
Einstellung der mechanischen Eigenschaften eines Mo-Si-B Werkstoffes durch Optimierung der pulvermetallurgischen Herstellung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von Pascal Jéhanno

Genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau der Otto von

Guericke Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr. Ing. Dr. h.c. S. Vajna

Prof. Dr. Ing. M. Heilmaier

Prof. Dr. Ing. M. Scheffler

Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 2011

Zusammenfassung

Der Einsatz von MoSiB-Legierungen ist eine mögliche Lösung zur Verbesserung des Wirkungsgrades von Wärmemaschinen. Dieser Verbundwerkstoff der aus zwei intermetallischen und einer metallischen Phase besteht, stellt einen günstigen Kompromiss zwischen der Duktil/spröde Übergangstemperatur und der Kriech- und Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen dar. In der Literatur wird das Verhalten von ausgewählten MoSiB-Werkstoffen beschrieben, aber eine Erklärung der Verformungsmechanismen in Abhängigkeit vom Gefüge wurde nicht veröffentlicht.

Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung der Verformungsmechanismen von MoSiB-Legierungen der gleichen chemischen Zusammensetzung, die prozessbedingt unterschiedliche Gefüge aufweisen. Dies wurde durch Prozesse der Pulvermetallurgie wie Sintern, Verdüsen und mechanisches Legieren erreicht. Abhängig vom Herstellverfahren wurde Versetzungsgleiten sowie ein superplastisches Verformungsverhalten beobachtet.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Prozessverbesserungen zur Einstellung eines optimalen Gefüges untersucht. Die Optimierung der Prozessparameter führt bei allen Materialien zu einer Verbesserung des Verhältnisses der Hoch- und Raumtemperatur Eigenschaften. Allerdings ist das mechanische Legieren von elementaren Pulvern leichter umsetzbar als ein Prozess wie zum Beispiel Wasserstoffverdüsen. Das Ziel ist die Herstellung eines feinkörnigen Materials, das durch glühen vergrößert und damit kriechbeständiger gemacht werden kann.

Im letzten Teil der Arbeit wird der Einfluss des Gefüges auf die Oxidationsbeständigkeit überprüft. