_{44} benötigt. Aufgrund beschränkt verfügbarer Werkstoffdaten wird für die weitere Rechnung auf die Werte für α -Fe (krz) und für den austenitischen Stahl AISI 316L (kfz) zurückgegriffen, deren elastische Konstanten in Tabelle 6 zusammengefasst sind. Dabei werden die elastischen Konstanten für AISI 316L aus den in [111] angegebenen Steifigkeitskonstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} über die folgenden Beziehungen berechnet [112]:

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (19)$$

$$S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \quad (20)$$

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \quad (21)$$

Aus den elastischen Konstanten kann nach Gleichung (22) auch die Anisotropiekonstante A berechnet werden [113].

$$A = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} \quad (22)$$

Für isotrope Materialien, wie bspw. W, ergibt sich ein Wert nahe 1 [112]. In ferritischem und austenitischem Fe führt die starke Verzerrungsanisotropie dagegen zu $A = 2,5$ bzw. $3,3$.

Tabelle 6: Elastische Konstanten (in 1/TPa).

Werkstoff	S_{11}	S_{12}	S_{44}	Referenz
α -Fe	8,0	-2,8	8,6	[112]
AISI 316L	9,9	-3,8	8,2	[111]

Die aus der E_{hkl} -Normierung resultierende Williamson-Hall-Auftragung zeigt Abbildung 12 für die mechanisch legierten Pulver. Zunächst werden aus den ermittelten Achsenabschnitten die Korngrößen der Pulver abgeschätzt (Tabelle 7). Demnach sinkt die Korngröße in allen mechanisch legierten Pulvern auf unter 70 nm. Die kleinsten Korngrößen weisen die beiden aus elementaren Pulvern hergestellten Legierungen Fe14 BM und Fe25/20 RT auf. Überraschender Weise ist die Korngröße von Fe16/16 RT mit 68 nm am größten, obwohl die Mahlparameter dieselben sind wie für Fe25/20 RT. Eine Erklärung hierfür konnte bisher nicht gefunden werden. Die Legierung Fe25/20 CT zeigt, dass eine Erhöhung der Mahldauer von 4 auf 16 h zu einer weiteren Verringerung der Korngröße führt.

Tabelle 7: Korngrößenabschätzung der mechanisch legierten Pulver aus der Auswertung der Achsenabschnitte der E_{hkl} -normierten Williamson-Hall-Auftragung (Abbildung 12).

Fe14 BM	Fe25/20 RT	Fe16/16 RT	Fe25/20 CT4	Fe25/20 CT16
17 nm	20 nm	68 nm	42 nm	22 nm

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

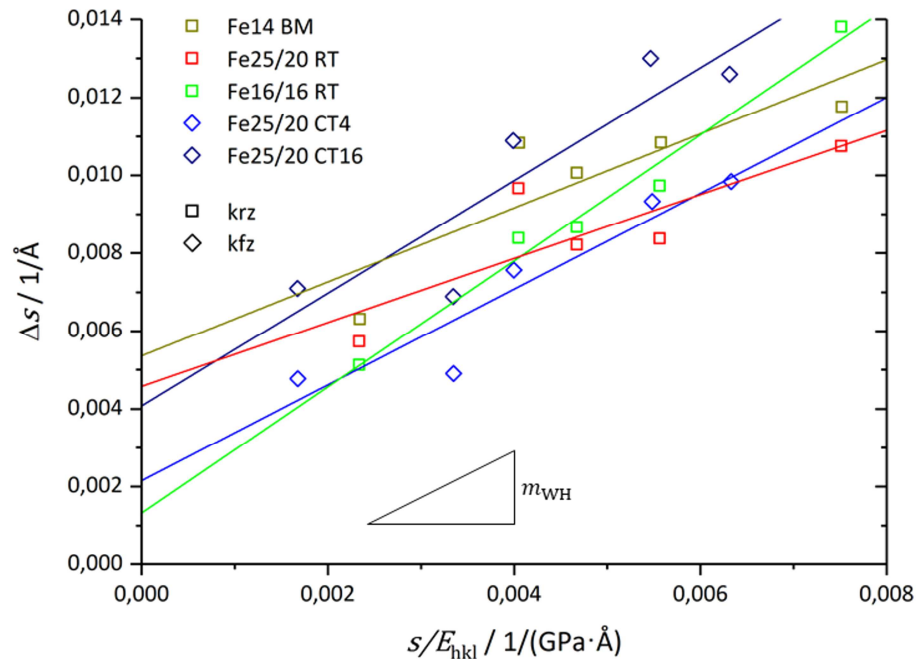


Abbildung 12: E_{hkl} -normierte Williamson-Hall-Auftragung der mechanisch legierten Pulver.

Durch Dividieren der Steigung m_{WH} der in Abbildung 12 eingezeichneten Ausgleichsgeraden durch den Elastizitätsmodul E wird die Gitterverzerrung ϵ bestimmt, deren Werte für die untersuchten, mechanisch legierten Pulver in Tabelle 8 zusammengefasst sind. Mithilfe der Gleichung von Williamson und Smallman [114] kann aus der Gitterverzerrung auf die vorliegende Versetzungsdichte ρ_{VS} geschlossen werden.

$$\rho_{VS} = \frac{k_{WS} \cdot \epsilon^2}{b^2} \quad (23)$$

k_{WS} ist eine Konstante, die Williamson und Smallman aus der Gitterverzerrung berechnen, die eine einzelne Versetzung hervorruft. Sie nimmt für krz und kfz Werkstoffe die Werte 14,4 bzw. 16,1 an [114]. Damit ergibt sich für Fe14 BM eine Versetzungsdichte von $5,3 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Mit $4,8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ist die Versetzungsdichte in Fe25/20 RT ähnlich hoch. Beide Legierungen wurden aus elementaren Pulvern hergestellt. Die aus vorlegiertem Pulver hergestellte Legierung Fe25/20 CT weist bereits nach einer Mahldauer von 4 h eine im Vergleich zu den anderen Legierungen etwa doppelt so hohe Versetzungsdichte auf. Mit zunehmender Mahldauer steigt die Versetzungsdichte bis auf $14,7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ nach 16 h weiter an. Trotz einer zusätzlichen Mahldauer von 12 h ist die Zunahme der Versetzungsdichte aber geringer als während der ersten 4 h. Dies weist auf das Erreichen eines Gleichgewichts zwischen Versetzungsgenerierung und -annihilation hin. Die höchste Versetzungsdichte wird mit $17,1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ in Fe16/16 RT festgestellt, sodass die Pulver dieser Legierung sowohl bei

der Korngröße als auch bei der Versetzungsdichte Extremwerte bezüglich der untersuchten Legierungen annehmen. Die hier verwendete Methode zur Bestimmung der Versetzungsdichte unter Berücksichtigung des richtungsabhängigen E-Moduls stellt eine Näherung dar. Es wird angenommen, dass die Verzerrung vollständig auf Versetzungen zurückzuführen ist. Grundsätzlich tragen auch alle anderen Gitterfehler, wie z. B. die Oxidpartikel zur Verzerrung bei. Es kann daher vermutet werden, dass durch die hier durchgeführte Williamson-Hall-Analyse die tatsächliche Versetzungsdichte tendenziell überschätzt wird.

Tabelle 8: Abschätzung der Gitterverzerrung ϵ und der daraus resultierenden Versetzungsdichte ρ_{VS} . Die Werte für E entstammen [115].

Kenngröße	Fe14	Fe25/20	Fe16/16	Fe25/20	Fe25/20
	BM	RT	RT	CT4	CT16
m_{WH} / GPa	0,95	0,82	1,62	1,23	1,45
E / GPa	200	193	193	193	193
$\epsilon = m/E / -$	0,0048	0,0043	0,0084	0,0064	0,0075
$\rho_{VS} / 10^{15} \cdot \text{m}^{-2}$	5,3	4,8	17,1	9,8	14,7

6.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die XRD-Ergebnisse aus Kapitel 6.3.1 geben einen über alle Pulverteilchen gemittelten, globalen Überblick der nach dem mechanischen Legieren vorliegenden Phasen. Um diese Ergebnisse auch lokal in einzelnen Pulverteilchen zu überprüfen, werden im REM repräsentative Aufnahmen im BSE-Elementkontrast erstellt, die in Abbildung 13 zusammengestellt sind. Die Pulverteilchen aller Legierungen zeigen Risse, die durch die hohe Verformung des mechanischen Legierens eingebracht werden.

Abbildung 13 zeigt in a und b die Aufnahmen der beiden ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM. Der nahezu homogene Grauwert des Elementkontrastes lässt im Rahmen der Sondengröße des Elektronenstrahles und der Auflösungsgrenze des Elementkontrastes darauf schließen, dass die elementar vorliegenden Ausgangspulver während des Mahlens homogen verteilt wurden und die Mischkristallbildung vollständig abgeschlossen ist. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse der XRD-Untersuchung, wonach die Pulver beider Legierungen nach dem mechanischen Legieren einphasig sind.

Die BSE-Aufnahmen der Pulverteilchen der ebenfalls aus elementaren Pulvern hergestellten, austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT (Abbildung 13c und d) unterscheiden sich dagegen von den Aufnahmen der ferritischen Pulver. Es ist deutlich eine schichtartige Struktur innerhalb der Teilchen zu erkennen, die aus dem Verschweißen der Ausgangspulverteilchen resultiert. Die unterschiedlichen Grauwerte zeigen, dass in dem jeweiligen Pulverteilchen noch keine vollständige Mischkristallbildung stattgefunden hat. Stattdessen liegen mehrere Phasen parallel vor. Die Rückstreuung von Primärelektronen im REM

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

nimmt mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente zu, sodass Cr-reiche Phasen in den BSE-Aufnahmen dunkler, Ni-reiche Phasen dagegen heller erscheinen.

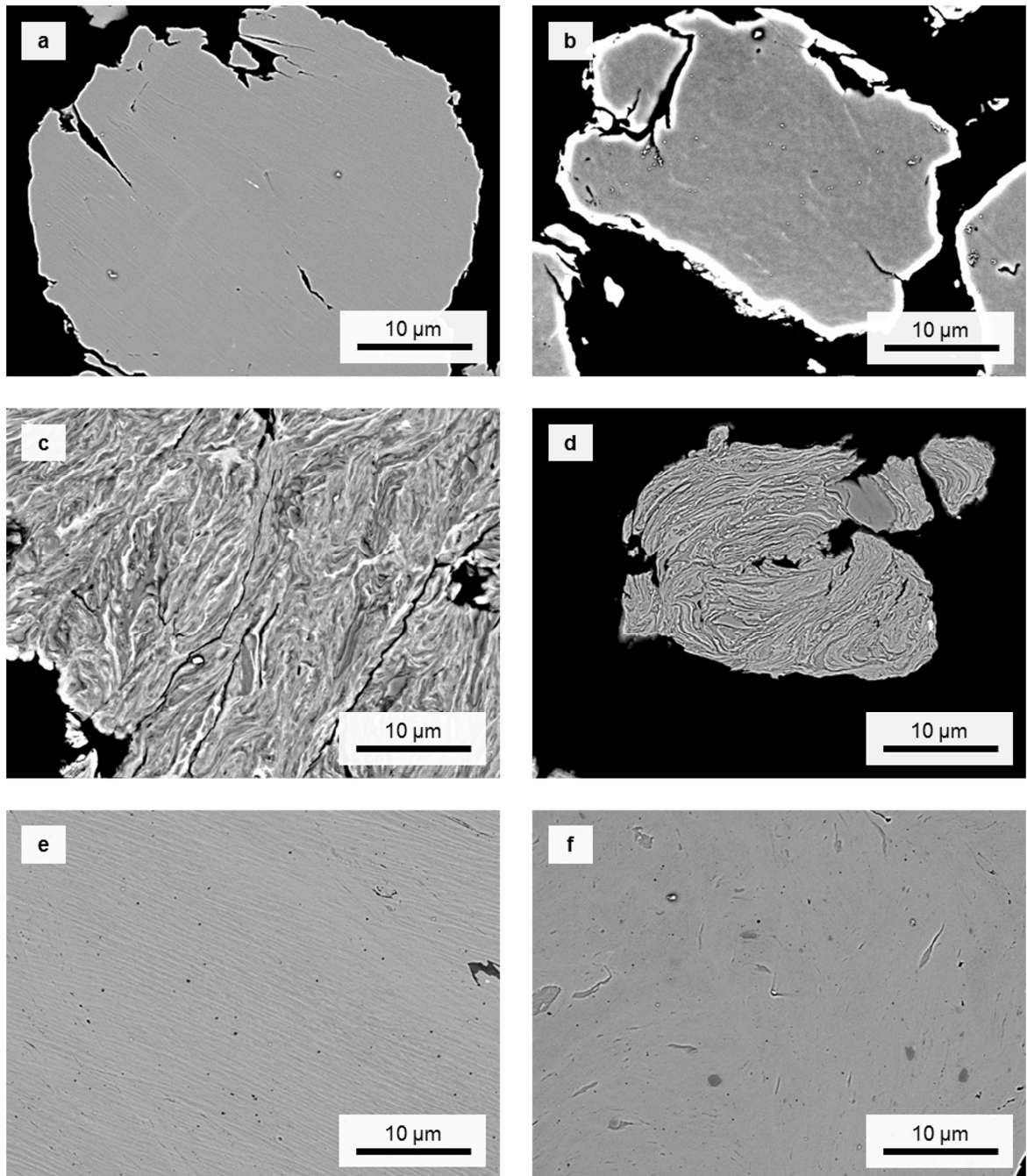


Abbildung 13: BSE-Aufnahmen im Elementkontrast der Pulverteilchen nach dem mechanischen Legieren: (a) Fe14 UM, (b) Fe14 BM, (c) Fe25/20 RT, (d) Fe16/16 RT, (e) Fe25/20 CT4 und (f) Fe25/20 CT16.

Auch für die beiden aus elementaren Pulvern hergestellten austenitischen Legierungen werden die XRD-Ergebnisse damit bestätigt, wonach die Pulverteilchen dieser Legierung mindestens zweiphasig sein sollen. Es kann davon ausgegangen werden, dass Cr- und Fe-reiche Phasen weiterhin krz sind, während Ni-reiche Phasen kfz sind.

Wie nach den XRD-Ergebnissen erwartet, zeigt die Legierung Fe25/20 CT (Abbildung 13e und f) in den BSE-Aufnahmen unabhängig von der Mahldauer einen homogenen Grauwert. Anhand der Rissverläufe in den Partikeln kann lediglich nachvollzogen werden, wie die ursprünglichen Partikel verformt und miteinander verschweißt wurden. Das vorlegierte Ausgangspulver ist nach dem Gasverdüsen bereits einphasig kfz, sodass während des mechanischen Legierens keine weitere Phasenumwandlung mehr zu erwarten ist und das Mahlen lediglich der homogenen Verteilung von Ti und Y_2O_3 in dem Material dient.

6.3.3 Atomsondentomographie

In der Literatur wird zumeist berichtet, dass während des mechanischen Legierens das zugegebene Y_2O_3 in der Matrix aufgelöst wird, ohne dass jedoch das mechanisch legierte Pulver selbst eingehend untersucht wird [21, 43]. Begründet wird diese Vermutung mit dem Vorliegen komplexer Y-Ti-O-haltiger Oxide im konsolidierten Zustand, die sich während des Konsolidierens mutmaßlich aus den in der Matrix gelösten Y-, Ti- und O-Atomen bilden [21]. In Kapitel 6.3.1 wurde bereits die Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie diskutiert [24, 34, 59, 100]. Weitere Methoden, mit denen das Auflösungsverhalten von Y_2O_3 untersucht wurden, sind die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM von engl. transmission electron microscopy) [34] und die Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS von engl. small angle neutron scattering) [73, 116]. Auch hier lassen die Ergebnisse darauf schließen, dass Y_2O_3 beim Mahlen weitestgehend aufgelöst wird. Dabei gilt für die Untersuchungen, dass die gesuchten Nanopartikel zu klein (< 1 nm [117]) sein könnten, um im TEM nachgewiesen werden zu können, bzw. dass der Phasenanteil der Partikel zu gering ist, um mittels SANS erkannt werden zu können.

Der große Vorteil der APT besteht darin, dass die rekonstruierte Atomsondenspitze die Verteilung der Elemente mit nahezu atomarer Auflösung wiedergibt. Im Laserpuls-Modus kann die Atomsonde in elementarem Al oder W eine räumliche Abweichung der detektierten Ionen von etwa 0,05 nm parallel zur Längsachse der Probenspitze erreichen [118]. In x- bzw. y-Richtung ist die Abweichung mit bis zu 0,3 nm größer [118]. Damit können selbst kleine Anhäufungen bestimmter Atomsorten analysiert werden, die mit XRD, TEM bzw. SANS nicht mehr darstellbar sind. Aus diesem Grund wurden exemplarisch aus Pulverteilchen der ferritischen Legierung Fe14 UM und der austenitischen Legierung Fe25/20 RT Atomsondenspitzen hergestellt und untersucht.

6.3.3.1 Atomsondenuntersuchungen an Fe14 UM

Abbildung 14 zeigt ein charakteristisches Massenspektrum einer aus einem Pulverteilchen hergestellten Atomsondenspitze der Legierung Fe14 UM nach dem mechanischen Legieren. Neben den Hauptpeaks von Fe^{2+} (27 bis 29 Da) und Cr^{2+} (25 bis 27 Da) treten auch die Peaks der Legierungselemente in Form von Ti^{2+} (24 Da), Y^{3+} (29,7 Da) und O^+ (16 Da) auf. Außerdem werden Peaks der Elemente C (6 und 12 Da), Si (14 Da), V (25,5 Da), Mn (27,5 Da) und Co (29,5 Da) identifiziert. Im Massenspektrum des gemahlene Pulvers treten auch Peaks von Ionen auf, die u.a. TiO^- (32 Da), YO^- (52,5 Da), CrO^- (34 Da) und FeO^- Ionen (72 Da) zugeordnet werden.

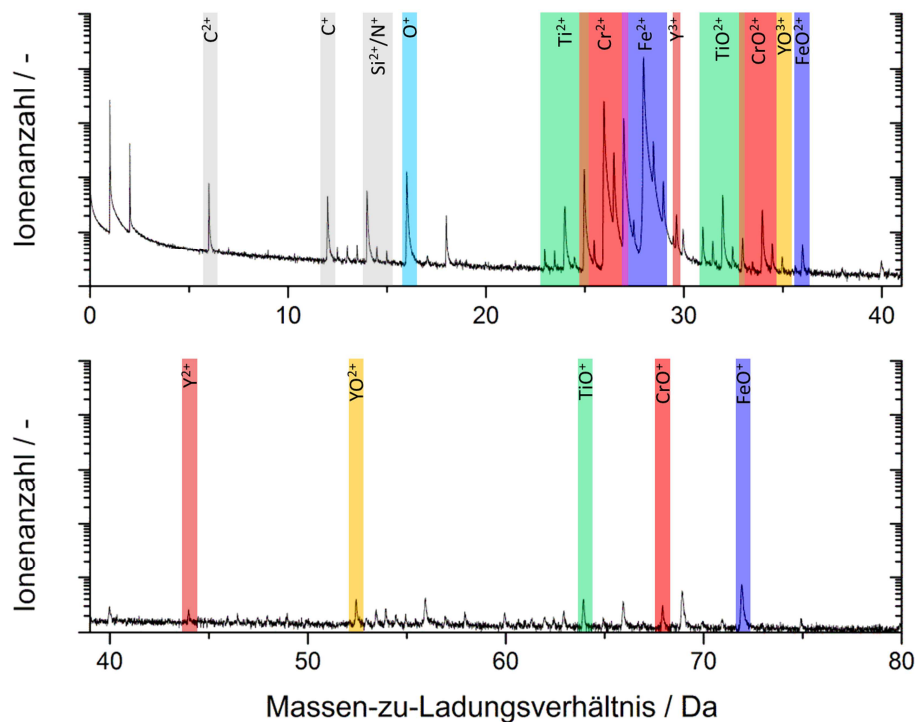


Abbildung 14: Repräsentatives Massenspektrum einer Atomsondenspitze der Legierung Fe14 UM.

Neben den oben genannten Ionen werden im Massenspektrum zusätzliche Ionen nachgewiesen. Dabei handelt es sich um H^+ (1 Da), H_2^+ (2 Da), H_3^+ (3 Da), OH^+ (17 Da), H_2O^+ (18 Da) und Ga^+ (69 Da). Bis auf die Ga-Ionen stammen diese Ionen zum Großteil aus den verbliebenen Molekülen im Hochvakuum der Atomsonden-Analysekammer. Die Ga-Ionen resultieren dagegen aus der Implantation bei der Probenpräparation mit fokussiertem Ionenstrahl. Diese nicht aus der Probe stammenden Ionen werden bei der Rekonstruktion und bei der weiteren Analyse der Atomsondenspitzen ebenso vernachlässigt, wie alle Ionen, die im logarithmi-

schen Massenspektrum sichtbare Peaks mit einer im Vergleich zur Gesamtionenanzahl vernachlässigbaren Zahl von Ionen bilden ($< 0,001$ At.%). Ausgewählte Massenspektren der weiteren Atomsondenuntersuchungen befinden sich im Anhang (Kapitel 13.1).

Die nach der Identifizierung der Peaks im Massenspektrum erstellte Rekonstruktion einer Probenspitze der Legierung Fe14 UM ist in Abbildung 15a gezeigt. Aus den Elementverteilungen von Fe und Cr wird deutlich, dass die beiden Hauptlegierungselemente nach dem Mahlen homogen verteilt sind. Die Rekonstruktion bestätigt damit auf der Nanometerskala die Ergebnisse auf der Mesoskala (alle Körner) der Röntgendiffraktometrie (Kapitel 6.3.1) und der Mikrometerskala (Kornebene) der REM-Aufnahmen (Kapitel 6.3.2). Weiterhin zeigt Abbildung 15a alle in der Spitze identifizierten Y-, Ti-, TiO-, CrO-, FeO- und O-Ionen. Von diesen Ionen scheinen nur die Ti-Ionen gleichmäßig über das Probenvolumen verteilt zu sein.

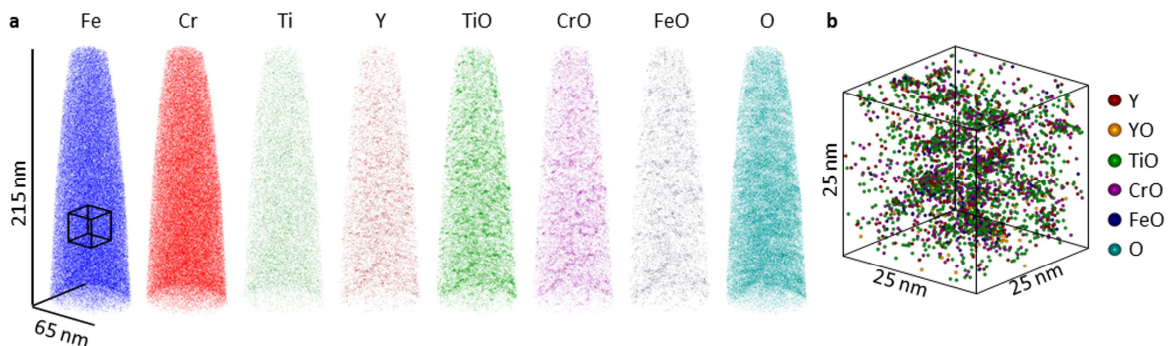


Abbildung 15: a: Rekonstruierte Spitze der Legierung Fe14 UM im mechanisch legierten Zustand. b: Vergrößerter Ausschnitt des in der Fe-Rekonstruktion eingezeichneten Würfels zur Verdeutlichung der vorliegenden Partikel.

Der vergrößerte Ausschnitt des in der Rekonstruktion der Fe-Ionen eingezeichneten Würfels in Abbildung 15b zeigt, dass alle anderen Ionen inhomogen verteilt, in Form kleiner Partikel vorliegen. Die ursprüngliche Y_2O_3 -Partikelteilchengröße beträgt $1,29 \mu m$ und liegt damit in einer Größenordnung, die mit der Atomsonde nicht mehr erfasst werden kann. Es kann daher vermutet werden, dass Y_2O_3 während des mechanischen Legierens durch Aufbrechen der Partikel auf eine Größe im Nanometerbereich zerkleinert wird. Zwei Beobachtungen widersprechen allerdings dieser Vermutung. Zum einen ergibt die Auswertung der Matrixzusammensetzung einen Y-Gehalt von 0,04 At.% und zeigt, dass Y-Atome auch in der Matrix gelöst sind. Zum anderen bestehen die Partikel nicht nur aus Y und O, sondern enthalten auch Ti, Cr und Fe. Beide Beobachtungen sprechen dafür, dass die Y_2O_3 -Partikel während des mechanischen Legierens in der Matrix aufgelöst werden und sich zeitgleich die neuen, komplex zusammengesetzten oxidischen Partikel bilden. Der zur Bildung der Partikel nötige Sauerstoff muss dabei nicht zwangsläufig aus dem Y_2O_3 stammen. Die Heißgasextraktion

(Kapitel 6.2) der mechanisch legierten Pulver hatte bereits gezeigt, dass der durch die elementaren Pulver eingebrachte O-Gehalt deutlich höher ist als der Beitrag durch Y_2O_3 .

6.3.3.2 Atomsondenuntersuchungen an Fe25/20 RT

Abbildung 16 zeigt die Elementverteilung in einer rekonstruierten Atomsondenspitze von Fe25/20 RT. Im Gegensatz zur Spitze der Probe Fe14 UM (Kapitel 6.3.3.1) sind nach dem mechanischen Legieren des austenitischen Pulvers die Hauptlegierungselemente Fe, Cr und Ni nicht homogen verteilt. Stattdessen liegen drei verschiedene Phasen vor, die jeweils reich an einem der Elemente sind. Zudem lässt sich in der dreidimensionalen Rekonstruktion die bereits in den REM-Aufnahmen von Abbildung 13c erkennbare Schichtstruktur des mechanischen Legierens nachvollziehen. Das Auftreten der Ni-reichen Phase bestätigt die Ergebnisse der XRD-Untersuchung des gemahlten Pulvers dieser Legierung. Dort wurde bereits eine kfz Phase gefunden, deren Gitterkonstante vergleichbar mit der von Ni ist. Außerdem wurden Reflexe erfasst, die einer krz Phase mit einer Gitterkonstante entsprechen, die zwischen der von Fe und Cr liegt. Die Atomsondenuntersuchungen zeigen nun, dass nach dem mechanischen Legieren lokal sogar zwei Phasen vorliegen, von denen eine Fe-reich und die andere Cr-reich ist.

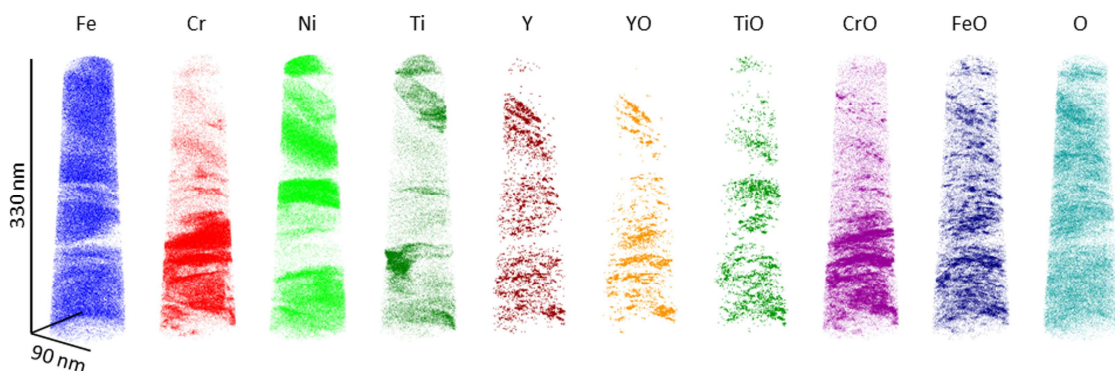


Abbildung 16: Rekonstruierte Spitze der Legierung Fe25/20 RT im mechanisch legierten Zustand.

Die Ionenverteilung von Y und YO zeigt, dass beim mechanischen Legieren auch in der austenitischen Legierung die ursprünglichen Y_2O_3 -Partikel aufgebrochen und zumindest zerkleinert werden. Aus der Rekonstruktion geht allerdings auch hervor, dass die resultierenden Y- und YO-reichen Partikel im Vergleich zur ferritischen Legierung Fe14 UM (Abbildung 15) inhomogener verteilt sind. Wie schon in der ferritischen Legierung gibt es auch in Fe25/20 RT TiO-, CrO- und FeO-Ionen, deren Lagen mit denen von Y und YO korrelieren. Auch hier muss der Sauerstoff, der zur Bildung dieser Oxidionen benötigt wird, nicht aus der Zugabe von Y_2O_3 stammen, sondern kann aus dem im verwendeten elementaren Pulver vorhandenen Sauerstoff kommen (vgl. Kapitel 6.2). Zudem treten in dieser Legierung die in

Fe14 UM homogen verteilten Ti-Ionen durch das unvollständige mechanische Legieren in Form Ti-reicher Bereiche auf.

6.3.3.3 Parameterbestimmung für Partikelidentifizierung

Die Partikel werden im Folgenden mithilfe des in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Algorithmus, der Methode des maximalen Abstandes, identifiziert und charakterisiert. Hierfür müssen zunächst die Parameter d_{\max} und N_{\min} bestimmt werden, wobei zwei Punkte beachtet werden müssen: Ein zu kleiner Wert von d_{\max} führt dazu, dass Partikelionen, die eigentlich ein Partikel bilden, in mehrere Partikel getrennt werden [81]. Zudem muss ein Wert für N_{\min} gefunden werden, bei dem möglichst keine zufälligen Partikelionenhäufungen für einen gegebenen Wert von d_{\max} als Partikel definiert werden [81].

Das Vorgehen wird hier aus weiter unten genannten Gründen nicht an einem Datensatz des mechanisch legierten Pulvers, sondern an der in Abbildung 17a dargestellten Spitze von Fe25/20 RT im konsolidierten Zustand beschrieben. Aus Abbildung 15 und Abbildung 16 ist ersichtlich, dass die Partikel hauptsächlich aus den Ionen Y, YO, TiO, CrO und FeO bestehen, die daher auch zusammen als Partikelionen für die Methode des maximalen Abstandes gewählt werden. O-Ionen, die in den bisher gezeigten Rekonstruktionen ebenfalls den Partikeln zugeordnet werden können, werden nicht als Partikelionen definiert. Sie treten, wie frühere APT-Untersuchungen an ferritischen ODS-Stählen zeigen, auch in der Umgebung der eigentlichen Partikel auf und lassen sie dadurch bei der Auswertung größer erscheinen als sie in der Realität sind [119]. Der Effekt wird in erster Linie durch unterschiedliche Feldverdampfungsfelder von Matrix und Oxidpartikeln erklärt. Die Flugbahnen der feldverdampften Ionen werden beeinflusst (engl. flight path aberration), sodass im Falle von O-Ionen diese in der Umgebung der Partikel auf dem Detektor auftreffen [120]. Dies wird als lokaler Vergrößerungseffekt (engl. local magnification effect) bezeichnet [121]. Nach der Partikelidentifizierung mithilfe der Methode des maximalen Abstandes wird demnach erwartet, dass der O-Gehalt unterschätzt wird, da vom lokalen Vergrößerungseffekt betroffene O-Ionen außerhalb der anhand der Partikelionen identifizierten Partikel nicht berücksichtigt werden [119]. Für die Partikelidentifizierung wird zunächst mithilfe der Auswertesoftware (IVAS) eine Zufallsverteilung der Ionen simuliert, indem die detektierten Ionenarten entsprechend ihrer Konzentration zufällig auf die vorhandenen Ionenplätze der Rekonstruktion verteilt werden. Anschließend wird eine Partikelgrößenverteilung für den realen und den simulierten Datensatz in Abhängigkeit von d_{\max} erstellt. Die Partikelgröße ist in diesem Fall als die Anzahl aller zuvor festgelegter Partikelionen in einem Partikel definiert. Abbildung 17b zeigt die Partikelionenanzahl je Partikel in der Beispielspitze für $d_{\max} = 0,6$ nm. Die rote, durchgezogene Linie zeigt, wie viele Partikel mit einer bestimmten Anzahl an Partikelionen für diesen Wert von d_{\max} gefunden werden. Die schwarze, unterbrochene Linie stellt dar, wie viele Partikel mit der entsprechenden Größe im simulierten Datensatz auftreten. Als N_{\min} wird die Partikelionenanzahl bezeichnet, oberhalb der höchstens noch vereinzelte Partikel im

Charakterisierung der mechanisch legierten Pulver

simulierten Datensatz auftauchen. Im gezeigten Fall wird daher $N_{\min} = 28$ gewählt (schwarzer Pfeil in Abbildung 17b). Mit größer werdendem d_{\max} passt sich die gestrichelte Linie immer mehr der durchgehenden Linie an, sodass auch N_{\min} größer wird. Für sehr große Werte von d_{\max} liegt die Linie der Simulation schließlich oberhalb der Linie des realen Datensatzes.

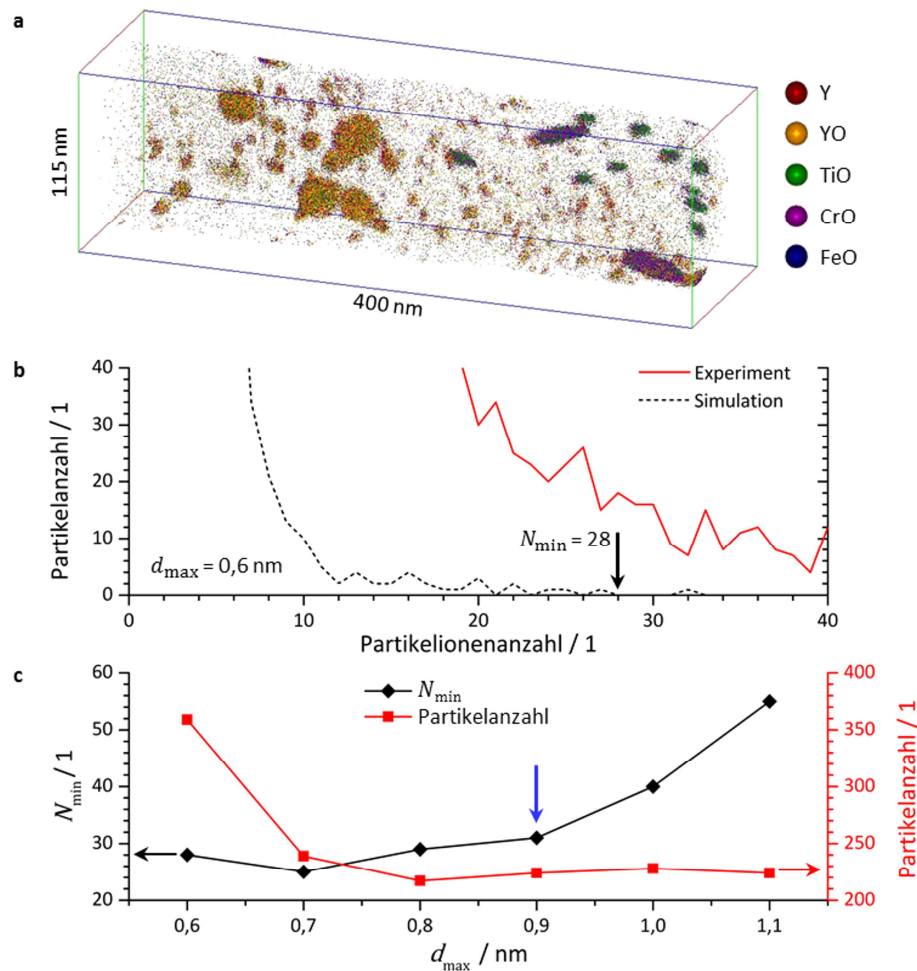


Abbildung 17: a: Rekonstruktion einer Atomsondenspitze von Fe25/20 RT im konsolidierten Zustand. b: Anzahl gefundener Partikel im experimentellen und im simulierten Datensatz in Abhängigkeit der Partikelionenzahl der Partikel ($d_{\max} = 0,6 \text{ nm}$). c: d_{\max} - N_{\min} -Wertepaare für den Datensatz und die aus der Methode des maximalen Abstandes resultierende Partikelanzahl. Der blaue Pfeil markiert die schließlich ausgewählten Werte für d_{\max} und N_{\min} .

Abbildung 17c zeigt die Entwicklung der Wertepaare von d_{\max} und N_{\min} . Um das beste Wertepaar zu bestimmen, wird anschließend der Partikelidentifikationsalgorithmus mit den

entsprechenden Werten für d_{\max} und N_{\min} ausgeführt. Für die beiden weiteren Parameter l und d_{er} werden im Rahmen dieser Arbeit dieselben Werte wie für d_{\max} verwendet. In Abbildung 17c ist außerdem dargestellt, wie viele Partikel mit dem zusammengehörigen Parametersatz aus d_{\max} , N_{\min} , l und d_{er} in der untersuchten APT-Spitze gefunden werden. Hier wird deutlich, wie für zu kleine Werte von d_{\max} die Partikelanzahl stark ansteigt, da eigentlich zusammengehörige Partikel in mehrere Partikel aufgeteilt werden. Ab einem bestimmten Wert von d_{\max} bildet sich allerdings ein Plateau aus, in dem die Partikelzahl nahezu unverändert bleibt. Gesucht wird daher der kleinstmögliche Wert für d_{\max} in diesem Plateau. Der vorliegende Datensatz wird mit $d_{\max} = 0,9$ nm (blauer Pfeil) und $N_{\min} = 31$ ausgewertet, da dieses Wertepaar die mittlere Partikelanzahl des Plateaus am besten repräsentiert. Mit diesen Parametern werden in der in Abbildung 17a dargestellten Spitze insgesamt 224 Partikel identifiziert.

Für die Partikelidentifizierung in Proben aus mechanisch legierten Pulvern kann das oben genannte, einfache Verfahren zur Bestimmung von d_{\max} und N_{\min} , das im Folgenden auf alle Datensätze konsolidierter Proben angewendet wird, allerdings nicht verwendet werden, da die Konzentration der Partikelionen in der Matrix höher ist als im konsolidierten Zustand. Dies führt dazu, dass die in Abbildung 17c dargestellte Partikelanzahl über d_{\max} kein Plateau ausbildet, sondern immer weiter abfällt. Williams et al. haben daher ein modifiziertes Verfahren vorgestellt [74]. Dabei wird für einen zuvor festgelegten N_{\min} -Wert die Anzahl experimentell bestimmter Partikel N_r mit der Anzahl zufälliger Partikel N_z aus einem, wie oben beschriebenen, simulierten Datensatz verglichen. Der Quotient $(N_r - N_z)/N_r$ wird über d_{\max} aufgetragen. Für die in Abbildung 15a dargestellte Spitze aus einem Pulverteilchen der Legierung Fe14 UM wurde die Auftragung in Abbildung 18 für verschiedene Werte von N_{\min} durchgeführt. Als sinnvolle Kombination von d_{\max} und N_{\min} kommen nur Paare in Frage, deren Punkte oberhalb des Grenzwertes von 0,99 liegen. Somit beträgt der Anteil zufällig identifizierter Partikel höchstens 1 %. Laut Williams et al. wird nun das Wertepaar gesucht, für das N_{\min} minimal und d_{\max} maximal ist [74]. Gleichzeitig soll für die gewählte Kombination der Quotient $(N_r - N_z)/N_r$ auch für größere Werte von N_{\min} noch oberhalb des Grenzwertes liegen. Dies ist für $N_{\min} = 4$ bei $d_{\max} = 0,4$ nm (gestrichelte rote Linie) erfüllt, sodass dieses Wertepaar für die Partikelanalyse der Spitze verwendet wird.

6.3.3.4 Partikelanalyse

Mithilfe der in Kapitel 6.3.3.3 beschriebenen Methode werden d_{\max} und N_{\min} für jeden Datensatz bestimmt. Nach dem ersten Durchlauf des Partikelidentifikationsalgorithmus werden die gefundenen Partikel aus der Matrix extrahiert. Anschließend wird das Massenspektrum der extrahierten Ionen nochmals auf Plausibilität überprüft. Da die Anzahl der Ionen, die den Partikeln zugerechnet werden, im Verhältnis zur Gesamtionenzahl der rekonstruierten Spitzen klein ist, werden die Peaks der in Partikeln vorkommenden Ionen im Massen-

spektrum aller Ionen oft nicht erkannt oder überlagern mit Peaks von Hauptlegierungselementen. Im reduzierten Massenspektrum, das nur noch die Ionen der Partikel enthält, sind in manchen Fällen auch einige Peaks komplexer Ionen (bspw. YTiO_2 und YO_2) sichtbar. Im Anhang (Kapitel 13.1) befindet sich ein Beispiel für den Unterschied zwischen den Massenspektren der gesamten Spitze und der Partikel. Die weitere Partikelanalyse wird anhand dieser modifizierten Daten vorgenommen.

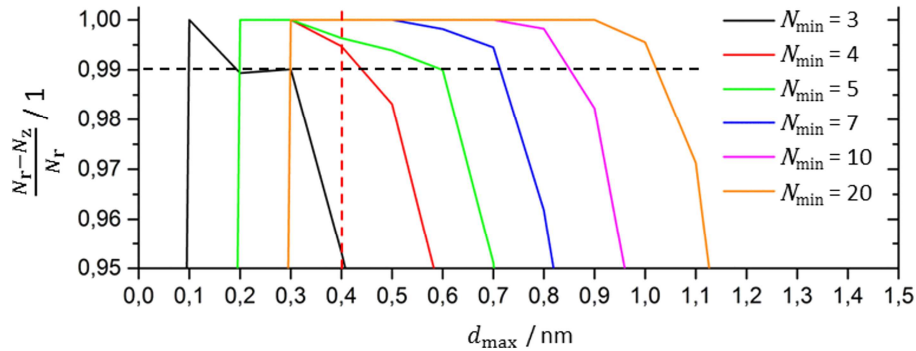


Abbildung 18: Bestimmung von d_{\max} und N_{\min} in mechanisch legierten Pulvern nach [74]. Die unterbrochene schwarze Linie markiert den Grenzwert bei 0,99, die unterbrochene rote Linie markiert den gewählten Wert für d_{\max} .

Aus den Ergebnissen der Partikelanalyse wird die Größe der Partikel bestimmt. Bei der Untersuchung von ODS-Stählen wird die Partikelgröße meist über den Streumassenradius r_g (engl. radius of gyration), der von der IVAS-Software im Rahmen der Partikelanalyse ausgegeben wird, nach Gleichung (24) bestimmt und gibt damit die Variation der Atome um den Massenschwerpunkt an [81]:

$$r_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i - \vec{r}_s|^2 \quad (24)$$

r_g^2 entspricht demnach dem mittleren quadratischen Abstand der in dem betrachteten Partikel enthaltenen N Atome. \vec{r}_i ist der Ortsvektor des i -ten Atoms und \vec{r}_s ist der Ortsvektor des Partikelschwerpunktes. Die Ortsauflösung der Atomsondendaten in z -Richtung, die der Längsachse der präparierten Spitze entspricht, ist am höchsten, da diese Richtung u. a. am wenigsten von Flugbahnstörungen beeinflusst wird [118, 122]. Die Partikelgröße wird daher am besten durch ihre Ausdehnung parallel zur z -Richtung angegeben [45, 123], weshalb für die weiteren Berechnungen nur die z -Komponente des Streumassenradius r_{gz} berücksichtigt wird. Der Partikeldurchmesser d_p , der in dieser Arbeit nachfolgend als Partikelgröße angegeben wird, lässt sich nach Gleichung (25) aus r_{gz} berechnen:

$$d_P = 2 \cdot r_P = 2 \cdot r_{gz} \quad (25)$$

Es zeigt sich, dass d_P etwa 1 nm kleiner ist als der ebenfalls aus den APT-Daten erhaltene Wert für die maximale Ausdehnung des Partikels in z-Richtung. Da die maximale Ausdehnung ggf. von einzelnen Ionen des Randbereichs der Partikel dominiert wird, stellt die aus r_{gz} bestimmte Partikelgröße den sinnvolleren Wert dar, der im Folgenden weiter verwendet wird.

Unter Verwendung der Gesamtpartikelanzahl N_P und des Gesamtvolumens V_{ges} aller untersuchten Atomsondenspitzen eines Probenzustandes kann die Partikeldichte ρ_P berechnet werden:

$$\rho_P = \frac{N_P}{V_{ges}} \quad (26)$$

Damit gilt für den Partikelvolumenanteil f_P unter der Annahme kugelförmiger Partikel:

$$f_P = \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{d_P}{2}\right)^3 \cdot \rho_P \quad (27)$$

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Oxidpartikel muss berücksichtigt werden, dass die Partikel im Vergleich zur Fe-Matrix ein geringeres Feldverdampfungsfeld besitzen [119]. Dies hat zur Folge, dass Atome im Bereich der Partikel während der Untersuchung bevorzugt feldverdampft werden, wenn das Partikel die Oberfläche erreicht. Dieses Verhalten wurde bereits durch Feldionenmikroskopie (FIM von engl. field ion microscopy) bestätigt [22]. Es bildet sich daher in der näherungsweise halbkugelförmigen Oberfläche der Spitze eine leichte Vertiefung aus. Durch die Vertiefung wird das elektrische Feld geändert, das durch die angelegte Spannung hervorgerufen wird und das die Flugbahn der feldverdampften und ionisierten Atome maßgeblich bestimmt. Die feldverdampften Ionen folgen den Feldlinien und starten dabei grundsätzlich senkrecht zur Oberfläche. Ionen aus den Rändern der Vertiefung werden dadurch in Richtung des Partikels abgelenkt. Durch diese Flugbahnstörungen treffen folglich Matrixionen in denselben Bereichen auf den Detektor wie Partikelionen [120]. Im Datensatz lässt sich dieser Effekt anhand einer um bis zu dreifach erhöhten Gesamtionendichte im Bereich der Partikel erkennen [123]. Auch in den Ergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen, wird eine höhere Ionendichte in den Partikeln festgestellt, die nicht genauer quantifiziert werden kann. Durch die Flugbahnabweichungen werden in den Partikeln Fe-Gehalte von bis zu 80 At.% gefunden [21], wobei der Fe-Gehalt auch von den verwendeten Atomsondenparametern abhängt. In den Partikeln der hier untersuchten Legierungen Fe14 UM und Fe25/20 RT im mechanisch legierten Zustand beträgt der Fe-Gehalt nur 11 bzw. 7 At.%. Es wurde beobachtet, dass in größeren Partikeln (~ 10 nm) die Fe-Konzentration in der Partikelmitte auf 0 At.% absinkt [74]. Williams et al. schlagen daher vor, die chemische Zusammensetzung der

Partikel mithilfe der Matrixkorrektur nachträglich zu korrigieren [84]. Dabei wird die Fe-Konzentration der gefundenen Partikel auf 0 At.% gesetzt. Zudem müssen auch die Cr- und ggf. Ni-Gehalte der Partikel entsprechend der Matrixzusammensetzung der Legierung reduziert werden. Diese Korrektur wird nur für in Form von Fe, Cr und Ni feldverdampfte Ionen durchgeführt. Es wird davon ausgegangen, dass O-haltige Ionen dieser Elemente (z.B. FeO, CrO und CrO₂) bevorzugt aus den Partikeln selbst stammen, weshalb deren Anteil nicht korrigiert wird. NiO-Ionen treten dagegen in den Massenspektren nicht auf. Die Matrixkorrektur kann zu einer Unterschätzung des Fe- und Cr-Gehaltes in den Partikeln führen. Dieser Fehler ist allerdings deutlich geringer einzuschätzen als die Berücksichtigung aller Matrixatome bei der Bestimmung der Partikelzusammensetzung.

Für die Partikelanalyse werden alle in den APT-Spitzen eines Zustandes gefundenen Partikel zusammen ausgewertet. Die angegebenen Unsicherheiten geben die Standardabweichung der jeweiligen Kenngröße der untersuchten Partikel an. Eine Zusammenfassung über alle aus den Daten der Partikelanalyse gewonnenen Ergebnisse gibt Tabelle 9. Die in den Pulverteilchen nach dem mechanischen Legieren bestimmte Partikelgröße beträgt im Falle der ferritischen Legierung Fe14 UM $0,3 \pm 0,3$ nm bei einer Partikeldichte von $1,1 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Dies entspricht einem Volumenanteil von 0,002 Vol.%. Für die austenitische Legierung Fe25/20 RT ergibt sich eine Partikelgröße von $0,5 \pm 0,6$ nm bei einer Partikeldichte von $2,1 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$, woraus ein Volumenanteil von 0,012 Vol.% resultiert. Aufgrund der kürzeren Mahldauer und der festgestellten inhomogeneren Verteilung der Partikel, erscheint es sinnvoll, dass in Fe25/20 RT demnach etwas mehr und größere Partikel vorliegen.

Tabelle 9: Ergebnisse der Partikelanalyse an mechanisch legierten Pulverteilchen der ferritischen Legierung Fe14 UM und der austenitischen Legierung Fe25/20 RT. Die Angaben der chemischen Zusammensetzung (in At.%) beinhalten die Matrixkorrektur.

Kenngröße bzw. Element	Fe14 UM	Fe25/20 RT
Partikelgröße d_p / nm	$0,3 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,6$
Partikeldichte ρ_p / m^{-3}	$1,1 \cdot 10^{24}$	$2,1 \cdot 10^{24}$
Volumenanteil f_p / Vol.%	0,002	0,014
Y	11 ± 12	10 ± 12
Ti	26 ± 11	6 ± 8
Cr	13 ± 11	34 ± 18
Fe	5 ± 7	6 ± 7
Ni	-	1 ± 2
O	45 ± 6	43 ± 6

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Partikel in Fe14 UM und Fe25/20 RT nach der Matrixkorrektur zeigt, dass die Partikel beider Legierungen einen ähnlichen mittleren Y-, Fe- und O-Gehalt besitzen. In Fe25/20 RT ist dagegen der Ti-Gehalt im Vergleich zu Fe14 UM deutlich niedriger, während der Cr-Gehalt deutlich höher ist. Beides lässt sich anhand des unvollständigen Mahlprozesses erklären. Die Rekonstruktion in Abbildung 16 zeigt, dass im Gegensatz zur Legierung Fe14 UM weder Cr noch Ti homogen verteilt vorliegen, sondern in einigen Bereichen konzentriert sind. Das Ti aus diesen Bereichen nimmt an der Partikelbildung nicht teil, sodass hierfür insgesamt weniger Ti zur Verfügung steht. Des Weiteren wird bei einer Untersuchung der Konzentrationsverteilung der Elemente in der Spitze festgestellt, dass O- und Cr-reiche Bereiche korrelieren. Es lässt sich daraus schließen, dass ein Großteil der Oxidpartikel in der Cr-reichen Phase des mechanisch legierten Pulvers liegt. Da aus der Heißgasextraktion der erhöhte O-Gehalt des reinen Cr-Pulvers bereits bekannt ist (vgl. Kapitel 6.2), ist auch der höhere Cr-Gehalt der gefundenen Oxidpartikel nachvollziehbar.

Die wichtigste Erkenntnis aus den Atomsonden-Untersuchungen der Pulverteilchen ist, dass nach dem mechanischen Legieren nicht alle Elemente homogen im Material verteilt sind, sondern dass bereits in diesem Stadium nanoskalige Oxidpartikel existieren. Die Partikel sind sowohl in der ferritischen als auch in der austenitischen Legierung zu finden und höchstens 1 nm groß. Die festgestellten Partikelgrößen und Volumenanteile zeigen, dass die Partikel mit den eingangs genannten Methoden XRD, TEM und SANS nicht nachgewiesen werden können, sondern dass hier die nahezu atomare Auflösung der Atomsonde notwendig ist. Die Berichte von Ressel et al. [124] und Williams et al. [125], die mithilfe der APT in einer Fe-0,5Y-Modelllegierung bzw. einer mit 14YWT (EPFL-E-Y₂O₃ genannt) vergleichbaren Legierung ebenfalls Oxidpartikel mit einer Größe von 1,7 nm bzw. 2,3 nm nachgewiesen haben, werden durch die Untersuchungen bestätigt. Die Ergebnisse der Legierung Fe14 UM können dabei direkt mit denen von EPFL-E-Y₂O₃ verglichen werden. Die Legierung wurde unter H₂-Atmosphäre in der Planetenkugelmühle für 50 h bei 300 U/min gemahlen und unterscheidet sich in der chemischen Zusammensetzung nur durch zusätzlich 2 Ma.% W von Fe14 UM. Williams et al. stellen dort mit $2,7 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ eine mehr als doppelt so hohe Partikeldichte und einen mit 0,37 % ebenfalls deutlich höheren Volumenanteil fest [125]. Auch die Zusammensetzung der Partikel unterscheidet sich deutlich. Sie enthalten deutlich mehr Cr, dafür aber weniger Y, Ti und O [125].

7 Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe

Wie aus der Beschreibung der verschiedenen Härtungsmechanismen in Kapitel 3.4 hervorgeht, werden die mechanischen Eigenschaften eines Materials durch seine chemische Zusammensetzung und sein Gefüge maßgeblich bestimmt. In diesem Kapitel werden die relevanten Realstrukturkenngrößen der konsolidierten Werkstoffe bestimmt. Die Ergebnisse dieses Kapitels werden schließlich dazu verwendet, die in Druckversuchen ermittelte Festigkeit der Legierungen modellkompatibel zu beschreiben.

7.1 Chemische Zusammensetzung

Tabelle 10 gibt die chemische Zusammensetzung der konsolidierten Proben wieder. In den ferritischen ODS-Legierungen wird im Vergleich zum eingewogenen Pulver ein um etwa 2 Ma.% niedrigerer Cr-Gehalt festgestellt. Für die Elemente Cr und Ni in den austenitischen ODS-Legierungen sowie für Ti in allen produzierten Legierungen stimmen nominelle und experimentell bestimmte Gehalte sehr gut überein. Der durch die Verwendung von 0,25 Ma.% Y_2O_3 eingebrachte Y-Gehalt liegt theoretisch bei 0,2 Ma.% und wird ebenfalls für alle Legierungen experimentell bestätigt. Im Vergleich zu den mechanisch legierten Pulvern bleiben O- und N-Gehalte der konsolidierten Werkstoffe unverändert. Der O-Gehalt der aus elementaren Pulvern hergestellten Legierungen liegt, aus den in Kapitel 6.2 diskutierten Gründen, weiterhin deutlich oberhalb des aus dem Y_2O_3 -Anteil zu erwartenden Wertes von 0,05 Ma.%. Die mit Flüssig- N_2 -Kühlung aus der Vorlegierung hergestellte Legierung Fe25/20 CT weist nach 16 h Mahldauer weiterhin einen doppelt so hohen O-Gehalt und einen mindestens 6 Mal höheren N-Gehalt auf als die aus elementaren Pulvern hergestellten Legierungen. Der festgestellte C-Gehalt wird durch den Mahlkugelabrieb sowie die beim Sintern verwendete C-Matrize erklärt. In vernachlässigbaren Mengen werden auch W und Co (Mahlkugelabrieb) sowie V und Mn (Begleitelemente der Ausgangspulver) gefunden. Die chemische Analyse zeigt speziell für die schwieriger herstellbaren austenitischen Legierungen, dass während des mechanischen Legierens bei Raumtemperatur kein bevorzugtes Verschweißen eines Elementes an den Mahlkugeln und Mahlbechern stattfindet. An dieser Stelle sei erwähnt, dass das Mahlen des austenitischen Pulvers im Attritor analog der ferritischen Legierungen nicht nur zu einer geringen Ausbeute, sondern auch zu einer nicht reproduzierbaren Änderung der chemischen Zusammensetzung führt, da sich Cr und Ni bevorzugt an den Mahlkugeln und der Attritorwand absetzen.

Tabelle 10: Tatsächliche Zusammensetzung der hergestellten Legierungen nach dem Konsolidieren analysiert mittels ICP-OES (Y), Heißgasextraktion (O und N) und Funken-OES (restliche Elemente). Alle Angaben in Ma.%.

Legierung	Fe	Cr	Ni	Ti	Y	O	N	C
Fe14 UM	Rest	11,9	0,13	0,38	0,16	0,46	0,05	0,24
Fe14 BM	Rest	12,1	0,02	0,36	0,17	0,46	0,04	0,18
Fe16/16 RT	Rest	16,1	15,8	0,41	0,21	0,48	-	0,09
Fe25/20 RT	Rest	26,7	20,2	0,43	0,24	0,45	-	0,12
Fe25/20 CT4	Rest	25,1	19,4	0,36	0,20	0,29	0,12	0,07
Fe25/20 CT16	Rest	24,5	19,9	0,35	0,21	0,82	0,37	0,15

7.2 Gefügecharakterisierung

7.2.1 Röntgendiffraktometrie

Nach dem Sintern wurden an den konsolidierten Werkstoffen erneut XRD-Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 19 zeigt die Diffraktogramme aller ferritischen und austenitischen Legierungen.

In den Diffraktogrammen von Fe14 UM und Fe14 BM treten, wie schon nach dem mechanischen Legieren, nur Reflexe auf, die dem W-Strukturtyp zugeordnet werden können. Im Diffraktogramm von Fe14 UM ist der {222}-Reflex nicht sichtbar und die Reflexbreite scheint größer zu sein als in Fe14 BM. Im Vergleich zum Diffraktogramm von Fe14 BM vor dem Konsolidieren scheint die Reflexbreite nach dem Sintern in beiden Legierungen niedriger zu sein. In den Diffraktogrammen der austenitischen Legierungen treten sowohl im Falle der Herstellung aus elementaren Ausgangspulvern als auch bei der Verwendung des vorlegierten Pulvers nach dem Sintern nur noch Reflexe auf, die dem Cu-Strukturtyp zuzuordnen sind. Da die aus elementaren Pulvern hergestellten Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT im mechanisch legierten Zustand sowohl Reflexe des W- als auch des Cu-Strukturtyps aufweisen, bedeutet dies, dass während der Konsolidierung eine vollständige Umwandlung der Kristallstruktur erfolgt. Keine Umwandlung tritt in den aus der Vorlegierung hergestellten ODS-Legierungen Fe25/20 CT4 und Fe25/20 CT16 auf, die bereits nach dem mechanischen Legieren einphasig kfz sind. Wie schon bei den ferritischen Legierungen beobachtet, scheint auch die Reflexbreite der austenitischen Legierungen während des Konsolidierens abzunehmen. Zudem sind in diesen Diffraktogrammen nun auch die {400}- und {331}-Reflexe sichtbar, die nach dem mechanischen Legieren nicht zu erkennen sind.

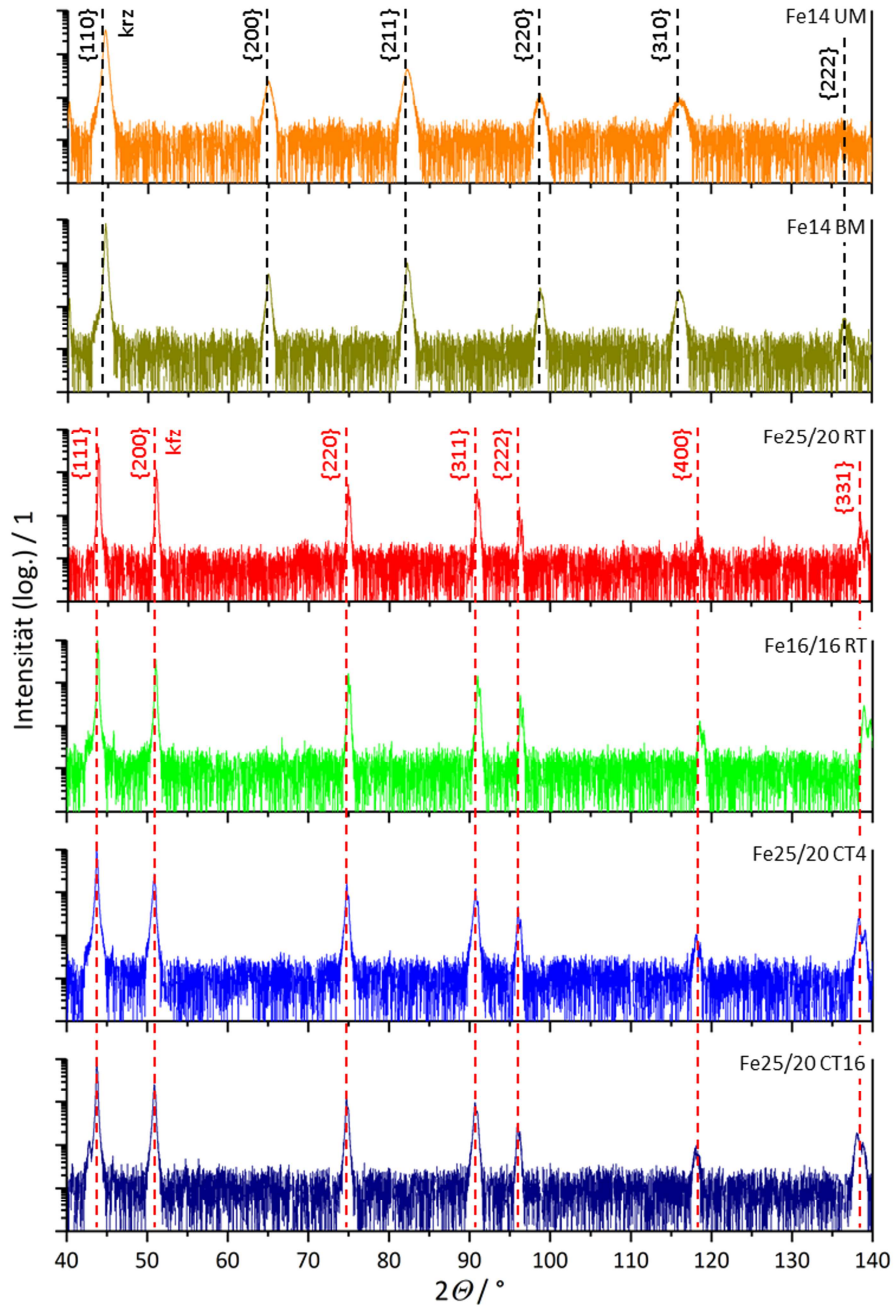


Abbildung 19: Röntgendiffraktogramme der konsolidierten Werkstoffe.

Wang et al. wiesen mittels XRD für austenitische Legierungen nach, dass der Cr- und Ni-Gehalt Einfluss auf die während des Konsolidierens gebildete Kristallstruktur hat [60]. Während ODS 304 mit 18 Ma.% Cr und 10 Ma.% Ni nach dem heißisostatischen Pressen sowohl kfz als auch krz Phasen zeigt, bildet sich in ODS 316 (17 Ma.% Cr, 12 Ma.% Ni) und ODS 310

Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe

(25 Ma.% Cr und 20 Ma.% Ni) jeweils eine einphasige, kfz Kristallstruktur aus [60]. Da Fe16/16 RT etwas mehr Ni als ODS 316 enthält und Fe25/20 RT bzw. Fe25/20 CT mit ODS 310 vergleichbar sind, werden die Ergebnisse von Wang et al. durch die hier gezeigten Diffraktogramme bestätigt. Interessanterweise reicht für die Bildung des einphasigen, kfz Materials schon die im Vergleich zum mehrstündigen heißisostatischen Pressen kürzere Konsolidierungsdauer des FAST-Prozesses von nur wenigen Minuten aus.

Mithilfe der Nelson-Riley-Auftragung werden die Gitterkonstanten der konsolidierten Legierungen bestimmt. Aus Tabelle 11 wird ersichtlich, dass sich die Gitterkonstante von Fe14 BM im Vergleich zum Pulver nicht geändert hat. Da die Gitterkonstante bereits nach dem mechanischen Legieren nahezu dem Literaturwert eines Fe-Mischkristalls mit 14 Ma.% Cr entspricht, wird dieses Ergebnis erwartet. Die Legierung Fe14 UM, für die keine Ergebnisse des gemahlten Pulvers vorliegen, hat eine mit Fe14 BM vergleichbare Gitterkonstante.

Tabelle 11: Experimentell ermittelte Gitterkonstanten der konsolidierten Proben und ihre Änderung im Vergleich zu den entsprechenden, mechanisch legierten (MA) Pulvern. Die angegebene Unsicherheit beschreibt ein Signifikanzniveau von 95 %.

Legierung	Strukturtyp	exp. Gitterkonstante / Å	Änderung zu MA / Å
Fe14 UM	W	2,875 ± 0,001	-
Fe14 BM	W	2,873 ± 0,002	± 0,000
Fe25/20 RT	Cu	3,590 ± 0,002	+ 0,062
Fe16/16 RT	Cu	3,586 ± 0,001	-
Fe25/20 CT4	Cu	3,594 ± 0,002	- 0,001
Fe25/20 CT16	Cu	3,596 ± 0,002	- 0,005

Ein starker Anstieg der Gitterkonstante ist dagegen für die aus elementaren Pulvern hergestellte Legierung Fe25/20 RT zu beobachten, der auf die Phasenumwandlung des Werkstoffes während des Sinterns zurückzuführen ist. Nach dem mechanischen Legieren ist die Gitterkonstante der dort gefundenen kfz Phase noch vergleichbar mit der des reinen Ni. Beim Sintern findet eine vollständige FeCrNi-Mischkristallbildung statt, sodass die Gitterkonstante um 0,062 Å auf 3,590 Å ansteigt und anschließend nahe an der Gitterkonstante (3,592 Å) des gasverdüsteten Pulvers mit einer ähnlichen Zusammensetzung liegt. Die Gitterkonstante der auf die gleiche Weise hergestellten Legierung Fe16/16 liegt mit 3,586 Å im konsolidierten Zustand etwas niedriger. Da die Probe deutlich weniger Cr und Ni enthält, erscheint der niedrigere Wert sinnvoll.

Eine signifikante Änderung der Gitterkonstante durch das Konsolidieren findet in der aus gasverdüstetem Pulver hergestellten Legierung Fe25/20 CT4 nicht statt. Für die länger mechanisch legierte Legierung Fe25/20 CT16 wird eine geringfügige Abnahme der während des Mahlens angestiegenen Gitterkonstante beobachtet, die sich dem Wert für das gasver-

düste Pulver annähert. Dies kann auf die Bildung von Oxiden und Nitriden während des Konsolidierens aus dem im Kristallgitter eingelagerten O und N zurückgeführt werden.

Die klassische Williamson-Hall-Auftragung für die ferritischen und austenitischen Legierungen in Abbildung 20a bestätigt quantitativ die Abnahme der Reflexbreite nach dem Konsolidieren. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Achsenskalierung der Williamson-Hall-Auftragung der mechanisch legierten Pulver (vgl. Abbildung 11) beibehalten. Die Anisotropie der Elastizität ist auch nach dem Konsolidieren erkennbar. Für die Abschätzung von Korngröße und Versetzungsdichte wird daher auch hier die E_{hkl} -normierte Williamson-Hall-Auftragung in Abbildung 20b zur Bestimmung von Achsenabschnitt und Geradensteigung verwendet. Tabelle 12 gibt eine Zusammenfassung über die aus den Achsenabschnitten nach Williamson-Hall bestimmten Korngrößen. Demnach hat die Korngröße durch das Konsolidieren in allen untersuchten Werkstoffen zugenommen. Dabei weisen die ferritischen Legierungen die kleinsten Korngrößen auf, wobei Fe14 BM trotz identischer Prozessroute eine größere Korngröße zeigt als Fe14 UM. Die größten Korngrößen werden mit 750 bzw. 1460 nm in Fe25/20 RT und Fe16/16 RT bestimmt, während die Korngrößen für Fe25/20 CT zwischen 150 und 270 nm liegen. Da mittels XRD nur Korngrößen im Bereich bis 200 nm untersucht werden können, sind die hier erhaltenen Werte kritisch zu hinterfragen. Aus diesem Grund wird im nachfolgenden Kapitel 7.2.3 die Korngröße zusätzlich anhand von Orientierungsabbildungen mittels Rückstreuелеlektronenbeugung bestimmt und mit den röntgenographischen Werten verglichen.

Tabelle 12: Korngrößenabschätzung der konsolidierten Proben aus der Auswertung der Achsenabschnitte der E_{hkl} -normierten Williamson-Hall-Auftragung (Abbildung 20b).

Fe14 UM	Fe14 BM	Fe25/20 RT	Fe16/16 RT	Fe25/20 CT4	Fe25/20 CT16
37 nm	167 nm	1461 nm	750 nm	265 nm	157 nm

Die aus der Steigung der E_{hkl} -normierten Williamson-Hall-Auftragung berechneten Versetzungsdichten fasst Tabelle 13 zusammen. Die Werte zeigen, dass durch das Konsolidieren in allen untersuchten Werkstoffen die Versetzungsdichte abnimmt. Dies ist auf die beschleunigte Erholung und Rekristallisation infolge der Wärmebehandlung zurückzuführen. In fast allen Werkstoffen sinkt die Versetzungsdichte dabei um eine bis zwei Größenordnungen. Die einzige Ausnahme bildet Fe14 UM. Dort sinkt die Versetzungsdichte während des Sinterns nur um etwas weniger als die Hälfte ab.

Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe

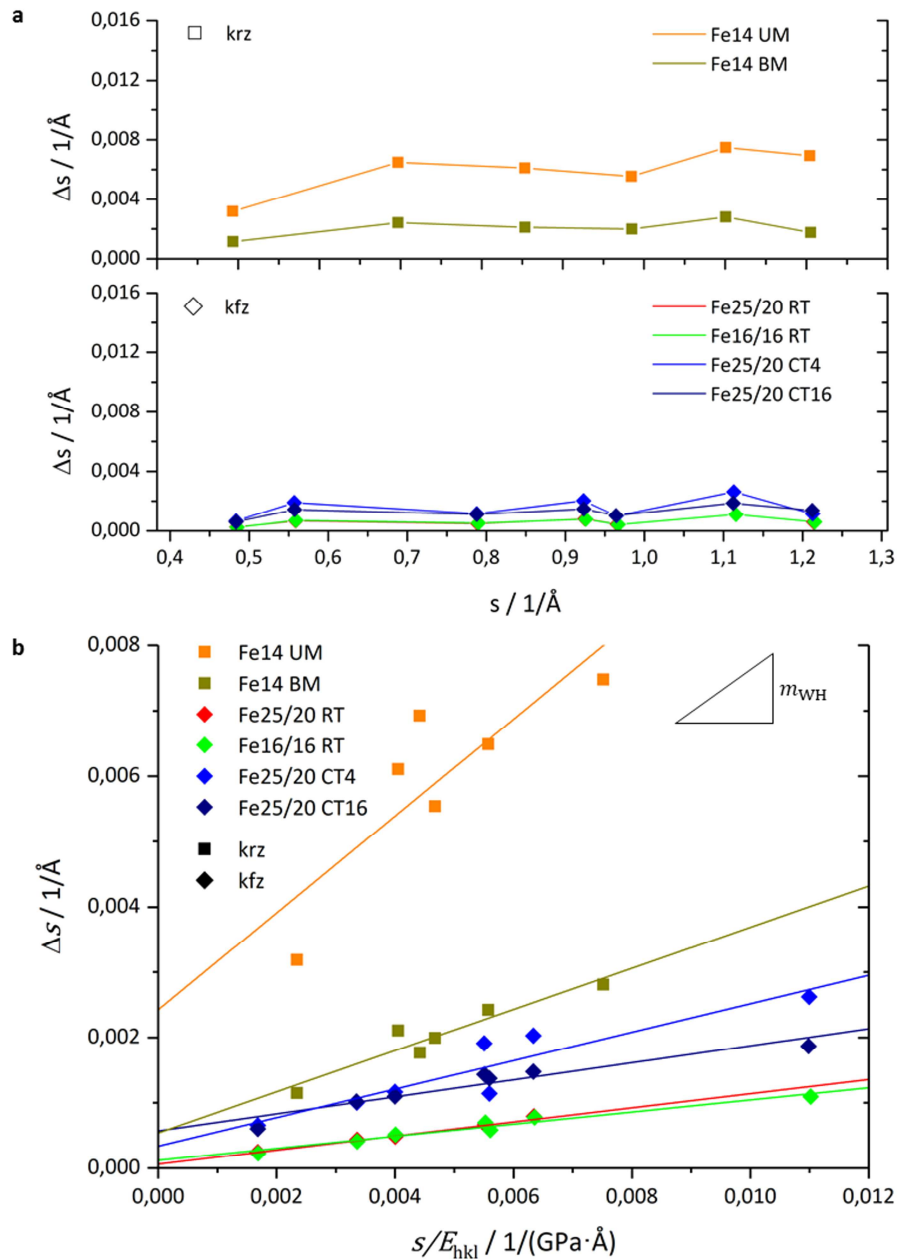


Abbildung 20: a: Klassische Williamson-Hall-Auftragung. b: E_{hkl} -normierte Williamson-Hall-Auftragung der untersuchten Werkstoffe.

In allen Fällen ist die nach dem Konsolidieren verbleibende Versetzungsdichte allerdings deutlich höher als sie in einem vollständig rekristallisiertem Gefüge erwartet wird. Dort liegt die Versetzungsdichte oft in der Größenordnung von 10^{10} m^{-2} [126]. Daher kann vermutet werden, dass während des Konsolidierens hauptsächlich Erholung auftritt, in deren Folge es

u. a. zur Annihilation von Versetzungen kommt [127]. Weiterhin ist auffällig, dass die Versetzungsdichte in allen austenitischen Legierungen deutlich stärker abnimmt als in den ferritischen Legierungen, obwohl im mechanisch legierten Zustand alle Legierungen eine vergleichbare Versetzungsdichte aufweisen. Es wird vermutet, dass hierfür eine unterschiedliche Neigung zur Erholung bei der Konsolidierung verantwortlich ist. Mögliche Mechanismen, die zur Versetzungsannihilation führen können, stellen das Quergleiten von Schraubenversetzungen oder das Klettern von Stufenversetzungen dar [127]. In den kfz Materialien erfolgt die Erholung meist durch Quergleiten. Infolge der Stapelfehlerenergie spalten dort Schraubenversetzungen auf. Um quergleiten zu können, müssen diese zunächst einschnüren, wofür eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss [128]. Diese ist meist niedriger als für das diffusionsgesteuerte Klettern. Eine vergleichbare Aufspaltung von Schraubenversetzungen ist in kfz Materialien nicht möglich [129]. Dort findet eine Aufspaltung des Versetzungskerns von Schraubenversetzungen statt, sodass Quergleiten nicht ohne Weiteres möglich ist [130]. Die Erholung wird daher eher durch Versetzungsklettern bestimmt.

Die beobachtete höhere Versetzungsdichte in den ferritischen Legierungen lässt daher vermuten, dass in den untersuchten Werkstoffen das diffusionsgesteuerte Versetzungsklettern der ferritischen Legierungen langsamer abläuft als das Quergleiten in den austenitischen Legierungen.

Tabelle 13: Abschätzung der Gitterverzerrung ϵ und der daraus resultierenden Versetzungsdichte ρ_{VS} . Als Unsicherheit von m_{WH} ist die Standardabweichung angegeben. Die Unsicherheit von ρ_{VS} ergibt sich aus der Fortpflanzung von m_{WH} .

Kenngroße	Fe14 UM	Fe14 BM	Fe25/20 RT	Fe16/16 RT	Fe25/20 CT4	Fe25/20 CT16
m_{WH} / GPa	$0,74 \pm 0,24$	$0,32 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,04$	$0,13 \pm 0,02$
E / GPa	200	200	193	193	193	193
$\epsilon = m/E / 1$	0,0037	0,0016	0,0006	0,0005	0,0011	0,0007
$\rho_{VS} / 10^{15}/\text{m}^2$	$3,21 \pm 2,06$	$0,58 \pm 0,19$	$0,08 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,12$	$0,11 \pm 0,03$

7.2.2 Rückstreuelektronen-Abbildungen

Die Gefüge nach dem Konsolidieren der mechanisch legierten Pulver werden mithilfe von Rückstreuelektronen-Abbildungen am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die BSE-Aufnahmen in diesem Kapitel wurden im Orientierungskontrast aufgenommen, sodass die jeweilige Graustufe von der Kornorientierung zum Primärelektronenstrahl abhängt.

Der Vergleich der BSE-Aufnahmen im Orientierungskontrast in Abbildung 21 verdeutlicht den Unterschied der ferritischen ODS-Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM. Fe14 UM weist größtenteils ein sehr feinkörniges Gefüge auf (Abbildung 21a). Es treten allerdings auch deutlich größere Körner auf, die in der REM-Aufnahme entlang der gestrichelten gelben Li-

nien zu finden sind. Durch diese Körner werden Bereiche in der Größenordnung von 10 bis 50 μm abgegrenzt, die gut mit der Größenordnung der mechanisch legierten Pulverteilchen übereinstimmen (vgl. Kapitel 6.1). Offenbar bilden sich diese größeren Körner während des Sinterns an den Kontaktflächen der Pulverteilchen aus. Die Bildung der neuen Grenzfläche zwischen zwei Pulverteilchen erfordert die Diffusion von Atomen zur Grenzfläche. Dort werden neue Körner gebildet, wobei im Bereich der Grenzfläche keine Oxidpartikel vorliegen, die das Kornwachstum beschränken könnten. Aus diesem Grund bilden sich entlang der ehemaligen Pulverteilchenoberflächen größere Körner aus. Da der Großteil des Gefüges dennoch homogen und feinkörnig ist, wird diese Legierung als Fe14 UM bezeichnet, wobei die Abkürzung UM einen Hinweis auf die größtenteils unimodale Korngröße gibt. In der Legierung Fe14 BM (Abbildung 21c) nehmen die grobkörnigen Bereiche dagegen einen höheren Volumenanteil als in Fe14 UM ein.

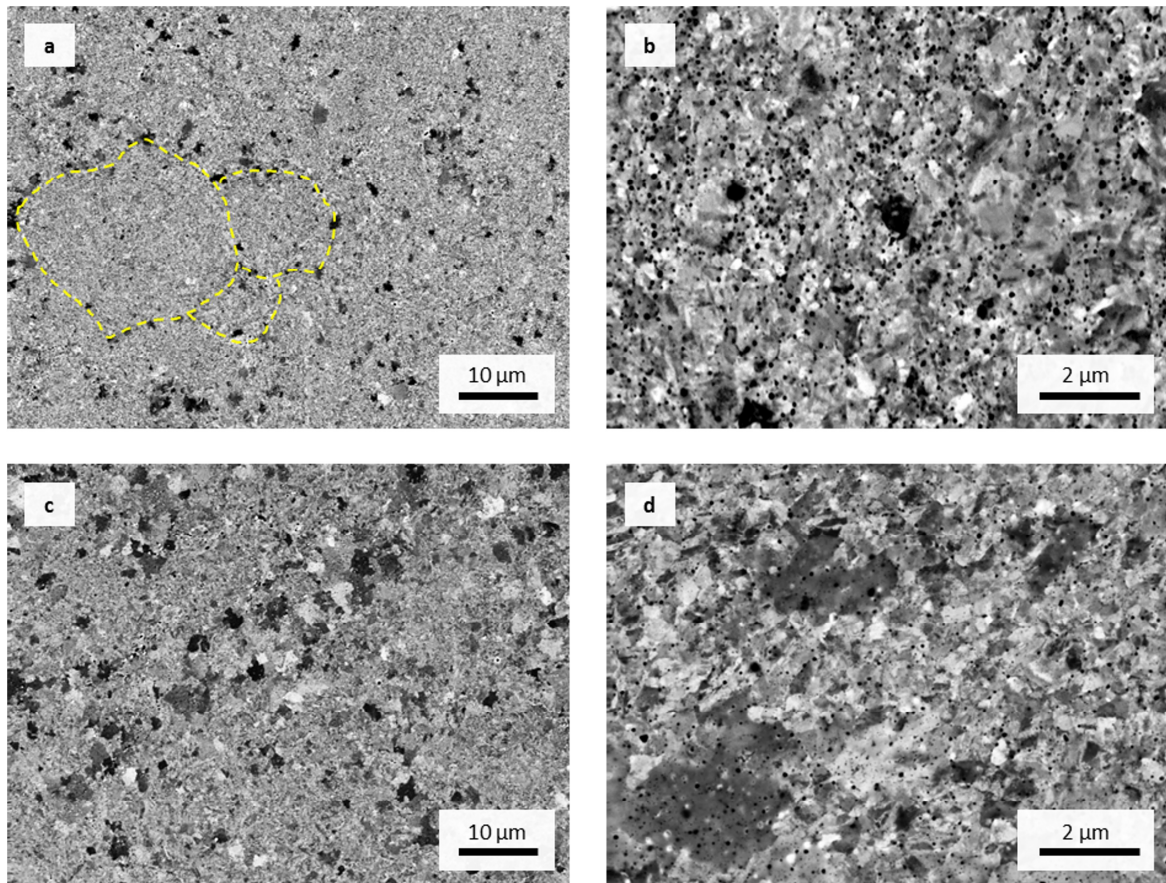


Abbildung 21: BSE-Aufnahmen im Orientierungskontrast der konsolidierten, ferritischen ODS-Legierungen: (a) Übersichts- und (b) Detailaufnahme von Fe14 UM, (c) Übersichts- und (d) Detailaufnahme von Fe14 BM. Die gestrichelten, gelben Linien kennzeichnen mögliche ehemalige Partikelteilchenoberflächen entlang derer größere Körner ausgebildet sind.

In den Detailansichten der Gefüge von Fe14 UM in Abbildung 21b und von Fe14 BM in Abbildung 21d sind deutlich kleine schwarze Punkte zu erkennen, bei denen es sich vermutlich um größere Oxide handelt. Diese Oxide sind auch in vergleichenden Sekundärelektronenaufnahmen (hier nicht gezeigt) zu erkennen, sodass es sich dabei nicht nur um sehr kleine Körner oder Poren handeln kann. Mittels graphischer Bildauswertung (ImageJ) wird ein Flächenanteil der oxidischen Partikel von bis zu 4 % für Fe14 UM bei einer Partikelgröße von 80 nm bzw. bis zu 1 % für Fe14 BM bei einer Partikelgröße von etwa 40 nm abgeschätzt. Aus einer Abschätzung nach Zener (detaillierte Beschreibung in Kapitel 7.2.5) ergeben sich Korngrößen im Bereich von 0,15 bis 0,35 μm . Daraus folgt, dass die beobachteten Partikel klein genug sind, um das Kornwachstum zu begrenzen. Der höhere Partikelanteil in Fe14 UM kann daher einen Beitrag dazu liefern, dass in dieser Legierung die Korngröße homogen feinkörnig ist.

Die BSE-Übersichtsaufnahmen der aus elementaren Pulvern hergestellten, austenitischen ODS-Legierungen Fe25/20 RT in Abbildung 22a und Fe16/16RT in Abbildung 22c zeigen in beiden Fällen ein feinkörniges Gefüge, in dem sich keine deutlich grobkörnigeren Bereiche mehr feststellen lassen. In den Detailaufnahmen der beiden Legierungen in Abbildung 22b und Abbildung 22d lassen sich ebenfalls größere, oxidische Partikel in Form schwarzer Punkte ausmachen, die homogen verteilt sind. Trotzdem sind einzelne Körner erkennbar (gelbe Pfeile), die frei von diesen Partikeln sind. Außerdem werden in beiden Legierungen Zwillinge beobachtet (rote Pfeile), die durch Rekristallisation während des Sinterprozesses gebildet werden. Im Vergleich zu den Detailaufnahmen der ferritischen Legierungen lassen sich in den Aufnahmen der beiden austenitischen Legierungen zudem die Körner deutlicher erkennen. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme im vorangegangenen Kapitel zeigt die um bis zu zwei Größenordnungen höhere Versetzungsdichte in den beiden ferritischen Legierungen. Der BSE-Orientierungskontrast basiert allerdings auf der Beugung der Rückstreuungselektronen am Kristallgitter, das durch die Versetzungen lokal gestört ist und somit zu den kontrastärmeren Abbildungen der ferritischen Legierungen führt.

Abbildung 23 vergleicht das ausgebildete Gefüge in Abhängigkeit der Mahldauer der konsolidierten, austenitischen ODS-Legierungen aus vorlegiertem Pulver. Aus Abbildung 23a wird deutlich, dass nach dem Konsolidieren des für 4 h gemahlten Pulvers von Fe25/20 CT4 ein großer Teil des Materialvolumens grobkörnig ist. Die Detailaufnahme in Abbildung 23b zeigt eine lamellenartige Abfolge von fein- und grobkörnigen Bereichen im Gefüge. Dabei sind in feinkörnigen Lamellen zahlreiche schwarze Punkte sichtbar, die vermutlich Oxidpartikeln entsprechen, während die grobkörnigen Bereiche frei von diesen Partikeln sind.

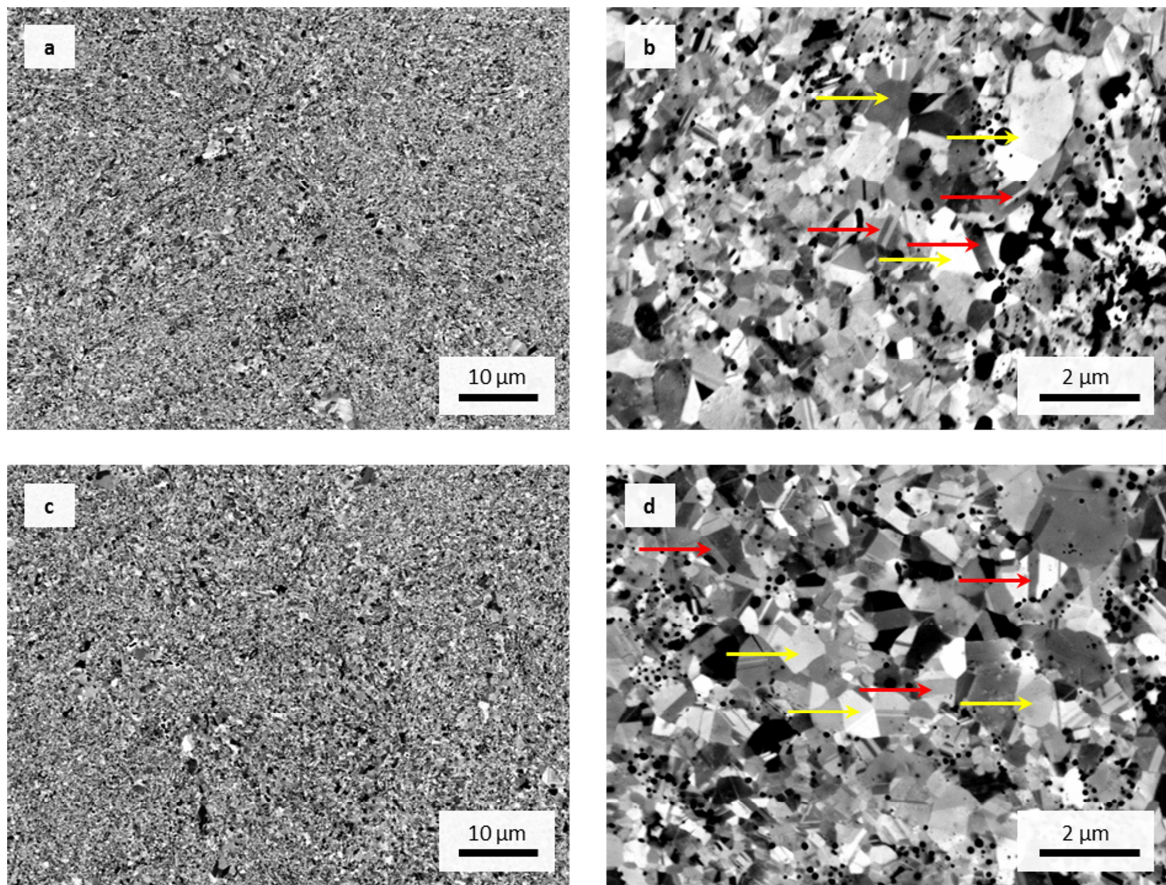


Abbildung 22: BSE-Aufnahmen im Orientierungskontrast der konsolidierten, austenitischen ODS-Legierungen, hergestellt aus elementaren Pulvern: (a) Übersichts- und (b) Detailaufnahme von Fe25/20 RT, (c) Übersichts- und (d) Detailaufnahme von Fe16/16 RT. Gelbe Pfeile kennzeichnen Körner ohne Oxide, rote Pfeile kennzeichnen Rekristallisationszwillinge.

Das Gefüge der Legierung Fe25/20 CT4 ist vergleichbar zu einem frühen Mahlstadium in Suryanarayanas Beschreibung des Mahlfortschrittes für spröde Partikel in duktiler Matrix [71]. Dabei werden durch den Aufprall der Mahlkugeln die duktilen Ausgangspulverteilchen plättchenförmig verformt und miteinander verschweißt. Die spröden Oxide werden zunächst in die Oberfläche der Partikel eingemahlen und befinden sich daher vermehrt auf den Grenzflächen der verschweißten Partikel. Erst durch fortschreitendes Aufbrechen und erneutes Verschweißen der Partikel werden die Oxide gleichmäßig im Material verteilt. Die Mahldauer von 4 h reicht hierfür nicht aus. Im Bereich der Oxide wird beim Konsolidieren das Kornwachstum gebremst, sodass diese Bereiche feinkörnig bleiben, während in oxidfreien Bereichen Kornvergrößerung auftritt. Die Übersichtsaufnahme in Abbildung 23c von Fe25/20 CT16 nach einer Mahldauer von 16 h zeigt eine deutliche Abnahme der grobkörnigen

gen Bereiche, die dennoch nicht vollständig unterbunden werden können. Mithilfe einer graphischen Auswertung mit ImageJ wird der Anteil grobkörnigen Gefüges abgeschätzt. Demnach sinkt der Flächenanteil grobkörniger Bereiche von fast 50 % in Fe25/20 CT4 auf etwa 15 % in Fe25/20 CT16 ab. Gleichzeitig sind die Oxide nach der längeren Mahldauer nun homogener im Material verteilt, wie aus Abbildung 23d hervorgeht. Damit wird das Kornwachstum während des Sinterns gehemmt. Wie bereits bei den aus elementaren Pulvern hergestellten austenitischen Legierungen gesehen, treten auch im konsolidierten Zustand der Fe25/20 CT-Proben zahlreiche Rekrystallisationszwillinge auf.

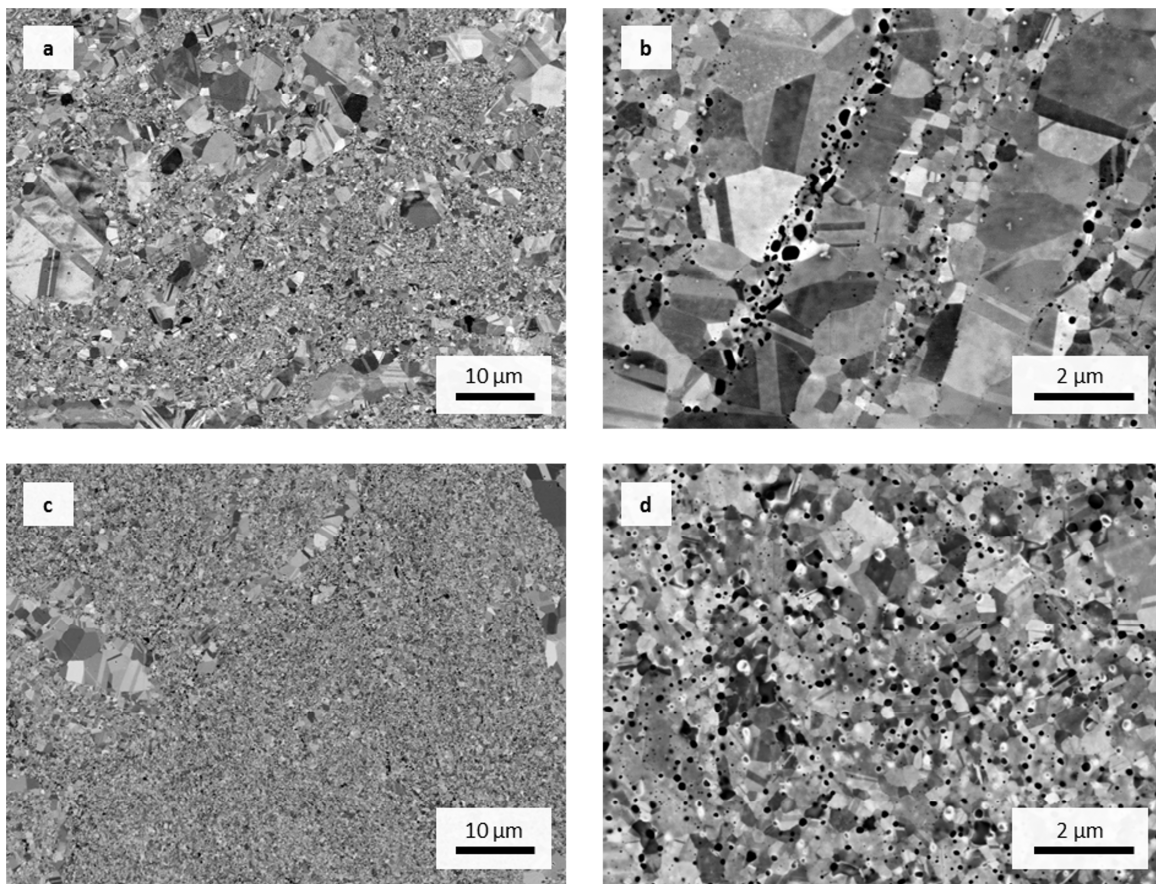


Abbildung 23: BSE-Aufnahmen im Orientierungskontrast der konsolidierten, austenitischen ODS-Legierungen, hergestellt aus vorlegiertem Pulver: (a) Übersichts- und (b) Detailaufnahme von Fe25/20 CT4, (c) Übersichts- und (d) Detailaufnahme von Fe25/20 CT16.

7.2.3 Orientierungsabbildung mittels Rückstreuелеktronenbeugung

Anhand der BSE-Aufnahmen in Kapitel 7.2.2 können im Orientierungskontrast Bereiche verschiedener Orientierung voneinander unterschieden werden. Eine genaue Aussage über die Orientierung der Kristalle im Material kann durch eine Auswertung der Rückstreuелеktronenbeugungsmuster erhalten werden. Die in diesem Kapitel gezeigten Orientierungsabbildungen geben mittels Farbkodierung die Kristallrichtung an, die parallel zur Probenoberfläche liegt. Aus den erhaltenen Daten können einerseits Informationen über eine mögliche Vorzugsorientierung gewonnen werden. Andererseits kann die Auswertesoftware aus den Orientierungsabbildungen auch die Korngröße und deren Verteilung in einem Werkstoff berechnen.

Die in Abbildung 24 gezeigten Orientierungskarten werden so aufgenommen, dass jeweils mindestens 100 Körner erfasst werden. Die Druckrichtung während der Konsolidierung liegt senkrecht zur untersuchten Oberfläche. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden in der Darstellung die Maßstäbe angeglichen und es wird teilweise nur ein Ausschnitt der gesamten Orientierungskarte gezeigt. Auf diese Weise werden die unterschiedlichen Korngrößen verdeutlicht, die sich in Fe14 UM (Abbildung 24a) bzw. Fe14 BM (Abbildung 24b) einstellen. Die mittels Röntgendiffraktometrie festgestellte unterschiedliche Versetzungsdichte (vgl. Kapitel 7.2.1) macht deutlich, dass die Erholung und Rekristallisation während des Konsolidierens in den beiden Legierungen unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Dies erklärt schließlich auch die unterschiedlichen Korngrößen.

Die Orientierungskarten von Fe25/20 RT (Abbildung 24c) und Fe16/16 RT (Abbildung 58 im Anhang) zeigen beide ein homogenes, feinkörniges Gefüge. Mit dem bloßen Auge sind keine Unterschiede zu erkennen. Gleichzeitig wird deutlich, dass sich im feinkörnigen Bereich von Fe25/20 CT16 (Abbildung 24d) eine ähnliche Korngröße wie in den aus elementaren Pulvern hergestellten, austenitischen Legierungen einstellt. Aufgrund des offensichtlich inhomogenen Gefüges von Fe25/20 CT4 wird an dieser Stelle auf eine Untersuchung dieser Legierung verzichtet.

Für die Bestimmung der Korngröße wird der flächennormierte, mittlere Durchmesser der Körner verwendet. Der minimale Drehwinkel zur Unterscheidung zweier nebeneinander liegender Körner beträgt 5° . Eine Erklärung für die Wahl dieses Winkels befindet sich im Anhang (Kapitel 13.2). Abbildung 25 zeigt die aus den Orientierungsabbildungen bestimmte Korngrößenverteilung, wobei die Korngrößenklassen für alle Legierungen konstant gehalten werden. Zwischen den beiden ferritischen Stählen Fe14 UM und Fe14 BM zeigen sich auch hier deutliche Unterschiede. Das Maximum der Korngrößenverteilung von Fe14 BM ist zu höheren Werten verschoben. Infolge des stärkeren Rückgangs der Versetzungsdichte durch Erholung und Rekristallisation während des Sinterns, der in den XRD-Untersuchungen dieser Legierung festgestellt wurde (vgl. Kapitel 7.2.1), erscheint die beobachtete größere Korngröße sinnvoll. Das Maximum der Korngrößenverteilung der Legierung Fe14 UM ist

dagegen mit den Maxima der drei austenitischen Legierungen Fe25/20 RT, Fe16/16 RT und Fe25/20 CT16 vergleichbar. Dabei wird für Fe25/20 CT16 allerdings nur ein feinkörniger Bereich ausgewertet, da dieser den Großteil des Gefüges dieser Legierung ausmacht. Außerdem wird aus der Auftragung deutlich, dass die Korngrößenverteilung von Fe14 UM insgesamt breiter ist als die der austenitischen Legierungen.

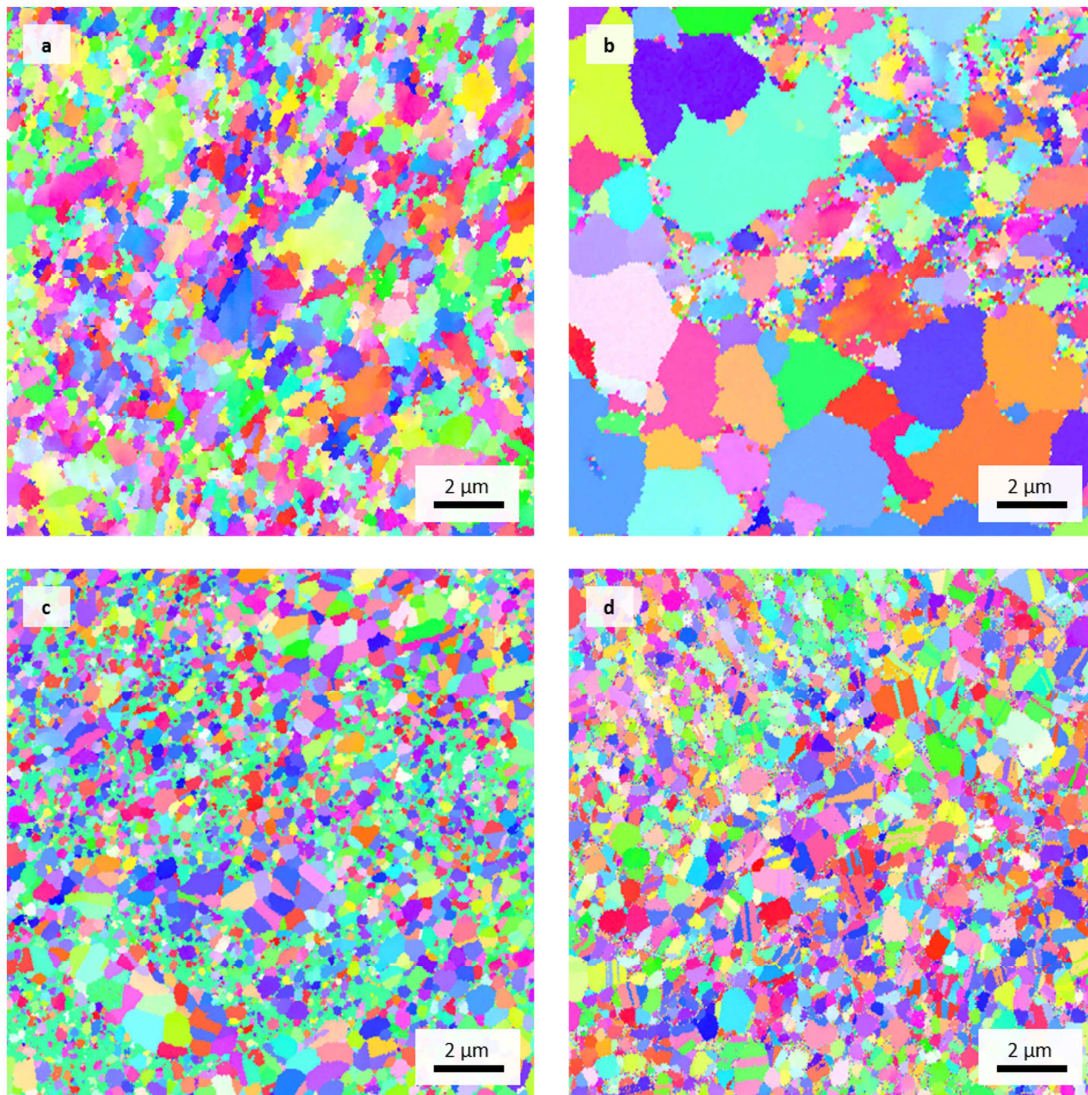


Abbildung 24: Orientierungskarten mittels Rückstreuerelektronenbeugung der Legierungen im konsolidierten Zustand: (a) Fe14 UM, (b) Fe14 BM, (c) Fe25/20 RT und (d) feinkörniger Bereich von Fe25/20 CT16. Die Konsolidierungsrichtung ist parallel zur Oberflächennormalen.

Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe

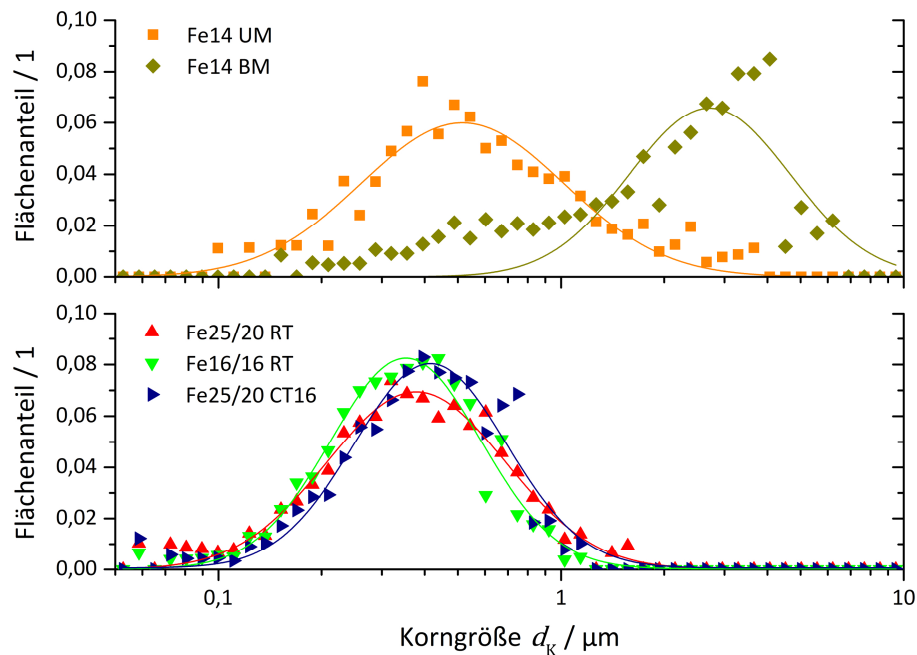


Abbildung 25: Aus den Orientierungsabbildungen ermittelte Korngrößenverteilung. Für Fe25/20 CT16 wird nur ein feinkörniger Bereich ausgewertet.

Tabelle 14 listet die erhaltenen, mittleren Korngrößen auf und zeigt, dass sowohl die beiden aus elementaren Pulvern hergestellten, austenitischen ODS-Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT als auch der feinkörnige Bereich der aus vorlegiertem Pulver hergestellten Legierung Fe25/20 CT16 mit etwa 0,4 μm eine ähnliche Korngröße besitzen. Die Korngröße von Fe14 UM ist mit 0,75 μm fast doppelt so groß, während die Korngröße von Fe14 BM mehr als fünf Mal größer ist. Die mittels Orientierungsabbildungen bestimmten Korngrößen liegen alle oberhalb von 200 nm. Die in Kapitel 7.2.1 durchgeführte Abschätzung der Korngröße aus dem Achsenabschnitt der Williamson-Hall-Auftragung liefert daher keine sinnvollen Ergebnisse mehr. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind die durch Williamson Hall erfassten kohärent streuenden Bereiche kleiner als die Körner. In der weiteren Diskussion werden daher als Korngrößen die durch Rückstreuелеktronenbeugung ermittelten Werte verwendet.

Tabelle 14: Mittlere, flächennormierte Korngrößen aus Orientierungsabbildungen mittels Rückstreuелеktronenbeugung. Die angegebene Unsicherheit ergibt sich aus der Standardabweichung der Größe aller analysierten Körner der jeweiligen Legierung.

Legierung	$d_K / \mu\text{m}$
Fe14 UM	$0,75 \pm 0,66$
Fe14 BM	$2,38 \pm 1,50$
Fe25/20 RT	$0,43 \pm 0,27$
Fe16/16 RT	$0,38 \pm 0,19$
Fe25/20 CT16 (feinkörnig)	$0,44 \pm 0,21$

7.2.4 Atomsondentomographie

Die Kenntnis der Verteilung und Größe der Oxidpartikel in den Legierungen ist für die Diskussion des Partikelhärungsbeitrages zur Festigkeit der Werkstoffe entscheidend. In Kapitel 6.3.3 wurden in den Pulverteilchen von Fe14 UM und Fe25/20 RT mithilfe der Atomsondentomographie nanoskalige Oxidpartikel nach dem mechanischen Legieren nachgewiesen. In diesem Kapitel werden die Oxidpartikel im konsolidierten Zustand der verschiedenen Legierungen analysiert.

7.2.4.1 Ferritische ODS-Legierungen aus elementaren Pulvern

Aus den Rückstreuелеktronenabbildungen (Abbildung 21) in Kapitel 7.2.2 wird ersichtlich, dass sich die beiden ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM trotz vergleichbarer Zusammensetzung nach der Konsolidierung stark in der ausgebildeten Korngröße unterscheiden. Insbesondere treten in Fe14 BM grobkörnige Bereiche auf. Aus diesem Grund wird der Probenriegel für die Herstellung der APT-Spitzen bei dieser Legierung so entnommen, dass sowohl aus dem feinkörnigen als auch aus dem grobkörnigen Bereich Probenspitzen präpariert werden können (Abbildung 26). Für Fe14 UM wird der Riegel dagegen aus einer zufällig ausgewählten Stelle der Probe entnommen.

Abbildung 27 zeigt die Ionenverteilung in einer rekonstruierten Probenspitze der Legierung Fe14 UM. Die Hauptlegierungselemente Fe und Cr sind in der Spitze demnach homogen verteilt und bilden die Mischkristallmatrix. Des Weiteren enthält die Rekonstruktion eine Korngrenze, die sich anhand der C-Anreicherung (schwarzer Pfeil) erkennen lässt. Obwohl keiner Legierung C explizit zugefügt wird, zeigt die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung (vgl. Kapitel 7.1), dass infolge von Mahlabrieb und des Konsolidierens in Graphitmatrizen alle Legierungen geringe Mengen C enthalten, der sich auch in den Atomsondenuntersuchungen nachweisen lässt. Die Rekonstruktion zeigt außerdem einige Partikel, an deren Positionen u. a. die folgenden Ionen detektiert werden: C, Y, YO, TiO, CrO, FeO und O. Im Massenspektrum treten zudem einige weitere intensitätsschwache Peaks auf, die aus

Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe

Kombinationen der genannten Ionen resultieren und deren Verteilungen hier nicht gezeigt werden (siehe Abbildung 50 unten). Die Partikel sind sowohl in der C-reichen Korngrenze als auch im Korninnern lokalisiert. Sie sind allerdings inhomogen verteilt, sodass partikel-freie Bereiche vorhanden sind (z.B. im unteren Teil der gezeigten Spitze). Spitzen mit inhomogener Partikelverteilung treten in allen untersuchten Legierungen auf.

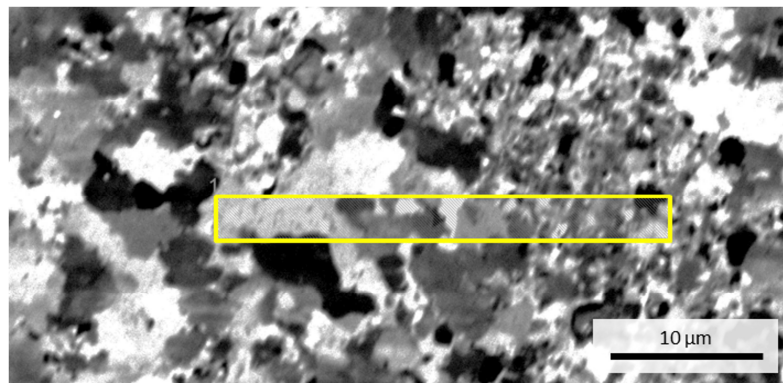


Abbildung 26: Ungefähre Position des aus der Probe der Legierung Fe14 BM entnommenen Riegels (SE-Aufnahme im Orientierungskontrast).

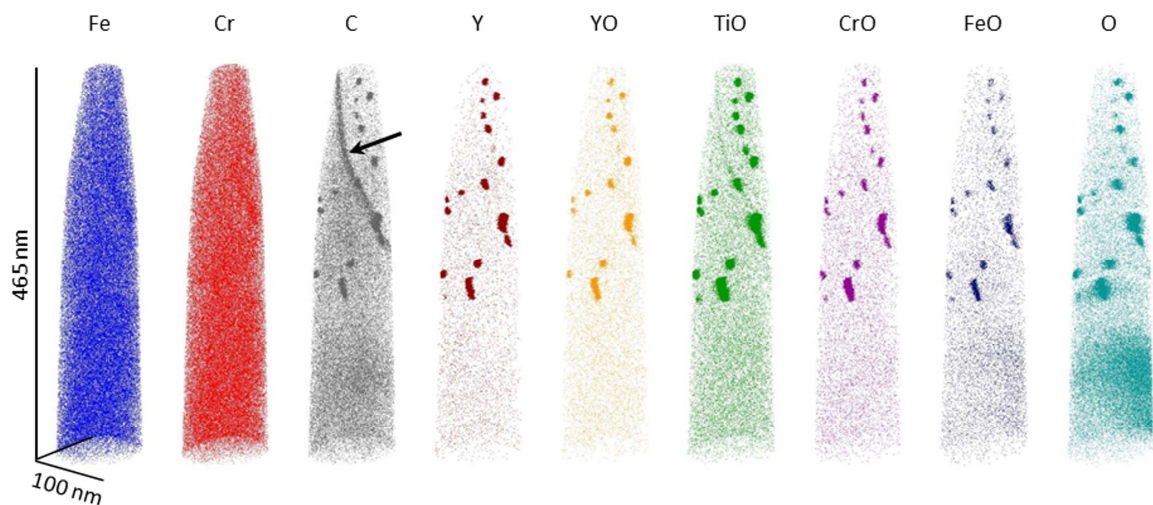


Abbildung 27: Rekonstruierte Spitze der Legierung Fe14 UM. Der schwarze Pfeil zeigt auf eine C-reiche Korngrenze.

Abbildung 28 zeigt die Ionenverteilung in rekonstruierten Spitzen der Legierung Fe14 BM. In beiden APT-Spitzen treten Partikel auf. Die Spitze in Abbildung 28a stammt aus dem feinkörnigen Bereich. Anhand der C-Anreicherung in der Elementverteilung können Korngrenzen identifiziert werden (schwarze Pfeile). Die Spitze enthält einige Y-Ti-Cr-O-reiche Partikel, die sich größtenteils auf Korngrenzen befinden. Auch in der Ionenverteilung der rekon-

struierten Spitze aus dem grobkörnigen Bereich (Abbildung 28b) sind Y-Ti-Cr-O-reiche Partikel sichtbar, die kleiner und homogener verteilt sind als im feinkörnigen Bereich dieser Legierung. Diese Spitze enthält keine Korngrenze.

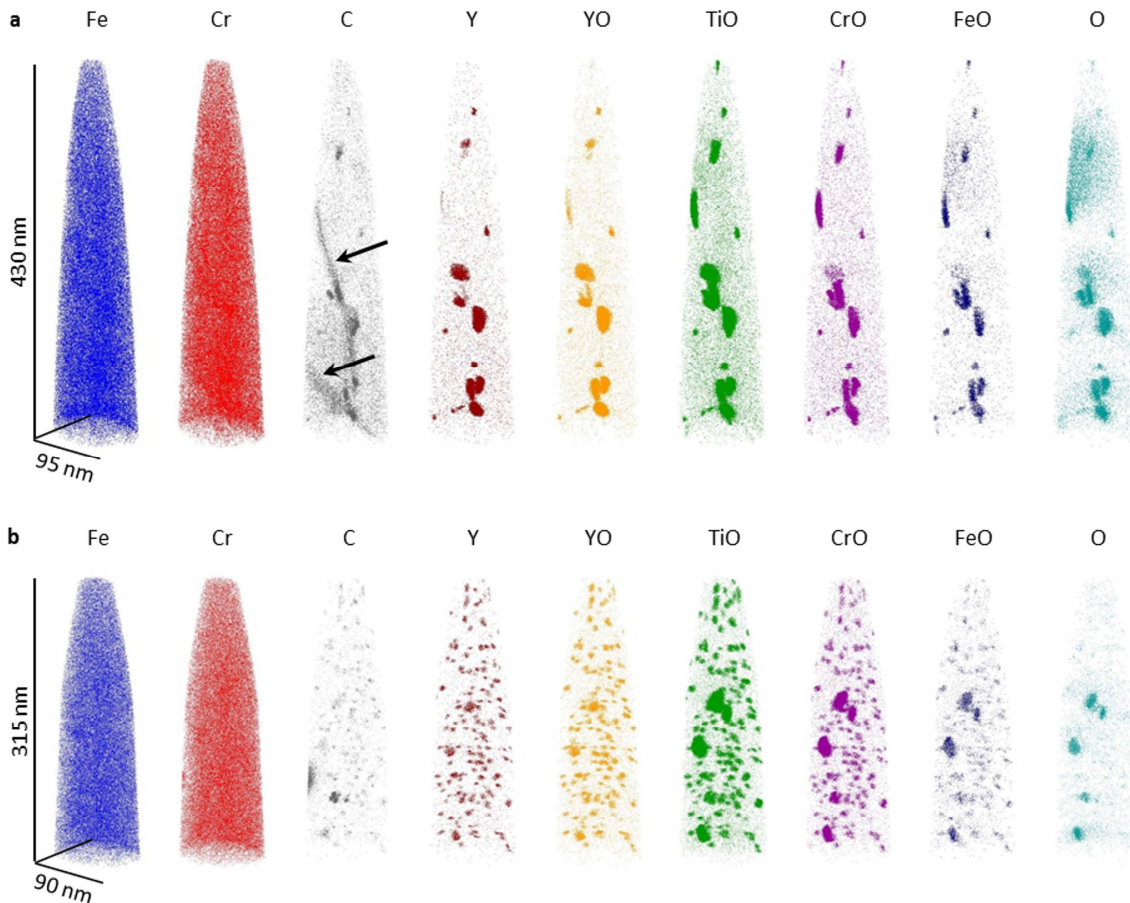


Abbildung 28: Ionenverteilung in den rekonstruierten Spitzen der Legierung Fe14 BM aus (a) dem feinkörnigen und (b) dem grobkörnigen Bereich. Die schwarzen Pfeile zeigen auf C-reiche Korngrenzen.

7.2.4.2 Austenitische ODS-Legierungen aus elementaren Pulvern

In Abbildung 29 sind jeweils die Rekonstruktionen einer APT-Spitze von Fe25/20 RT (in a) bzw. Fe16/16 RT (in b) im konsolidierten Zustand dargestellt. Erwartungsgemäß bilden die Hauptlegierungselemente Fe, Cr und Ni die Matrix. In Fe25/20 RT werden bei den APT-Untersuchungen an Pulverteilchen nach dem mechanischen Legieren noch Bereiche gefunden, die reich an einem der Matrixelemente sind (vgl. Abbildung 16). Die während der Konsolidierung mittels XRD beobachtete Phasenumwandlung hinterlässt einen Mischkristall, in dem die Matrixelemente homogen verteilt sind.

Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe

Auch in den APT-Rekonstruktionen von Fe16/16 RT können einige Korngrenzen (schwarze Pfeile in Abbildung 29b) anhand von C-Anreicherungen identifiziert werden. Da die Rückstreuenaufnahmen im Orientierungskontrast bereits zeigen, dass die untersuchten Legierungen nach dem Konsolidieren ein homogen feinkörniges Gefüge mit einer Korngröße in der Größenordnung weniger hundert Nanometer aufweisen, wird erwartet, dass die APT-Spitzen Korngrenzen enthalten. Des Weiteren werden in beiden Spitzen durch die Darstellung der Y-, YO-, TiO-, CrO- und O-Ionen Oxidpartikel sichtbar. Außerdem tritt in der Legierung Fe16/16 RT ein größeres Ti-Cr-O-Partikel auf, das frei von Y ist. Interessanterweise treten in den Massenspektren der untersuchten Spitzen keine Peaks für NiO auf (vgl. Kapitel 13.1).

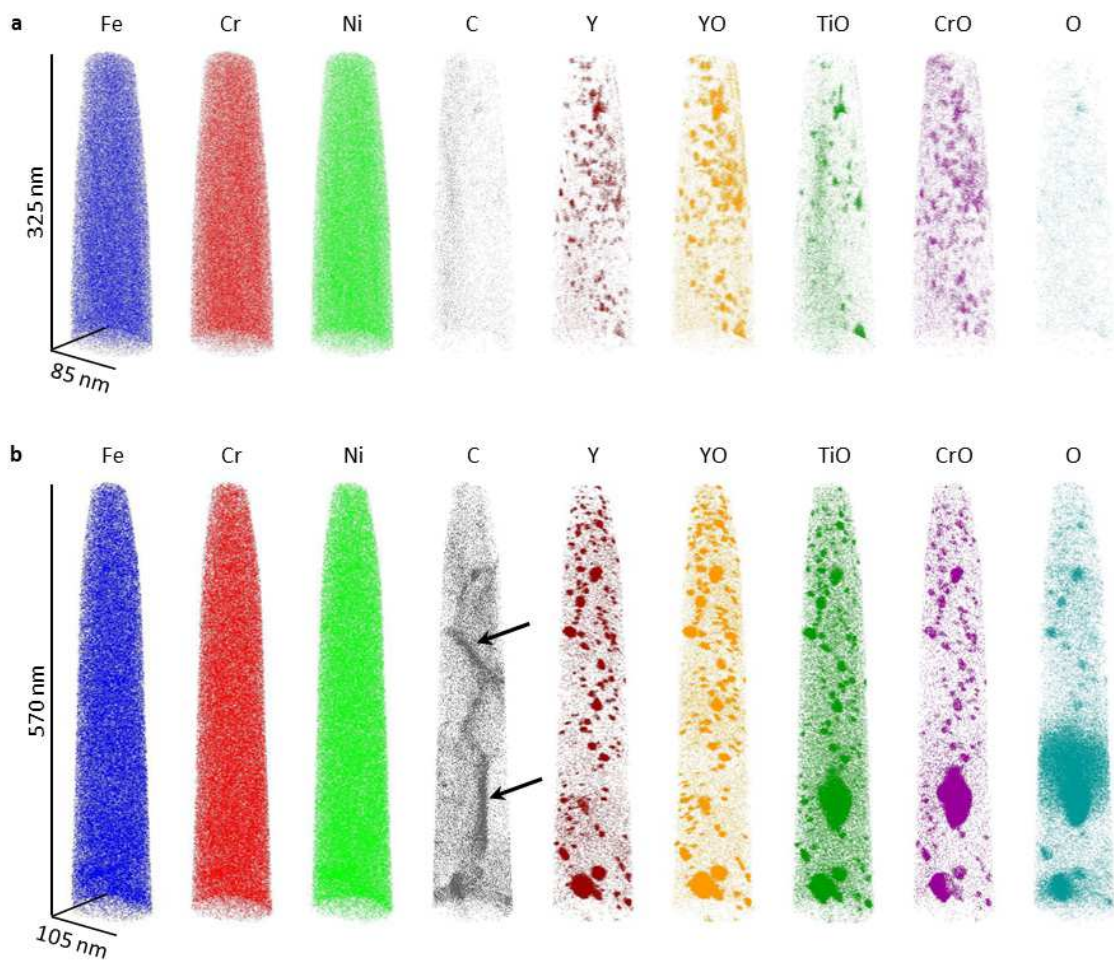


Abbildung 29: Rekonstruierte Spitzen von (a) Fe25/20 RT und (b) Fe16/16 RT jeweils im konsolidierten Zustand. Die schwarzen Pfeile zeigen auf C-reiche Korngrenzen.

7.2.4.3 Austenitische ODS-Legierungen aus vorlegiertem Pulver

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen im Orientierungskontrast der aus vorlegiertem Pulver hergestellten, austenitischen Legierung Fe25/20 CT4 zeigen nach dem Konsolidieren sowohl feinkörnige als auch grobkörnige Bereiche (Abbildung 23a und b). Mit zunehmender Mahldauer von 4 h bis 16 h nimmt der Volumenanteil der grobkörnigen Bereiche ab (Abbildung 23c). Für den Einsatz eines Werkstoffes ist eine homogene Korngröße über das gesamte Materialvolumen erwünscht. Da die konsolidierte Probe nach einer Mahldauer von 16 h diesen Anforderungen am ehesten entspricht, wird die Charakterisierung der Oxidpartikel mit der Atomsonde ausschließlich am Werkstoffzustand Fe25/20 CT16 durchgeführt.

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 23) führen zu der Vermutung, dass die Y_2O_3 -Pulverteilchen während des Mahlens zunächst in die Oberflächen der duktileren Metallpulverteilchen gedrückt werden. Es sind sowohl nach einer Mahldauer von 4 h als auch von 16 h feinkörnige Bereiche zu erkennen, die sehr viele Oxidpartikel enthalten, während Bereiche ohne Partikel grobkörnig sind. Mithilfe der APT wird einerseits untersucht, ob die grobkörnigen Bereiche tatsächlich auch frei von nanoskaligen Oxidpartikeln sind und ob sich andererseits in den feinkörnigen Bereichen nanoskalige Partikel gebildet haben, die mittels REM nicht sichtbar sind. Bei der Herstellung der Atomsondenspitzen wird daher ein Probenriegel entnommen, der sowohl aus dem feinkörnigen als auch aus dem grobkörnigen Bereich stammt. Die ungefähre Position des Probenriegels ist in Abbildung 30 gezeigt.

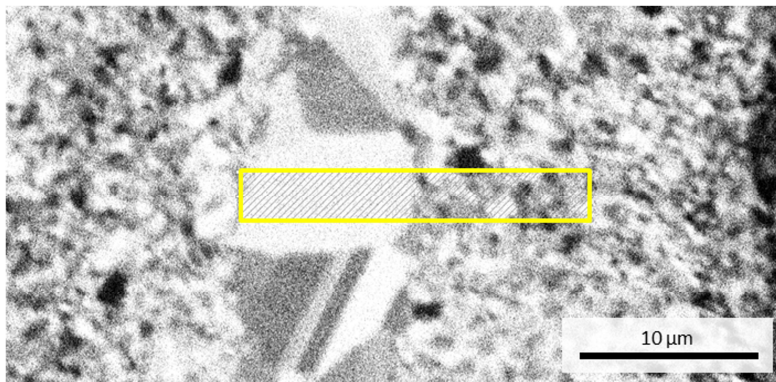


Abbildung 30: Ungefähre Position des Probenriegels in Fe25/20 CT16 für die APT-Spitzenherstellung (SE-Aufnahme im Orientierungskontrast).

Die Massenspektren (vgl. Kapitel 13.1) der Spitzen sowohl aus dem grobkörnigen als auch aus dem feinkörnigen Bereich enthalten infolge des hohen N-Gehalts zahlreiche Peaks, die N-haltigen Ionen zugeordnet werden können (z. B. CrN, FeN oder NiN). Abbildung 31 zeigt, dass diese Ionen, wie auch die Ionen der Matrixelemente in der Rekonstruktion homogen verteilt sind.

Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe

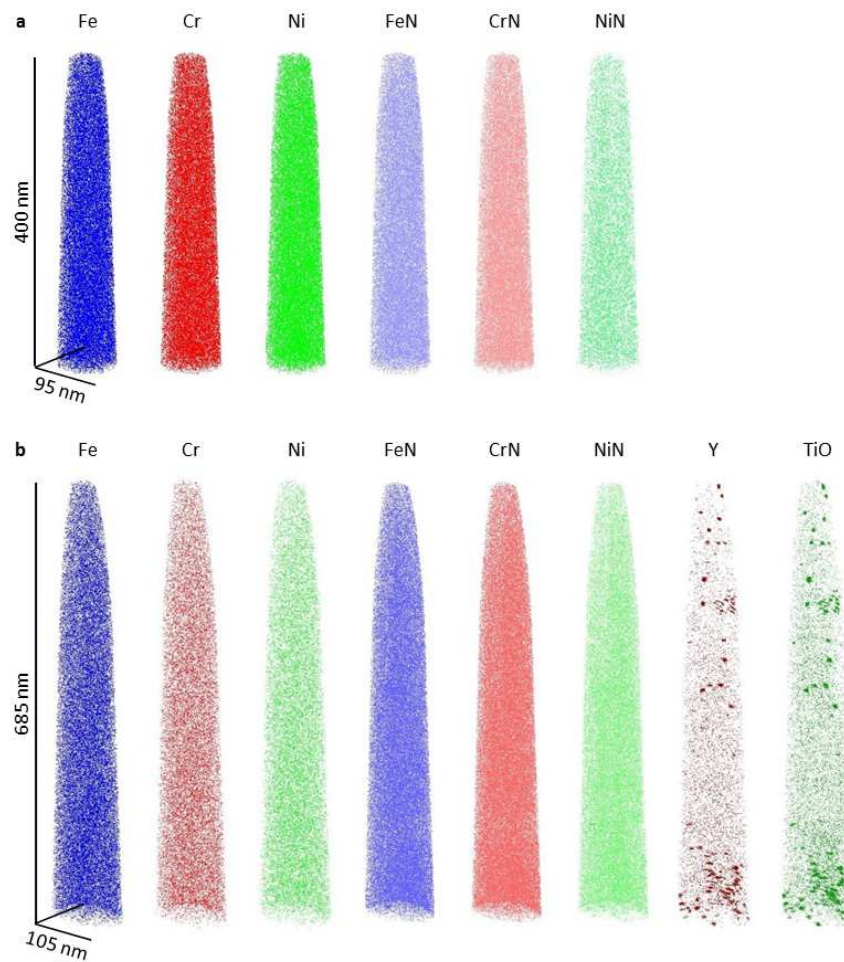


Abbildung 31: Ionenverteilung in rekonstruierten Spitzen des konsolidierten Zustandes von Fe₂₅/20 CT16 (a) aus dem grobkörnigen Bereich und (b) aus dem feinkörnigen Bereich.

Die Legierung Fe₂₅/20 CT16 hat nach dem Konsolidieren einen N-Gehalt von 0,37 Ma.%. Während in ferritischen Stählen die N-Löslichkeit auf 0,08 Ma.% beschränkt ist, sind in klassischen, austenitischen Stählen bis zu 0,4 Ma.% N löslich [131]. In pulvermetallurgisch hergestellten, austenitischen Stählen kann die N-Löslichkeit sogar bis auf über 1 Ma.% ansteigen [131], sodass eine homogene Verteilung des N in den APT-Spitzen nicht überrascht. Aufgrund des geringen untersuchten Probenvolumens in der Atomsonde kann die Bildung größerer Nitride dennoch nicht ausgeschlossen werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass laut Simmons in Cr-reichen austenitischen Stählen schon eine Wärmebehandlung von 1 min bei 950 °C ausreicht, um Cr₂N-Ausscheidungen zu bilden [131].

Die Massenspektren der Spitzen aus dem grobkörnigen Bereich enthalten keine Peaks, die den in den vorherigen Abschnitten genannten, partikelbildenden Ionen zugeordnet werden können. Folglich können in keiner der untersuchten Spitzen aus diesem Bereich Nanopartikel nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 31a).

Die Rekonstruktion der Spitze aus dem feinkörnigen Bereich in Abbildung 31b zeigt dagegen zahlreiche Oxidpartikel. Diese sind lediglich in den hier dargestellten Elementverteilungen von Y und TiO deutlich zu erkennen. Offensichtlich sind die Oxidpartikel auch im feinkörnigen Bereich nicht homogen verteilt. So wird aus der Elementverteilung deutlich, dass der obere und untere Teil der Spitze jeweils zahlreiche Oxidpartikel enthält, während in der Mitte keine Partikel zu finden sind. Wie auch in den aus elementaren Pulvern hergestellten Werkstoffen, treten im Massenspektrum der APT-Spitzen von Fe25/20 CT16 keine NiO-Peaks auf.

7.2.4.4 Partikelanalyse

In den Datensätzen der konsolidierten Proben können d_{\max} und N_{\min} mit dem vereinfachten, in Kapitel 6.3.3.3 zuerst beschriebenen Verfahren, bestimmt werden. d_{\max} liegt demnach zwischen 0,6 und 1,8 nm. N_{\min} liegt in den meisten Fällen zwischen 6 und etwa 30 Partikelionen, der Maximalwert beträgt allerdings 60. d_{\max} und N_{\min} liegen damit in einer für ODS-Stähle typischen Größenordnung [45]. Auch für die konsolidierten Proben wird nach dem Durchlauf des Partikelidentifikationsalgorithmus die in Kapitel 6.3.3.4 beschriebene Überprüfung des Massenspektrums und die Matrixkorrektur durchgeführt. In einigen Spitzen werden neben den Y-haltigen Oxidpartikeln auch einige wenige, dafür größere Partikel gefunden, die zwar Cr und Ti, aber kein Y enthalten. Diese Partikel werden in der nachfolgenden Partikelanalyse ignoriert, da es sich dabei nicht um die gewünschten Nanopartikel handelt. Auch für die Analyse der Partikel nach der Konsolidierung werden die Partikel aller untersuchten Spitzen eines Zustandes zusammengefasst.

Abbildung 32 fasst die Ergebnisse der Partikelanalyse für alle im konsolidierten Zustand untersuchten Proben zusammen. Von jeder Legierung werden mehrere Spitzen analysiert. Aus den Partikelgrößenverteilungen wird deutlich, dass die Partikelgröße d_p in allen Legierungen zwischen 2 und 5 nm liegt und damit in einer Größenordnung, in der von Nanoclustern gesprochen werden kann. Die Partikeldichte ρ_p liegt zwischen $1 \cdot 10^{22}$ bis $6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ während der Volumenanteil f_p bei 0,03 bis 0,09 Vol.% liegt. Die breiteste Größenverteilung wird für Fe14 UM beobachtet. Dort ist der Großteil der Partikel kleiner als 10 nm. In Fe14 BM und in den austenitischen Legierungen werden hauptsächlich Partikelgrößen bis 6 nm beobachtet.

Nach dem mechanischen Legieren wurden die Partikel in ferritischem Fe14 UM und in austenitischem Fe25/20 RT analysiert. Dort beträgt die Partikelgröße 0,3 bzw. 0,5 nm und die Partikeldichte $1,1$ bzw. $2,1 \cdot 10^{24} \text{ nm}^{-3}$. Während des Konsolidierens sind die Partikel demnach deutlich gewachsen. Gleichzeitig ist die Partikeldichte um etwa zwei Größenordnungen ge-

sunken. Außerdem sind die Partikel in den beiden ferritischen Legierungen nach dem Konsolidieren tendenziell etwas größer als in den austenitischen Legierungen. Zudem ist der Volumenanteil in den ferritischen Legierungen etwas höher. Ein Grund für das unterschiedliche Wachstumsverhalten der Partikel zwischen ferritischen und austenitischen Legierungen wird in dem unterschiedlichen Diffusionsverhalten der beteiligten Elemente vermutet. Für die Elemente Y und Ti mit einem größeren Atomradius als Fe könnte die Diffusion in den kfz austenitischen Legierungen aufgrund der höheren Packungsdichte langsamer sein als in den kfz ferritischen Legierungen, sodass dort größere Partikel entstehen. Entsprechende Diffusionskonstanten, um diese Vermutung zu unterstützen, wurden in der veröffentlichten Literatur leider weder für ferritische noch für austenitische Stähle gefunden.

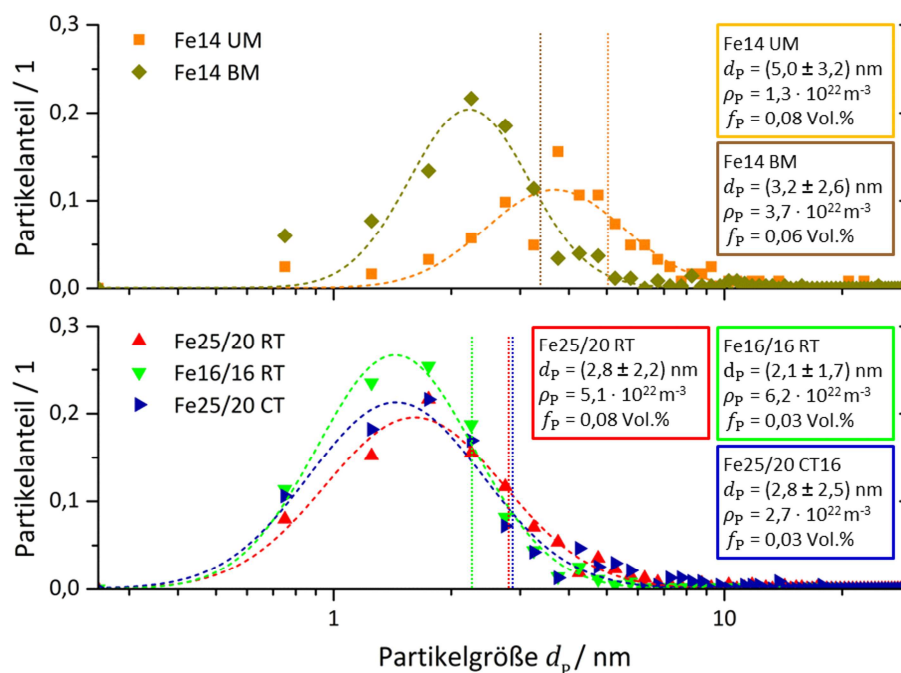


Abbildung 32: Partikelgrößenverteilungen der untersuchten Legierungen. Die senkrechten, gepunkteten Linien markieren die mittleren Partikelgrößen.

In der Literatur lassen sich bereits Atomsondenergebnisse zu den verschiedenen ferritischen ODS-Stählen ODS-Eurofer 97, 12YWT, 14YWT, EPFL-Y₂O₃, Fe-Cr-Ti-Y₂O₃ und MA957 finden. Die beiden im Rahmen dieser Arbeit hergestellten ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM haben eine zu 14YWT und EPFL-Y₂O₃ ähnliche Zusammensetzung. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den Literaturdaten ist dennoch schwierig, da alle Legierungen unterschiedlich hergestellt wurden und für die Partikel unterschiedliche Analysemethoden verwendet werden. In Tabelle 15 werden daher nur Daten aufgelistet, bei denen für die Partikelidentifizierung die Methode des maximalen Abstandes verwendet wird.

Tabelle 15: Partikelgrößen und -dichten für verschiedene ferritische ODS-Stähle.

Legierung	Partikelgröße / nm	Partikeldichte / m ⁻³	Referenz
Fe14 UM, Fe 14 BM	3 bis 5	1,3 bis 3,7 · 10 ²²	diese Arbeit
ODS-Eurofer 97	2 bis 10	3,9 · 10 ²³	[84]
12YWT	4	1,4 · 10 ²⁴	[22]
14YWT	2	4 · 10 ²³	[44]
EPFL-Y ₂ O ₃	6,4	4,8 bis 7,1 · 10 ²³	[74, 132]
Fe-Cr-Ti-Y ₂ O ₃	3,6	2,6 · 10 ²³	[45]
MA957	2,4	2 · 10 ²⁴	[46]

ODS Eurofer 97 wird mit vorlegiertem Pulver im Attritor mechanisch legiert und heißisostatisch gepresst [84]. 12YWT-Pulver wird ebenfalls durch mechanisches Legieren vorlegierten Pulvers im Attritor über 48 h hergestellt. Das Pulver wird entgast, heißextrudiert (bei 1150 °C), heißgewalzt, warmgewalzt und anschließend wärmebehandelt [22]. Auch für 14YWT wird vorlegiertes Pulver für 40 h im Attritor gemahlen, anschließend entgast und bei 850 °C stranggepresst [44]. Die Herstellung von EPFL-Y₂O₃ erfolgt über mechanisches Legieren elementarer Pulver mit anschließendem Entgasen des Pulvers und heißisostatischem Pressen bei 1150 °C [74, 132]. Ebenfalls aus elementaren Pulvern wird Fe-Cr-Ti-Y₂O₃ hergestellt. Das Pulver wird anschließend bei 1150 °C stranggepresst und bei 750 °C für 2 h ausgelagert [45]. Über die industriell hergestellte Legierung MA957 ist lediglich bekannt, dass die Atomsondenuntersuchungen an Spitzen aus stranggepresstem Material durchgeführt werden [46]. Die Partikelgrößen von Fe14 UM und Fe14 BM sind mit den Ergebnissen von ODS-Eurofer 97 und EPFL-Y₂O₃ vergleichbar. Diese vier Legierungen werden jeweils durch heißisostatisches Pressen oder feldunterstütztes Sintern hergestellt. Während dieser Sinterverfahren findet keine signifikante Umformung des Materials statt, was möglicherweise zur Bildung leicht größerer Partikel führt.

Einen weiteren Einfluss auf die Partikelgrößen hat außerdem die Auswahl der Partikelionen für den Partikelidentifizierungsalgorithmus. Während für MA957 und 14YWT keine Informationen darüber bekannt sind, welche Ionen gewählt werden, werden für 12YWT Y-, Ti- und O-Ionen verwendet [22], für ODS-Eurofer 97 lediglich Y- und O-Ionen, für EPFL-Y₂O₃ Y-, YO-, TiO- und O-Ionen und für Fe-Cr-Ti-Y₂O₃ Y-, YO- und TiO-Ionen. In der vorliegenden Arbeit werden dagegen neben Y-, YO- und TiO auch CrO- und FeO-Ionen verwendet, da davon ausgegangen wird, dass auch diese Ionen aus den Partikeln stammen. Durch die Verwendung mehrerer Ionen steigt im Allgemeinen auch die Größe der gefundenen Partikel an.

Die chemische Zusammensetzung der Partikel, zusammengefasst in Tabelle 16, unterscheidet sich in den einzelnen untersuchten Legierungen recht stark. Grundsätzlich enthalten alle Partikel hauptsächlich die vier Elemente Y, Ti, Cr und O. Der Fe-Gehalt liegt unter 5 At.%. In den Ni-haltigen austenitischen Legierungen sind die oxidischen Partikel frei von Ni. Außer-

Charakterisierung der konsolidierten Werkstoffe

dem ist der O-Gehalt der Partikel bei allen Legierungen vergleichbar hoch. In den Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM, die laut Funken-OES den höchsten C-Gehalt aufweisen, enthalten die Partikel auch C. Vereinzelt werden auch in anderen Spitzen C-reiche Partikel gefunden (bspw. in Abbildung 29b). Partikel in Fe25/20 CT16 enthalten infolge des Kühlens in flüssigem Stickstoff während des mechanischen Legierens zusätzlich N. Der Y-Gehalt ist in den Partikeln der austenitischen Legierungen höher als in den ferritischen Legierungen, während der Ti-Gehalt niedriger ist. Außerdem enthalten Partikel der Cr-reichen Legierungen Fe25/20 RT und Fe25/20 CT16 auch den höchsten Cr-Anteil.

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung der Partikel im konsolidierten Zustand (in At.%). Grau hinterlegte Spalten geben die Zusammensetzung der Partikel im mechanisch legierten Zustand an. Zu 100 % fehlender Anteil sind andere Elemente, M = Metallionen.

Element	Fe14 UM	Fe14 UM	Fe14 BM	Fe25/20 RT	Fe25/20 RT	Fe16/16 RT	Fe25/20 CT16
Y	11 ± 12	11 ± 4	14 ± 4	10 ± 12	20 ± 7	19 ± 7	16 ± 5
Ti	26 ± 11	21 ± 5	21 ± 6	6 ± 8	12 ± 8	19 ± 7	15 ± 5
Cr	13 ± 11	13 ± 4	19 ± 6	34 ± 18	24 ± 1	15 ± 6	27 ± 9
Fe	5 ± 7	2 ± 1	3 ± 2	6 ± 7	4 ± 3	4 ± 3	2 ± 2
Ni	-	-	-	1 ± 2	1 ± 3	-	-
O	45 ± 6	38 ± 4	40 ± 3	43 ± 6	38 ± 6	42 ± 4	33 ± 6
C	-	9 ± 3	2 ± 1	-	-	-	-
N	-	-	-	-	-	-	6 ± 4
M:(O, C, N)	1,2	1,0	1,4	1,3	1,6	1,4	1,5

Tabelle 16 vergleicht auch die chemische Zusammensetzung der Partikel in den Legierungen Fe14 UM und Fe25/20 RT nach dem mechanischen Legieren und nach dem Konsolidieren miteinander. In Fe14 UM nehmen der Ti-, Fe- und O-Gehalt in den Partikeln ab, stattdessen steigt der C-Gehalt an. Deutlich stärker fallen die Änderungen in Fe25/20 RT aus, was mit dem Verlauf des mechanischen Legierens zusammenhängt. In dem Pulver sind die Elemente nicht homogen verteilt. Insbesondere treten Cr-reiche Bereiche auf, in denen aufgrund des hohen O-Gehaltes des elementaren Cr-Pulvers auch viele Oxide gefunden werden. Dies erklärt den hohen Cr-Gehalt der Oxidpartikel nach dem mechanischen Legieren. Gleichzeitig ist auch das Ti nicht gleichmäßig verteilt und steht in manchen Bereichen nicht zur Bildung der nanoskaligen Oxide zur Verfügung.

Der Vergleich der Matrixzusammensetzung im mechanisch legierten und im konsolidierten Zustand kann Aufschluss darüber geben, inwiefern die Mikrolegierungselemente Y, Ti und O während des Mahlens in der Matrix aufgelöst werden. Für Fe25/20 RT ist dieser Vergleich aufgrund der Präsenz mehrerer Phasen im Pulver allerdings nicht sinnvoll. Tabelle 17 zeigt

daher lediglich die Ergebnisse des Vergleichs für Fe14 UM. Zunächst wird deutlich, dass ein Großteil des im mechanisch legierten Pulver der Legierung vorliegenden Ti und O in der Matrix gelöst ist. Bei Y ist allerdings nur etwa ein Fünftel des Gesamtgehaltes im Pulver gelöst. Der Rest liegt als Bestandteil der beobachteten Partikel vor. Während des Konsolidierens sinkt der Gehalt an Y, Ti, Cr und O in der Matrix deutlich ab, was auf das Wachstum bzw. auf die Neubildung von Partikeln zurückzuführen ist. Die Matrix besteht letztendlich nahezu ausschließlich aus Fe und Cr.

Tabelle 17: Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Matrix von Fe14 UM im mechanisch legierten und im konsolidierten Zustand (in Ma.%). Zu 100 % fehlender Anteil sind andere Elemente.

Element	mechanisch legiert	konsolidiert
Y	0,04	< 0,01
Ti	0,48	0,03
Cr	13,18	11,82
O	0,34	0,05
Fe	85,62	87,60

In älteren Veröffentlichungen (z.B. [21, 22, 46]), in denen die chemische Zusammensetzung der Partikel untersucht wird, wird die von Marquis [119] eingeführte und in dieser Arbeit ebenfalls angewendete Matrixkorrektur nicht verwendet, sodass ein Vergleich mit den dort veröffentlichten Ergebnissen nicht sinnvoll ist. Tabelle 18 zeigt dagegen die chemische Zusammensetzung von Partikeln, für deren chemische Analyse ebenfalls die Matrixkorrektur angewendet wurde. In ODS-Eurofer 97 wurden die Partikel getrennt nach ~ 2 nm- bzw. 5 bis 10 nm-Größe ausgewertet [84]. In EPFL-Y₂O₃ wurden für das gleiche Material verschiedene Parameter für den Partikelidentifizierungsalgorithmus verwendet [74, 132]. Die Zusammensetzung der Partikel in der Legierung Fe-Cr-Ti-Y₂O₃ [45], die sich nur im Ti- und Y₂O₃-Gehalt unwesentlich von Fe14 UM und Fe14 BM unterscheidet, entspricht nur annähernd den an diesen beiden Legierungen bestimmten Partikelzusammensetzungen.

Tabelle 18: Literaturwerte für die chemische Zusammensetzung (in At.%) der Partikel in einigen Legierungen im konsolidierten Zustand nach Matrixkorrektur. Zu 100 % fehlender Anteil sind andere Elemente.

Legierung	Y	Ti	Cr	O	Referenz
Fe14 UM	11 bis 14	21 bis 26	13 bis 19	38 bis 40	diese Arbeit
ODS-Eurofer 97	14 bis 17	-	20 bis 22	34 bis 40	[84]
EPFL-Y ₂ O ₃	7 bis 8	12 bis 13	48 bis 52	24 bis 25	[74, 132]
Fe-Cr-Ti-Y ₂ O ₃	9	17	27	47	[45]

An verschiedenen Stellen in der Literatur wird davon berichtet, dass die Oxidpartikel in ferritischen und austenitischen ODS-Stählen eine Y_2TiO_5 - oder eine $Y_2Ti_2O_7$ -Zusammensetzung aufweisen [53, 133, 134], wobei hierfür meist Methoden wie hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM von engl. high resolution TEM) verwendet werden. Die Stöchiometrie entspricht einem Metall-zu-Sauerstoff-Verhältnis (M:O-Verhältnis) von 0,6 bzw. 0,57. In allen mittels APT untersuchten Legierungen im Rahmen dieser Arbeit ist das M:(O, C, N)-Verhältnis allerdings größer 1 (vgl. Tabelle 16). Dabei wurden die weiteren in den Partikeln auftretenden, nicht-metallischen Ionen bereits mit O zusammengefasst. Miao et al. berichten, dass sowohl in ferritischen als auch in austenitischen ODS-Stählen die chemische Zusammensetzung für Partikel mit einem Durchmesser bis 4 nm nicht-stöchiometrisch ist [53]. Tabelle 16 gibt allerdings den Mittelwert über alle in den Werkstoffen gefundene, also auch deutlich kleinere, möglicherweise nicht-stöchiometrische Partikel an. Abbildung 33 zeigt daher die größenabhängige Zusammensetzung der Partikel. Für die Darstellung werden in jedem Partikel die Konzentrationen von Y und Cr zusammengezählt. Auf dieselbe Weise wird in Fe14 UM mit den Konzentrationen von O und C verfahren. Aus der Auftragung ergeben sich mehrere Beobachtungen: Die Zusammensetzung der Partikel in Fe25/20 RT streut über den gesamten Partikelgrößenbereich stark. Es lässt sich also kein festes (Y+Cr):Ti:O-Verhältnis erkennen. Ebenso lässt sich dies auch für die kleineren Partikel von Fe14 BM (bis 5 nm) und Fe16/16 RT (bis 3 nm) nicht erkennen. Dies entspricht den Beobachtungen von Miao et al. [53]. Größere Partikel in Fe14 BM und Fe16/16 RT sowie alle Partikel von Fe14 UM haben dagegen näherungsweise ein (Y+Cr):Ti:O(+C)-Verhältnis von 1:1:2.

Das (Y+Cr):Ti-Verhältnis von 1:1 lässt vermuten, dass es sich bei den größeren Partikeln hauptsächlich um $Y_2Ti_2O_7$ -Partikel handelt, wie sie mit TEM schon mehrfach nachgewiesen wurden [53, 133, 134]. Da für das Erreichen des (Y+Cr):Ti-Verhältnisses die Y- und Cr-Konzentrationen zusammengefasst werden müssen, kann vermutet werden, dass sich Cr-Atome auf Y-Plätzen befinden. Zudem ist der O-Gehalt in allen untersuchten Partikeln niedriger als die stöchiometrisch erforderlichen 63,3 At.%. Dieses experimentell beobachtete O-Defizit kann mit messbedingten Einschränkungen der Atomsonde erklärt werden und mehrere Ursachen haben:

- Feldverdampfte O-Ionen können mit anderen O-Atomen an der Spitzenoberfläche rekombinieren und neutrale O_2 -Moleküle bilden, die nicht detektiert werden können [135, 136].
- Im Massenspektrum treten Peaküberlagerungen zwischen O^+ und O_2^{2+} sowie TiO^+ und O_2^{2+} auf, die zu einer Unterschätzung des O-Gehaltes führen können [53].
- Williams et al. [84] haben an Partikeln von ODS-Eurofer97 nachgewiesen, dass der Streumassenradius für O größer ist als der von Y und daher O-Atome auch im Umfeld der Partikel auftreten können. Die Rekonstruktionen der Atomsondenspitzen

(z. B. Abbildung 28a oder Abbildung 29b) bestätigen das Auftreten von O-Atomen im Partikelumfeld. Durch die bereits in Kapitel 6.3.3.3 begründete Streuung der O-Atome werden diese nicht als Partikelionen für den Partikelidentifizierungsalgorithmus verwendet.

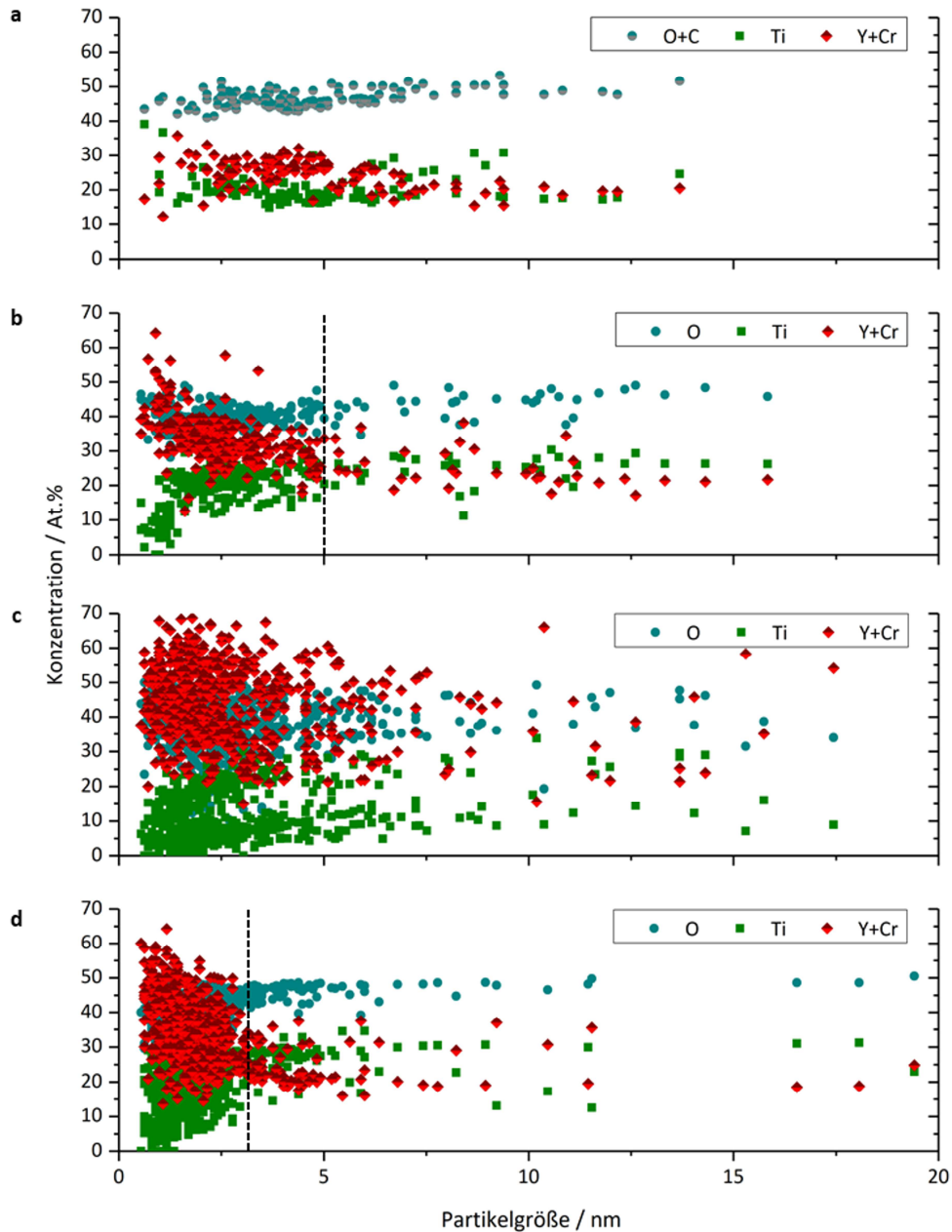


Abbildung 33: Größenabhängige Partikelzusammensetzung für (a) Fe14 UM, (b) Fe14 BM, (c) Fe25/20 RT und (d) Fe16/16 RT. In (a) und rechts der gestrichelten Linien in (b) und (d) tritt ein festes (Y:Cr):Ti:O-Verhältnis von etwa 1:1:2 auf.

7.2.5 Zener-Korngröße

Im vorangegangenen Kapitel 7.2.3 wird die Korngröße der untersuchten Legierungen bestimmt, die zwischen 0,4 und 2,4 μm liegt. Die geringe Korngröße der konsolidierten Werkstoffe ist insofern überraschend, da in ultrafeinkörnigen Materialien meist schon bei relativ niedrigen homologen Temperaturen ein starkes Kornwachstum festgestellt wird [18]. In den ultrafeinkörnigen ODS-Stählen wird das Kornwachstum durch die eingebrachten Partikel allerdings gehemmt. Die Korngröße, die sich in partikelverstärkten Werkstoffen einstellen kann, ist abhängig von der Größe und der Verteilung der Partikel selbst [90]. Befinden sich die treibende Kraft für die Korngrenzenbewegung und die rücktreibende Kraft durch die Korngrenzenverankerung an Partikeln im Gleichgewicht, kann kein weiteres Kornwachstum mehr stattfinden [90]. Diese Gleichgewichtskorngröße wird Zener-Korngröße d_Z genannt und kann über Gleichung (28) berechnet werden, wobei C_Z eine Konstante ist und r_p den Partikelradius wiedergibt.

$$d_Z = C_Z \cdot \frac{r_p}{f_p} \quad (28)$$

Eine Zusammenstellung verschiedener Werte für die einheitenlose Konstante C_Z findet sich bei Schneibel und Heilmaier [20]. Aus der theoretischen Ableitung von Smith [90] folgt zunächst ein Wert von $4/3$. Dieser Wert ist etwa 10 Mal größer, als der Wert von etwa 0,2, den Manohar et al. anhand einer Zusammenfassung verschiedener experimenteller Ergebnisse bestimmt haben [137]. Rios liefert eine theoretische Ableitung für C_Z , die den experimentellen Ergebnissen besser entspricht [138]. Seine Theorie diskutiert die Energiedissipation von Korngrenzen bei ihrer Bewegung durch eine beliebige Partikelanordnung eines Werkstoffes. Der erhaltene Wert $C_Z = 1/6$ wird sowohl für die Untersuchungen von Schneibel und Heilmaier [20] als auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Mithilfe der Atomsonden-Ergebnisse über die Partikelgröße und deren Volumenanteil kann d_Z für die untersuchten Legierungen berechnet werden. Tabelle 19 fasst die Ergebnisse zusammen. Es wird deutlich, dass die über die Zener-Gleichung berechneten Korngrößen für alle Legierungen außer Fe14 BM in einer vergleichbaren Größenordnung wie die anhand der Orientierungsabbildungen bestimmten Werte liegen. Die beobachteten Abweichungen der Zener-Korngröße können mithilfe der APT-Partikelanalyse erklärt werden. Die Rekonstruktionen einiger Spitzen zeigen, dass die Oxidpartikel in den Legierungen nicht homogen verteilt vorliegen, sodass sich Korngrenzen in einigen Bereichen nahezu ungehindert bewegen können. Des Weiteren wurden zur Berechnung der Zener-Korngröße die Mittelwerte der Partikelgröße aus der APT verwendet. Die Partikelgröße variiert jedoch sehr stark, was die hohe Standardabweichung deutlich macht.

Tabelle 19: Berechnung der Zener-Korngröße d_Z ($C_Z = 1/6$). Für Fe25/20 CT16 wird nur die Korngröße im feinkörnigen Bereich ausgewertet.

KenngroÙe	Fe14 UM	Fe14 BM	Fe25/20 RT	Fe16/16 RT	Fe25/20 CT16
r_P / nm	2,5	1,6	1,4	1,1	1,4
f_P / %	0,08	0,06	0,08	0,03	0,03
d_Z / μm	0,46	0,44	0,29	0,58	0,78
d_K / μm	0,75	2,38	0,43	0,38	0,44

8 Mechanische Eigenschaften

8.1 Härteprüfung bei Raumtemperatur

Die Untersuchung der Mikrohärtigkeit ermöglicht einen Vergleich der mechanischen Eigenschaften des mechanisch legierten Pulvers und des konsolidierten Werkstoffes. Die Härte resultiert dabei aus der Wechselwirkung der in Kapitel 3.4 eingeführten Härtungsmechanismen. Abbildung 34 stellt die Ergebnisse der Mikrohärtigkeit an den ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM dar.

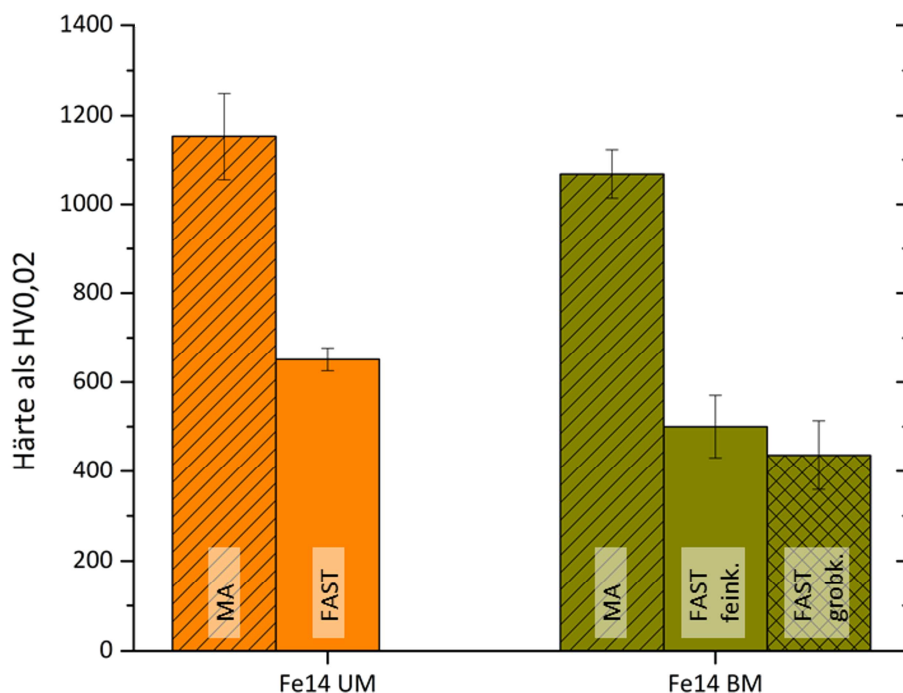


Abbildung 34: Mikrohärtigkeit der ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM nach dem mechanischen Legieren (MA) bzw. nach dem Konsolidieren (FAST).

Nach dem mechanischen Legieren beträgt die Härte von Fe14 UM (1152 ± 92) HV0,02, die von Fe14 BM (1068 ± 54) HV0,02. Die Härte wird hier an eingebetteten und metallographisch präparierten Pulverteilchen bestimmt. Dabei wird darauf geachtet, dass der Abstand zwischen Härteeindruck und Pulverteilchenrand mindestens der dreifachen Diagonalen des Eindrucks entspricht. Ein Einfluss des Einbettmittels auf die gemessene Härte lässt sich dennoch nicht ausschließen, wurde in dieser Arbeit allerdings nicht weiter untersucht. Das anschließende Konsolidieren führt zu einer deutlichen Abnahme der Härte. Der Gefügeanalyse

in den Kapiteln 6 und 7 zufolge resultiert der Härterückgang aus einer Vergrößerung der Korngröße, einem Abbau der Versetzungsdichte und einem Wachstum der Oxidpartikel während des Konsolidierens. Fe14 UM weist im konsolidierten Zustand noch eine Härte von (651 ± 26) HV_{0,02} auf. Die feinkörnigen und grobkörnigen Bereiche von Fe14 BM wurden separat untersucht. Mit (500 ± 70) HV_{0,02} liegt die Härte im feinkörnigen Bereich etwas höher als mit (436 ± 77) HV_{0,02} im grobkörnigen Bereich, was aufgrund der geringeren Korngröße zu erwarten ist. Es sei hier angemerkt, dass der Härteeindruck im feinkörnigen Bereich oberflächlich mehrere Körner erfasst, während im grobkörnigen Bereich der Eindruck nur in ein einzelnes an der Oberfläche sichtbares Korn eingebracht wird. Über die Größe der Körner, die unter der Oberfläche liegen, kann allerdings keine Aussage getroffen werden. Die höhere Härte von Fe14 UM im konsolidierten Zustand kann also hauptsächlich mit der geringeren Korngröße und der höheren Versetzungsdichte dieser Legierung begründet werden.

Auch in den austenitischen ODS-Legierungen ist, unabhängig vom Herstellungsverfahren, die Härte der Pulver nach dem mechanischen Legieren höher als die Härte des konsolidierten Materials (vgl. Abbildung 35). Die Härte der aus elementaren Pulvern hergestellten Legierung Fe25/20 RT beträgt nach dem Mahlen (858 ± 89) HV_{0,02} und sinkt beim Sintern auf (382 ± 17) HV_{0,02} ab. Die Härte der zweiten aus elementaren Pulvern hergestellten Legierung Fe16/16 RT beträgt nach dem mechanischen Legieren (760 ± 30) HV_{0,02}. Nach dem Konsolidieren ist sie mit (376 ± 15) HV_{0,02} mit der Härte von Fe25/20 RT vergleichbar. Das vorlegierte Pulver Fe25Cr20Ni hat nach dem Gasverdüsen eine Härte von (165 ± 9) HV_{0,02}. Während des Mahlens steigt die Härte bis auf (424 ± 52) HV_{0,02} nach einer Mahldauer von 16 h an. Auch hier sinkt die Härte durch das Sintern wieder ab. Da Fe25/20 CT4 und Fe25/20 CT16 im konsolidierten Zustand fein- und grobkörnige Bereiche aufweisen, wird die Härte wie für Fe14 BM in beiden Bereichen separat bestimmt. Für Fe25/20 CT16 beträgt sie im fein- bzw. grobkörnigen Bereich (424 ± 52) HV_{0,02} und (357 ± 64) HV_{0,02}. Damit ist die Härte jeweils 30 bis 50 % höher als in Fe25/20 CT4.

Im Vergleich zu den untersuchten ferritischen Legierungen weisen die austenitischen Legierungen sowohl im mechanisch legierten als auch im konsolidierten Zustand eine deutlich niedrigere Härte auf. Im konsolidierten Zustand, in dem Fe25/20 RT und Fe16/16 RT vollständig austenitisch sind, kann deren Härte mit der Härte der feinkörnigen Bereiche von Fe25/20 CT4 und Fe25/20 CT16 verglichen werden. Dabei weisen alle Legierungen eine ähnliche Korngröße, Partikelgröße und -dichte sowie Versetzungsdichte auf, sodass auch die Härte auf einem ähnlichen Niveau liegt. Die im Vergleich zu den beiden aus elementaren Pulvern hergestellten Legierungen leicht niedrigere Härte von Fe25/20 CT4 bzw. leicht höhere Härte von Fe25/20 CT16 könnte dabei aus den unterschiedlichen O- und N-Gehalten resultieren. Während in Fe25/20 CT4 insgesamt weniger O und N als in Fe25/20 RT und Fe16/16 RT gelöst ist, enthält Fe25/20 CT16 mehr dieser interstitiell gelösten Atome. Für

die Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT, die sich lediglich im Gehalt an Cr und Ni unterscheiden, kann aus den Härteuntersuchungen allerdings geschlossen werden, dass der Unterschied der Mischkristallhärtung durch die substitutionell gelösten Cr- und Ni-Atome im Vergleich der untersuchten austenitischen Legierungssysteme nicht relevant ist.

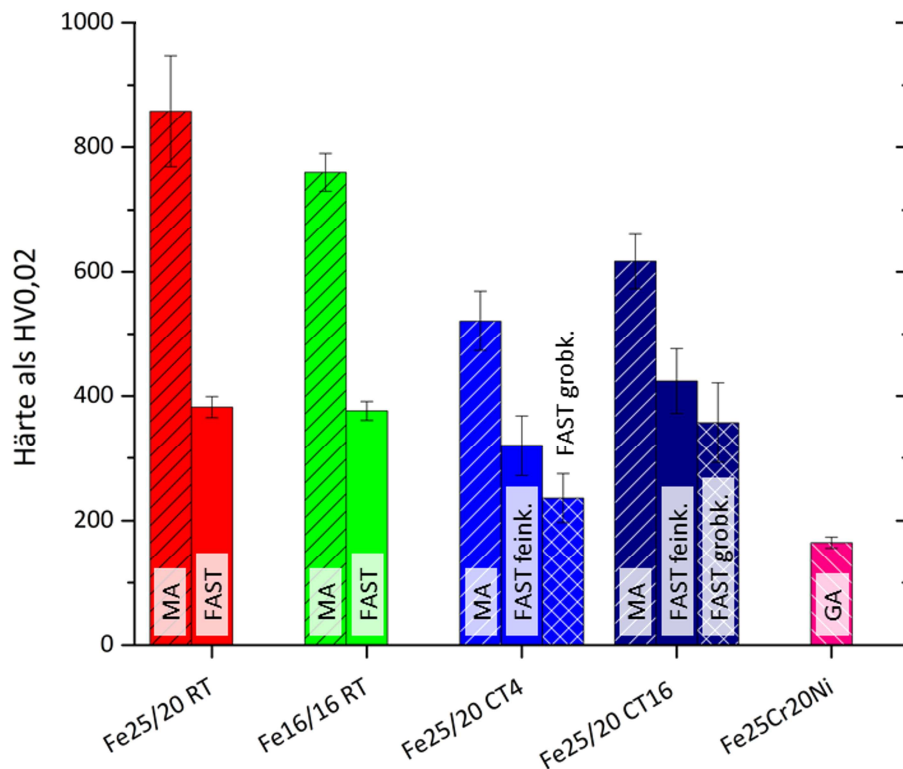


Abbildung 35: Mikrohärtigkeit der austenitischen ODS-Stähle aus elementaren Pulvern sowie aus vorlegiertem Pulver nach dem mechanischen Legieren (MA) und nach dem Konsolidieren (FAST). Angegeben ist auch die Mikrohärtigkeit der gasverdrängten Vorlegierung (GA).

Die Ergebnisse der Härteuntersuchung werden in Kapitel 8.2.2 mit der Druckfestigkeit der konsolidierten Stähle korreliert. Dies ermöglicht eine Bewertung des Festigkeitsabfalls während des Sinterns.

8.2 Druckfestigkeit

Zur Ermittlung der temperaturabhängigen Druckfestigkeit werden Druckversuche an den ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM sowie den aus elementaren Pulvern hergestellten austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT durchgeführt. Aufgrund

der Gefügeinhomogenität werden an Fe25/20 CT4 und Fe25/20 CT16 keine Druckversuche durchgeführt. Die technischen Spannungs-Dehnungs-Diagramme für Druckversuche an Fe14 UM und Fe25/20 RT bei unterschiedlichen Temperaturen sind exemplarisch in Abbildung 36 zusammengestellt. Die Spannungs-Dehnungsdiagramme von Fe14 BM und Fe16/16 RT befinden sich im Anhang (Kapitel 13.4). In keinem der Versuche kam es zu einem Probenbruch, was für eine hohe plastische Verformbarkeit der Proben und eine mögliche Duktilität im Zugversuch spricht.

Abbildung 36a zeigt, dass in der ferritischen Legierung Fe14 UM im Temperaturbereich bis 400 °C nach Erreichen der Dehngrenze weiterhin Verfestigung auftritt. Bei 500 °C ist die Verfestigungsrate deutlich geringer und ab einer Dehnung von etwa 6 % tritt keine weitere Verfestigung mehr auf. Ab 550 °C fällt die Dehngrenze deutlich ab. Bei 550 °C selbst erreicht die technische Spannung ein Maximum bei einer Dehnung von etwa 2 %, fällt anschließend um 40 bis 60 MPa ab und bleibt mit weiter zunehmender Dehnung konstant. Bei höheren Temperaturen ab 600 °C wird nach Erreichen der Dehngrenze eine weitere, im Vergleich zu den Versuchen bis 400 °C aber geringere Verfestigung festgestellt. Ein Spannungsmaximum tritt hier nicht mehr auf. Ähnliche Ergebnisse werden für die zweite ferritische Legierung Fe14 BM gefunden.

Auch die beiden austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT zeigen im Vergleich untereinander ein ähnliches Verhalten. Wie aus Abbildung 36b am Beispiel von Fe25/20 RT hervorgeht, unterscheiden sich die Beobachtungen im Vergleich zu den ferritischen ODS-Stählen geringfügig. Im Temperaturbereich bis 400 °C bleibt die Spannung nach Erreichen der Dehngrenze zunächst bis zu einer Dehnung von etwa 3 % konstant. Anschließend findet mit zunehmender Dehnung eine weitere Verfestigung statt. Außerdem ist für die austenitischen Stähle schon ab 500 °C ein deutlicher Rückgang der Dehngrenze festzustellen, wobei die Versuche bei 500 °C selbst im Übergangsbereich der Festigkeit zu liegen scheinen. Bei allen Versuchen ab 500 °C findet oberhalb der Dehngrenze keine Verfestigung mehr statt. Die konstante Spannung in diesem von Kriechen dominierten Temperaturbereich resultiert aus einem Gleichgewicht zwischen Generierung und Annihilation von Versetzungen, sodass die Versetzungsdichte im Werkstoff unverändert bleibt. Außerdem werden hier auch keine Spannungsmaxima festgestellt, wie sie bei den ferritischen Stählen auftreten.

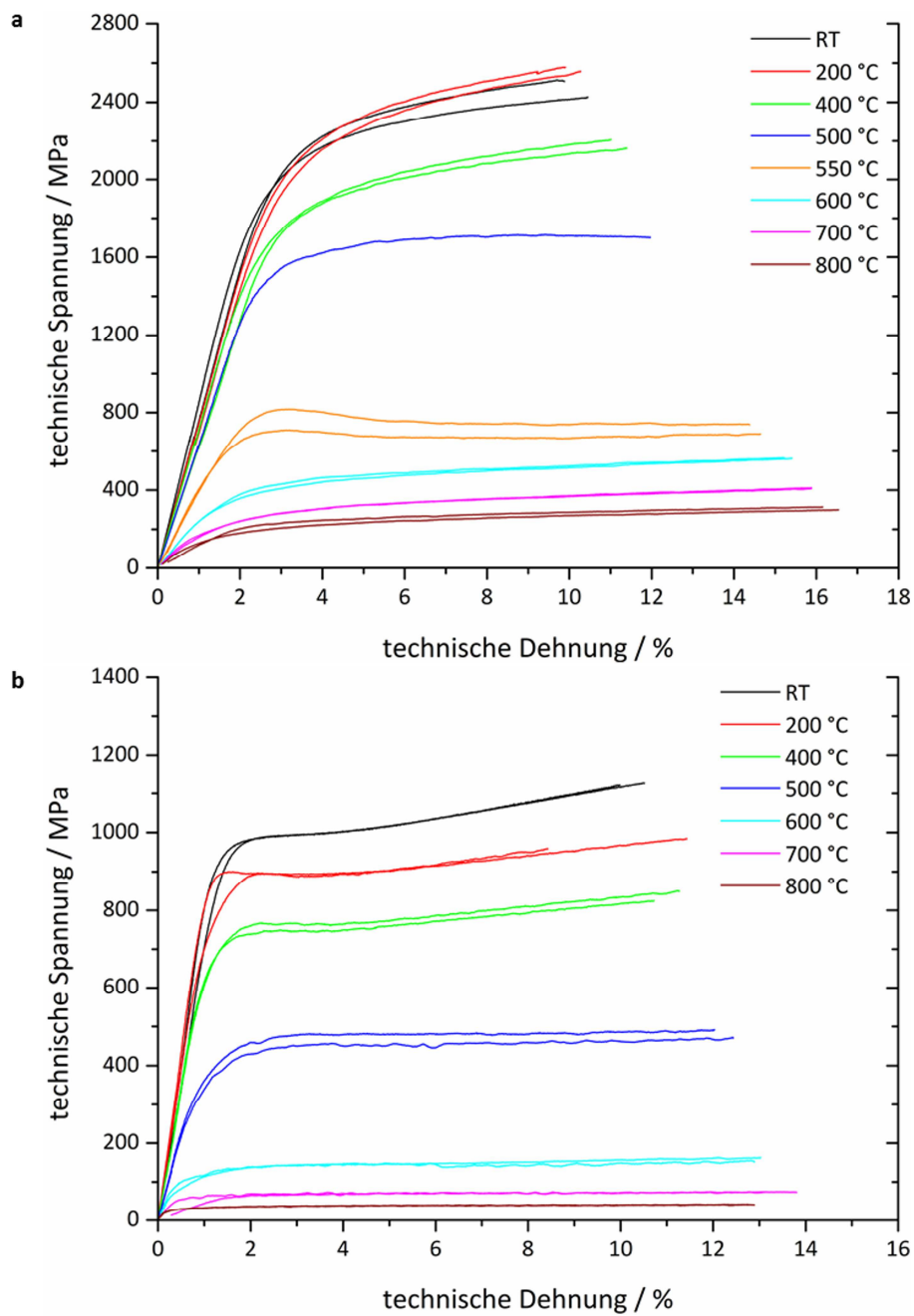


Abbildung 36: Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme (a) der ferritischen Legierung Fe14 UM und (b) der austenitischen Legierung Fe25/20 RT jeweils im konsolidierten Zustand. Alle Versuche werden mit einer anfänglichen Dehnrates $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt.

8.2.1 Druckfestigkeit bei Raumtemperatur

Tabelle 20 fasst die in den Druckversuchen bei Raumtemperatur ermittelten 0,2 %-Dehngrenzen für die untersuchten Legierungen zusammen. Mit (1851 ± 71) MPa wird die höchste 0,2 %-Dehngrenze für die Legierung Fe14 UM ermittelt. Trotz identischer chemischer Zusammensetzung ist die 0,2 %-Dehngrenze für Fe14 BM mit (1190 ± 48) MPa etwa 660 MPa geringer. Die niedrigsten 0,2 %-Dehngrenzen werden für die beiden austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT mit (916 ± 27) bzw. (931 ± 5) MPa bestimmt.

In Kapitel 3.4 werden mit der Mischkristallhärtung, der Feinkornhärtung, der Partikelhärtung und der Versetzungshärtung die relevanten Härtungsmechanismen vorgestellt, die die Festigkeit eines Werkstoffes bestimmen. Wichtige Kenngrößen eines Werkstoffes sind demnach die mittels Orientierungsabbildungen bestimmte Korngröße (Hall-Petch-Härtung), die aus den APT-Untersuchungen gewonnenen Informationen bezüglich Partikelgröße und Partikelvolumenanteil (Orowan-Härtung) und die aus der Röntgendiffraktometrie bestimmte Versetzungsdichte (Versetzungshärtung). Mit deren Hilfe werden die Beiträge der einzelnen Härtungsmechanismen berechnet und die Ergebnisse der Druckversuche interpretiert.

Tabelle 20: 0,2 %-Dehngrenzen der untersuchten Legierungen im Raumtemperatur-Druckversuch (in MPa).

Legierung	0,2 %-Dehngrenze
Fe14 UM	1851 ± 71
Fe14 BM	1190 ± 48
Fe25/20 RT	916 ± 27
Fe16/16 RT	931 ± 5

Tabelle 21 listet alle experimentell bestimmten Größen auf und gibt darüber hinaus Literaturwerte für die weiteren in den Gleichungen (5) bis (7) auftretenden Größen an. In APT-Untersuchungen stellen Schneibel et al. fest, dass die Partikeldichte im Kornvolumen etwa eine Größenordnung kleiner ist als an der Korngrenze [18]. Bei der Bestimmung der Partikeldichte mithilfe der Atomsondenuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit (vgl. Kapitel 7.2.4.4) wird allerdings nicht zwischen Partikeln auf Korngrenzen und im Kornvolumen unterschieden. Da allerdings nur Partikel im Kornvolumen zur Orowan-Härtung beitragen, kann unter Berücksichtigung der Volumenanteile von Korngrenzen und Kornvolumen eine korrigierte Partikeldichte berechnet werden. Der daraus bestimmte Partikelvolumenanteil unterscheidet sich unter der Annahme einer typischen Korngrenzendicke von 1 nm allerdings kaum von dem aus allen Partikeln berechneten Partikelvolumenanteil f_p . Der resultierende Unterschied im Beitrag der Partikelhärtung ist daher vernachlässigbar klein, sodass im Folgenden auf die Korrektur der Partikeldichte verzichtet wird.

Tabelle 21: Parameter zur Bestimmung der Beiträge der verschiedenen Härtungsmechanismen zur 0,2 %-Dehngrenze.

Kenngroße	Fe14 UM	Fe14 BM	Fe25/20 RT	Fe16/16 RT
$M / -$	3,06 [139]	3,06 [139]	3,06 [139]	3,06 [139]
$G (25 \text{ °C}) / \text{GPa}$	64 [139]	64 [139]	81 [139]	81 [139]
$b / \text{Å}$	2,48 [139]	2,48 [139]	2,58 [139]	2,58 [139]
$k_{\text{HP}} / \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	0,6 [140]	0,6 [140]	0,28 [87]	0,28 [87]
$d_{\text{K}} / \mu\text{m}$	0,75	2,38	0,43	0,38
d_{P} / nm	5,0	3,2	2,8	2,1
$f_{\text{P}} / -$	0,0008	0,0006	0,0008	0,0003
$k_{\text{VS}} / -$	0,2 [88]	0,2 [88]	0,2 [88]	0,2 [88]
$\rho_{\text{VS}} / 10^{15} \text{ m}^{-2}$	3,21	0,58	0,08	0,06

Abbildung 37 stellt die berechneten Beiträge der Härtungsmechanismen in Relation zu den experimentell ermittelten 0,2 %-Dehngrenzen dar. Es zeigt sich, dass die Hall-Petch-Härtung und die Orowan-Härtung in allen untersuchten Legierungen den größten Teil zur Gesamtfestigkeit beitragen.

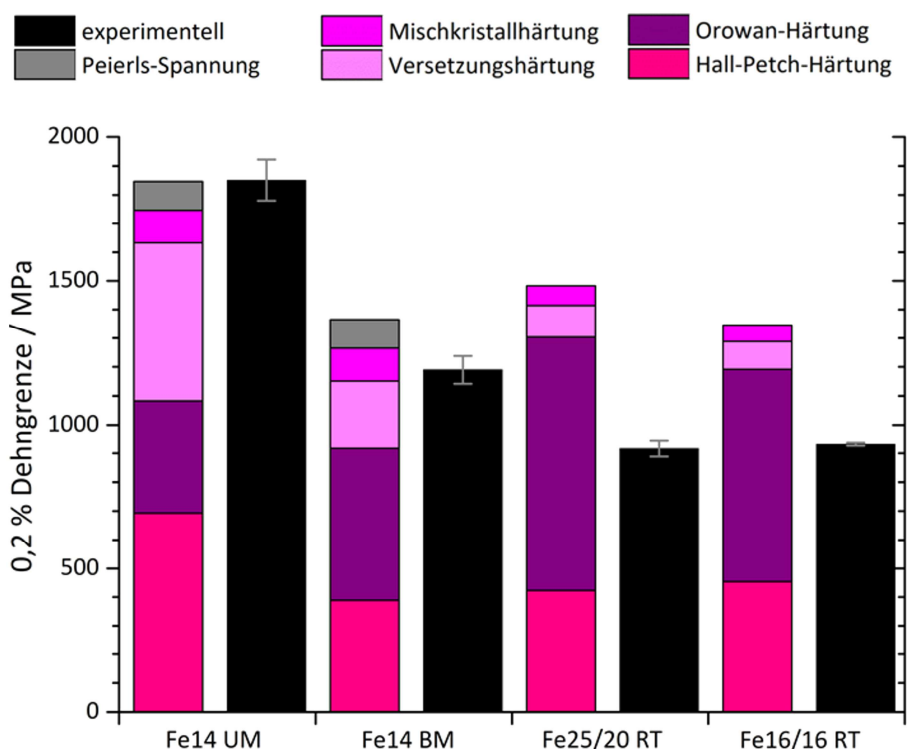


Abbildung 37: Berechnete Raumtemperatur-Beiträge der verschiedenen Härtungsmechanismen der konsolidierten ODS-Legierungen im Vergleich zur experimentell bestimmten 0,2 %-Dehngrenze.

Aufgrund der vergleichsweise groben Korngröße ist der Beitrag der Hall-Petch-Härtung für Fe14 BM mit 390 MPa am kleinsten, während er mit 690 MPa für Fe14 UM am höchsten ausfällt. Die niedrigere Hall-Petch-Konstante für austenitische Stähle sorgt dafür, dass der erreichbare Härtingsbeitrag trotz der im Vergleich zu den beiden ferritischen Legierungen kleineren Korngröße insgesamt geringer ist.

Der Beitrag der Partikelhärtung hängt hauptsächlich von den Partikeleigenschaften ab, da der Unterschied des Schubmoduls G und des Burgersvektors b bei ferritischen und austenitischen Stählen nicht besonders groß ausfällt. Der Beitrag der Orowan-Härtung ist für Fe25/20 RT etwa 880 MPa, für Fe16/16 RT etwa 740 MPa, für Fe14 BM etwa 530 MPa und für Fe14 UM etwa 390 MPa. Der Vergleich von Fe14 UM und Fe16/16 RT zeigt, dass durch die Wurzelabhängigkeit ein größerer Volumenanteil weniger stark ins Gewicht fällt als ein größerer Partikeldurchmesser. Beide Werte sind in Fe14 UM etwa doppelt so hoch wie in Fe16/16 RT.

Unterschiedlich groß fallen die Beiträge der Versetzungshärtung aus, was auf die deutlich unterschiedlichen Versetzungsdichten in den untersuchten Legierungen zurückzuführen ist. Mit 550 MPa weist Fe14 UM den größten Beitrag auf. Auch Fe14 BM hat mit 230 MPa noch einen größeren Beitrag der Versetzungshärtung, während er für die austenitischen Legierungen nur noch etwa 80 MPa beträgt.

Die Mischkristallhärtung wird hier aus dem Unterschied der mittels Röntgendiffraktometrie bestimmten Gitterparameter (vgl. Kapitel 7.2.1) abgeschätzt. $|\delta|$ wird dabei für die ferritischen Legierungen aus der Änderung der Gitterkonstanten zwischen Fe-Pulver und Fe14 UM bzw. Fe14 BM mit 0,019 berechnet. Für die austenitischen Legierungen wird die Änderung der Gitterkonstanten zwischen Fe16/16 RT und Fe25/20 RT verwendet. Als Fremdatomkonzentration wird dabei die Summe der atomaren Konzentrationen von Cr und Ni in den jeweiligen Legierungen angesetzt: $x = 0,32$ für Fe16/16 RT und $x = 0,45$ für Fe25/20 RT. Daraus ergibt sich $|\delta| = 0,008$. In den ferritischen Legierungen ist der Beitrag der Mischkristallhärtung mit etwa 120 MPa höher als in den austenitischen Legierungen mit 70 MPa für Fe25/20 RT und 60 MPa für Fe16/16 RT. Die beiden austenitischen Legierungen unterscheiden sich lediglich im Cr- und Ni-Gehalt, während für Korngröße, Partikeldichte und Partikelgröße vergleichbare Werte bestimmt werden. In den Raumtemperatur-Druckversuchen werden zudem vergleichbare 0,2 %-Dehngrenzen festgestellt. Daraus folgt, dass die Mischkristallhärtung im Konzentrationsbereich der beiden Legierungen etwa gleich groß sein muss. Dies wird durch die berechneten Mischkristallbeiträge für die austenitischen Legierungen bestätigt. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die der Mischkristallhärtung zugrunde liegende Theorie nur für verdünnte Lösungen gültig ist. Der Anteil substitutionell gelöster Fremdatome in den betrachteten Legierungssystemen ist hierfür genau ge-

nommen zu hoch und muss daher als eine mögliche Fehlerquelle bei der Bewertung der Ergebnisse in Betracht gezogen werden.

Ein letzter Beitrag zur 0,2 %-Dehngrenze stammt von der Peierls-Spannung, die wie in Kapitel 3.4 beschrieben, für kfz Werkstoffe wie Fe25/20 RT und Fe16/16 RT vernachlässigt wird, die zur Dehngrenze von Fe14 UM und Fe14 BM aber etwa 100 MPa beisteuert.

Der Vergleich der Legierungen untereinander zeigt, dass die hohe 0,2 %-Dehngrenze von Fe14 UM in erster Linie auf die hohen Beiträge der Versetzungs- und Feinkornhärtung zurückzuführen ist. Dies bedeutet, dass die Festigkeit in austenitischen partikelverstärkten Legierungen die Festigkeit der ferritischen Legierungen aus zwei Gründen nicht erreichen kann. Erstens verhindert die niedrigere Hall-Petch-Konstante, dass mit vergleichbarer Korngröße eine ähnlich hohe Feinkornhärtung wie in ferritischen Legierungen erreicht werden kann. Zweitens zeigt sich, dass durch den geringeren Rückgang der Versetzungsdichte in ferritischen Legierungen während des Konsolidierens die Versetzungshärtung in diesen Legierungen noch einen signifikanten Beitrag zur Festigkeit leistet.

Ein möglicher Ansatzpunkt zur Festigkeitssteigerung austenitischer ODS-Legierungen wäre daher die Verhinderung des starken Rückgangs der Versetzungsdichte infolge des vermuteten Quergleitens von Schraubenversetzungen während der Erholung beim Konsolidieren. Da Schraubenversetzungen normalerweise in Partialversetzungen aufgespaltet sind, müssen sie zum Quergleiten zunächst einschnüren. Die hierfür benötigte Spannung ist abhängig von der Stapelfehlerenergie des Werkstoffes [141], von der wiederum die Aufspaltungsweite der Partialversetzungen abhängt. Die Stapelfehlerenergie beträgt für austenitische Stähle etwa 40 mJ/m² [142]. Eine Änderung der Legierungszusammensetzung hin zu Fe-Mn-haltigen Stählen könnte die Stapelfehlerenergie auf etwa 20 mJ/m² senken [143]. Damit gingen eine weitere Aufspaltung der Partialversetzungen und dadurch eine geringere Neigung zur Erholung einher. Folglich müsste dann die erhaltene Versetzungsdichte größer und damit auch die Gesamtfestigkeit höher sein. Voraussetzung für den Erfolg dieses Ansatzpunktes ist allerdings, dass in den austenitischen Legierungen während des Konsolidierens tatsächlich Erholung und nicht Rekristallisation auftritt. Gleichzeitig führt die Behinderung des Quergleitens zu einer höheren, gespeicherten Verformungsenergie nach dem mechanischen Legieren, sodass die geänderte Zusammensetzung die Neigung zur Rekristallisation während des Konsolidierens erhöhen kann [144]. In deren Folge würde wiederum die Versetzungsdichte sinken und es könnte keine Festigkeitssteigerung erzielt werden.

Während für zahlreiche ferritische ODS-Legierungen die Streckgrenze bzw. Zugfestigkeit bereits bestimmt wurden [23, 47], sind Druckversuchsdaten seltener und für austenitische ODS-Legierungen nicht verfügbar. Schneibel et al. ermitteln für die ferritische Legierung 14YWT bei Raumtemperatur in Druckversuchen ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) eine 0,2 %-Dehngrenze von 2050 MPa [19], die etwa 130 MPa oberhalb der 0,2 %-Dehngrenze von Fe14 UM liegt. Das von Schneibel et al. untersuchte Material wird allerdings durch Extrusion hergestellt und

anschließend bei 1000 °C für 1 h wärmebehandelt. Am Ende weisen die Körner eine Längung in Extrusionsrichtung und eine Korngröße von etwa 0,2 µm auf. In der Regel ergibt sich dabei eine Fasertexturierung, wodurch die Dehngrenze ansteigt. Dies kann anhand des Schmid'schen Schubspannungsgesetzes verdeutlicht werden. Mit dessen Hilfe kann aus der Orientierung der Gleitebene und der Gleitrichtung des aktiven Gleitsystems relativ zur Richtung der angelegten äußeren Spannung σ die resultierende Schubspannung τ berechnet werden:

$$\tau = \sigma \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta = \sigma \cdot S \quad (29)$$

Darin ist α der Winkel zwischen Spannungsrichtung und Gleitebenennormalen, β der Winkel zwischen Spannungsrichtung und Gleitrichtung und S der Schmid-Faktor. Durch die Fasertexturierung sind die Körner größtenteils so orientiert, dass sich im Vergleich zur regellosen Orientierung niedrigere Schmidfaktoren ergeben und eine höhere Spannung σ notwendig ist, um die kritische Schubspannung für Versetzungsgleiten zu erreichen. Ein Beitrag zur höheren Dehngrenze von 14YWT ergibt sich zudem aus der im Vergleich zu Fe14 UM und Fe14 BM mit $2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ etwas höheren Partikeldichte (Partikelhärtung) und den zusätzlichen 3 Ma.% W dieser Legierung (Mischkristallhärtung). Die Versetzungsdichte dieser Legierung ist allerdings nicht bekannt. Dennoch zeigt der Vergleich, dass die an Fe14 UM bestimmte 0,2 %-Dehngrenze in einer typischen Größenordnung für ferritische ODS-Legierungen liegt.

Die Ergebnisse aus Abbildung 37 zeigen, dass die experimentell ermittelten 0,2 %-Dehngrenzen durch die lineare Überlagerung der aus den einzelnen Modellen berechneten Härtungsbeiträge für drei der vier untersuchten Legierungen übertroffen werden. Lediglich für Fe14 UM stimmen experimentelles und berechnetes Ergebnis gut überein. Bei der Bewertung der Ergebnisse dürfen drei Punkte allerdings nicht außer Acht gelassen werden:

- Für die Berechnung der einzelnen Härtungsbeiträge müssen einige Annahmen getroffen werden, da exakte Werte einiger benötigter Parameter nicht bekannt sind. Für die Hall-Petch-Konstante k_{HP} aus Gleichung (7) sind von ferritischen Stählen bspw. bereits Werte zwischen 0,5 und 1,6 MPa · m^{-1/2} veröffentlicht worden [20].
- Die experimentellen Ergebnisse unterliegen werkstoffbedingten Unsicherheiten. So zeigen die Atomsondenuntersuchungen, dass die Oxidpartikel inhomogen im Material vorliegen. Obwohl von jeder Legierung mehrere Spitzen analysiert werden, kann aufgrund des geringen untersuchten Probenvolumens ein Einfluss der inhomogenen Partikelverteilung auf die ermittelten Partikelgrößen und -dichten nicht ausgeschlossen werden. Auch bei der Bestimmung der Versetzungsdichte aus der Röntgendiffraktometrie handelt es sich um eine abgeleitete Größe, für deren Bestimmung Annahmen über den Einfluss der Verzerrungsanisotropie auf die Reflexverbreiterung getroffen werden müssen.

- Die lineare Überlagerung der Härtungsbeiträge stellt, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, einen oberen Grenzwert für die Festigkeit dar und berücksichtigt mögliche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Härtungsmechanismen nicht.

Eine Bewertung der Unsicherheiten der einzelnen Parameter erfolgt in Kapitel 8.2.4, in dem neben der Raumtemperatur-Druckfestigkeit auch die temperaturabhängige Druckfestigkeit mithilfe passender Modelle diskutiert wird.

8.2.2 Festigkeit und Härte

Die Festigkeit und die Härte von Werkstoffen beschreiben unterschiedliche Werkstoffeigenschaften. Während die Festigkeit den Widerstand eines Werkstoffes gegen plastische Verformung angibt, beschreibt die Härte den Widerstand gegen das Eindringen eines (deutlich härteren) Prüfkörpers. Dennoch wird oftmals eine Korrelation beider Werkstoffkenngrößen von einander beobachtet. Laut Johnson ergibt sich die größte Übereinstimmung zwischen Festigkeit und Härte, wenn die Dehngrenze bei etwa 8 % ermittelt wird [145]. Da im Rahmen dieser Arbeit ein Großteil der Versuche bei Raumtemperatur bereits nach Erreichen einer plastischen Dehnung von etwa 7 % abgebrochen wird, wird die Dehngrenze bei dieser Dehnung, die der Dehngrenze von 8 % am nächsten kommt, zur Auftragung in Abbildung 38 verwendet. Der Proportionalitätsfaktor zur Umrechnung der beiden Kenngrößen wird hierfür aus der linearen Regression einer Auftragung der Härte über die 7 %-Dehngrenze erhalten, sodass die Ordinaten entsprechend angepasst werden können. Es gilt bei $R_{\text{adj}}^2 = 0,9854$ der Zusammenhang

$$R_{p7} = 3,56 \cdot HV_{0,02} \quad (30)$$

Wie Abbildung 38 zeigt, stimmen die 7 %-Dehngrenze und die Härte für die untersuchten, konsolidierten Werkstoffe sehr gut überein. Demnach ist es möglich aus der Untersuchung der Härte auch die 7 %-Dehngrenzen der mechanisch legierten Pulver abzuschätzen, an denen keine Druckversuche durchgeführt werden können.

Mechanische Eigenschaften

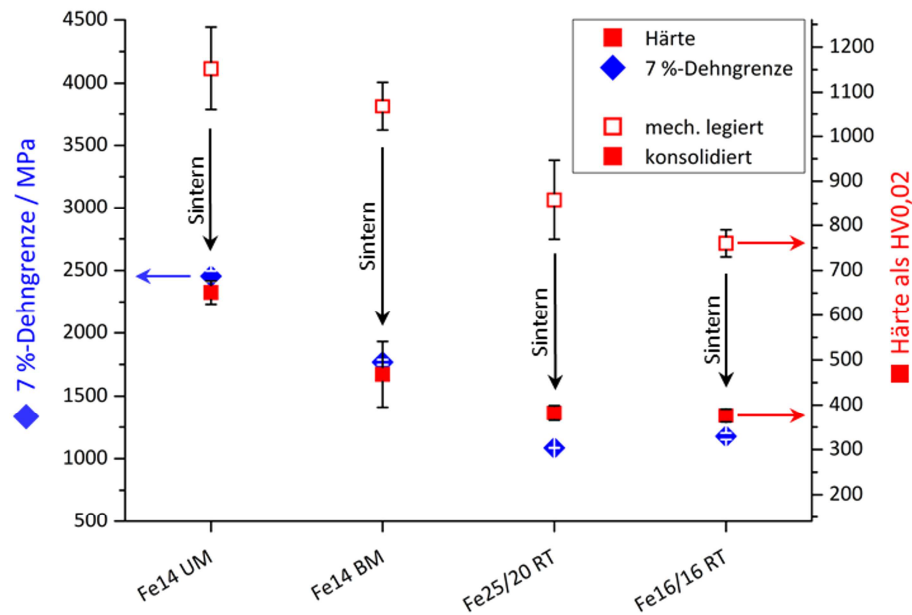


Abbildung 38: Korrelation zwischen 7 %-Dehngrenze und Härte für die mechanisch legierten Pulver und die konsolidierten Zustände der untersuchten Proben.

Für die ferritischen Legierungen ergeben sich dabei Dehngrenzen um 4000 MPa, für die austenitischen Legierungen liegen sie bei etwa 3000 MPa. Mithilfe der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie und der Atomsondentomographie kann auch hier eine grobe Abschätzung der Härtungsbeiträge erfolgen. Für Fe14 UM wird aus den APT-Ergebnissen (vgl. Tabelle 9) ein Partikelhärtungsbeitrag von 1000 MPa erhalten. Die an Fe14 BM röntgenographisch ermittelte Versetzungsdichte (vgl. Tabelle 8) führt zu einer Versetzungshärtung von etwa 690 MPa und die abgeschätzte Korngröße der Pulverteilchen (vgl. Tabelle 7) zu einer Feinkornhärtung von etwa 4600 MPa. Die Summe der Härtungsbeiträge übersteigt die experimentell abgeschätzten Werte für die 7 %-Dehngrenze deutlich. Vor allem der Beitrag der Feinkornhärtung dürfte deutlich überschätzt werden. Die Berechnung der Korngrößen nach der Scherrer-Formel hat bereits für Proben im konsolidierten Zustand gezeigt, dass die röntgenographisch bestimmten Korngrößen nicht mit den anhand von Orientierungsabbildungen ermittelten Korngrößen übereinstimmen. Eine ähnliche Abschätzung kann auch für die Festigkeit der Pulverteilchen von Fe25/20 RT durchgeführt werden. Dort ergeben sich für die Beiträge der Partikel-, Versetzungs- und Feinkornhärtung 2090, 870 bzw. 1980 MPa. Auch hier erscheinen die Beiträge der Partikel- und der Feinkornhärtung sehr hoch und die Summe der Härtungsbeiträge übersteigt den abgeschätzten Wert der 7 %-Dehngrenze deutlich.

Dennoch wird deutlich, dass die Ergebnisse der Abschätzung sowie die aus der Härte der Pulverteilchen ermittelte Festigkeit in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Außer-

dem verlieren sowohl ferritische als auch austenitische Legierungen einen Großteil der Partikelhärtung, da die Partikelgröße während des Konsolidierens in den ferritischen Legierungen um den Faktor 10, in den austenitischen Legierungen immerhin um den Faktor 5 ansteigt. Im Unterschied zu den ferritischen Stählen verlieren die austenitischen Stähle zusätzlich nahezu den kompletten Beitrag der Versetzungshärtung während des Konsolidierens. Dies ist ein entscheidender Faktor, der zur höheren Festigkeit der ferritischen Stähle bei Raumtemperatur beiträgt.

8.2.3 Thermische Stabilität der Gefüge

Ultrafeinkörnige Materialien sind dafür bekannt, dass sie unter Temperatureinfluss vergrößern. So wird in ultrafeinkörnigem Ni bereits ab einer Temperatur von $0,3 \cdot T_S$ Kornwachstum beobachtet [146]. Gleichzeitig können auch die nanoskaligen Oxidpartikel bei hohen Temperaturen vergrößern. Beides hätte nach den Gleichungen (6) und (7) eine Abnahme der Festigkeit zur Folge. Bevor im letzten Teil der Arbeit die Temperaturabhängigkeit der Druckfestigkeit untersucht wird, soll in diesem Unterkapitel die thermische Stabilität der Gefüge analysiert werden. Dabei soll festgestellt werden, ob bei der Diskussion der Druckfestigkeit eine mögliche Gefügeänderung beachtet werden muss.

Für ferritische Legierungen weisen Schneibel et al. am Beispiel von 14YWT nach, dass eine Wärmebehandlung bei 1000 °C bis zu 30 h zu keinem signifikanten Kornwachstum führt [147], während die Korngröße nach einer Wärmebehandlung für 24 h bei 1200 °C um den Faktor 1000 wächst [18]. Miller et al. zeigen zudem, dass in derselben Legierung die Partikelgröße nach einer Wärmebehandlung von 1 h bei 1000 °C konstant bleibt [44]. Auch Alinger et al. stellen für MA 957 fest, dass ein signifikantes Partikelwachstum erst ab 1200 °C einsetzt [116].

In dieser Arbeit wird die thermische Stabilität des Gefüges austenitischer ODS-Legierungen exemplarisch an Fe25/20 RT untersucht. Hierzu wird eine Probe dieser Legierung bei 1000 °C für 1000 h wärmebehandelt. Abbildung 39 zeigt die Orientierungsabbildungen mittels Rückstreuungselektronenbeugung von Fe25/20 RT im Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung für 1000 h. Es zeigt sich, dass die flächennormierte Korngröße während der Wärmebehandlung nur geringfügig von 0,45 µm auf 0,57 µm ansteigt. In beiden Abbildungen sind Rekristallisationszwillinge sichtbar, die mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet sind. Diese Untersuchung zeigt, dass auch austenitische ODS-Legierungen bei Temperaturen bis 1000 °C (entspricht $T/T_S \approx 0,75$) eine extrem stabile Korngröße besitzen. Dies bestätigt die Aussage von Schneibel et al., wonach die Korngröße in Werkstoffen, in denen Korngrenzen durch Partikel verankert sind, bis zu einer homologen Temperatur von etwa 0,7 stabil ist [18].

Mechanische Eigenschaften

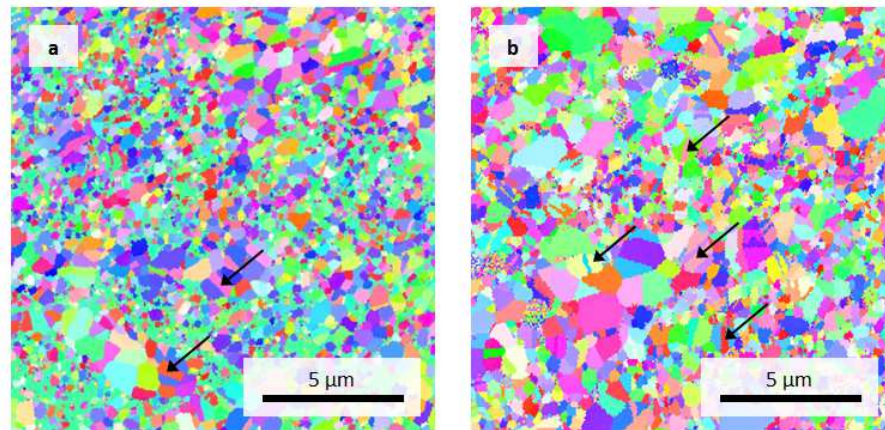


Abbildung 39: Orientierungsabbildungen mittels Rückstreuungselektronenbeugung an Fe25/20 RT (a) nach dem Konsolidieren sowie (b) nach einer Wärmebehandlung für 1000 h bei 1000 °C. Die schwarzen Pfeile zeigen auf Rekristallisationszwillinge.

Die Analyse der thermischen Stabilität der Oxidpartikel wird mithilfe von APT-Untersuchungen an derselben wärmebehandelten Probe der Legierung Fe25/20 RT durchgeführt. Abbildung 40 zeigt, dass selbst nach der langen Wärmebehandlung weiterhin nanoskalige Partikel in dem Werkstoff vorliegen. Die Partikel werden erneut mittels der Methode des maximalen Abstandes extrahiert und wie zuvor beschrieben, analysiert. Die mittlere Partikelgröße ändert sich im Vergleich zum konsolidierten Zustand durch die Wärmebehandlung von $(2,8 \pm 2,2)$ nm auf $(3,1 \pm 2,0)$ nm. Angesichts der angegebenen Unsicherheiten entspricht dies keinem signifikanten Anstieg. Gleichzeitig sinkt die Partikeldichte leicht von zuvor $5,1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ auf $1,5 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Die Atomsondenuntersuchung bestätigt daher die vermutete hohe thermische Stabilität der Partikel.

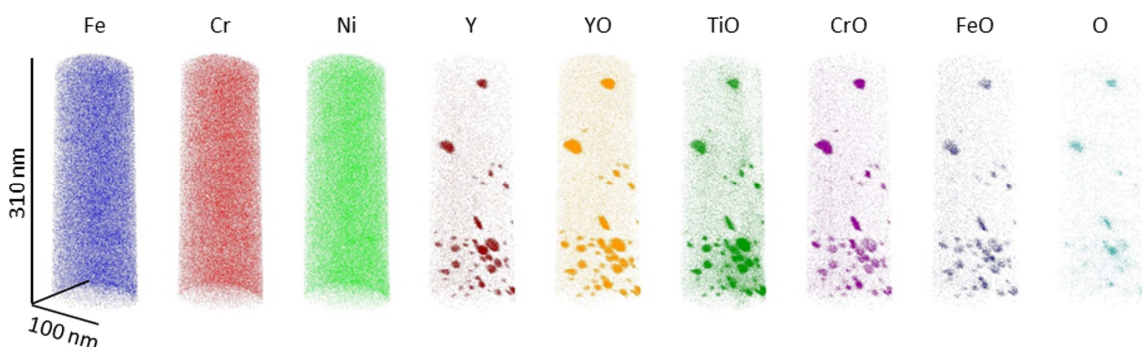


Abbildung 40: Elementverteilung in einer Atomsondenspitze der Legierung Fe25/20 RT

nach einer Wärmebehandlung von 1000 h bei 1000 °C.

Eine interessante Beobachtung ergibt sich bei einem Blick auf die chemische Zusammensetzung der Partikel nach der Wärmebehandlung in Abbildung 41. Während die Partikel im konsolidierten Zustand keine eindeutige Zusammensetzung aufweisen (vgl. Abbildung 33c), lassen sich in der wärmebehandelten Probe bei einer Partikelgröße größer 4 nm zwei unterschiedliche Partikelzusammensetzungen identifizieren: Einerseits Partikel mit einem (Y+Cr):Ti-Verhältnis von 1:1, andererseits Partikel mit einem (Y+Cr):Ti-Verhältnis von 3:1 bis 4:1. Auch hier wird der O-Gehalt aus den bereits diskutierten Gründen unterschätzt. Aus diesem Grund könnte es sich bei den erstgenannten Partikeln erneut um $Y_2Ti_2O_7$ handeln. Bei den zweitgenannten Partikeln könnte es sich zwar um Y_2TiO_5 handeln, allerdings wäre das (Y+Cr):Ti-Verhältnis in diesem Fall zu hoch. Die Ergebnisse zeigen, dass sich während der Langzeitwärmebehandlung die Zusammensetzung der anfänglich nicht-stöchiometrischen Partikel in Richtung der thermodynamisch stabilen Y-Ti-Oxid-Phasen entwickelt. Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse der Gefügeanalyse der wärmebehandelten Proben, dass nicht nur die bereits detailliert untersuchten ferritischen ODS-Stähle eine ausgesprochen gute Hochtemperaturstabilität besitzen, sondern dass auch die austenitischen Varianten bis 1000 °C keine starke Änderung bezüglich der festigkeitsrelevanten Parameter Korngröße, Partikelgröße und Partikeldichte aufweisen. Daraus ergibt sich auch, dass es während der Druckversuche, die im Temperaturbereich bis 800 °C durchgeführt werden, zu keiner signifikanten Änderung des Gefüges kommt.

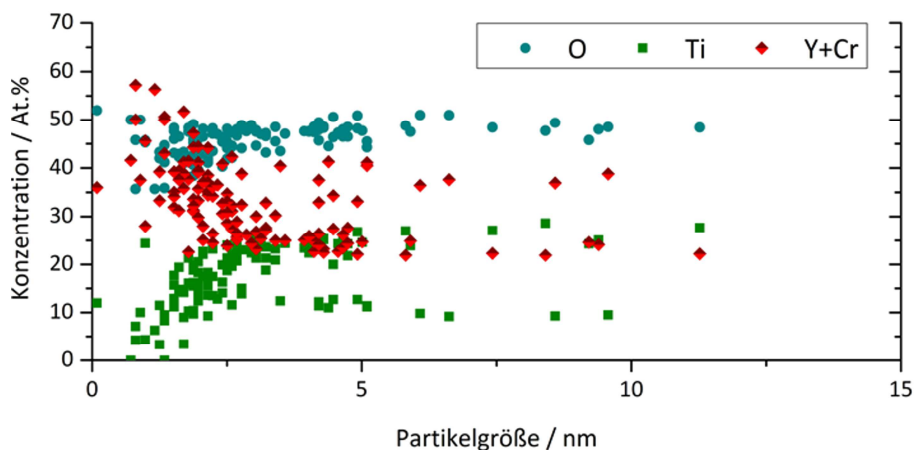


Abbildung 41: Chemische Zusammensetzung der Partikel in Fe25/20 RT nach einer Wärmebehandlung bei 1000 °C für 1000 h.

8.2.4 Temperaturabhängigkeit der Druckfestigkeit

In Druckversuchen wird die temperaturabhängige Festigkeit der ferritischen und austenitischen Legierungen im Temperaturbereich bis 800 °C untersucht. Die Auswertung der 0,2 %-Dehngrenzen in Abbildung 42 zeigt, dass die Festigkeit aller vier, mittels Druckversuchen untersuchten Legierungen mit zunehmender Temperatur bis 400 °C nur langsam abfällt. Für die austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT fällt die Dehngrenze bei 500 °C deutlich ab. Bei den ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM findet der signifikante Festigkeitsabfall erst ab 550 °C statt. Tabelle 22 vergleicht die 0,2 %-Dehngrenzen vor und nach dem Festigkeitsabfall miteinander. Es wird deutlich, dass bei 600 °C die beiden ferritischen Legierungen, unabhängig von ihren unterschiedlichen 0,2 %-Dehngrenzen bei 400 °C, auf einem Niveau von etwa 300 MPa liegen. Die beiden austenitischen Legierungen erreichen nur noch etwa 100 MPa und damit auch bei hohen Temperaturen eine geringere Festigkeit als die ferritischen Legierungen. Oberhalb von 600 °C wird für alle Legierungen nur noch ein leichter Rückgang der Festigkeit beobachtet.

Tabelle 22: Mittlere 0,2 %-Dehngrenzen (in MPa) vor (bei 400 °C) und nach (bei 600 °C) dem Festigkeitsabfall.

Legierung	400 °C	600 °C
Fe14 UM	1634	300
Fe14 BM	1010	304
Fe25/20 RT	669	94
Fe16/16 RT	671	125

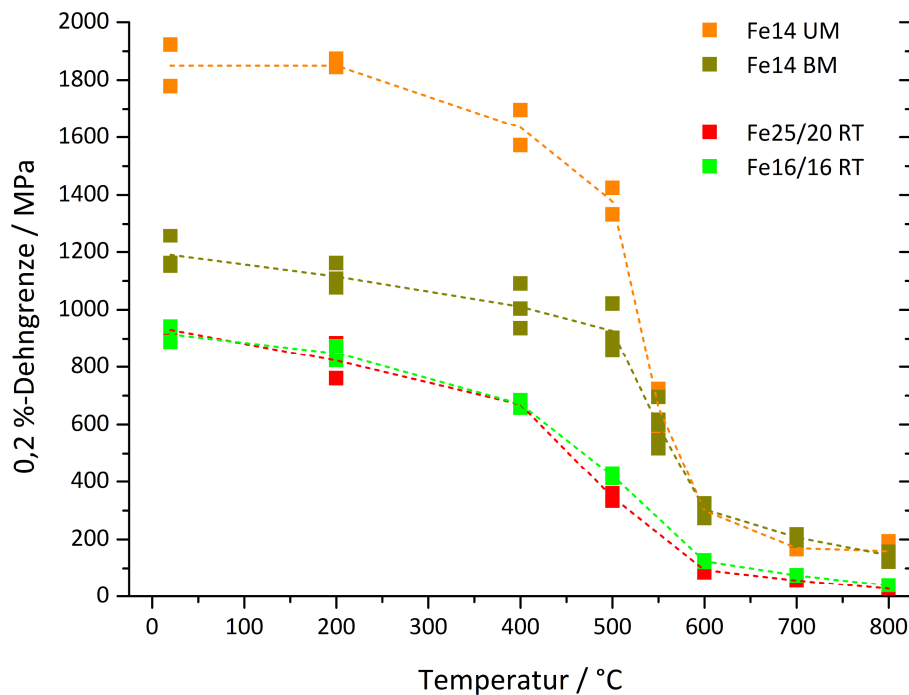


Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der 0,2 %-Dehngrenzen der untersuchten ODS-Legierungen.

Die Schmelztemperatur ϑ_S für Fe14 UM und Fe14 BM liegt bei etwa 1520 °C [103]. Für Fe25/20 RT ist $\vartheta_S \approx 1425$ °C und für Fe16/16 RT ist $\vartheta_S \approx 1460$ °C [148]. Die homologe Temperatur T/T_S beträgt bei 550 °C für die ferritischen Legierungen demnach etwa 0,4 und bei 500 °C für die austenitischen Legierungen etwa 0,45. Ab $T/T_S \approx 0,4$ beginnen diffusionsgesteuerte Kriechmechanismen die Verformung feinkörniger Materialien zu bestimmen [18], auf die auch der hier beobachtete Abfall der Festigkeit zurückgeführt werden kann. Dabei sind verschiedene Kriechmechanismen denkbar.

Beim Diffusionskriechen setzt im Material ein Massestrom von unter Druckspannung stehenden Bereichen in Richtung unter Zugspannung stehender Bereiche ein, während sich in Gegenrichtung ein Leerstellenstrom einstellt. Die Diffusion kann dabei durch das Korninnere (Nabarro-Herring-Kriechen) oder entlang der Korngrenzen (Coble-Kriechen) erfolgen. Die Gleichungen (31) und (32) für den Zusammenhang zwischen der Spannung σ_{NH} (für Nabarro-Herring-Kriechen [19]) bzw. σ_C (für Coble-Kriechen [149]) und der Dehnrates $\dot{\epsilon}$ zeigen, dass beide Kriechmechanismen unterschiedlich stark von der Korngröße d_K abhängen. Im Temperaturbereich bis 800 °C, in dem die Druckversuche durchgeführt werden, sollte die (Kriech-)Spannung für das Coble-Kriechen entlang der Korngrenzen dominant sein, während Nabarro-Herring-Kriechen häufig erst bei höheren Temperaturen $T/T_m > 0,8$ relevant wird [150].

$$\sigma_{\text{NH}} = \frac{k_{\text{B}} T d_{\text{K}}^2}{40 \Omega D_{\text{V}}} \cdot \dot{\epsilon} \quad (31)$$

$$\sigma_{\text{C}} = \frac{k_{\text{B}} T d_{\text{K}}^3}{47 \Omega \delta_{\text{KG}} D_{\text{KG}}} \cdot \dot{\epsilon} \quad (32)$$

In den beiden Gleichungen sind k_{B} die Boltzmann-Konstante, Ω das Atomvolumen, D_{V} die Diffusionskonstante der Volumendiffusion, δ_{KG} die Korngrenzenbreite und D_{KG} die Diffusionskonstante der Korngrenzendiffusion.

Neben Diffusionskriechen kann auch Versetzungskriechen auftreten. So können Stufenversetzungen, die bei niedrigen Temperaturen an den nanoskaligen Partikeln verankert sind, bei hohen Temperaturen auf benachbarte Gleitebenen klettern und die Partikel passieren. Dabei ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt häufig nicht der Kletterprozess selbst, sondern das Ablösen der Versetzung auf der Rückseite des Partikels [151]. Dort muss die Energie wieder aufgebracht werden, um die sich die Linienenergie der Versetzung während des Verweilens in der Partikel/Matrix-Grenzfläche beim Überwindungsvorgang durch Relaxation reduziert hat [152, 153]. In ihrem Kriechmodell für ODS-Materialien gehen Rösler und Arzt davon aus, dass dieses Ablösen der Versetzung thermisch aktiviert ist [151]. Die resultierende Kriechgleichung kann die Verformung grobkörniger ODS-Materialien zufriedenstellend modellieren, nicht aber die Verformung ultrafeinkörniger Materialien [151]. Es wird vermutet, dass in diesen Materialien die Interaktion von Versetzungen mit Korngrenzen die Verformung bestimmt [151]. Blum und Zeng (BZ) haben diese Vermutung aufgegriffen und ein Modell für die temperaturabhängige Verformung feinkörniger Materialien entwickelt [154, 155]. Es basiert auf der Annahme, dass sich in ultrafeinkörnigen Materialien keine Subkornstruktur der Versetzungen ausbilden kann, da die Korngröße kleiner als die zu erwartende Subkorngröße ist, sodass die Versetzungen stattdessen direkt mit der Korngrenze wechselwirken. Für die Abhängigkeit der Subkorngröße d_{SK} von der angelegten (Kriech-)Spannung gilt [154]:

$$d_{\text{SK}} = \frac{k_{\text{SK}} \cdot b \cdot G}{\sigma} \quad (33)$$

In der Literatur werden für die Konstante k_{SK} Werte zwischen 10 und 30 angegeben [156]. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierungen ergeben sich damit mit den 0,2 %-Dehngrenzen bei 550 °C (Fe14 UM und Fe14 BM) bzw. 500 °C (Fe25/20 RT und Fe16/16 RT) für d_{SK} Werte zwischen 0,3 und 1,1 µm. Diese liegen im Bereich der für die Legierungen experimentell bestimmten Korngrößen, sodass das Modell von Blum und Zeng zur Beschreibung des Festigkeitsabfalls angewendet werden kann. Das BZ-Modell geht dabei von einem Gleichgewicht der Versetzungsgenerierung und -annihilation an den Korngrenzen während der Verformung aus:

$$\dot{\rho}_+ - \dot{\rho}_-^{\text{spön}} = \dot{\rho}_-^{\text{therm}} \quad (34)$$

Dabei beschreibt $\dot{\rho}_+$ die Zunahme der Versetzungsdichte in der Korngrenze, $\dot{\rho}_-^{\text{spön}}$ beschreibt die Abnahme der Versetzungsdichte durch spontane Annihilation zweier antiparalleler Versetzungen und $\dot{\rho}_-^{\text{therm}}$ die Abnahme der Versetzungsdichte durch Versetzungsklettern in der Korngrenze. Nach Blum und Zeng ergibt sich daraus für die (Kriech-)Spannung [154, 155]:

$$\sigma_{\text{BZ}} = k_{\text{BZ}} \cdot G \left(\frac{\pi \cdot (1 - \nu) \cdot M^9}{1,2^4} \right)^{\frac{1}{8}} \cdot \left(\frac{k_{\text{B}} \cdot T}{G \cdot \delta_{\text{KG}} \cdot D_{\text{KG0}}} \cdot \dot{\epsilon} \right)^{\frac{1}{8}} \cdot \exp\left(\frac{Q_{\text{KG}}}{8 \cdot R \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{d_{\text{K}}}{b}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (35)$$

In dieser Gleichung ist ν die Poissonzahl, D_{KG0} der Vorfaktor der Diffusionskonstanten für Korngrenzen-Selbstdiffusion und Q_{KG} die Aktivierungsenergie der Korngrenzen-Selbstdiffusion. Für Gleichung (35) werden einige Vereinfachungen im Vergleich zur ursprünglichen Gleichung des BZ-Modells getroffen. Unter der Näherung, dass die Korngrenzendicke b beträgt, ergibt sich $\delta_{\text{KG}}/b \approx 1$ in Gleichung (19) von [154]. Weiterhin wird in Anlehnung an Schneibel und Heilmaier [20] ξ aus Gleichung (6) in [154] gleich 0 gesetzt, sodass sich $f(\xi) = 1$ (Gleichung 18 in [154]) ergibt. Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass $\dot{\rho}_-^{\text{spön}}$ vernachlässigbar klein ist. In der Herleitung von Blum und Zeng treten mit α , f_{b} , f_{rel} , f_{γ} und f_{dip} (mit Werten zwischen 0 und 1) mehrere Faktoren auf, die verschiedene Versetzungsanteile repräsentieren [154]. Da ihre wahren Größen nicht bekannt sind, werden sie in [155] als Anpassungsparameter verwendet. In dieser Arbeit werden sie in Gleichung (35) als Konstante k_{BZ} zusammengefasst.

Im Folgenden wird die temperaturabhängige Festigkeit mithilfe der vorgestellten Modelle berechnet. Aus Abbildung 42 wird ersichtlich, dass die 0,2 %-Dehngrenzen bis etwa 400 °C für alle Legierungen zunächst nur leicht abfallen. In diesem Niedertemperatur-Bereich (NT-Bereich) basiert die Festigkeit auf der Überlagerung der in Kapitel 3.4 vorgestellten Härtungsmechanismen. Wie bereits in Kapitel 8.2.1 anhand der Druckversuche bei Raumtemperatur gezeigt, kann in erster Näherung von einer linearen Überlagerung der Härtungsbeiträge ausgegangen werden. Der leichte Festigkeitsrückgang wird zunächst auf die Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls zurückgeführt [20]. Für die Peierls-Spannung σ_0 , die Mischkristallhärtung σ_{MK} , die Partikelhärtung σ_{OR} und die Versetzungshärtung σ_{VS} wird ein linearer Abfall des Schubmoduls angenommen. Die Temperaturkoeffizienten des Schubmoduls $T_{\text{m}}/G(300 \text{ K}) \cdot dG/dT$ betragen -0,81 für Fe14 UM und Fe14 BM bzw. -0,85 für Fe25/20 RT und Fe16/16 RT [139]. Für die Temperaturabhängigkeit der Feinkornhärtung $\sigma_{\text{HP}}(T)$ gilt außerdem [20, 113]:

$$\sigma_{\text{HP}}(T) = \sqrt{\frac{G(T)}{G(\text{RT})}} \cdot \frac{k_{\text{HP}}}{\sqrt{d_{\text{K}}}} \quad (36)$$

Mechanische Eigenschaften

Die Berechnung der Festigkeit bei höheren Temperaturen wird mit den vorgestellten Modellen nach Coble bzw. Blum und Zeng durchgeführt. Literaturwerte für die im Coble-Modell (Gleichung (32)) und BZ-Modell (Gleichung (35)) auftretenden Parameter, soweit bisher noch nicht genannt, werden in Tabelle 23 aufgelistet. Für die ferritischen Legierungen werden Daten von α -Fe angegeben, für die austenitischen Legierungen Daten von AISI 316 [139]. Für die Parameter α und c in [155] wurden Werte von 0,3 bzw. 0,15 [20] verwendet, woraus sich für die in dieser Arbeit verwendete, zusammenfassende Konstante k_{BZ} zunächst ein Wert von 4,77 ergibt. Da für austenitische ODS-Legierungen keine Literaturdaten vorliegen, wird für k_{BZ} zunächst derselbe Wert wie für die ferritischen Legierungen angenommen.

Tabelle 23: Parameter für die Anpassung der Hochtemperaturfestigkeit nach dem Coble- bzw. nach dem BZ-Modell.

Kenngröße	Maßeinheit	Maßzahl für:	
		Fe14 UM Fe14 BM	Fe25/20 RT Fe16/16 RT
k_B	J/K	$1,38 \cdot 10^{-23}$	$1,38 \cdot 10^{-23}$
R	J/(mol·K)	8,314	8,314
$\dot{\epsilon}$	s ⁻¹	10^{-4}	10^{-4}
ν		0,29 [20]	0,29 [20]
α		0,3 [155]	-
c		0,15 [20]	-
k_{BZ}		4,77	4,77
Ω	Å ³	0,00118 [139]	0,00121 [139]
$\delta_{KG} \cdot D_{KG0}$	m ³ /s	$1,1 \cdot 10^{-12}$ [139]	$2,0 \cdot 10^{-13}$ [139]
Q_{KG}	kJ/mol	174 [139]	167 [139]

In Abbildung 43 ist der berechnete Verlauf der temperaturabhängigen 0,2 %-Dehngrenzen beispielhaft für Fe14 UM und Fe25/20 RT dargestellt und den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Die entsprechenden Diagramme für Fe14 BM und Fe16/16 RT befinden sich im Anhang (s. Kapitel 13.5).

Für Fe14 UM gibt die berechnete 0,2 %-Dehngrenze demnach im gesamten NT-Bereich die experimentellen Werte sehr gut wieder, während sie für Fe25/20 RT in diesem Bereich etwa 500 MPa zu hoch liegt. Auch für die beiden Legierungen Fe14 BM und Fe16/16 RT liegt die berechnete Festigkeit im NT-Bereich etwa 150 bis 400 MPa oberhalb der experimentellen Ergebnisse. Dennoch spiegeln die Berechnungen den beobachteten Trend der 0,2 %-Dehngrenzen wider. Mit zunehmender Temperatur wird ein Schnittpunkt der berechneten Niedertemperatur-Dehngrenzen mit den Kurven für das Coble- bzw. BZ-Modell beobachtet. Oberhalb der zugehörigen Temperatur bestimmt die Kriechverformung die Festigkeit des Werkstoffs. Dabei kann das Coble-Modell mit den gewählten Parametern zwar die Tempera-

tur des Festigkeitsabfalls voraussagen, läuft mit zunehmender Temperatur aber schnell gegen eine Dehngrenze von 0 MPa, was die experimentellen Ergebnisse nicht widerspiegelt. Das BZ-Modell kann mit einem weniger steilen Abfall den Kurvenverlauf des Festigkeitsabfalls zwar besser darstellen, allerdings stimmen die mithilfe des Modells berechneten Temperaturen des Festigkeitsabfalls nicht mit den experimentellen Beobachtungen überein.

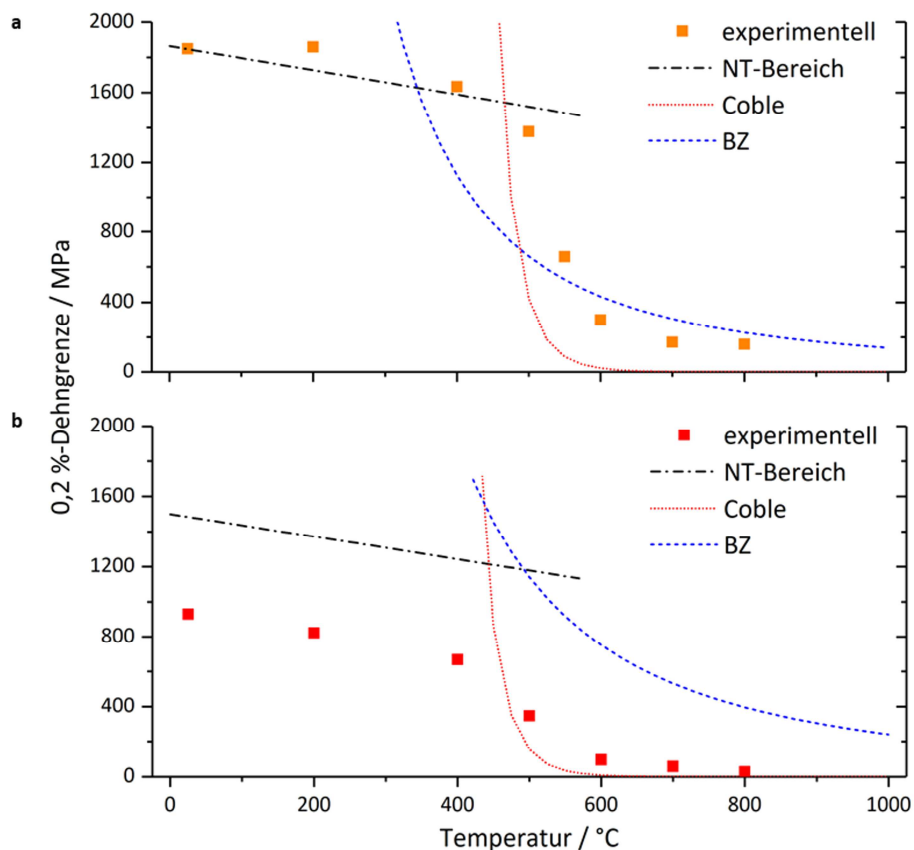


Abbildung 43: Berechnete 0,2 %-Dehngrenzen infolge der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls sowie nach dem Coble- und dem BZ-Modell für die Legierungen (a) Fe14 UM und (b) Fe25/20 RT.

8.2.5 Diskussion der modellkompatiblen Festigkeitsberechnung

Wie die Ergebnisse aus den Kapiteln 8.2.1 und 8.2.4 zeigen, kann die modellkompatible Berechnung der Festigkeit mithilfe bekannter Referenzwerte sowohl bei Raumtemperatur als auch im Temperaturbereich bis 800 °C die experimentell bestimmte Druckfestigkeit nur näherungsweise wiedergeben. Ein Grund hierfür liegt u.a. darin, dass die genauen Werte einiger für die Berechnungen verwendeter Parameter unbekannt sind oder auf Ergebnissen beruhen, die nur an Werkstoffen ähnlicher Zusammensetzung ermittelt wurden. Zur Beurtei-

lung der berechneten Festigkeiten ist daher eine kritische Untersuchung der zugrunde liegenden Parameter erforderlich, die im Folgenden durchgeführt wird. Im NT-Bereich konzentriert sich die Analyse auf die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der Versetzungshärtung, der Partikelhärtung und der Feinkornhärtung, die zusammen maßgeblich die Festigkeit der untersuchten Werkstoffe bestimmen. Für die experimentell bestimmten Kenngrößen wird bei der Diskussion auf folgende Punkte ein besonderes Augenmerk gelegt:

- Skaleneffekt: Die Größenskala der für die Bestimmung der Kenngröße verwendeten Untersuchungsmethode bestimmt die Anfälligkeit des Ergebnisses auf lokale, statistische Abweichungen.
- Wahl der Kenngröße: Einige Kenngrößen können anhand verschiedener Methoden oder unterschiedlicher Auswertemethoden ermittelt werden.
- Legierungssystem: Die Unsicherheiten können sich unterschiedlich stark auf die untersuchten Legierungen auswirken.

Der Beitrag der Versetzungshärtung σ_{VS} wird hauptsächlich durch die Konstante k_{VS} und die Versetzungsdichte ρ_{VS} bestimmt. Für k_{VS} können in der Literatur keine werkstoffspezifischen Kennwerte gefunden werden. In dieser Arbeit wird für diese Konstante ein Wert von 0,2 verwendet, wobei veröffentlichte Angaben auf eine Ungenauigkeit Δk_{VS} von etwa 0,05 schließen lassen [88]. Die Versetzungsdichte ρ_{VS} wird experimentell mittels Röntgenbeugung bestimmt. Dabei handelt es sich um eine globale Untersuchungsmethode, sodass lokale, statistische Abweichungen die Bestimmung der Versetzungsdichte nicht beeinflussen. In diesem Fall wird die Unsicherheit dieser Kenngröße hauptsächlich durch die Ermittlung der Versetzungsdichte nach Williamson-Hall bestimmt. Aufgrund der elastischen Anisotropie der untersuchten Werkstoffe, ist eine Normierung auf den richtungsabhängigen E-Modul E_{hkl} notwendig. Die Unsicherheit der Versetzungsdichte $\Delta\rho_{VS}$ resultiert schließlich aus der Unsicherheit der Steigung der Ausgleichsgeraden bei der Bestimmung der Versetzungsdichte. Die Unsicherheit des Beitrages der Versetzungshärtung $\Delta\sigma_{VS}$ kann mithilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung nach Gleichung (37) berechnet werden:

$$\Delta\sigma_{VS} = M \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{2} \cdot k_{VS} \cdot \rho_{VS}^{-0,5} \cdot \Delta\rho_{VS}\right)^2} \quad (37)$$

Eine Übersicht über die Unsicherheit von σ_{VS} infolge der Unsicherheit der Versetzungsdichte gibt Tabelle 24. Es wird deutlich, dass die größte Unsicherheit des Versetzungshärtungsbeitrages in Fe14 UM beobachtet wird. Diese Legierung weist auch die größte Versetzungsdichte auf, sodass sich hier die elastische Anisotropie bei der Auswertung nach Williamson-Hall am stärksten auswirkt. Das Ergebnis zeigt, dass die durchgeführte E_{hkl} -Normierung der Williamson-Hall-Auftragung bei dieser Legierung mit hoher Versetzungsdichte für eine genauere Bestimmung der Versetzungsdichte nicht genügt. Für Fe14 BM sowie die beiden austenitischen Legierungen ist die Unsicherheit der Versetzungshärtung nahezu vernachlässigbar.

Abbildung 44 fasst graphisch den Einfluss der Unsicherheiten von k_{VS} und ρ_{VS} zusammen. Die farbige Fläche umfasst für jede Legierung jeweils den durch die Unsicherheit der Versetzungsdichte definierten Bereich des Versetzungshärtungsbeitrages. Außerdem wird mithilfe der oberen bzw. unteren Grenze der Einfluss einer möglichen Variation der Konstanten k_{VS} abgebildet.

Tabelle 24: Bestimmung der Unsicherheit von σ_{VS} infolge der Unsicherheit der Versetzungsdichte (in MPa).

Legierung	σ_{VS}	$\Delta\sigma_{VS}$ nach Gleichung (37)
Fe14 UM	551	176
Fe14 BM	234	38
Fe25/20 RT	111	13
Fe16/16 RT	96	8

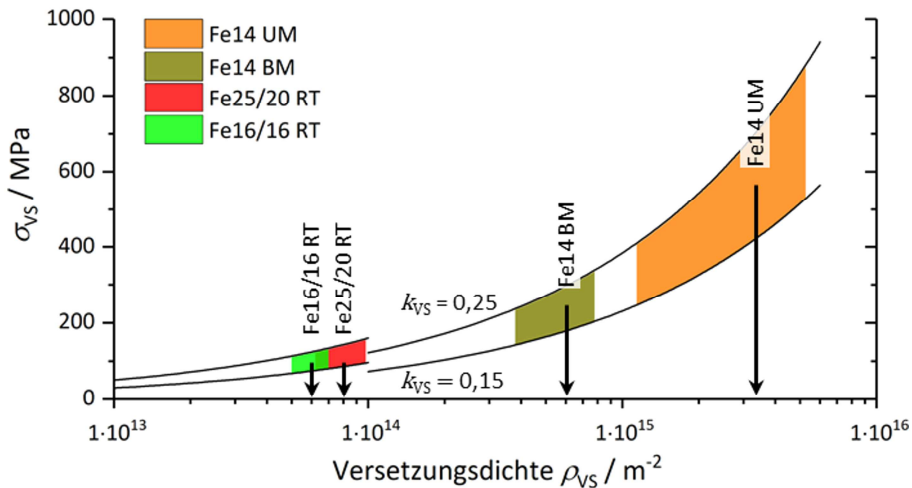


Abbildung 44: Graphische Darstellung der Unsicherheiten bei der Berechnung des Beitrages der Versetzungshärtung. Die Ober- bzw. Untergrenzen ergeben sich aus einer möglichen Abweichung von k_{VS} . Die Breite der farbigen Bereiche resultiert aus der Standardabweichung der Versetzungsdichte.

Die relevanten Parameter für die Bestimmung der Feinkornhärtung sind einerseits die Hall-Petch-Konstante k_{HP} und andererseits die experimentell bestimmte Korngröße d_K . Für k_{HP} lassen sich in der Literatur sowohl für ferritische als auch für austenitische Legierungssysteme experimentell bestimmte Werte finden. Für reines Eisen liegt k_{HP} bei $0,1 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ [157], steigt aber bereits bei einem geringen C-Gehalt von 60 ppm auf $0,55 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ [157] und kann für niedrig legierte Stähle auch $0,75 \text{ MPa} \cdot m^{1/2}$ betragen [158]. Bei der Berechnung des Beitrags der Feinkornhärtung wird für die ferritischen

Legierungen ein Wert von $0,6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ verwendet, der ungefähr die Mitte der veröffentlichten Werte ferritischer Stähle wiedergibt. Zudem werden in der Literatur für die austenitischen Legierungen k_{HP} -Werte von $\pm 0,05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ um den von Kashyap ermittelten Wert von $0,28 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [87] angegeben.

Für die Bestimmung der Korngröße werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Methoden vorgestellt. In Kapitel 7.2.1 wird mit der röntgenographischen Bestimmung der Korngröße eine globale Methode angewendet. Damit wird die Größe kohärent streuender Bereiche bestimmt. Da diese Bereiche nicht zwangsläufig auch der Korngröße entsprechen müssen, werden mit dieser Methode in der Regel extrem kleine Werte bestimmt, die auch nicht die in BSE-Aufnahmen beobachteten Größenverhältnisse korrekt wiedergeben. Eine alternative Bestimmung der Korngröße ermöglicht die Auswertung von Orientierungsabbildungen mittels Rückstreuелеlektronenbeugung. Dabei wird allerdings nicht mehr das gesamte Probenvolumen untersucht, sondern nur ein zweidimensionaler Ausschnitt mehrerer hundert Quadratmikrometer. Als Folge kann die Korngröße durch eine ungünstige Wahl des Probenausschnitts beeinflusst sein. Dies ist insbesondere für die beiden ferritischen Legierungen wichtig, die größere Körner entlang der ehemaligen Partikelteilchengrenzen zeigen (vgl. Abbildung 21a) bzw. eine bimodale Korngrößenverteilung aufweisen (vgl. Abbildung 21c). Die Auswertung einer großen Zahl an Körnern sollte diese Fehlerquelle minimieren. Aus den Orientierungsabbildungen kann die Korngröße d_{K} sowohl anzahlnormiert (durch viele kleine Körner dominiert) als auch flächennormiert (durch wenige große Körner dominiert) bestimmt werden. Da erwartet wird, dass die mechanische Festigkeit eher durch eine volumetrische Mittelung der verschiedenen Korngrößenklassen beschrieben wird als durch eine anzahlmäßige, wird in dieser Arbeit die flächennormierte Korngröße verwendet, die grundsätzlich größer ist als der anzahlnormierte Wert und demnach zu einem niedrigeren Feinkornhärtingsbeitrag führt. Als Unsicherheit der Korngrößenbestimmung Δd_{K} wird die Standardabweichung der ermittelten Korngrößenverteilung verwendet. Aufgrund der großen Breite der Korngrößenverteilung sollte diese Unsicherheit größer sein als die Unsicherheit, die sich aus der Streuung der Ergebnisse bei der Auswertung mehrerer Orientierungsabbildungen ergeben würde. Damit lässt sich die Unsicherheit des Beitrages der Feinkornhärting aufgrund der Unsicherheit der Korngröße äußerst konservativ wie folgt berechnen:

$$\Delta\sigma_{\text{HP}} = \sqrt{\left(-\frac{1}{2} \cdot k_{\text{HP}} \cdot d_{\text{K}}^{-1,5} \cdot \Delta d_{\text{K}}\right)^2} \quad (38)$$

Tabelle 25 listet die Werte von $\Delta\sigma_{\text{HP}}$ auf, die sich aufgrund der Unsicherheit von d_{K} ergeben. Wie schon bei der Versetzungshärting ergibt sich auch für die Feinkornhärting die größte Ungenauigkeit für Fe14 UM, während für die anderen Legierungen $\Delta\sigma_{\text{HP}}$ etwa gleich groß ist. Die hohe Unsicherheit für Fe14 UM liegt in der im Vergleich zu Fe14 BM kleinen Korngröße

und der im Vergleich zu den austenitischen Legierungen höheren Hall-Petch-Konstante begründet.

Eine graphische Zusammenfassung der diskutierten Unsicherheit des Beitrags der Feinkornhärtung zeigt Abbildung 45. Die Ober- bzw. Untergrenzen markieren den Einfluss einer möglicherweise abweichenden Hall-Petch-Konstanten. Die farbig dargestellten Bereiche der jeweiligen Legierungen werden zudem von der minimalen und maximalen Korngröße begrenzt, die sich aus der Standardabweichung ergeben. Der verwendete Farbverlauf symbolisiert die Korngrößenverteilung und macht deutlich, dass die aus den Extremwerten ablesbaren Härtungsbeiträge nur dann erreicht werden, wenn die untersuchte Legierung vollständig aus Körnern der entsprechenden Größenfraktion besteht. Die großen, farbigen Bereiche der ferritischen Legierungen resultieren letztlich aus der Inhomogenität der Korngröße und nicht aus einer Messunsicherheit.

Tabelle 25: Bestimmung der Unsicherheit von σ_{HP} (in MPa) infolge der Unsicherheit der Korngröße.

Legierung	σ_{HP}	$\Delta\sigma_{HP}$ nach Gleichung (38)
Fe14 UM	693	305
Fe14 BM	389	123
Fe25/20 RT	423	130
Fe16/16 RT	454	114

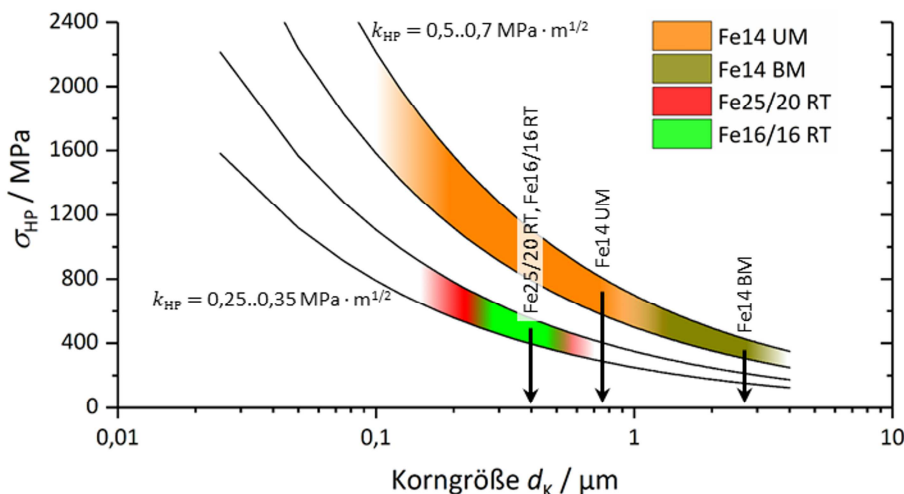


Abbildung 45: Graphische Darstellung der Unsicherheiten bei der Berechnung des Beitrags der Feinkornhärtung. Die Ober- bzw. Untergrenzen resultieren aus einer möglichen Abweichung der Hall-Petch-Konstanten. Die Breite der farbigen Bereiche resultiert aus der Standardabweichung der Korngrößenverteilung. Die Pfeile markieren die bestimmte, mittlere Korngröße.

Der Beitrag der Partikelhärtung σ_{OR} wird nach Gleichung (6) aus der Partikelgröße d_P und dem Volumenanteil f_P bestimmt. Da aus den Atomsondenuntersuchungen allerdings neben der Partikelgröße nur die Partikeldichte ρ_P direkt zugänglich ist und f_P aus den beiden Parametern berechnet wird, wird Gleichung (6) mithilfe von Gleichung (27) umgeschrieben:

$$\sigma_{OR} = M \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{d_P \cdot \rho_P} \quad (39)$$

Es muss angemerkt werden, dass dadurch der Volumenanteil bei konstanter Partikeldichte mit zunehmender Partikelgröße zunimmt. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Härtungsbeiträgen, werden hier beide Größen experimentell bestimmt. Die Atomsondentomographie, die hier für die Partikelanalyse verwendet wird, ist allerdings eine sehr lokale Methode, bei der pro Legierungszustand nur sehr begrenzte Volumina in der Größenordnung von 10^6 nm^3 untersucht werden. Für die Angabe der Partikelgrößen und der Partikeldichten in Kapitel 8.2.1 werden daher nicht die Mittelwerte dieser Parameter individuell für die einzelnen Proben bestimmt, sondern alle Partikel und Probenvolumina zusammengefasst und ein über alle untersuchten Spitzen des jeweiligen Legierungszustandes gemittelter Wert verwendet. Für die Diskussion der Unsicherheiten im Rahmen dieses Kapitels wird nun zumindest die Partikeldichte individuell für jede Spitze bestimmt, um über die Standardabweichung ein Maß für die Streuung der Partikeldichte $\Delta\rho_P$ zu erhalten. Tabelle 26 fasst die aus der individuellen Auswertung der einzelnen Spitzen bestimmten mittlere Partikeldichten sowie deren Standardabweichung zusammen. Dabei muss angemerkt werden, dass sich die auf diese Weise ermittelten Partikeldichten leicht von den aus der Zusammenfassung aller Spitzen bestimmten Partikeldichten unterscheiden (vgl. Abbildung 32).

Tabelle 26: Mittlere Partikeldichten ρ_P aus der Bestimmung den Partikeldichten der einzelnen Atomsondenspitzen. Als Messunsicherheit ist die Standardabweichung angegeben (in 10^{22} m^{-3}).

Fe14 UM	Fe14 BM	Fe25/20 RT	Fe16/16 RT
$1,2 \pm 0,8$	$4,4 \pm 4,2$	$5,6 \pm 5,0$	$4,7 \pm 1,8$

Die Partikelgröße d_P kann auf verschiedene Weise aus den Daten der Partikelanalyse extrahiert werden. In den Datensätzen wird neben dem verwendeten Streumassenradius r_{gz} auch die maximale Ausdehnung des Partikels in z-Richtung d_A angegeben. Außerdem wird in der veröffentlichten Literatur gelegentlich auch die Multiplikation von r_{gz} mit dem Faktor $\sqrt{5}$ berichtet [123]. Auf diese Weise wird aus r_{gz} ein äquivalenter Radius einer Kugel berechnet, in der alle Atome homogen verteilt sind [123]. Abbildung 46 zeigt schematisch die Zusammenhänge zwischen den genannten Größen, wie sie in den hier untersuchten Legierungen auftreten. Daraus folgt, dass die Berechnung des Partikeldurchmessers aus dem Radius $r_{gz} \cdot \sqrt{5}$ zu einer deutlichen Überschätzung der Partikelgröße führen würde. d_A wird je nach

Partikelform dagegen stark von evtl. einzelnen außenliegenden Atomen bestimmt, die sich nicht mit voller Stärke auf den Orowan-Mechanismus auswirken. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit die Partikelgröße d_P nach Gleichung (25) direkt aus dem Streumassenradius bestimmt. Als Unsicherheit der Partikelgröße Δd_P wird die Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung verwendet. Ähnlich wie bei der Unsicherheit der Korngröße handelt sich bei dieser Unsicherheit nicht um eine Messunsicherheit, sondern um eine Materialeigenschaft. Die Gesamtunsicherheit der Partikelhärzung $\Delta\sigma_{OR}$ berechnet sich daher mithilfe der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung aus Gleichung (40):

$$\Delta\sigma_{OR} = \frac{1}{2} \cdot M \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\left(\sqrt{\frac{d_P}{\rho_P}} \cdot \Delta\rho_P\right)^2 + \left(\sqrt{\frac{\rho_P}{d_P}} \cdot \Delta d_P\right)^2} \quad (40)$$

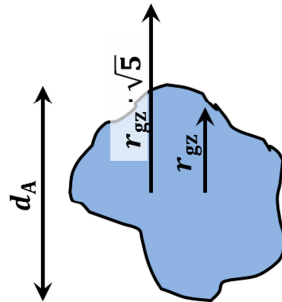


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Verhältnisse zwischen d_A , r_{gz} und $r_{gz} \cdot \sqrt{5}$.

Eine Zusammenfassung der Beiträge zu $\Delta\sigma_{OR}$ auf Grund der Unsicherheiten von d_P und ρ_P gibt Tabelle 27. Es fällt auf, dass die beiden Anteile Δd_P und $\Delta\rho_P$ in etwa gleich groß sind. Gleichzeitig ist die resultierende Unsicherheit $\Delta\sigma_{OR}$ im Vergleich zu den Unsicherheiten der Versetzungs- und Feinkornhärzung (mit Ausnahme für Fe14 UM) am größten. Dies ist zum einen auf die großen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von d_P und ρ_P aufgrund der sehr kleinen, mittels Atomsondentomographie untersuchten Probenvolumina zurückzuführen. So zeigen selbst die rekonstruierten Spitzen der Atomsondenuntersuchungen der ferritischen Legierungen, deren Pulver deutlich länger gemahlen wurden als die der austenitischen Varianten, dass die Partikel nicht homogen verteilt sind (vgl. Abbildung 27). Zum anderen spiegelt sich darin aber auch die große Breite der Partikelgrößenverteilung selbst wider. Zudem ist σ_{OR} der einzige Härtingsbeitrag in dessen Berechnung gleich zwei experimentelle Kenngrößen eingehen, was die Gesamtunsicherheit weiter erhöht. Die betragsmäßig größten Unsicherheiten bei der Versetzungs- und Feinkornhärzung treten jeweils für Fe14 UM auf. Für die anderen Legierungen, insbesondere die austenitischen Legierungen, sind die Unsicher-

heiten deutlich kleiner. Im Gegensatz dazu weist Fe14 UM bei der Partikelhärtung die geringste Unsicherheit $\Delta\sigma_{OR}$ auf.

Tabelle 27: Bestimmung der Unsicherheit von σ_{OR} (in MPa). Die Partikeldichte wird aus der Mittelung der Partikeldichten der einzelnen APT-Untersuchungen einer Legierung berechnet, sodass sich für σ_{OR} leicht andere Werte ergeben als bei der Bestimmung der Partikeldichte aus der Zusammenfassung aller Spitzen der entsprechenden Legierung.

Legierung	$\Delta\sigma_{OR}$ aufgrund von Δd_p	$\Delta\sigma_{OR}$ aufgrund von $\Delta\rho_p$	σ_{OR}	$\Delta\sigma_{OR}$ nach Gleichung (40)
Fe14 UM	126	120	371	174
Fe14 BM	276	234	576	361
Fe25/20 RT	355	314	797	473
Fe16/16 RT	123	254	640	282

Abbildung 47 fasst in Abhängigkeit der experimentell bestimmten Werte von d_p und ρ_p die Unsicherheit von σ_{OR} graphisch zusammen. Die Ober- bzw. Untergrenzen geben dabei die Härtungsbeiträge infolge der durch die Standardabweichung bestimmten Partikeldichten an. Die Breite der farbigen Bereiche wird durch die Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung bestimmt. Der Farbverlauf symbolisiert, dass die Unsicherheit aus der Partikelgrößenverteilung selbst resultiert. Sie ist damit eine Materialeigenschaft und basiert nicht auf einer Messunsicherheit.

Die Gesamtunsicherheit der Druckfestigkeit bei Raumtemperatur, die sich aus der Summe der Unsicherheiten der einzelnen Härtungsbeiträge ergibt, listet Tabelle 28 auf. Außer für Fe14 UM wird diese Gesamtunsicherheit maßgeblich durch den Anteil von $\Delta\sigma_{OR}$ bestimmt. Die in diesem Kapitel durchgeführte Diskussion der Unsicherheiten relativiert außerdem den Unterschied zwischen den berechneten und den ebenfalls in Tabelle 28 aufgelisteten, experimentell bestimmten 0,2 %-Dehngrenzen im NT-Bereich der untersuchten Legierungen. Die experimentellen Ergebnisse liegen lediglich für die Legierung Fe16/16 RT knapp unterhalb des durch die berechneten Unsicherheiten definierten Bereichs. Außer für die Legierung Fe14 UM, für die Berechnung und Experiment eine gute Übereinstimmung der 0,2 %-Dehngrenze zeigen, sind die berechneten Dehngrenzen für die anderen Legierungen grundsätzlich zu hoch.

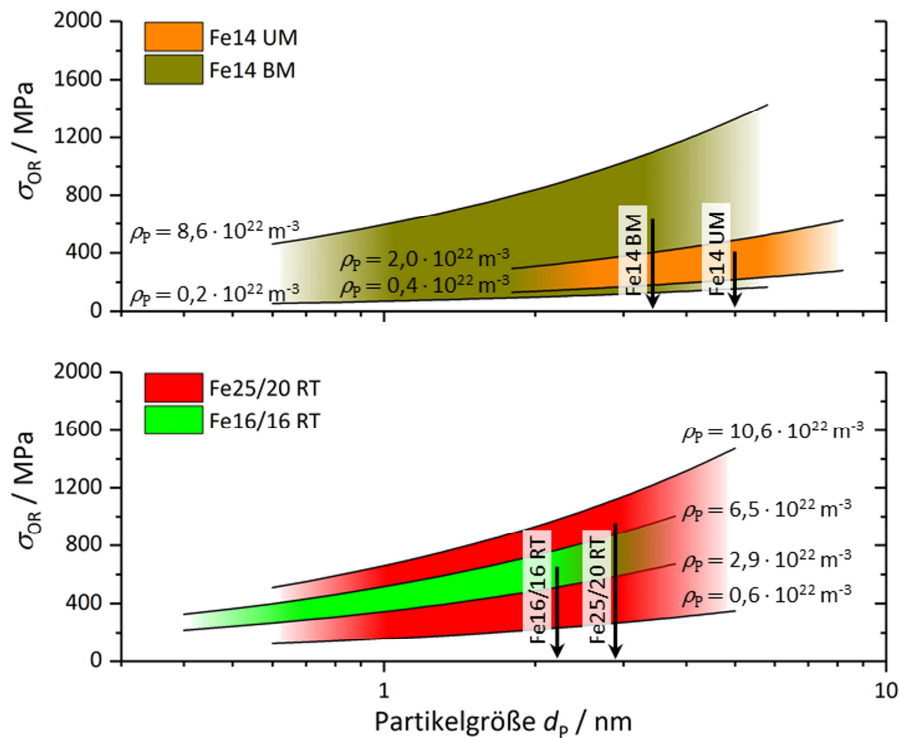


Abbildung 47: Graphische Darstellung der Unsicherheiten bei der Berechnung des Beitrages der Partikelhärtung σ_{OR} . Die Ober- und Untergrenzen der farbigen Flächen ergeben sich aus den in Tabelle 26 genannten Standardabweichungen der Partikeldichte. Die Breite der farbigen Flächen resultiert aus der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung.

Tabelle 28: Berechnete Druckfestigkeit der untersuchten Legierungen bei Raumtemperatur, jeweils mit der aus den Summen von $\Delta\sigma_{VS}$, $\Delta\sigma_{HP}$ und $\Delta\sigma_{OR}$ resultierenden Unsicherheit. Zum Vergleich sind auch die experimentellen 0,2 %-Dehngrenzen mit ihren Standardabweichungen angegeben (in MPa).

Legierung	berechnete 0,2 %-Dehngrenze	experimentelle 0,2 %-Dehngrenze
Fe14 UM	1848 ± 655	1851 ± 71
Fe14 BM	1365 ± 522	1190 ± 48
Fe25/20 RT	1483 ± 616	916 ± 27
Fe16/16 RT	1347 ± 404	931 ± 5

Neben den diskutierten Unsicherheiten lassen sich weitere Gründe für die tendenzielle Überschätzung der Festigkeit anführen. Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, gibt die für die Berechnung der Gesamtfestigkeit verwendete, lineare Überlagerung der Härtungsbeiträge nach Gleichung (8) die theoretische Obergrenze der Festigkeit an. Sollte für einzelne Härtungsme-

chanismen doch eine Überlagerung durch die Verwendung der Quadratsummen nach Gleichung (9) angewendet werden, würde dadurch auch die berechnete Festigkeit sinken. Weiterhin ist es fraglich, ob alle gefundenen nanoskaligen Partikel von Versetzungen mittels Orowan-Mechanismus umgangen werden müssen. Nur in diesem Fall wäre die Orowan-Gleichung (6) gültig. Ist dies nicht der Fall, fällt der Beitrag der Partikelhärtung geringer aus, womit auch die berechnete Gesamtfestigkeit sinkt. Einen Hinweis darauf, dass nicht alle Partikel von Versetzungen umgangen werden müssen, liefern Miao et al. [53]. Sie berichten, dass Partikel kleiner 4 bzw. 8 nm (teil-)kohärent in der ferritischen bzw. austenitischen Matrix eingebettet sein können. In diesem Fall wäre es unwahrscheinlich, dass diese Partikel mit voller Stärke zur Partikelhärtung beitragen. Auch Untersuchungen von Schneibel et al. [19] an 14YWT lassen darauf schließen, dass der Beitrag der Partikelhärtung bei der Berechnung überschätzt wird. In einer für 24 h bei 1200 °C wärmebehandelten Probe mit einer Korngröße von etwa 250 µm liegt der berechnete Beitrag der Partikelhärtung bei über 1300 MPa, während die im Druckversuch bei Raumtemperatur ermittelte Dehngrenze nur 838 MPa beträgt [19].

Aus der vorangegangenen Diskussion wird deutlich, wie groß die Unsicherheiten der für die Berechnung der 0,2 %-Dehngrenzen verwendeten Größen sind. Speziell experimentell bestimmte Parameter führen zu großen Unsicherheiten. Diese lassen sich entweder auf eine breite Verteilung der Kenngröße (Partikel- und Korngröße) oder auf eine große Unsicherheit bei der Ermittlung der Kenngröße zurückführen (Versetzungs- und Partikeldichte).

Auch die für die Beschreibung des Festigkeitsabfalls bei hohen Temperaturen verwendeten Modelle nach Coble bzw. Blum und Zeng enthalten Parameter, deren Genauigkeit diskutiert werden soll. Im Coble-Modell wird der temperaturabhängige Festigkeitsabfall maßgeblich durch den Term $\delta_{KG} \cdot D_{KG0}$ und die Aktivierungsenergie für Korngrendiffusion Q_{KG} bestimmt. Beide Kenngrößen beeinflussen den Festigkeitsabfall in ähnlicher Weise. Da aus Kriechexperimenten oft die Aktivierungsenergie bestimmt wird, zeigt Abbildung 48a exemplarisch für Fe25/20 RT den Einfluss dieser Größe auf den Festigkeitsabfall. Ein Unterschied von 50 kJ/mol verschiebt dabei die Temperatur des Festigkeitsabfalls um etwa 225 °C. Während die Referenzwerte der Aktivierungsenergie für α -Fe und AISI 316 ohne Oxidpartikel mit 174 bzw. 167 kJ/mol nahe beieinander liegen, werden in der Literatur für ODS-Stähle deutlich höhere Werte von 250 bis 300 kJ/mol genannt [159]. Abbildung 48b zeigt, dass im BZ-Modell der Einfluss der Aktivierungsenergie schwächer ausfällt. Die Änderung von 150 auf 200 kJ/mol führt hier nur zu einem Temperaturanstieg des Festigkeitsabfalls von etwa 175 °C. Gleichzeitig tritt als zweiter Parameter die Konstante k_{BZ} auf. Da mit kleiner werdendem k_{BZ} die Krümmung des Graphen leicht zunimmt, kann mithilfe dieser Konstanten die Stärke des Festigkeitsabfalls beeinflusst werden.

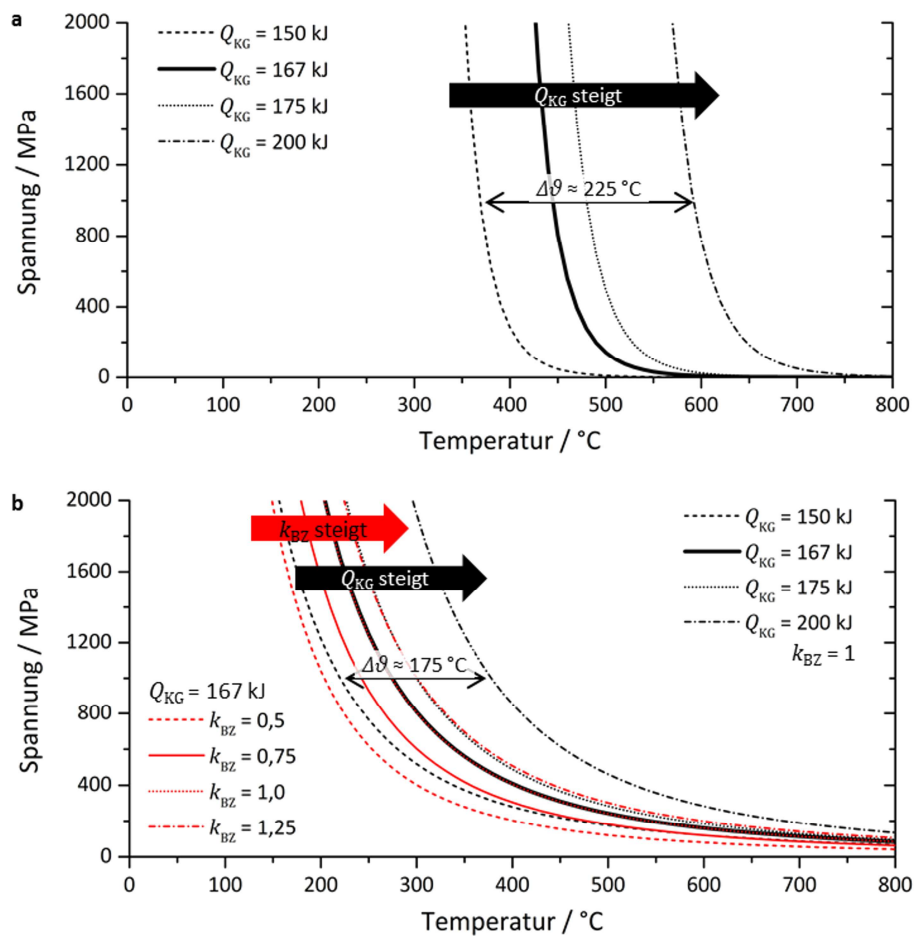


Abbildung 48: a: Einfluss der Aktivierungsenergie Q_{KG} für Korngrenzendiffusion im Coble-Modell. b: Einfluss der Blum und Zeng-Konstanten sowie von Q_{KG} im BZ-Modell am Beispiel von Fe25/20 RT. Die Referenzwerte von Q_{KG} sind fett eingezeichnet.

Im folgenden Schritt wird untersucht, ob eine Beschreibung der temperaturabhängigen Festigkeit durch eine Anpassung der aus der Literatur entnommenen Kenngrößen möglich ist. Mit der Software OriginPro 9 (OriginLab Corporation) wird hierfür eine auf den eingeführten Modellen basierende Anpassungsfunktion erstellt. Die Anpassung erfolgt nach der Methode der kleinsten Quadrate mithilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Der NT-Bereich wird dabei weiterhin mittels linearer Überlagerung der Härtungsbeiträge beschrieben. Es zeigt sich allerdings, dass eine Verringerung der Hall-Petch-Konstanten k_{HP} und der Konstanten der Verfestigungshärtung k_{VS} für die Legierungen Fe14 BM, Fe25/20 RT und Fe16/16 RT nicht ausreicht, um die experimentelle Festigkeit im NT-Bereich zu beschreiben. Die beiden Konstanten müssten hierfür unrealistisch kleine Werte annehmen. Es wurde bereits diskutiert, dass eine Überschätzung der Festigkeit bei deren Berechnung nicht ausge-

geschlossen werden kann. Die genauere Untersuchung und Quantifizierung der zugrunde liegenden Effekte ist allerdings nicht Ziel dieser Arbeit und kann mithilfe der zur Verfügung stehenden Methoden nicht geklärt werden. Um den NT-Bereich zu beschreiben, wird daher ein Skalierungsfaktor k eingeführt, sodass in Kombination mit Gleichung (10) gilt:

$$\sigma_{p0,2} = k \cdot (\sigma_0 + \sigma_{MK} + \sigma_{VS} + \sigma_{OR} + \sigma_{HP}) \quad (41)$$

Der Skalierungsfaktor k hat keine physikalische Bedeutung und dient in erster Linie der Bestimmung des Übergangs vom NT- in den HT-Bereich. Der Festigkeitsabfall oberhalb von 400 °C wird sowohl durch das Coble- als auch durch das BZ-Modell beschrieben. Für die beiden Modelle wird die Aktivierungsenergie für Korngrendiffusion Q_{KG} , sowie im BZ-Modell auch die BZ-Konstante k_{BZ} angepasst.

Abbildung 49 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der modellkompatiblen Anpassung der 0,2 %-Dehngrenzen für Fe14 UM und Fe25/20 RT. Die entsprechenden Graphen von Fe14 BM und Fe16/16 RT befinden sich im Anhang (Kapitel 13.5). Für die Anpassung der Festigkeit im linearen NT-Bereich ergibt sich für den Skalierungsfaktor k ein Wert von 0,87 für Fe14 BM sowie 0,6 für Fe25/20 RT bzw. 0,66 für Fe16/16 RT. Lediglich für Fe14 UM beträgt der Skalierungsfaktor $k = 1$, sodass die berechnete Festigkeit unverändert bleibt.

Abbildung 43 zeigt, dass das Coble-Modell unter Verwendung von bisher veröffentlichten Daten die Temperatur des Festigkeitsabfalls annähernd wiedergeben kann. Eine Optimierung der Anpassung wird mithilfe der Freigabe der Aktivierungsenergie Q_{KG} der Korngrendiffusion in der erstellten Anpassungsfunktion durchgeführt. Für Fe14 UM wird $Q_{KG} = 188$ kJ/mol bestimmt, für Fe14 BM $Q_{KG} = 165$ kJ/mol. Die Festlegung auf eine gemeinsame Aktivierungsenergie für beide Legierungen führt hier zu großen Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen. Für die beiden austenitischen Legierungen kann dagegen eine gemeinsame Aktivierungsenergie von 175 kJ/mol verwendet werden. Die ermittelten Werte liegen damit in dem oben genannten Bereich der Literaturwerte der Aktivierungsenergien für α -Fe bzw. AISI 316 und ODS-Legierungen. Allerdings kann das Coble-Modell auch nach der Anpassung den beobachteten, langsameren Abfall der Festigkeit nicht zufriedenstellend beschreiben, wie die unterbrochenen roten Kurven in Abbildung 49 zeigen.

Eine bessere Übereinstimmung zwischen modellkompatibler Anpassung und experimentellen Ergebnissen kann mithilfe des BZ-Modells (blaue unterbrochene Kurven in Abbildung 49) erreicht werden. In diesem Modell wird neben der Aktivierungsenergie der Korngrendiffusion auch die Konstante k_{BZ} angepasst (vgl. Gleichung (35)). Letztere wurde sowohl von Blum und Zeng [155] als auch von Schneibel und Heilmaier [20] als Anpassungsparameter verwendet, da die ihr zu Grunde liegenden physikalischen Größen nicht bekannt sind. k_{BZ} kann im Extremfall zwar Werte bis etwa 30 annehmen, im Allgemeinen ergeben sich aus c und α in [155] aber Werte zwischen 0,2 und 5. Dabei nimmt die Krümmung der Kurve mit einer kleiner werdenden Konstante zu.

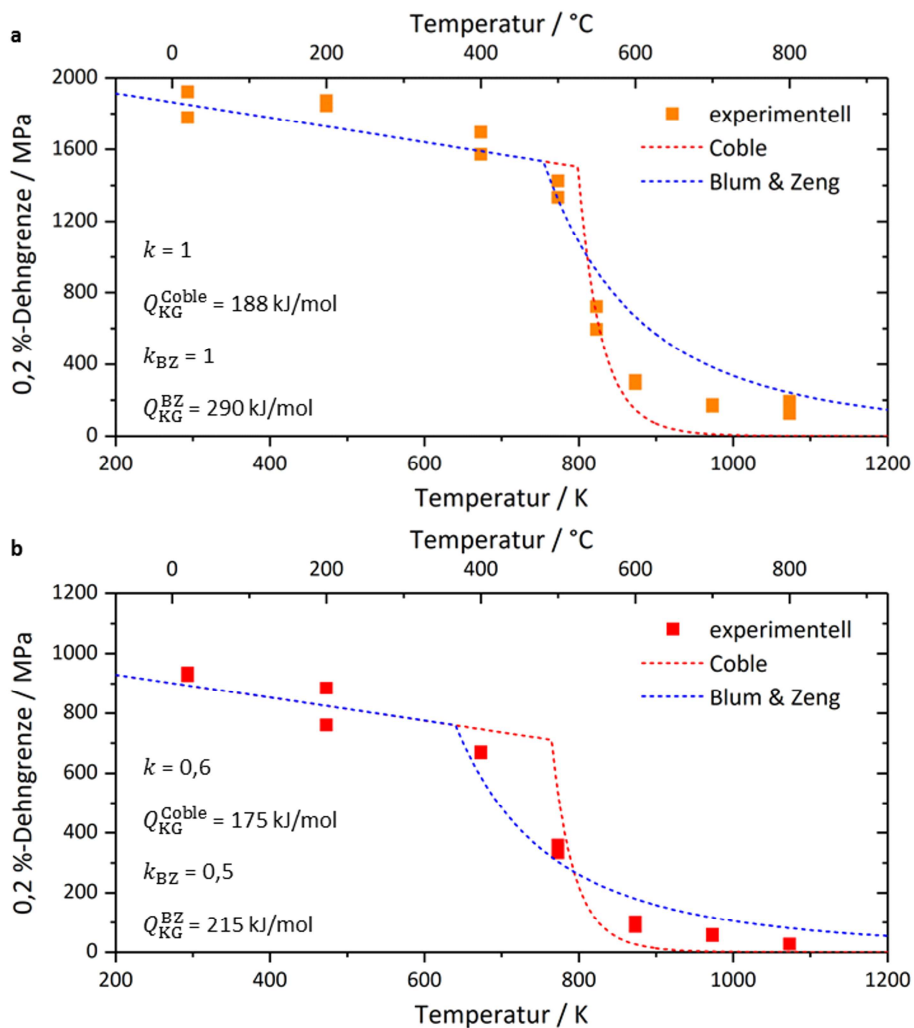


Abbildung 49: Ergebnisse der modellkompatiblen Anpassung des temperaturabhängigen Verlaufs der 0,2 %-Dehngrenze im Druckversuch für (a) Fe14 UM und (b) Fe25/20 RT.

Bei der Anpassung mit dem BZ-Modell lassen sich sowohl für die ferritischen als auch für die austenitischen Legierungen jeweils gemeinsame Parametersätze finden, mit denen die experimentellen Ergebnisse zufriedenstellend wiedergegeben werden. Bei der Anpassung wird die Temperatur des Festigkeitsabfalls zunächst wieder durch die Freigabe des Aktivierungsenergieparameters durchgeführt. Erst danach wird der Parameter k_{BZ} für eine Anpassung der Krümmung freigegeben. Somit ergibt sich für die ferritischen Legierungen $k_{BZ} = 1$ und $Q_{KG} = 290$ kJ/mol bzw. für die austenitischen Legierungen $k_{BZ} = 0,5$ und $Q_{KG} = 215$ kJ/mol. k_{BZ} liegt in beiden Fällen in einer realistischen Größenordnung [155]. Für die Aktivierungsenergie gilt, dass sie wie bei den Referenzwerten von Frost und Ashby [139] für die ferritischen Legierungen höher ist als für die austenitischen Legierungen. Außerdem sind die Wer-

Mechanische Eigenschaften

te auch insgesamt deutlich höher als die Referenzwerte (vgl. Tabelle 23) [139], liegen aber noch im für ODS-Legierungen typischen Bereich bis 300 kJ/mol [159]. Aus zwei Gründen kann die hier bestimmte Aktivierungsenergie höher sein als in den partikelfreien Referenzwerkstoffen. Erstens können aus den vorhandenen Datensätzen die Beiträge von $\delta_{KG} \cdot D_{KG0}$ und Q_{KG} nicht voneinander separiert werden, sodass ein Teil der höheren Aktivierungsenergie eventuell auch auf $\delta_{KG} \cdot D_{KG0}$ zurückgeführt werden kann. Zweitens ist eine höhere Aktivierungsenergie für die Korngrenzendiffusion auch mit Hinblick auf die Ergebnisse der Gefügeanalyse sinnvoll. So befinden sich APT-Untersuchungen zufolge zahlreiche Nanopartikel auf den Korngrenzen, bei denen davon ausgegangen wird, dass sie die Diffusion entlang der Korngrenzen erheblich behindern [18]. Dies kann die höhere Aktivierungsenergie zwanglos erklären.

9 Zusammenfassung

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit umfasst die Untersuchung möglicher Prozessrouten für die Herstellung austenitischer nanopartikelverstärkter (NCS-)Legierungen, die detaillierte Gefügecharakterisierung der Werkstoffe prozessübergreifend im mechanisch legierten und im konsolidierten Zustand auf verschiedenen Längenskalen, auch im Vergleich mit ferritischen NCS-Legierungen und die modellkompatible Beschreibung der temperaturabhängigen Druckfestigkeit mithilfe typischer Härtungs- und Kriechmodelle.

Hierfür werden ferritische und austenitische NCS-Legierungen pulvermetallurgisch hergestellt. Für ferritische NCS-Legierungen werden meist elementare Ausgangspulver und das Y_2O_3 -Pulver im Attritor mechanisch legiert, bis die Hauptlegierungselemente homogen verteilt sind. Für austenitische NCS-Legierungen ist diese Prozessroute nicht zielführend. Die Pulverausbeute nimmt mit steigendem Ni-Gehalt deutlich ab, da das Pulver mit den Mahlbehältern und den Mahlkugeln verschleißt. In dieser Arbeit werden daher zwei unterschiedliche Vorgehensweisen untersucht. Bei der Herstellung von Fe25/20 RT und Fe16/16 RT aus elementaren Ausgangspulvern wird die Mahldauer verkürzt. In diesem Fall werden in XRD-Untersuchungen am gemahlenen Pulver ferritische und austenitische Phasenanteile festgestellt. Zudem zeigen REM-Aufnahmen, dass die Hauptlegierungselemente nach dem mechanischen Legieren nicht homogen verteilt sind. Während des Konsolidierens wird der Werkstoff vollständig austenitisch und bildet ein homogenes, feinkörniges Gefüge aus. Alternativ wird eine Fe25Cr20Ni-Vorlegierung mittels Gasverdüsung hergestellt, die anschließend mit Ti- und Y_2O_3 -Pulver gemahlen wird. Dadurch liegt die Legierung während des gesamten Herstellungsprozesses austenitisch vor. Das mechanische Legieren muss daher unter Flüssig- N_2 -Kühlung stattfinden und führt zu einer Ausbeute nahe 100 %. Allerdings steigt die Verunreinigung mit O und N in den Pulvern im Vergleich zur Herstellung aus elementaren Ausgangspulvern auf mindestens das Doppelte an und es ist eine vier Mal längere Nettomahldauer notwendig, damit die Legierung Fe25/20 CT16 ein mit Fe25/20 RT vergleichbares, feinkörniges Gefüge erhält. Die Herstellung von austenitischen NCS-Legierungen ist mit den untersuchten Prozessrouten möglich, aber mit Nachteilen verbunden. Trotz der niedrigeren Ausbeute ist die Herstellung aus elementaren Pulvern aufgrund der geringeren Verunreinigungen der Pulver und dem unverhältnismäßig höheren Aufwand des Mahlens bei kryogener Temperatur der Herstellung aus vorlegiertem Pulver zu bevorzugen. Bei der Untersuchung des Gefüges und der Härte sind kaum Unterschiede zwischen den Proben aus den verschiedenen Prozessrouten festzustellen.

Die Gefügeentwicklung vom mechanischen Legieren bis zum konsolidierten Werkstoff wird auf verschiedenen Längenskalen untersucht. Die Röntgendiffraktometrie gibt einen globalen Überblick über die in den verschiedenen Stadien vorliegenden Phasen. Sie zeigt, dass nach

Zusammenfassung

dem Konsolidieren alle Legierungen in der jeweils gewünschten Kristallstruktur vorliegen. Weitere wichtige bestimmbare Realstrukturgrößen sind die Versetzungsdichte und die Korngröße. Es zeigt sich, dass die Versetzungsdichte nach dem mechanischen Legieren in allen Legierungen auf einem vergleichbaren Niveau liegt. Während des Konsolidierens nimmt die Versetzungsdichte in allen austenitischen Legierungen stärker ab als in den ferritischen Varianten. Es wird außerdem deutlich, dass die Erholung und Rekristallisation in Fe14 UM und Fe14 BM während des Konsolidierens trotz gleicher Parameter nicht analog verläuft, was zu einer größeren Versetzungsdichte in Fe14 UM führt. Die Röntgendiffraktometrie kann die in elektronenmikroskopischen Untersuchungen gefundenen Korngrößenverhältnisse der verschiedenen Legierungen allerdings nicht korrekt wiedergeben.

Die flächennormierten Korngrößen werden daher mittels Rückstreuungselektronenbeugung bestimmt. Die Korngröße aller austenitischen Legierungen ist etwa $0,4 \mu\text{m}$ und damit kleiner als die von Fe14 UM mit $0,7 \mu\text{m}$ und der bimodalen Legierung Fe14 BM mit $2,4 \mu\text{m}$. Während die Stabilität der Korngröße in ferritischen NCS-Legierungen aus der Literatur bereits bekannt ist, zeigt auch die untersuchte austenitische Legierung Fe25/20 RT kein Kornwachstum bei einer Wärmebehandlung über 1000 h bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass auch in austenitischen NCS-Legierungen die Korngröße thermisch außerordentlich stabil ist.

Zwar können in REM-Aufnahmen bereits Oxide, Carbide oder Nitride erkannt werden, allerdings erlaubt diese Methode nicht die Untersuchung der erwarteten nanoskaligen Oxide. Diese werden mittels Atomsondentomographie analysiert. Es zeigt sich, dass entgegen häufiger Berichte in Veröffentlichungen, bereits im mechanisch legierten Zustand sowohl der ferritischen Legierung Fe14 UM als auch der austenitischen Legierung Fe25/20 RT nanoskalige Partikel mit einem Durchmesser von etwa 1 nm existieren. Nach dem Konsolidieren sind diese Partikel mit 3 bis 5 nm in den ferritischen Legierungen größer als in den austenitischen Varianten mit 2 bis 3 nm. Während die Partikel in Fe25/20 RT bei allen Partikelgrößen zufällige chemische Zusammensetzungen aufweisen, ergibt sich in den Legierungen Fe14 UM, Fe14 BM und Fe16/16 RT ab einer bestimmten Partikelgröße ein festes (Y+Cr):Ti:O-Verhältnis von etwa 1:1:2. Da davon ausgegangen werden kann, dass der O-Gehalt in den APT-Untersuchungen unterschätzt wird, kann vermutet werden, dass es sich bei diesen Partikeln um die in der Literatur verbreitet beschriebenen $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Partikel handelt. Auch von der thermischen Stabilität nanoskaliger Oxidpartikel in ferritischen NCS-Legierungen wurde in der Literatur bereits vielfach berichtet. Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen zeigen, dass auch in der austenitischen Legierung Fe25/20 RT die Partikelgröße selbst nach einer Wärmebehandlung für 1000 h bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ im Rahmen der Messgenauigkeit mit 3 nm konstant ist.

Abschließend findet eine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften statt. Dabei werden bei Raumtemperatur Mikrohärtuntersuchungen an Pulverteilchen und konsolidierten Pro-

ben durchgeführt und mit der Druckfestigkeit der konsolidierten Werkstoffe korreliert. Es wird deutlich, dass trotz der kurzen Konsolidierungsdauer durch das feldunterstützte Sintern die Festigkeit der untersuchten Legierungen auf etwa die Hälfte sinkt. Der Vergleich der Legierungen untereinander zeigt, dass die 0,2 %-Dehngrenze von Fe14 UM mit 1851 MPa etwa doppelt so hoch ist wie für die austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT (~ 920 MPa). Fe14 BM hat eine 0,2 %-Dehngrenze von etwa 1200 MPa. Die Ergebnisse aus der Gefügecharakterisierung werden verwendet, um die verschiedenen Härtungsbeiträge nach den bekannten Modellen der Mischkristallhärtung, der Hall-Petch-Härtung, der Orowan-Härtung und der Versetzungshärtung zu berechnen und damit die 0,2 %-Dehngrenzen der untersuchten Legierungen im Temperaturbereich bis etwa 400 °C zu erklären. Die Berechnungen zeigen, dass in allen Legierungen die Hall-Petch-Härtung und die Orowan-Härtung einen beträchtlichen Teil zur Druckfestigkeit beisteuern. Die höhere Festigkeit der ferritischen Legierungen ist im Wesentlichen auf zwei Gründe zurückzuführen. Erstens ist die Hall-Petch-Konstante der ferritischen Legierungen etwa 2 bis 3 Mal höher als die der austenitischen Legierungen. Dadurch fällt der Beitrag der Hall-Petch-Härtung bei vergleichbarer Korngröße in austenitischen Legierungen immer geringer aus als in den ferritischen Varianten. Zweitens führt die höhere verbliebene Versetzungsdichte der ferritischen Legierungen nach dem Konsolidieren zu einem signifikanten Beitrag der Versetzungshärtung. Gleichzeitig zeigt sich aber auch, dass die aus den Härtungsbeiträgen berechneten 0,2 %-Dehngrenzen mit Ausnahme von Fe14 UM deutlich höher als die experimentellen Ergebnisse sind. In einer ausführlichen Diskussion werden verschiedene Ursachen für die Überschätzung der Festigkeit identifiziert. Zunächst zeigt sich, dass die Berücksichtigung der Unsicherheiten der experimentell ermittelten, metallphysikalischen Größen bereits zu einem breiten Festigkeitsband führen. Dessen Untergrenze kann auch die experimentell bestimmten 0,2 %-Dehngrenzen der untersuchten Legierungen beschreiben. Zwei weitere Effekte können zu einer Überschätzung der Festigkeit führen: Einerseits beschreibt die gewählte lineare Überlagerung der Festigkeitsbeiträge eine Obergrenze der Festigkeit. Andererseits wird diskutiert, dass der Beitrag der Partikelhärtung vermutlich überschätzt wird, da die in den Werkstoffen gefundenen Partikel nicht zwangsweise alle von Versetzungen umgangen werden müssen, wie es das Modell der Orowanhärtung erfordert. Bei der modellkompatiblen Anpassung der Niedertemperatur-Festigkeit werden diese im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersuchten Effekte schließlich durch einen Skalierungsfaktor abgebildet. In den ferritischen NCS-Legierungen wird oberhalb von 500 °C - in den austenitischen NCS-Legierungen bereits oberhalb von 400 °C - ein signifikanter Rückgang der Druckfestigkeit festgestellt. Oberhalb dieser Temperaturen, die einer homologen Temperatur von 0,4 bis 0,45 entsprechen, wird die Verformung hauptsächlich durch Diffusion bestimmt. Eine Beschreibung des Festigkeitsabfalls wird mithilfe des auf Diffusionskriechen basierenden Coble-Modells und des auf Versetzungskriechen in feinkörnigen Materialien basierenden

Zusammenfassung

Blum und Zeng-Modells durchgeführt. Es zeigt sich, dass im Coble-Modell die Festigkeit mit zunehmender Temperatur zu stark abfällt und somit die experimentellen Daten nicht sinnvoll abgebildet werden können. Eine bessere Übereinstimmung kann mit den während der Gefügecharakterisierung bestimmten Werkstoffkennwerten und einer metallphysikalisch sinnvollen Parameteranpassung für das Blum und Zeng-Modell erreicht werden. Auf diese Weise kann die modellkompatible Anpassung der temperaturabhängigen Druckfestigkeit der ferritischen und austenitischen NCS-Legierungen erfolgreich durchgeführt werden.

Damit konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, wie neben ferritischen NCS-Legierungen auch austenitische Varianten hergestellt werden können. Die detaillierte, skalenübergreifende Untersuchung des Gefüges und die Korrelation der Gefügeeigenschaften mit Härte und temperaturabhängiger Druckfestigkeit zeigten charakteristische Unterschiede zwischen ferritischen und austenitischen ODS-Legierungen auf. Letztlich konnte mithilfe typischer Härtungs- und Kriechmodelle sowie den ermittelten Gefügeparametern die temperaturabhängige Druckfestigkeit der untersuchten Legierungen unter Berücksichtigung der Unsicherheiten der theoretischen wie experimentellen Modellkennwerte erfolgreich beschrieben werden.

Letztlich konnte aus den Erkenntnissen der Charakterisierung der austenitischen NCS-Legierungen eine Idee für die zukünftige Weiterentwicklung dieser Werkstoffe abgeleitet werden. Dabei ist es das Ziel das Absinken der Versetzungsdichte während des Sinterns zu reduzieren bzw. zu unterbinden, um eine höhere Festigkeit des Werkstoffes zu erreichen. Hierfür erscheint die Untersuchung Mn-haltiger NCS-Stähle sinnvoll, die eine niedrigere Stapelfehlerenergie aufweisen. Die entsprechend größere Aufspaltungsweite der Versetzungen soll dafür sorgen, dass Erholungsprozesse während des Konsolidierens erschwert werden und der Rückgang der Versetzungsdichte unterbunden wird. Hierbei wird auch zu untersuchen sein, wie sich die geänderte Legierungszusammensetzung auf die Ausbildung der Oxidpartikel auswirkt. Einerseits muss geklärt werden, ob sich auch in einer Mn-haltigen Legierung nanoskalige Partikel ausbilden. Andererseits ist eine Änderung der Zusammensetzung der bisherigen Y-Ti-Cr-haltigen Partikel angesichts des fehlenden Cr wahrscheinlich. Damit ist auch eine Auswirkung auf die thermische Stabilität der Partikel nicht auszuschließen.

10 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesregierung: Energiewende im Überblick, unter: <https://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Energiekonzept/0-Buehne/maßnahmen-im-ueberblick.html> (abgerufen am: 28.08.2017).
- [2] Helmholtz Association: *Energy*, unter: https://www.helmholtz.de/en/about_us/the_association/statutes_and_governance/programme_oriented_funding/review_results_20132014/energy/ (abgerufen am: 28.08.2017).
- [3] S. Ukai und M. Fujiwara: *Perspective of ODS alloys application in nuclear environments*, Journal of Nuclear Materials 307 (2002), S. 749–757.
- [4] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015, S. 335–341.
- [5] ITER Organization: *Advantages of fusion*, unter: <http://www.iter.org/sci/fusion> (abgerufen am: 28.08.2017).
- [6] Max-Planck-Institut für Plasmaphysik: *Wendelstein 7-X*, unter: <https://www.ipp.mpg.de/w7x> (abgerufen am: 28.08.2017).
- [7] ITER Organization: *Machine*, unter: <http://www.iter.org/mach> (abgerufen am: 28.08.2017).
- [8] M. Nganbe und M. Heilmaier: *Modelling of particle strengthening in the γ' and oxide dispersion strengthened nickel-base superalloy PM3030*, Materials Science and Engineering: A 387–389 (2004), S. 609–612.
- [9] M. Nganbe, M. Heilmaier und L. Schultz: *Dependence of mechanical strength on grain structure in the γ' and oxide dispersion-strengthened nickelbase superalloy PM 3030*, Zeitschrift für Metallkunde 96 (2005), S. 625–631.
- [10] M. Nganbe und M. Heilmaier: *Creep Behavior and Damage of Ni-Base Superalloys PM 1000 and PM 3030*, Metallurgical and Materials Transactions A 40 (2009), S. 2971–2979.
- [11] U. Martin und M. Heilmaier: *Novel Dispersion Strengthened Metals by Mechanical Alloying*, Advanced Engineering Materials 6 (2004), S. 515–520.
- [12] U. Grundmann, M. Heilmaier, U. Martin, H. Oettel und L. Schultz: *Oxide dispersion-strengthened silver: manufacturing and properties*, Zeitschrift für Metallkunde 94 (2003), S. 587–592.
- [13] U. Grundmann, M. Heilmaier und L. Schultz: *High temperature deformation behaviour of mechanically alloyed microcrystalline ODS silver*, Scripta Materialia 37 (1997), S. 103–109.

Literaturverzeichnis

- [14] Grundmann, M. Gerner, M. Heilmaier, U. Martin, L. Schultz und H. Oettel: *Deformation behaviour of oxide-dispersion-strengthened silver*, Materials Science and Engineering: A 234 (1997), S. 505–508.
- [15] H. Saage, M. Heilmaier und J. Eckert: *On the Orowan stress in intermetallic ODS alloys and its superposition with grain size and solid solution hardening*, Zeitschrift für Metallkunde 96 (2005), S. 801–806.
- [16] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida und M. Fujiwara: *Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials*, Journal of Nuclear Materials 204 (1993), S. 65–73.
- [17] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, T. Nishida, M. Fujiwara und K. Asabe: *Tube manufacturing and mechanical properties of oxide dispersion strengthened ferritic steel*, Journal of Nuclear Materials 204 (1993), S. 74–80.
- [18] J. H. Schneibel, C. T. Liu, M. K. Miller, M. J. Mills, P. Sarosi, M. Heilmaier und D. Sturm: *Ultrafine-grained nanocluster-strengthened alloys with unusually high creep strength*, Scripta Materialia 61 (2009), S. 793–796.
- [19] J. H. Schneibel, M. Heilmaier, W. Blum, G. Hasemann und T. Shanmugasundaram: *Temperature dependence of the strength of fine- and ultrafine-grained materials*, Acta Materialia 59 (2011), S. 1300–1308.
- [20] J. H. Schneibel und M. Heilmaier: *Hall-Petch Breakdown at Elevated Temperatures*, Materials Transactions 55 (2014), S. 44–51.
- [21] D. J. Larson, P. J. Maziasz, I. S. Kim und K. Miyahara: *Three-dimensional atom probe observation of nanoscale titanium-oxygen clustering in an oxide-dispersion-strengthened Fe-12Cr-3W-0.4Ti+ Y2O3 ferritic alloy*, Scripta Materialia 44 (2001), S. 359–364.
- [22] M. K. Miller, E. A. Kenik, K. F. Russell, L. Heatherly, D. T. Hoelzer und P. J. Maziasz: *Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys*, Materials Science and Engineering: A 353 (2003), S. 140–145.
- [23] G. R. Odette: *Recent Progress in Developing and Qualifying Nanostructured Ferritic Alloys for Advanced Fission and Fusion Applications*, JOM 66 (2014), S. 2427–2441.
- [24] M. P. Phaniraj, D.-I. Kim, J.-H. Shim und Y. W. Cho: *Microstructure development in mechanically alloyed yttria dispersed austenitic steels*, Acta Materialia 57 (2009), S. 1856–1864.
- [25] Y. Xu, Z. Zhou, M. Li und P. He: *Fabrication and characterization of ODS austenitic steels*, Journal of Nuclear Materials 417 (2011), S. 283–285.
- [26] Z. Zhou, S. Yang, W. Chen, L. Liao und Y. Xu: *Processing and characterization of a hiped oxide dispersion strengthened austenitic steel*, Journal of Nuclear Materials 428 (2012), S. 31–34.
- [27] L. Raman, K. Gothandapani und B. S. Murty: *Austenitic Oxide Dispersion Strengthened Steels: A Review*, Defence Science Journal 66 (2016), S. 316–322.

- [28] T. Gräning, M. Rieth, J. Hoffmann und A. Möslang: *Production, microstructure and mechanical properties of two different austenitic ODS steels*, Journal of Nuclear Materials 487 (2017), S. 348–361.
- [29] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015, S. 107.
- [30] B. Predel: *Cr - Fe (Chromium - Iron)*. In: *B - Ba ... Cu - Zr*; B. Predel (Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg/Berlin, 2012, S. 1.
- [31] J.-J. Huet, L. Coheur, A. D. Bremaecker, L. D. Wilde, J. Gedopt, W. Hendrix und W. Vandermeulen: *Fabrication and Mechanical Properties of Oxide Dispersion Strengthening Ferritic Alloy Canning Tubes for Fast Reactor Fuel Pins*, Nuclear Technology 70 (1985), S. 215–219.
- [32] J. R. Groza und J. C. Gibeling: *Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper*, Materials Science and Engineering: A 171 (1993), S. 115–125.
- [33] B. Predel: *O-Y (Oxygen-Yttrium)*. In: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys · Ni-Np - Pt-Zr*; O. Madelung (Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg/Berlin, 1998, S. 1–3.
- [34] T. Okuda und M. Fujiwara: *Dispersion behaviour of oxide particles in mechanically alloyed ODS steel*, Journal of Materials Science Letters 14 (1995), S. 1600–1603.
- [35] S. Ukai, T. Nishida, H. Okada, T. Okuda, M. Fujiwara und K. Asabe: *Development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for FBR Core Application, (I)*, Journal of Nuclear Science and Technology 34 (1997), S. 256–263.
- [36] S. Ukai, T. Yoshitake, S. Mizuta, Y. Matsudaira, S. Hagi und T. Kobayashi: *Preliminary Tube Manufacturing of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels with Recrystallized Structure*, Journal of Nuclear Science and Technology 36 (1999), S. 710–712.
- [37] S. Ukai, T. Nishida, T. Okuda und T. Yoshitake: *R&D of oxide dispersion strengthened ferritic martensitic steels for FBR*, Journal of Nuclear Materials 258–263 (1998), S. 1745–1749.
- [38] S. Ukai, T. Nishida, T. Okuda und T. Yoshitake: *Development of Oxide Dispersion Strengthened Steels for FBR Core Application, (II)*, Journal of Nuclear Science and Technology 35 (1998), S. 294–300.
- [39] S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta und H. Nakashima: *Characterization of High Temperature Creep Properties in Recrystallized 12Cr-ODS Ferritic Steel Claddings*, Journal of Nuclear Science and Technology 39 (2002), S. 872–879.
- [40] I.-S. Kim, J. D. Hunn, N. Hashimoto, D. L. Larson, P. J. Maziasz, K. Miyahara und E. H. Lee: *Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe⁺ ion irradiation with simultaneous helium injection*, Journal of Nuclear Materials 280 (2000), S. 264–274.

- [41] R. L. Klueh, P. J. Maziasz, I. S. Kim, L. Heatherly, D. T. Hoelzer, N. Hashimoto, E. A. Kenik und K. Miyahara: *Tensile and creep properties of an oxide dispersion-strengthened ferritic steel*, Journal of Nuclear Materials 307–311 (2002), S. 773–777.
- [42] I.-S. Kim, B.-Y. Choi, C.-Y. Kang, T. Okuda, P. J. Maziasz und K. Miyahara: *Effect of Ti and W on the Mechanical Properties and Microstructure of 12% Cr Base Mechanical-alloyed Nano-sized ODS Ferritic Alloys*, ISIJ International 43 (2003), S. 1640–1646.
- [43] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik und K. F. Russell: *Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures*, Intermetallics 13 (2005), S. 387–392.
- [44] M. K. Miller, K. F. Russell und D. T. Hoelzer: *Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys*, Journal of Nuclear Materials 351 (2006), S. 261–268.
- [45] A. J. London, S. Santra, S. Amirthapandian, B. K. Panigrahi, R. M. Sarguna, S. Balaji, R. Vijay, C. S. Sundar, S. Lozano-Perez und C. R. M. Grovenor: *Effect of Ti and Cr on dispersion, structure and composition of oxide nano-particles in model ODS alloys*, Acta Materialia 97 (2015), S. 223–233.
- [46] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik und K. F. Russell: *Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957*, Journal of Nuclear Materials 329–333 (2004), S. 338–341.
- [47] R. L. Klueh, J. P. Shingledecker, R. W. Swindeman und D. T. Hoelzer: *Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys*, Journal of Nuclear Materials 341 (2005), S. 103–114.
- [48] C. Capdevila, M. K. Miller, K. F. Russell, J. Chao und J. L. González-Carrasco: *Phase separation in PM 2000™ Fe-base ODS alloy: Experimental study at the atomic level*, Materials Science and Engineering: A 490 (2008), S. 277–288.
- [49] R. Lindau, A. Möslang, M. Rieth, M. Klimiankou, E. Materna-Morris, A. Alamo, A.-A. F. Tavassoli, C. Cayron, A.-M. Lancha, P. Fernandez, N. Baluc, R. Schäublin, E. Diegele, G. Filacchioni, J. W. Rensman, B. v. d. Schaaf, E. Lucon und W. Dietz: *Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts*, Fusion Engineering and Design 75 (2005), S. 989–996.
- [50] J. Rösler, H. Harders und M. Bäker: *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016, S. 414.
- [51] A. W. Bowen und G. M. Leak: *Solute diffusion in alpha- and gamma-iron*, Metallurgical Transactions 1 (1970), S. 1695–1700.
- [52] M. Wang, Z. Zhou, H. Sun, H. Hu und S. Li: *Effects of plastic deformations on microstructure and mechanical properties of ODS-310 austenitic steel*, Journal of Nuclear Materials 430 (2012), S. 259–263.
- [53] Y. Miao, K. Mo, Z. Zhou, X. Liu, K.-C. Lan, G. Zhang, M. K. Miller, K. A. Powers und J. F. Stubbins: *Size-dependent characteristics of ultra-fine oxygen-enriched nanoparticles in austenitic steels*, Journal of Nuclear Materials 480 (2016), S. 195–201.

- [54] K. Suresh, M. Nagini, R. Vijay, M. Ramakrishna, R. C. Gundakaram, A. V. Reddy und G. Sundararajan: *Microstructural studies of oxide dispersion strengthened austenitic steels*, Materials & Design 110 (2016), S. 519–525.
- [55] R. Gao, W. Ge, S. Miao, T. Zhang, X. Wang und Q. Fang: *Hot rolling and annealing effects on the microstructure and mechanical properties of ODS austenitic steel fabricated by electron beam selective melting*, Frontiers of Materials Science 10 (2016), S. 73–79.
- [56] C. Balázs, F. Gillemot, M. Horváth, F. Wéber, K. Balázs, F. C. Sahin, Y. Onüralp und Á. Horváth: *Preparation and structural investigation of nanostructured oxide dispersed strengthened steels*, Journal of Materials Science 46 (2011), S. 4598–4605.
- [57] P. Susila, D. Sturm, M. Heilmaier, B. S. Murty und V. S. Sarma: *Microstructural studies on nanocrystalline oxide dispersion strengthened austenitic (Fe-18Cr-8Ni-2W-0.25Y2O3) alloy synthesized by high energy ball milling and vacuum hot pressing*, Journal of Materials Science 45 (2010), S. 4858–4865.
- [58] T. Gräning: *Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von austenitischen ODS-Stählen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [59] M. Wang, Z. Zhou, H. Sun, H. Hu und S. Li: *Microstructural observation and tensile properties of ODS-304 austenitic steel*, Materials Science and Engineering: A 559 (2013), S. 287–292.
- [60] M. Wang, H. Sun, L. Zou, G. Zhang, S. Li und Z. Zhou: *Structural evolution of oxide dispersion strengthened austenitic powders during mechanical alloying and subsequent consolidation*, Powder Technology 272 (2015), S. 309–315.
- [61] K. Oka, S. Ohnuki, S. Yamashita, N. Akasaka, S. Ohtsuka und H. Tanigawa: *Structure of Nano-Size Oxides in ODS Steels and Its Stability under Electron Irradiation*, Materials Transactions 48 (2007), S. 2563–2566.
- [62] Verein Deutscher Eisenhüttenleute VDEh: *Stahl-Eisen-Liste: Register europäischer Stähle*. 11. Auflage, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 2003.
- [63] H. Oka, M. Watanabe, S. Ohnuki, N. Hashimoto, S. Yamashita und S. Ohtsuka: *Effects of milling process and alloying additions on oxide particle dispersion in austenitic stainless steel*, Journal of Nuclear Materials 447 (2014), S. 248–253.
- [64] X. Mao, K. H. Oh und J. Jang: *Evolution of ultrafine grained microstructure and nano-sized semi-coherent oxide particles in austenitic oxide dispersion strengthened steel*, Materials Characterization 117 (2016), S. 91–98.
- [65] M. P. Phaniraj, D.-I. Kim, J.-H. Shim und Y. W. Cho: *Cyclic oxidation of yttria dispersed austenitic stainless steels*, Corrosion Science 52 (2010), S. 3573–3576.
- [66] L. Straßberger, A. Chauhan, T. Gräning, S. Czink und J. Aktaa: *High-temperature low-cycle fatigue behavior of novel austenitic ODS steels*, International Journal of Fatigue 93 (2016), S. 194–200.
- [67] X. Mao, S. H. Kang, T. K. Kim, S. C. Kim, K. H. Oh und J. Jang: *Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Austenitic Oxide Dispersion Strengthened Steel*, Metallurgical and Materials Transactions A 47 (2016), S. 5334–5343.

- [68] S. F. Li, Z. J. Zhou, L. F. Zhang, L. W. Zhang, H. L. Hu, M. Wang und G. M. Zhang: *Corrosion behavior of a 304-oxide dispersion strengthened austenitic stainless steel in supercritical water*, *Materials and Corrosion* 67 (2016), S. 264–270.
- [69] D. V. Kudashov, U. Martin, M. Heilmaier und H. Oettel: *Creep behaviour of ultrafine-grained oxide dispersion strengthened copper prepared by cryomilling*, *Materials Science and Engineering: A* 387–389 (2004), S. 639–642.
- [70] D. V. Kudashov, H. Baum, U. Martin, M. Heilmaier und H. Oettel: *Microstructure and room temperature hardening of ultra-fine-grained oxide-dispersion strengthened copper prepared by cryomilling*, *Materials Science and Engineering: A* 387–389 (2004), S. 768–771.
- [71] C. Suryanarayana: *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science* 46 (2001), S. 1–184.
- [72] R. B. Schwarz: *Microscopic Model for Mechanical Alloying*, *Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials* 269–272 (1998), S. 665–674.
- [73] M. J. Alinger, G. R. Odette und D. T. Hoelzer: *On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostuctured ferritic alloys*, *Acta Materialia* 57 (2009), S. 392–406.
- [74] C. A. Williams, D. Haley, E. A. Marquis, G. D. W. Smith und M. P. Moody: *Defining clusters in APT reconstructions of ODS steels*, *Ultramicroscopy* 132 (2013), S. 271–278.
- [75] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini und M. Ohyanagi: *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*, *Journal of Materials Science* 41 (2006), S. 763–777.
- [76] M. K. Miller: *Atom probe tomography: Analysis at the atomic level*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000, S. 85–117.
- [77] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney und S. P. Ringer: *Atom Probe Microscopy*. Springer Science+Business Media, New York, 2012, S. 29–68.
- [78] D. J. Larson, T. J. Prosa, R. M. Ulfing, B. P. Geiser und T. F. Kelly: *Local Electrode Atom Probe Tomography: A User's Guide*. Springer Science+Business Media, New York, 2013, S. 55–77.
- [79] M. K. Miller und R. G. Forbes: *Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe*. Springer Science+Business Media, New York, 2014, S. 33–46.
- [80] M. K. Miller und R. G. Forbes: *Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe*. Springer Science+Business Media, New York, 2014, S. 280–285.
- [81] M. K. Miller und R. G. Forbes: *Atom-Probe Tomography: The Local Electrode Atom Probe*. Springer Science+Business Media, New York, 2014, S. 317–322.
- [82] D. Vaumousse, A. Cerezo und P. J. Warren: *A procedure for quantification of precipitate microstructures from three-dimensional atom probe data*, *Ultramicroscopy* 95 (2003), S. 215–221.

- [83] A. Heinrich, T. Al-Kassab und R. Kirchheim: *Investigation of the early stages of decomposition of Cu-0.7at.% Fe with the tomographic atom probe*, Materials Science and Engineering: A 353 (2003), S. 92–98.
- [84] C. A. Williams, E. A. Marquis, A. Cerezo und G. D. W. Smith: *Nanoscale characterisation of ODS-Eurofer 97 steel: An atom-probe tomography study*, Journal of Nuclear Materials 400 (2010), S. 37–45.
- [85] G. Gottstein: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2014, S. 224.
- [86] G. Gottstein: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2014, S. 272–281.
- [87] W. F. Hosford: *Mechanical Behavior of Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, S. 189.
- [88] J. Rösler, H. Harders und M. Bäker: *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016, S. 200–202.
- [89] P. M. Hazzledine: *Direct versus indirect dispersion hardening*, Scripta Metallurgica et Materialia 26 (1992), S. 57–58.
- [90] C. S. Smith: *Grains, phases, and interfaces - An interpretation of microstructure*, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 175 (1948), S. 15–51.
- [91] E. O. Hall: *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*, Proceedings of the Physical Society. Section B 64 (1951), S. 747–753.
- [92] B. P. Kashyap: *Towards interrelationship of grain size, cell parameters and flow stress in type 316L stainless steel*, Acta Materialia 50 (2002), S. 2413–2427.
- [93] U. F. Kocks, A. S. Argon und M. F. Ashby: *Thermodynamics and kinetics of slip*, Progress in Materials Science 19 (1975), S. 1–291.
- [94] A. F. Padilha und P. R. Rios: *Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels*, ISIJ International 42 (2002), S. 325–327.
- [95] Karlsruher Institut für Technologie: *Programm Energieeffizienz, Materialien und Ressourcen (EMR)*, unter: <http://www.emr.kit.edu/169.php> (abgerufen am: 17.07.2017).
- [96] D. T. Hoelzer, J. Bentley, M. A. Sokolov, M. K. Miller, G. R. Odette und M. J. Alinger: *Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys*, Journal of Nuclear Materials 367–370 (2007), S. 166–172.
- [97] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney und S. P. Ringer: *Atom Probe Microscopy*. Springer Science+Business Media, New York, 2012, S. 96–100.
- [98] P. Eckerlin und H. Kandler: *Structure Data of Elements and Intermetallic Phases · Ac - Mn*. In: *Structure Data of Elements and Intermetallic Phases*; K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1971, S. 1–15.

Literaturverzeichnis

- [99] P. Eckerlin und H. Kandler: *Structure Data of Elements and Intermetallic Phases · Mo - Zr*. In: *Structure Data of Elements and Intermetallic Phases*; K.-H. Hellwege und A. M. Hellwege (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1971, S. 16–30.
- [100] Y. Kimura, S. Takaki, S. Suejima, R. Uemori und H. Tamehiro: *Ultra Grain Refining and Decomposition of Oxide during Super-heavy Deformation in Oxide Dispersion Ferritic Stainless Steel Powder*, ISIJ International 39 (1999), S. 176–182.
- [101] J. B. Nelson und D. P. Riley: *An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals*, Proceedings of the Physical Society 57 (1945), S. 160.
- [102] S. A. Danilkin, M. Hölzel, H. Fuess, H. Wipf, T. J. Udovic, J. J. Rush, V. E. Antonov und V. G. Gavriljuk: *Crystal structure and lattice dynamics of hydrogen-loaded austenitic steel*, Journal de Physique IV (Proceedings) 112 (2003), S. 407–410.
- [103] B. Predel: *Cr-Fe (Chromium-Iron)*. In: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys · Cr-Cs - Cu-Zr*; O. Madelung (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1994, S. 1–10.
- [104] B. Predel: *Fe-Ti (Iron-Titanium)*. In: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys · Dy-Er - Fr-Mo*; O. Madelung (Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg/Berlin, 1998, S. 1–7.
- [105] B. Predel: *Fe-N (Iron-Nitrogen)*. In: *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys · Dy-Er - Fr-Mo*; O. Madelung (Hrsg.), Springer-Verlag, Heidelberg/Berlin, 1998, S. 1–7.
- [106] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer und G. Teichert: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage, Wiesbaden, 2009, S. 273–280.
- [107] G. K. Williamson und W. H. Hall: *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*, Acta Metallurgica 1 (1953), S. 22–31.
- [108] T. Ungár: *Dislocation model of strain anisotropy*, Powder Diffraction 23 (2008), S. 125–132.
- [109] A. Benghalem und D. G. Morris: *Milling and mechanical alloying of copper and some solution alloys seen as a thermomechanical process*, Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994), S. 4071–4081.
- [110] W. F. Hosford: *Mechanical Behavior of Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005, S. 31.
- [111] M. Kamaya: *A procedure for estimating Young's modulus of textured polycrystalline materials*, International Journal of Solids and Structures 46 (2009), S. 2642–2649.
- [112] G. E. Dieter: *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1961, S. 52–60.
- [113] J. P. Hirth und J. Lothe: *Theory of Dislocations*. John Wiley & Sons, New York, 1982, S. 236.

- [114] G. K. Williamson und R. E. Smallman: *III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum*, Philosophical Magazine 1 (1956), S. 34–46.
- [115] G. E. Dieter: *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1961, S. 281.
- [116] M. J. Alinger, G. R. Odette und D. T. Hoelzer: *The development and stability of Y-Ti-O nanoclusters in mechanically alloyed Fe-Cr based ferritic alloys*, Journal of Nuclear Materials 329 (2004), S. 382–386.
- [117] C. Heintze, M. Hernández-Mayoral, A. Ulbricht, F. Bergner, A. Shariq, T. Weissgärber und H. Frielinghaus: *Nanoscale characterization of ODS Fe-9%Cr model alloys compacted by spark plasma sintering*, Journal of Nuclear Materials 428 (2012), S. 139–146.
- [118] B. Gault, M. Müller, A. La Fontaine, M. P. Moody, A. Shariq, A. Cerezo, S. P. Ringer und G. D. W. Smith: *Influence of surface migration on the spatial resolution of pulsed laser atom probe tomography*, Journal of Applied Physics 108 (2010), 044904.
- [119] E. A. Marquis: *Core/shell structures of oxygen-rich nanofeatures in oxide-dispersion strengthened Fe-Cr alloys*, Applied Physics Letters 93 (2008), 181904.
- [120] E. A. Marquis und F. Vurpillot: *Chromatic Aberrations in the Field Evaporation Behavior of Small Precipitates*, Microscopy and Microanalysis 14 (2008), S. 561–570.
- [121] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney und S. P. Ringer: *Atom Probe Microscopy*. Springer Science+Business Media, New York, 2012, S. 185–188.
- [122] C. Oberdorfer und G. Schmitz: *On the Field Evaporation Behavior of Dielectric Materials in Three-Dimensional Atom Probe: A Numeric Simulation*, Microscopy and Microanalysis 17 (2011), S. 15–25.
- [123] A. J. London, S. Lozano-Perez, M. P. Moody, S. Amirthapandian, B. K. Panigrahi, C. S. Sundar und C. R. M. Grovenor: *Quantification of oxide particle composition in model oxide dispersion strengthened steel alloys*, Ultramicroscopy 159 (2015), S. 360–367.
- [124] G. Ressel, S. Primig und H. Leitner: *The evolution of Y distribution during the processing route of mechanically alloyed iron studied by means of atom probe tomography*, International Journal of Materials Research 104 (2013), S. 1088–1095.
- [125] C. A. Williams, P. Unifantowicz, N. Baluc, G. D. W. Smith und E. A. Marquis: *The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing*, Acta Materialia 61 (2013), S. 2219–2235.
- [126] G. Gottstein: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2014, S. 327.
- [127] F. J. Humphreys und M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier Ltd, Oxford, 2004, S. 178–185.
- [128] F. R. N. Nabarro, Z. S. Basinski und D. B. Holt: *The plasticity of pure single crystals*, Advances in Physics 13 (1964), S. 193–323.

Literaturverzeichnis

- [129] V. Vitek: *Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals*, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics 18 (1968), S. 773–786.
- [130] V. Vitek, R. C. Perrin und D. K. Bowen: *The core structure of $\frac{1}{2}(111)$ screw dislocations in b.c.c. crystals*, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics 21 (1970), S. 1049–1073.
- [131] J. W. Simmons: *Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels*, Materials Science and Engineering: A 207 (1996), S. 159–169.
- [132] C. A. Williams, G. D. W. Smith und E. A. Marquis: *The effect of Ti on the coarsening behavior of oxygen-rich nanoparticles in oxide-dispersion-strengthened steels after annealing at 1200 °C*, Scripta Materialia 67 (2012), S. 108–111.
- [133] M. Klimiankou, R. Lindau und A. Möslang: *TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic–martensitic steels*, Journal of Nuclear Materials 329–333 (2004), S. 347–351.
- [134] M. Klimiankou, R. Lindau und A. Möslang: *HRTEM study of yttrium oxide particles in ODS steels for fusion reactor application*, Journal of Crystal Growth 249 (2003), S. 381–387.
- [135] M. Karahka und H. J. Kreuzer: *Field evaporation of oxides: A theoretical study*, Ultramicroscopy 132 (2013), S. 54–59.
- [136] T. Boll, K. A. Unocic, B. A. Pint und K. Stiller: *Interfaces in Oxides Formed on NiAlCr Doped with Y, Hf, Ti, and B*, Microscopy and Microanalysis 23 (2017), S. 396–403.
- [137] P. A. Manohar, M. Ferry und T. Chandra: *Five Decades of the Zener Equation*, ISIJ International 38 (1998), S. 913–924.
- [138] P. R. Rios: *A theory for grain-boundary pinning by particles*, Acta Metallurgica 35 (1987), S. 2805–2814.
- [139] H. J. Frost und M. F. Ashby: *Deformation-Mechanism Maps: the Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*. Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 62–63.
- [140] S. Takaki, K. Kawasaki und Y. Kimura: *Mechanical properties of ultra fine grained steels*, Journal of Materials Processing Technology 117 (2001), S. 359–363.
- [141] G. Gottstein: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2014, S. 261–265.
- [142] C. G. Rhodes und A. W. Thompson: *The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels*, Metallurgical Transactions A 8 (1977), S. 1901–1906.
- [143] I. Karaman, H. Sehitoglu, K. Gall, Y. I. Chumlyakov und H. J. Maier: *Deformation of single crystal Hadfield steel by twinning and slip*, Acta Materialia 48 (2000), S. 1345–1359.
- [144] F. J. Humphreys und M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Elsevier Ltd, Oxford, 2004, S. 16.

- [145] K. L. Johnson: *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2003, S. 177.
- [146] M. Chauhan und F. A. Mohamed: *Investigation of low temperature thermal stability in bulk nanocrystalline Ni*, *Materials Science and Engineering: A* 427 (2006), S. 7–15.
- [147] J. H. Schneibel, C. T. Liu, D. T. Hoelzer, M. J. Mills, P. Sarosi, T. Hayashi, U. Wendt und H. Heyse: *Development of porosity in an oxide dispersion-strengthened ferritic alloy containing nanoscale oxide particles*, *Scripta Materialia* 57 (2007), S. 1040–1043.
- [148] Scientific Group Thermodata Europe (SGTE): *Ternary System Cr-Fe-Ni*. In: *Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data*; P. Franke und H. J. Seifert (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2012, S. 386–400.
- [149] R. L. Coble: *A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials*, *Journal of Applied Physics* 34 (1963), S. 1679–1682.
- [150] G. Gottstein: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2014, S. 292–295.
- [151] J. Rösler und E. Arzt: *A New Model-Based Creep Equation for Dispersion Strengthened Materials*, *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990), S. 671–683.
- [152] J. H. Schröder und E. Arzt: *Weak Beam Studies of Dislocation/Dispersoid Interaction in an ODS Superalloy*, *Scripta Metallurgica* 19 (1985), S. 1129–1134.
- [153] J. H. Schröder: *Elektronenmikroskopische Untersuchung des Hochtemperatur-Härtungsmechanismus in einer ODS-Superlegierung*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1987.
- [154] W. Blum und X. H. Zeng: *A simple dislocation model of deformation resistance of ultrafine-grained materials explaining Hall-Petch strengthening and enhanced strain rate sensitivity*, *Acta Materialia* 57 (2009), S. 1966–1974.
- [155] W. Blum und X. H. Zeng: *Corrigendum to "A simple dislocation model of deformation resistance of ultrafine-grained materials explaining Hall-Petch strengthening and enhanced strain rate sensitivity" [1]*, *Acta Materialia* 59 (2011), S. 6205–6206.
- [156] S. V. Raj und G. M. Pharr: *A compilation and analysis of data for the stress dependence of the subgrain size*, *Materials Science and Engineering* 81 (1986), S. 217–237.
- [157] K. Takeda, N. Nakada, T. Tsuchiyama und S. Takaki: *Effect of Interstitial Elements on Hall-Petch Coefficient of Ferritic Iron*, *ISIJ International* 48 (2008), S. 1122–1125.
- [158] G. Gottstein: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2014, S. 268.
- [159] G. R. Odette, M. J. Alinger und B. D. Wirth: *Recent Developments in Irradiation-Resistant Steels*, *Annual Review of Materials Research* 38 (2008), S. 471–503.
- [160] G. Gottstein: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik - Physikalische Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2014, S. 94.
- [161] A. Kauffmann: *Gefügeverfeinerung durch mechanische Zwillingsbildung in Kupfer und Kupfermischkristalllegierungen*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2014.

Literaturverzeichnis

- [162] ASTM International: *ASTM Standard E2627-13: Standard Practice for Determining Average Grain Size Using Electron Backscatter Diffraction (EBSD) in Fully Recrystallized Polycrystalline Materials* (2013).

11 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Partikelgröße im ferritischen ODS-Stahl Fe-12Cr-0,25Y₂O₃ in Abhängigkeit der Mikrolegierungselemente (nach [3]).
- Abbildung 2: Schematische Darstellung der Vorgänge beim Aufprall der Mahlkugel auf die Mahlbecherwand während des mechanischen Legierens.
- Abbildung 3: Prinzipieller Aufbau einer Atomsonde mit Lochgegenelektrode und Reflektron.
- Abbildung 4: Darstellung der Partikelidentifizierung mittels der Methode des maximalen Abstandes im zweidimensionalen Fall. a: Definition der Partikel mit d_{\max} um alle Partikelionen (blau). b: Bestimmung aller Nicht-Partikelionen im Abstand l um die Partikelionen (gelb). c: Entfernung der Ionen (gelb-rot gestreift) aus dem Partikel, die im Abstand d_{er} um alle Ionen (rot) liegen, die nach den vorherigen Schritten nicht zum Partikel gezählt wurden. Die Ionen im grauen Kasten bilden das Partikel.
- Abbildung 5: Veranschaulichung der Herstellung einer Atomsondenspitze. a: Abscheiden von Pt an der ausgewählten Stelle. b: Schneiden des Probenriegels mit dem Ionenstrahl. c: Herausheben des Probenriegels mithilfe eines Mikromanipulators. d: Vorgeformter Si-Kegel für das Absetzen des Probenriegels. e und f: Absetzen des Probenriegels auf dem Si-Kegel. g: Abgeschnittener Teil des Probenriegels vor dem Dünnen. h und i: Gedünnte Spitze nach dem ersten und dritten Schritt. j: Finale Spitze nach der Entfernung des durch Ga-Ionen geschädigten Bereichs an der Oberfläche.
- Abbildung 6: BSE-Aufnahmen der Pulverteilchen nach dem Mahlen mit hohem Kontrast zur Größenbestimmung. Pulverteilchen sind in den Aufnahmen weiß, das Einbettmittel schwarz. a: Fe14 UM, b: Fe14 BM, c: Fe25/20 RT, d: Fe16/16 RT, e: Fe25/20 CT4 und f: Fe25/20 CT16.
- Abbildung 7: Röntgendiffraktogramm des mechanisch legierten Pulvers von Fe14 BM im Vergleich zu den Diffraktogrammen der elementaren Ausgangspulver.
- Abbildung 8: Röntgendiffraktogramme der aus elementaren Pulvern hergestellten, austenitischen Legierungen Fe25/20 RT und Fe16/16 RT nach dem mechanischen Legieren im Vergleich zu den elementaren Ausgangspulvern.
- Abbildung 9: Röntgendiffraktogramme der aus vorlegiertem Pulver hergestellten, austenitischen Legierungen Fe25/20 CT4 und Fe25/20 CT16 nach dem mechanischen Legieren im Vergleich zum vorlegierten Ausgangspulver Fe25Cr20Ni.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 10: Klassische Williamson-Hall-Auftragung des LaB_6 -Pulvers zur Bestimmung der gerätespezifischen Reflexverbreiterung.
- Abbildung 11: Klassische Williamson-Hall-Auftragung der mechanisch legierten Pulver im Vergleich zu den elementaren Ausgangspulvern und der gasverdünsten Vorlegierung $\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}$.
- Abbildung 12: $_{hkl}$ -normierte Williamson-Hall-Auftragung der mechanisch legierten Pulver.
- Abbildung 13: BSE-Aufnahmen im Elementkontrast der Pulverteilchen nach dem mechanischen Legieren: (a) Fe_{14} UM, (b) Fe_{14} BM, (c) $\text{Fe}_{25}/20$ RT, (d) $\text{Fe}_{16}/16$ RT, (e) $\text{Fe}_{25}/20$ CT4 und (f) $\text{Fe}_{25}/20$ CT16.
- Abbildung 14: Repräsentatives Massenspektrum einer Atomsondenspitze der Legierung Fe_{14} UM.
- Abbildung 15: a: Rekonstruierte Spitze der Legierung Fe_{14} BM im mechanisch legierten Zustand. b: Vergrößerter Ausschnitt des in der Fe-Rekonstruktion eingezeichneten Würfels zur Verdeutlichung der vorliegenden Partikel.
- Abbildung 16: Rekonstruierte Spitze der Legierung $\text{Fe}_{25}/20$ RT im mechanisch legierten Zustand.
- Abbildung 17: a: Rekonstruktion einer Atomsondenspitze von $\text{Fe}_{25}/20$ RT im konsolidierten Zustand. b: Anzahl gefundener Partikel im experimentellen und im simulierten Datensatz in Abhängigkeit der Partikelionenzahl der Partikel ($d_{\max} = 0,6$ nm). c: d_{\max} - N_{\min} -Wertepaare für den Datensatz und die aus der Methode des maximalen Abstandes resultierende Partikelanzahl. Der blaue Pfeil markiert die schließlich ausgewählten Werte für d_{\max} und N_{\min} .
- Abbildung 18: Bestimmung von d_{\max} und N_{\min} in mechanisch legierten Pulvern nach [73]. Die unterbrochene schwarze Linie markiert den Grenzwert bei 0,99, die unterbrochene rote Linie markiert den gewählten Wert für d_{\max} .
- Abbildung 19: Röntgendiffraktogramme der konsolidierten Werkstoffe.
- Abbildung 20: a: Klassische Williamson-Hall-Auftragung. b: E_{hkl} -normierte Williamson-Hall-Auftragung der untersuchten Werkstoffe.
- Abbildung 21: BSE-Aufnahmen im Orientierungskontrast der konsolidierten, ferritischen ODS-Legierungen: (a) Übersichts- und (b) Detailaufnahme von Fe_{14} UM, (c) Übersichts- und (d) Detailaufnahme von Fe_{14} BM. Die gestrichelten, gelben Linien kennzeichnen mögliche ehemalige Partikelteilchenoberflächen entlang derer größere Körner ausgebildet sind.
- Abbildung 22: BSE-Aufnahmen im Orientierungskontrast der konsolidierten, austenitischen ODS-Legierungen, hergestellt aus elementaren Pulvern: (a) Übersichts- und (b) Detailaufnahme von $\text{Fe}_{25}/20$ RT, (c) Übersichts- und (d) Detailaufnahme von $\text{Fe}_{16}/16$ RT. Gelbe Pfeile kennzeichnen Körner ohne Oxide, rote Pfeile kennzeichnen Rekristallisationszwillinge.

- Abbildung 23: BSE-Aufnahmen im Orientierungscontrast der konsolidierten, austenitischen ODS-Legierungen, hergestellt aus vorlegiertem Pulver: (a) Übersichts- und (b) Detailaufnahme von Fe25/20 CT4, (c) Übersichts- und (d) Detailaufnahme von Fe25/20 CT16.
- Abbildung 24: Orientierungskarten mittels Rückstreuелектроненбеугung der Legierungen im konsolidierten Zustand: (a) Fe14 UM, (b) Fe14 BM, (c) Fe25/20 RT und (d) feinkörniger Bereich von Fe25/20 CT16. Die Konsolidierungsrichtung ist parallel zur Oberflächennormalen.
- Abbildung 25: Aus den Orientierungsabbildungen ermittelte Korngrößenverteilung. Für Fe25/20 CT16 wird nur ein feinkörniger Bereich ausgewertet.
- Abbildung 26: Ungefähre Position des aus der Probe der Legierung Fe14 BM entnommenen Riegels (SE-Aufnahme im Orientierungscontrast).
- Abbildung 27: Rekonstruierte Spitze der Legierung Fe14 UM. Der schwarze Pfeil zeigt auf eine C-reiche Korngrenze.
- Abbildung 28: Ionenverteilung in den rekonstruierten Spitzen der Legierung Fe14 BM aus (a) dem feinkörnigen und (b) dem grobkörnigen Bereich. Die schwarzen Pfeile zeigen auf C-reiche Korngrenzen.
- Abbildung 29: Rekonstruierte Spitzen von (a) Fe25/20 RT und (b) Fe16/16 RT jeweils im konsolidierten Zustand. Die schwarzen Pfeile zeigen auf C-reiche Korngrenzen.
- Abbildung 30: Ungefähre Position des Probenriegels in Fe25/20 CT16 für die APT-Spitzenherstellung (SE-Aufnahme im Orientierungscontrast).
- Abbildung 31: Ionenverteilung in rekonstruierten Spitzen des konsolidierten Zustandes von Fe25/20 CT16 (a) aus dem grobkörnigen Bereich und (b) aus dem feinkörnigen Bereich.
- Abbildung 32: Partikelgrößenverteilungen der untersuchten Legierungen. Die senkrechten, gepunkteten Linien markieren die mittleren Partikelgrößen.
- Abbildung 33: Größenabhängige Partikelzusammensetzung für (a) Fe14 UM, (b) Fe14 BM, (c) Fe25/20 RT und (d) Fe16/16 RT. In (a) und rechts der gestrichelten Linien in (b) und (d) tritt ein festes (Y:Cr):Ti:O-Verhältnis von etwa 1:1:2 auf.
- Abbildung 34: Mikrohärtigkeit der ferritischen Legierungen Fe14 UM und Fe14 BM nach dem mechanischen Legieren (MA) bzw. nach dem Konsolidieren (FAST).
- Abbildung 35: Mikrohärtigkeit der austenitischen ODS-Stähle aus elementaren Pulvern sowie aus vorlegiertem Pulver nach dem mechanischen Legieren (MA) und nach dem Konsolidieren (FAST). Angegeben ist auch die Mikrohärtigkeit der gasverdünsten Vorlegierung (GA).

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 36: Technische Spannungs-Dehnungs-Diagramme (a) der ferritischen Legierung Fe14 UM und (b) der austenitischen Legierung Fe25/20 RT jeweils im konsolidierten Zustand. Alle Versuche werden mit einer anfänglichen Dehnrates $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ durchgeführt.
- Abbildung 37: Berechnete Raumtemperatur-Beiträge der verschiedenen Härtungsmechanismen der konsolidierten ODS-Legierungen im Vergleich zur experimentell bestimmten 0,2 %-Dehngrenze.
- Abbildung 38: Korrelation zwischen 7 %-Dehngrenze und Härte für die mechanisch legierten Pulver und die konsolidierten Zustände der untersuchten Proben.
- Abbildung 39: Orientierungsabbildungen mittels Rückstreuелектроненбеугung an Fe25/20 RT (a) nach dem Konsolidieren sowie (b) nach einer Wärmebehandlung für 1000 h bei 1000 °C. Die schwarzen Pfeile zeigen auf Rekristallisationszwillinge.
- Abbildung 40: Elementverteilung in einer Atomsondenspitze der Legierung Fe25/20 RT nach einer Wärmebehandlung von 1000 h bei 1000 °C.
- Abbildung 41: Chemische Zusammensetzung der Partikel in Fe25/20 RT nach einer Wärmebehandlung bei 1000 °C für 1000 h.
- Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der 0,2 %-Dehngrenzen der untersuchten ODS-Legierungen.
- Abbildung 43: Berechnete 0,2 %-Dehngrenzen infolge der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls sowie nach dem Coble- und dem BZ-Modell für die Legierungen (a) Fe14 UM und (b) Fe25/20 RT.
- Abbildung 44: Graphische Darstellung der Unsicherheiten bei der Berechnung des Beitrages der Versetzungshärtung. Die Ober- bzw. Untergrenzen ergeben sich aus einer möglichen Abweichung von k_{VS} . Die Breite der farbigen Bereiche resultiert aus der Standardabweichung der Versetzungsdichte.
- Abbildung 45: Graphische Darstellung der Unsicherheiten bei der Berechnung des Beitrages der Feinkornhärtung. Die Ober- bzw. Untergrenzen resultieren aus einer möglichen Abweichung der Hall-Petch-Konstanten. Die Breite der farbigen Bereiche resultiert aus der Standardabweichung der Korngrößenverteilung. Die Pfeile markieren die bestimmte, mittlere Korngröße.
- Abbildung 46: Schematische Darstellung der Verhältnisse zwischen d_A , r_{gz} und $r_{gz} \cdot \sqrt{5}$.
- Abbildung 47: Graphische Darstellung der Unsicherheiten bei der Berechnung des Beitrages der Partikelhärtung σ_{OR} . Die Ober- und Untergrenzen der farbigen Flächen ergeben sich aus den in Tabelle 26 genannten Standardabweichungen der Partikeldichte. Die Breite der farbigen Flächen resultiert aus der Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung.

- Abbildung 48: a: Einfluss der Aktivierungsenergie Q_{KG} für Korngrenzendiffusion im Coble-Modell. b: Einfluss der Blum und Zeng-Konstanten sowie von Q_{KG} im BZ-Modell am Beispiel von Fe25/20 RT. Die Referenzwerte von Q_{KG} sind fett eingezeichnet.
- Abbildung 49: Ergebnisse der modellkompatiblen Anpassung des temperaturabhängigen Verlaufs der 0,2 %-Dehngrenze im Druckversuch für (a) Fe14 UM und (b) Fe25/20 RT.
- Abbildung 50: Massenspektren von Fe25/20 RT im konsolidierten Zustand: alle analysierten Ionen der Spitze (oben) und alle Ionen, die Partikeln zugeordnet werden (unten).
- Abbildung 51: Massenspektren von Fe25/20 RT: im mechanisch legierten Zustand (oben) und nach einer Wärmebehandlung für 1000 h bei 1000 °C (unten).
- Abbildung 52: Massenspektren von Fe25/20 CT16 aus dem feinkörnigen Bereich (oben) und aus dem grobkörnigen Bereich (unten).
- Abbildung 53: Massenspektrum von Fe16/16 RT im konsolidierten Zustand.
- Abbildung 54: Massenspektrum von Fe14 UM im konsolidierten Zustand.
- Abbildung 55: Massenspektren von Fe14 BM im konsolidierten Zustand aus dem feinkörnigen Bereich (oben) und dem grobkörnigen Bereich (unten).
- Abbildung 56: Korngrößenverteilung in Abhängigkeit verschiedener Toleranzwinkel für (a) Fe25/20 RT nach einer Wärmebehandlung für 300 h bei 1000 °C und (b) Fe14 UM im konsolidierten Zustand. Die gestrichelte, rote Linie gibt die flächennormierte Korngröße des jeweiligen Datensatzes an.
- Abbildung 57: Winkelverteilung (a) der Kleinwinkelkorngrenzen mittels Kernel Average Misorientation und (b) der Großwinkelkorngrenzen mittels Fehlorientierungswinkel. Einige Koinzidenzlagen-Korngrenzen sind ebenfalls indiziert.
- Abbildung 58: Orientierungskarte mittels Rückstreuungselektronenbeugung der Legierung Fe16/16 RT im konsolidierten Zustand. Die Konsolidierungsrichtung ist parallel zur Oberflächennormalen.
- Abbildung 59: Spannungs-Dehnungsdiagramme aus den Druckversuchen von Fe14 BM (oben) und Fe16/16 RT (unten).
- Abbildung 60: Berechnete 0,2 %-Dehngrenzen infolge der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls, sowie nach dem Coble- und dem BZ-Modell für die Legierungen (a) Fe14 BM und (b) Fe16/16 RT.
- Abbildung 61: Modellkompatible Anpassung der Druckfestigkeit für (a) Fe14 BM und (b) Fe16/16 RT.

12 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 1: Übersicht der wichtigsten Peaküberlagerungen in ODS-Stählen.
- Tabelle 2: Nominelle Zusammensetzungen und Kurzbezeichnungen der hergestellten Legierungen (in Ma.%).
- Tabelle 3: Mittlere Pulverteilchengröße nach dem mechanischen Legieren (in μm). Der angegebene Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung der Größe aller untersuchten Pulverteilchen einer Legierung.
- Tabelle 4: O- und N-Gehalte der Ausgangspulver und der mechanisch legierten Pulver (in Ma.%, n. b. = nicht bestimmbar). Der angegebene Fehler ergibt sich aus der Standardabweichung der Untersuchung von 3 Pulverproben je Legierung.
- Tabelle 5: Vergleich der Gitterkonstanten a (in \AA) der mechanisch legierten Pulver mit den elementaren bzw. vorlegierten Ausgangspulvern sowie mit zugehörigen Referenzwerten. Der angegebene Fehler bezieht sich auf ein 95 %-Signifikanzniveau bei der Bestimmung der Gitterkonstanten aus der Nelson-Riley-Auftragung.
- Tabelle 6: Elastische Konstanten (in $1/\text{TPa}$).
- Tabelle 7: Korngrößenabschätzung der mechanisch legierten Pulver aus der Auswertung der Achsenabschnitte der E_{hkl} -normierten Williamson-Hall-Auftragung (Abbildung 12).
- Tabelle 8: Abschätzung der Gitterverzerrung ϵ und der daraus resultierenden Versetzungsdichte ρ_{VS} . Die Werte für E entstammen [108].
- Tabelle 9: Ergebnisse der Partikelanalyse an mechanisch legierten Pulverteilchen der ferritischen Legierung Fe14 UM und der austenitischen Legierung Fe25/20 RT. Die Angaben der chemischen Zusammensetzung (in At.%) beinhalten die Matrixkorrektur.
- Tabelle 10: Tatsächliche Zusammensetzung der hergestellten Legierungen nach dem Konsolidieren analysiert mittels ICP-OES (Y), Heißgasextraktion (O und N) und Funken-OES (restliche Elemente). Alle Angaben in Ma.%.
- Tabelle 11: Experimentell ermittelte Gitterkonstanten der konsolidierten Proben und ihre Änderung im Vergleich zu den entsprechenden, mechanisch legierten (MA) Pulvern. Die angegebene Unsicherheit beschreibt ein Signifikanzniveau von 95 %.
- Tabelle 12: Korngrößenabschätzung der konsolidierten Proben aus der Auswertung der Achsenabschnitte der E_{hkl} -normierten Williamson-Hall-Auftragung (Abbildung 20b).

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 13: Abschätzung der Gitterverzerrung ϵ und der daraus resultierenden Versetzungsdichte ρ_{VS} . Als Unsicherheit von m_{WH} ist die Standardabweichung angegeben. Die Unsicherheit von ρ_{VS} ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung von m_{WH} .
- Tabelle 14: Mittlere, flächennormierte Korngrößen aus Orientierungsabbildungen mittels Rückstreuелеktronenbeugung. Die angegebene Unsicherheit ergibt sich aus der Standardabweichung der Größe aller analysierten Körner der jeweiligen Legierung.
- Tabelle 15: Partikelgrößen und -dichten für verschiedene ferritische ODS-Stähle.
- Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung der Partikel im konsolidierten Zustand (in At.%). Grau hinterlegte Spalten geben die Zusammensetzung der Partikel im mechanisch legierten Zustand an. Zu 100 % fehlender Anteil sind andere Elemente, M = Metallionen.
- Tabelle 17: Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Matrix von Fe14 UM im mechanisch legierten und im konsolidierten Zustand (in Ma.%). Zu 100 % fehlender Anteil sind andere Elemente.
- Tabelle 18: Literaturwerte für die chemische Zusammensetzung (in At.%) der Partikel in einigen Legierungen im konsolidierten Zustand nach Matrixkorrektur. Zu 100 % fehlender Anteil sind andere Elemente.
- Tabelle 19: Berechnung der Zener-Korngröße d_Z ($C_Z = 1/6$). Für Fe25/20 CT16 wird nur die Korngröße im feinkörnigen Bereich ausgewertet.
- Tabelle 20: 0,2 %-Dehngrenzen der untersuchten Legierungen im Raumtemperatur-Druckversuch (in MPa).
- Tabelle 21: Parameter zur Bestimmung der Beiträge der verschiedenen Härtungsmechanismen zur 0,2 %-Dehngrenze.
- Tabelle 22: Mittlere 0,2 %-Dehngrenzen (in MPa) vor (bei 400 °C) und nach (bei 600 °C) dem Festigkeitsabfall.
- Tabelle 23: Parameter für die Anpassung der Hochtemperaturfestigkeit nach dem Coble- bzw. nach dem BZ-Modell.
- Tabelle 24: Bestimmung der Unsicherheit von σ_{VS} infolge der Unsicherheit der Versetzungsdichte (in MPa).
- Tabelle 25: Bestimmung der Unsicherheit von σ_{HP} (in MPa) infolge der Unsicherheit der Korngröße.
- Tabelle 26: Mittlere Partikeldichten ρ_P aus der Bestimmung der Partikeldichten der einzelnen Atomsondenspitzen. Als Messunsicherheit ist die Standardabweichung angegeben (in 10^{22} m^{-3}).

- Tabelle 27: Bestimmung der Unsicherheit von σ_{OR} (in MPa). Die Partikeldichte wird aus der Mittelung der Partikeldichten der einzelnen APT-Untersuchungen einer Legierung berechnet, sodass sich für σ_{OR} leicht andere Werte ergeben als bei der Bestimmung der Partikeldichte aus der Zusammenfassung aller Spitzen der entsprechenden Legierung.
- Tabelle 28: Berechnete Druckfestigkeit der untersuchten Legierungen bei Raumtemperatur, jeweils mit der aus den Summen von $\Delta\sigma_{VS}$, $\Delta\sigma_{HP}$ und $\Delta\sigma_{OR}$ resultierenden Unsicherheit. Zum Vergleich sind auch die experimentellen 0,2 %-Dehngrenzen mit ihren Standardabweichungen angegeben (in MPa).

13 Anhang

13.1 Massenspektren der Atomsondenuntersuchungen

Dieses Kapitel enthält die Massenspektren der in dieser Arbeit gezeigten Atomsondenspitzen. In den Massenspektren sind die wichtigsten Peaks gekennzeichnet, die in nahezu allen Legierungen auftreten. Die Ionenanzahl ist logarithmisch aufgetragen, sodass einige kleine, nicht gekennzeichnete Peaks sichtbar sind, deren entsprechende Ionenanzahl für die Analyse aber vernachlässigbar ist.

Abbildung 50 enthält zunächst einen Vergleich des Massenspektrums aller analysierten Ionen von Fe25/20 RT im konsolidierten Zustand mit dem Massenspektrum aller Ionen, die den Partikeln zugeordnet werden. Es wird deutlich, dass das Massenspektrum der Partikel weiterhin Fe-, Cr- und Ni-Peaks enthält. Die entsprechende Ionenanzahl wird durch die Matrixkorrektur korrigiert. Weiterhin sind die Peaks der in den Partikeln angereicherten Ionen deutlich stärker. Dabei handelt es sich u. a. um die Peaks von Y, YO, Ti, TiO, CrO, FeO, TiO₂ und CrO₂.

Abbildung 51 zeigt die Massenspektren der weiteren untersuchten Proben von Fe25/20 RT des mechanisch legierten Zustandes und des wärmebehandelten Zustandes (1000 h bei 1000 °C). Es wird deutlich, dass die identifizierte Ionenanzahl der Partikelionen (Y, YO, TiO, CrO, FeO, TiO₂ und CrO₂) im Verhältnis zur Ionenanzahl der Hauptlegierungselemente Fe, Cr und Ni während des Herstellungsprozesses und der anschließenden Wärmebehandlung kontinuierlich zunimmt.

In den Massenspektren von Fe25/20 CT16 in Abbildung 52 sind deutlich die starken Peaks von N-haltigen Ionen zu erkennen, die sich zum Großteil mit den Peaks von TiO und CrO überlagern. Peaks von Y-haltigen Ionen können nur im Massenspektrum der Probe aus dem feinkörnigen Bereich identifiziert werden.

In Abbildung 53 bis Abbildung 55 sind der Vollständigkeit halber die Massenspektren der konsolidierten Zustände von Fe16/16 RT, Fe14 UM und Fe14 BM dargestellt.

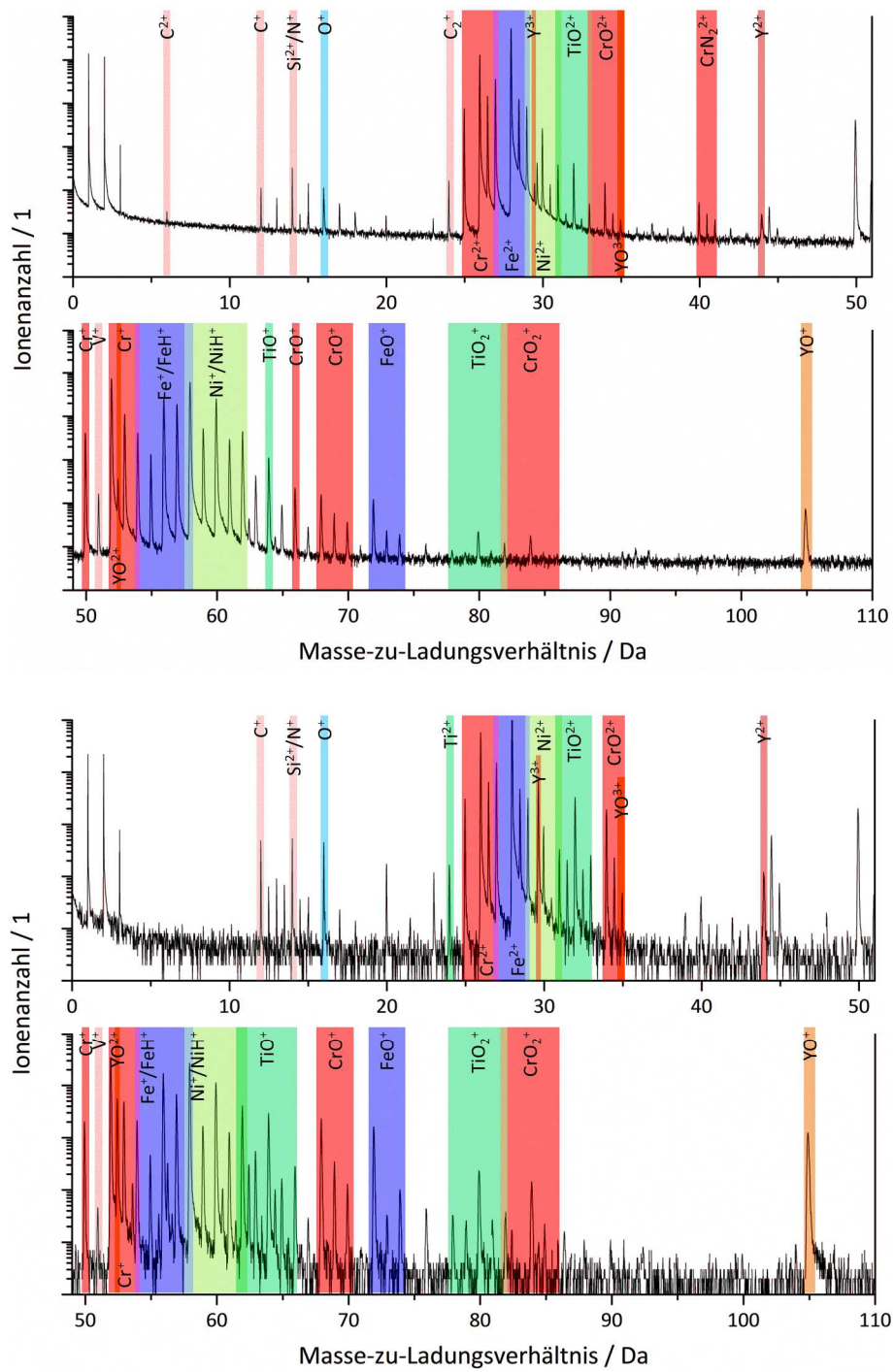


Abbildung 50: Massenspektren von Fe25/20 RT im konsolidierten Zustand: alle analysierten Ionen der Spitze (oben) und alle Ionen, die Partikeln zugeordnet werden (unten).

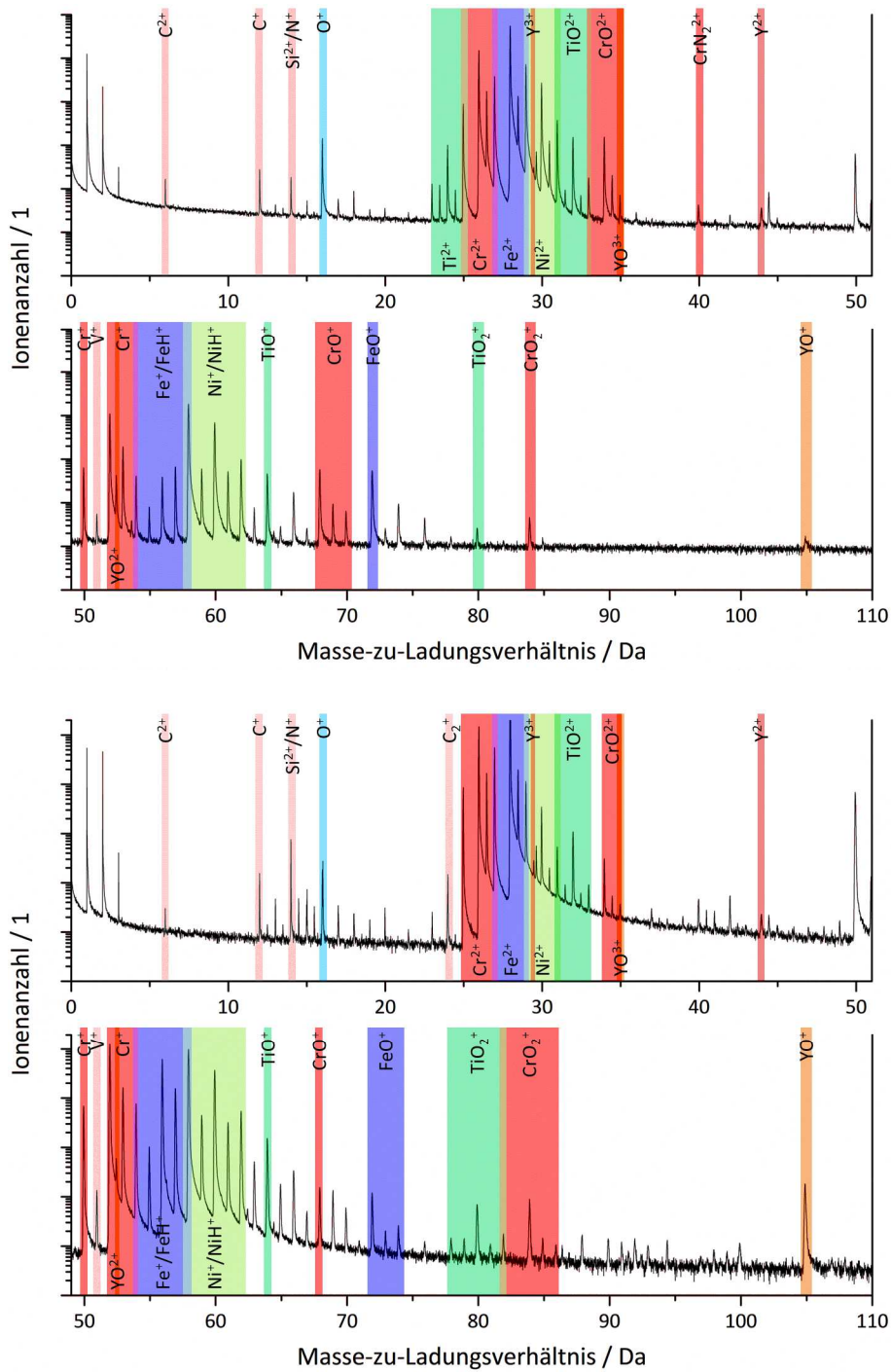


Abbildung 51: Massenspektren von Fe25/20 RT: im mechanisch legierten Zustand (oben) und nach einer Wärmebehandlung für 1000 h bei 1000 °C (unten).

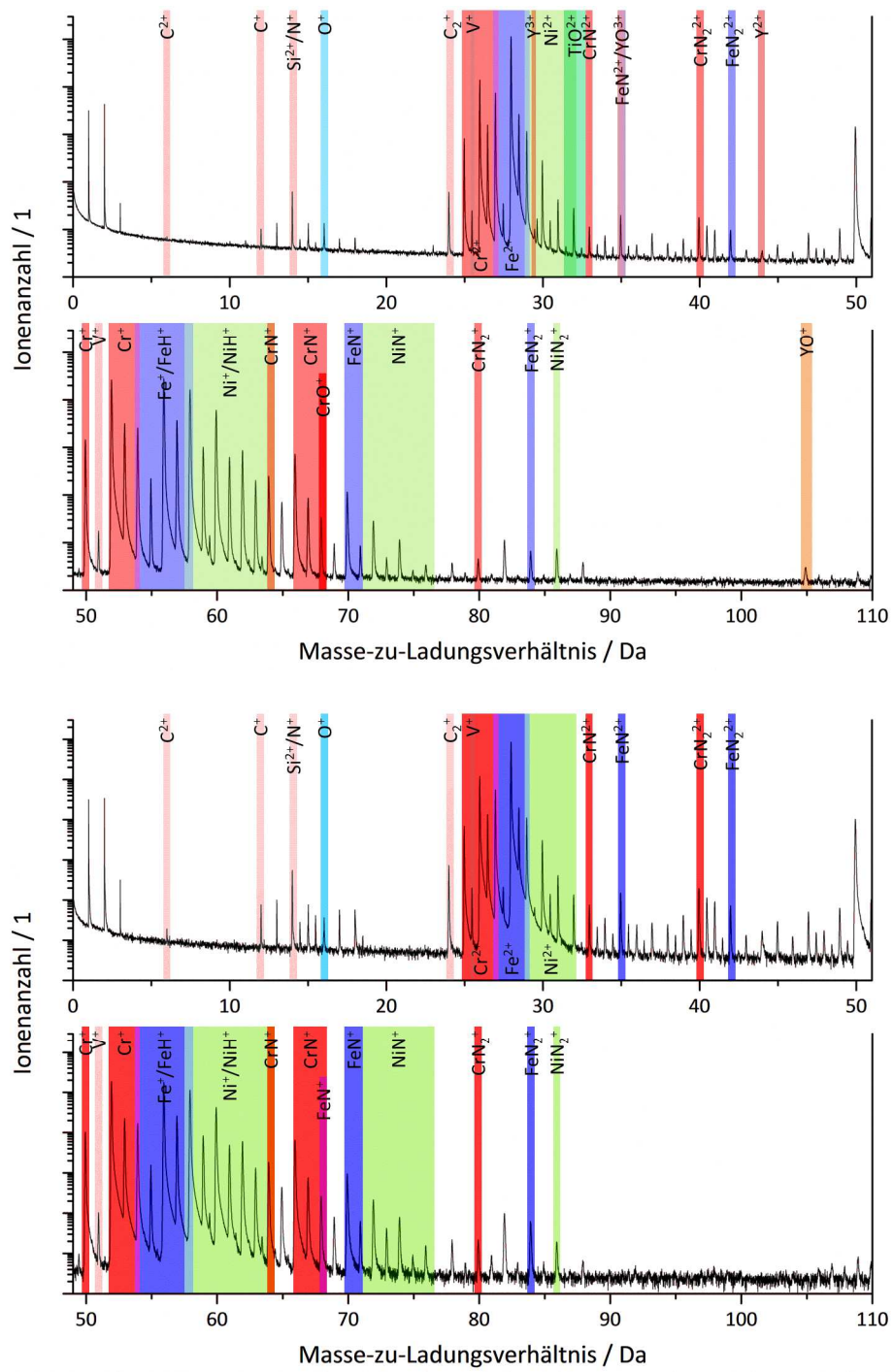


Abbildung 52: Massenspektren von Fe25/20 CT16 aus dem feinkörnigen Bereich (oben) und aus dem grobkörnigen Bereich (unten).

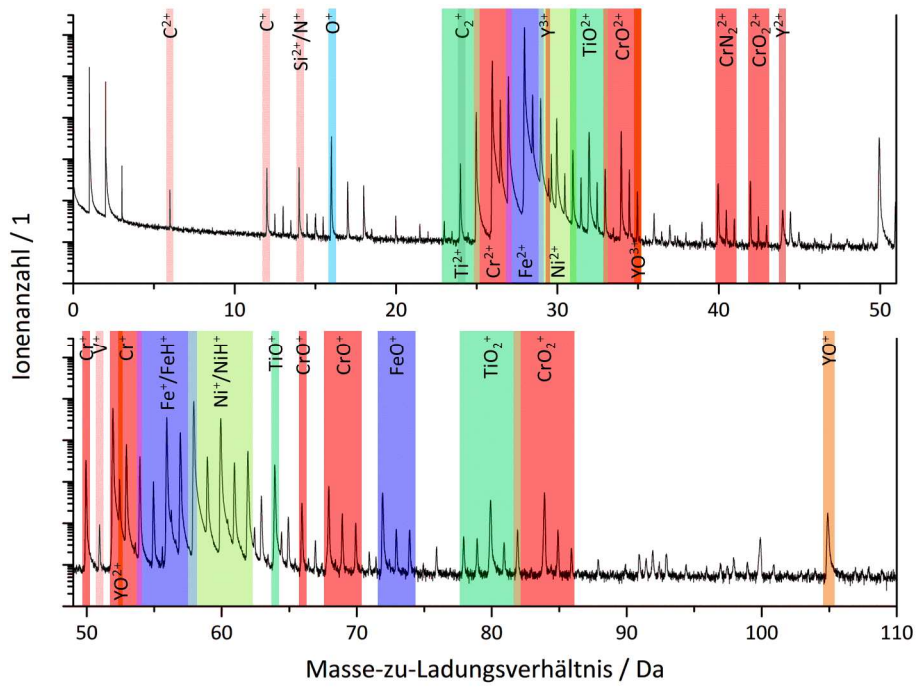


Abbildung 53: Massenspektrum von Fe16/16 RT im konsolidierten Zustand.

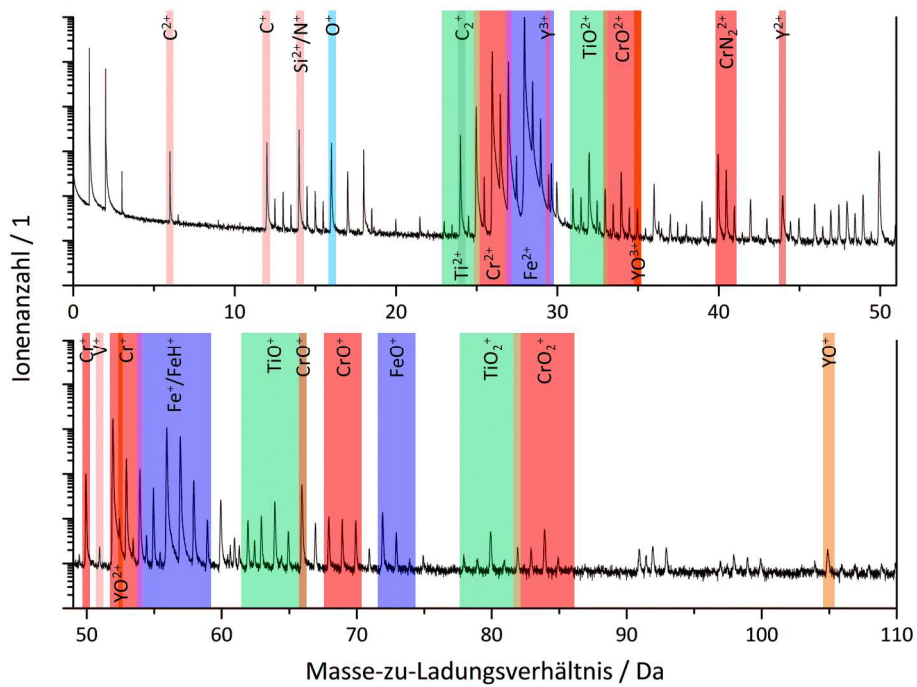


Abbildung 54: Massenspektrum von Fe14 UM im konsolidierten Zustand.

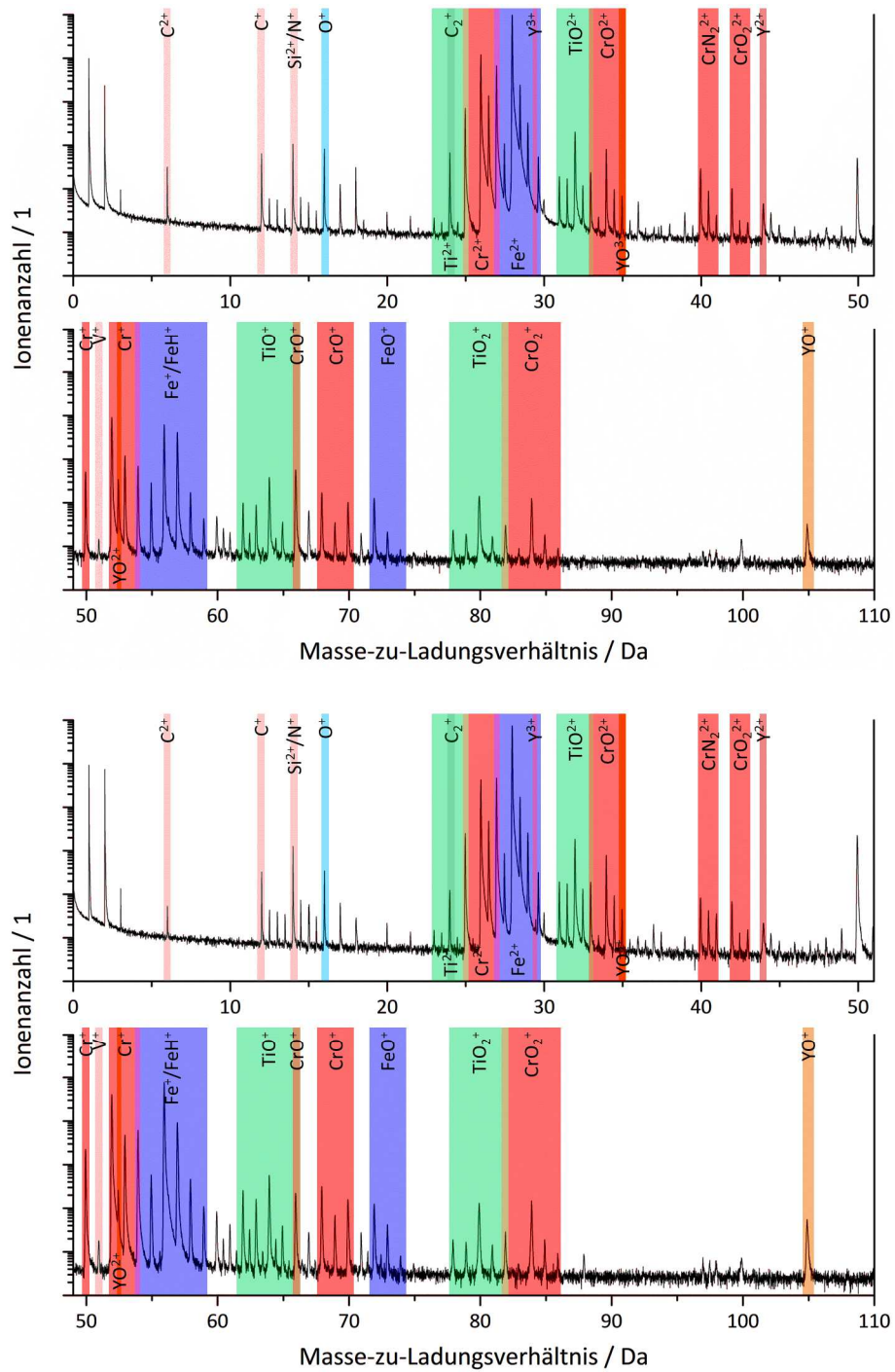


Abbildung 55: Massenspektren von Fe14 BM im konsolidierten Zustand aus dem feinkörnigen Bereich (oben) und dem grobkörnigen Bereich (unten).

13.2 Korngrößenbestimmung mittels XRD und EBSD

Bei der Korngrößenbestimmung mittels XRD und EBSD sind deutliche Unterschiede zwischen den ermittelten Werten aufgetreten. Die in Kapitel 7.2.1 mittels XRD ermittelten Korngrößen der konsolidierten Werkstoffe geben die beobachteten Größenverhältnisse in den Orientierungsabbildungen in Kapitel 7.2.3 nicht korrekt wieder. Dennoch wird davon ausgegangen, dass zumindest die für die meisten Legierungen beobachtete Größenordnung von wenigen Hundert Nanometern mit den Ergebnissen der Rückstreuungselektronenbeugung näherungsweise übereinstimmen sollte. Aus den Orientierungskarten der Rückstreuungselektronenbeugung wird die Korngröße bestimmt, indem die OIM Analysis-Software den Orientierungsunterschied zwischen zwei benachbarten Datenpunkten berechnet. Ist der Drehwinkel kleiner als der vom Nutzer vorgegebene Toleranzwinkel, werden die beiden Datenpunkte zu einem Korn gezählt. Metallphysikalisch lässt sich ein Drehwinkel von 15° als Übergang von Kleinwinkelkorn Grenzen zu Großwinkelkorn Grenzen ableiten [160]. Für die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Legierungen ist es von Bedeutung, dass möglichst alle Körner, die durch Großwinkelkorn Grenzen getrennt sind, als solche erkannt werden. Zudem wird die resultierende Korngröße ebenfalls mit zunehmendem Toleranzwinkel größer und entfernt sich von den mittels XRD ermittelten Ergebnissen. Im Folgenden wird daher untersucht, welcher Toleranzwinkel gewählt werden sollte. Für die Untersuchung wird eine Probe mit sehr niedriger Versetzungsdichte (Fe 25/20 RT nach einer Wärmebehandlung für 300 h bei 1000°C) und eine Probe mit sehr hoher Versetzungsdichte (Fe14 UM im konsolidierten Zustand) gegenübergestellt. In Abbildung 56 ist die Korngrößenverteilung für beide Proben dargestellt. Die rot gestrichelten Linien geben die aus den jeweiligen Datensätzen bestimmte flächennormierte Korngröße an.

Wie die Anpassung der Korngrößenverteilung mittels logarithmischer Normalverteilung in Abbildung 56a zeigt, ist im Falle einer niedrigen Versetzungsdichte die Korngrößenverteilung im betrachteten Bereich unabhängig vom Toleranzwinkel. Für die Probe mit hoher Versetzungsdichte ergeben sich bei der Anpassung Verschiebungen der Verteilungsfunktionen. Bei einem Toleranzwinkel von 5° bzw. 10° liegen die Funktionen noch übereinander. Ein Winkel von 15° führt durch die Zusammenfassung mehrerer Körner zu einer Verschiebung in Richtung größerer Körner. Im Gegensatz dazu werden bei einem Winkel von 1° Körner in mehrere kleinere Körner aufgespalten.

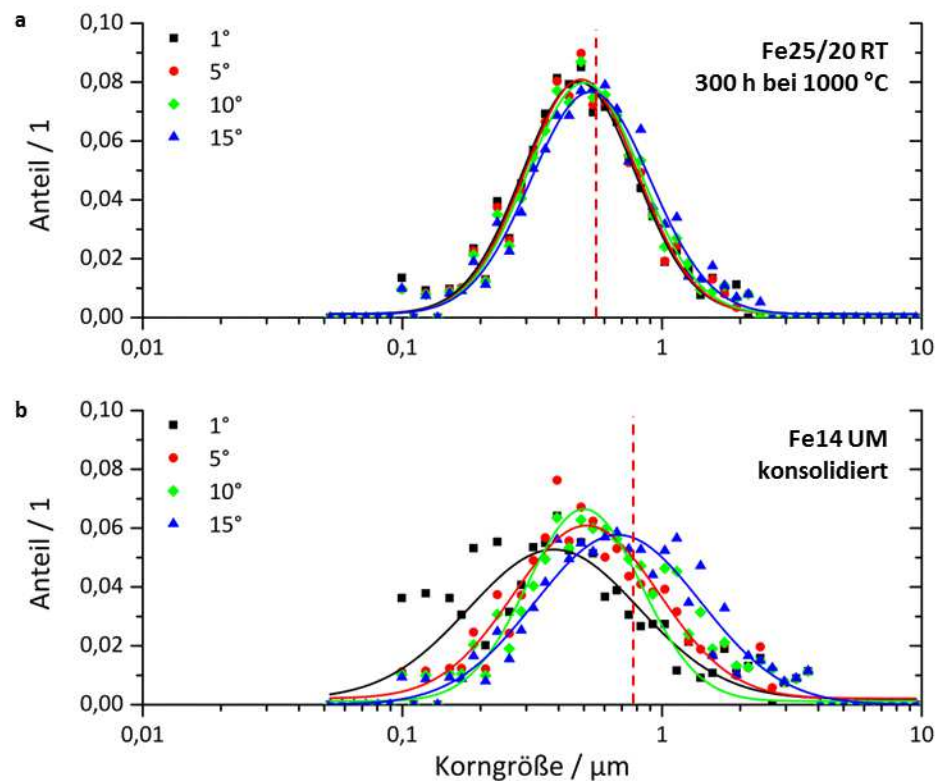


Abbildung 56: Korngrößenverteilung in Abhängigkeit verschiedener Toleranzwinkel für (a) Fe25/20 RT nach einer Wärmebehandlung für 300 h bei 1000°C und (b) Fe14 UM im konsolidierten Zustand. Die gestrichelte, rote Linie gibt die flächennormierte Korngröße des jeweiligen Datensatzes an.

Die Untersuchung der in den Proben auftretenden Fehlorientierungen kann die Unterschiede zwischen beiden Legierungen erklären. Abbildung 57a zeigt die Verteilung von Kleinwinkelkorngrenzen in den Proben in Form der *Kernel Average Misorientation*. Sie zeigt, dass keine Kleinwinkelkorngrenzen mit einer Fehlorientierung $> 2^\circ$ auftreten. Mit weiter abnehmendem Winkel liegt der Anteil der Kleinwinkelkorngrenzen in Fe14 UM zunächst oberhalb des Anteils in Fe25/20 RT, was mit der höheren Versetzungsdichte in Fe14 UM zu erklären ist. Der hohe Anteil unterhalb von $0,4^\circ$ ist allerdings auf die Winkelauflösungsgrenze bei der Indizierung der Kornorientierung mittels Rückstreuungselektronenbeugung zurückzuführen. Ähnliche Beobachtungen an einem vergleichbaren EBSD-System werden auch von Kauffmann berichtet [161].

Abbildung 57b zeigt die Verteilung des Fehlorientierungswinkels im Großwinkelkorngrenzenbereich. Einige Korngrenzenwinkel, bei denen die Atome Koinzidenzlagen einnehmen und die daher einen höheren Anteil aufweisen, sind im Diagramm benannt. Deutlich sichtbar ist der hohe Anteil an $\Sigma 3$ -Korngrenzen bei einem Winkel von 60° in Fe25/20 RT, der Rekris-

tallisationszwillinge repräsentiert. Diese sind bereits in den in Kapitel 7.2.3 gezeigten Orientierungsabbildungen der Legierung zu erkennen.

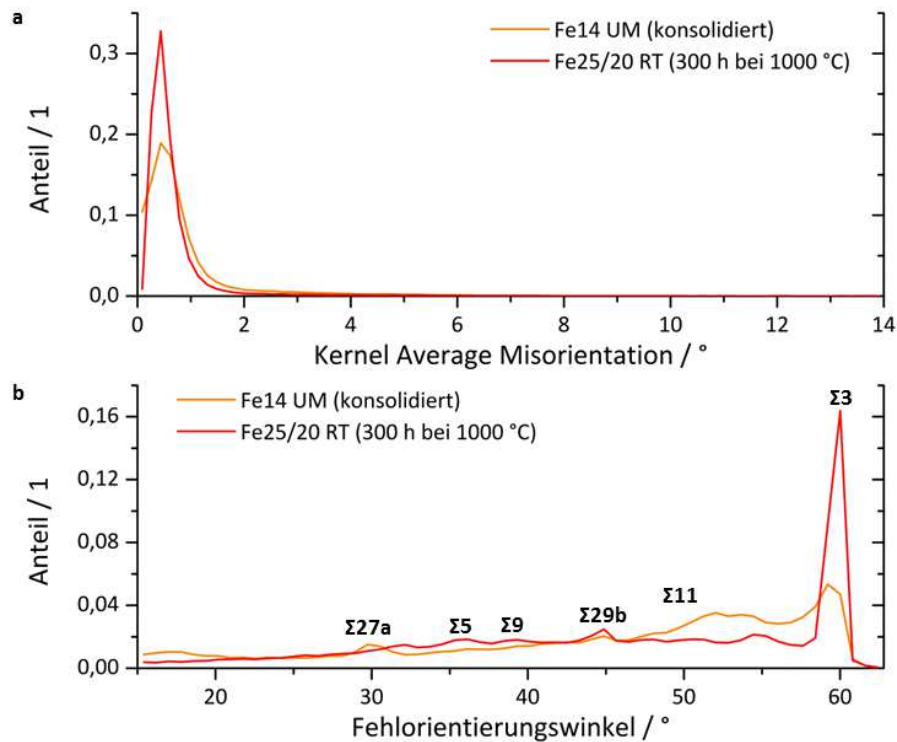


Abbildung 57: Winkelverteilung (a) der Kleinwinkelkorngrenzen mittels Kernel Average Misorientation und (b) der Großwinkelkorngrenzen mittels Fehlorientierungswinkel. Einige Koinkidenzlagen-Korngrenzen sind ebenfalls indiziert.

Aus den Beobachtungen dieses Teilkapitels wird deutlich, dass die Verwendung eines physikalisch abgeleiteten Toleranzwinkels von 15° zu einer Zusammenfassung mehrerer Körner führt, die nicht erwünscht ist (Abbildung 56b). Gleichzeitig ist auch ein Toleranzwinkel von 1° nicht zu empfehlen, da durch die Berücksichtigung von Kleinwinkelkorngrenzen (Abbildung 57) softwareseitige Fragmentierung größerer Körner beobachtet wird (Abbildung 56b). In der Arbeit wird daher ein Toleranzwinkel von 5° gewählt, da mit diesem keine Kleinwinkelkorngrenzen, dafür aber möglichst viele Großwinkelkorngrenzen berücksichtigt werden. Dieser Winkel wird auch von der ASTM-Richtlinie E2627-13 empfohlen [162].

13.3 Orientierungskarte von Fe16/16 RT

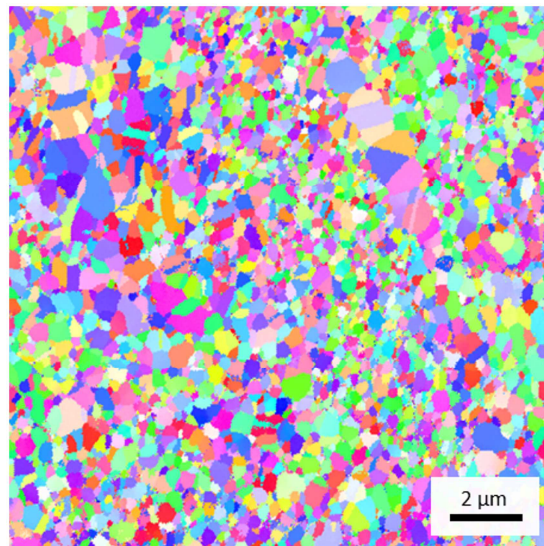


Abbildung 58: Orientierungskarte mittels Rückstreuелеktronenbeugung der Legierung Fe16/16 RT im konsolidierten Zustand. Die Konsolidierungsrichtung ist parallel zur Oberflächennormalen.

13.4 Spannungs-Dehnungs-Diagramme

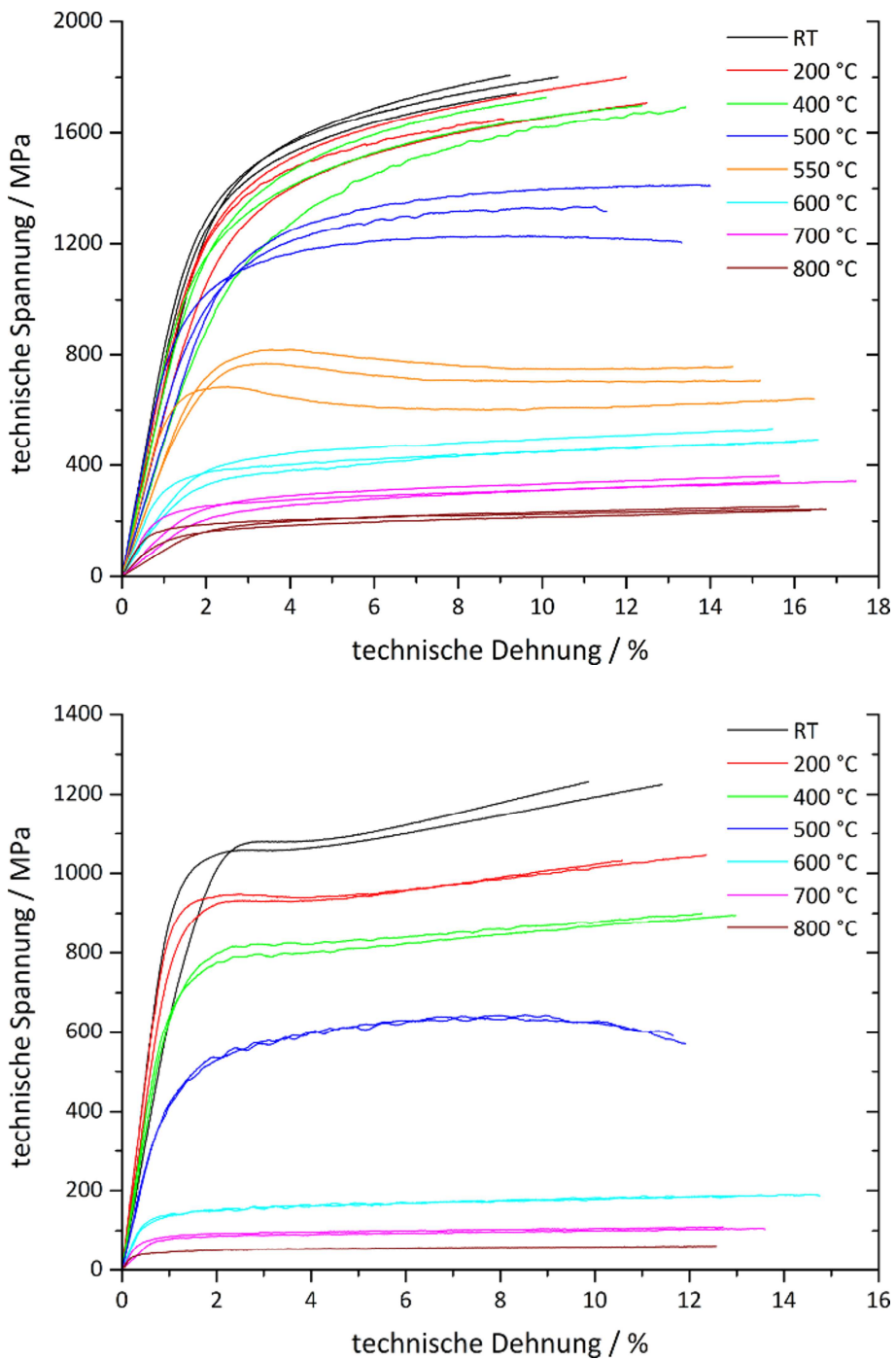


Abbildung 59: Spannungs-Dehnungsdiagramme aus den Druckversuchen von Fe14 BM (oben) und Fe16/16 RT (unten).

13.5 Berechnung der Druckfestigkeit aus Literaturwerten

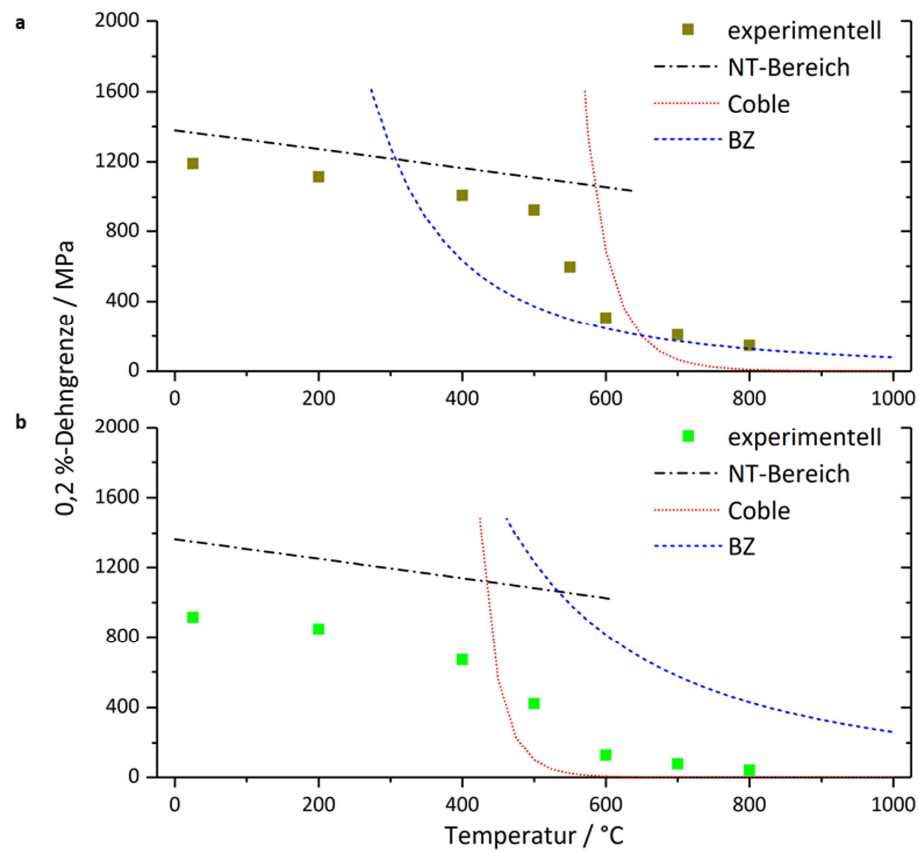


Abbildung 60: Berechnete 0,2 %-Dehngrenzen infolge der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls, sowie nach dem Coble- und dem BZ-Modell für die Legierungen (a) Fe14 BM und (b) Fe16/16 RT.

13.6 Anpassung der temperaturabhängigen Druckfestigkeit

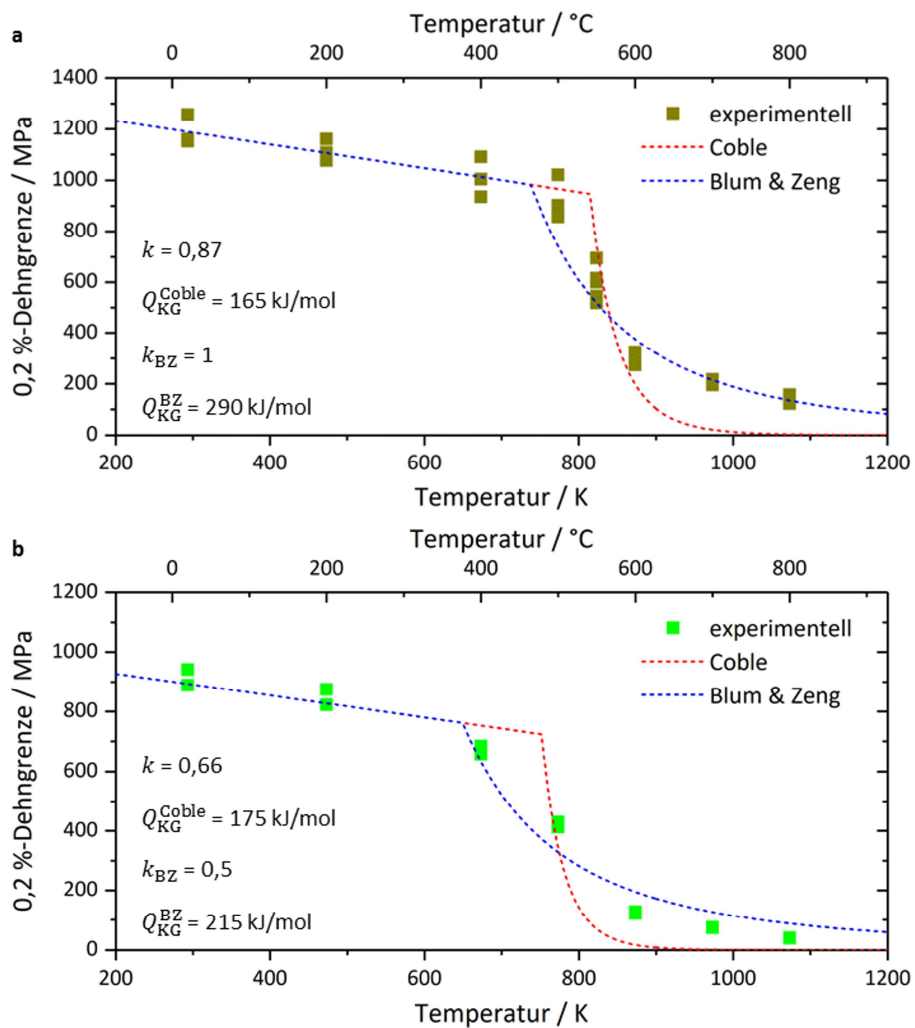


Abbildung 61: Modellkompatible Anpassung der Druckfestigkeit für (a) Fe14 BM und (b) Fe16/16 RT.

Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen wurden als solche kenntlich gemacht. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde beachtet.

Hiermit erkläre ich, dass für mich Promotionsverfahren außerhalb der Fakultät für Maschinenbau des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) weder anhängig sind noch erfolglos abgeschlossen wurden.

Karlsruhe, den 08.03.2018

(Sascha Seils)

Danksagung

Die vorliegende Dissertation konnte nur entstehen, weil ich mich auf die Unterstützung zahlreicher Personen am KIT und in meinem persönlichen Umfeld immer verlassen konnte. Bei all diesen Personen möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Zu allererst gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Martin Heilmaier, der es mir ermöglicht hat, diese Dissertation unter seiner Anleitung anzufertigen. Seine wissenschaftlichen Ratschläge waren immer sehr hilfreich und haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke außerdem Prof. Dr. Jens Freudenberger herzlich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit.

Mein großer Dank gilt Dr. Alexander Kauffmann, der immer ein offenes Ohr hatte. Während der zahlreichen Diskussionen haben sich dadurch immer neue Wege eröffnet, die den Fortschritt der Arbeit geprägt haben.

Ich danke Dr. Torben Boll in gleicher Weise für die vielen hilfreichen Diskussionen bei der Auswertung und Interpretation der Atomsondenergebnisse.

Bei meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Abteilung *Physikalische Metallkunde* Dr. Julia Wagner, Dr. Katharina von Klinski-Berger, Dr. Florian Gang, Dr. Christoph Seemüller, Dr. Daniel Janda, Dr. Daniel Schliephake, Ioannis Sprenger, Anke Schmitt, Ulla Hauf, Hans Chen, Camelia Gombola und Aditya Srinivasan bedanke ich mich nicht nur für die ebenso zahlreichen wie hilfreichen wissenschaftliche Gespräche und ihre Hilfe bei verschiedensten experimentellen Arbeiten, sondern auch für eine unvergessliche, unterhaltsame Zeit.

Ohne die Hilfe und Unterstützung zahlreicher Kollegen am KIT im Allgemeinen und am IAM-WK im Speziellen wäre eine Vielzahl der Ergebnisse nicht zustande gekommen.

In erster Linie bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt, den Technikern und den Metallographinnen für ihre Unterstützung während aller angefallenen, auch kurzfristigen Arbeiten.

Bei folgenden Kollegen und Institutionen möchte ich mich besonders bedanken:

- bei der KNMF für die Möglichkeit die Rasterelektronenmikroskope und die Atomsonde zu nutzen,
- bei Dr. Dorothee Vinga Szabó, Dr. Sabine Schlabach, Annette Kamilli und Delphine Chassaing für zahlreiche, hilfreich Gespräche, sowie ihre Hilfe bei der Herstellung der Atomsondenproben und deren Untersuchung,
- beim IAM-KWT und dessen Mitarbeitern für die Bereitstellung der FAST- und der Heißgasextraktionsanlage,
- bei den Kollegen der EMR-Forschungsgruppe für viele fruchtbare Diskussionen,
- und nicht zuletzt bei den studentischen Hilfskräften bzw. Bacheloranden Frauke Hinrichs, Chantal Kurpiers, Luis Wengenmayer, Stephan Laube und Jan Wachter für ihre Unterstützung und ihr beeindruckendes Durchhaltevermögen bei der Durchführung der Experimente.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, die mich während der letzten Jahre immer motiviert und unterstützt haben.

Antje, vielen Dank für das Ertragen meiner Launen, für dein Vertrauen in mich und für dein Verständnis. Deine Unterstützung hat mich immer angetrieben.

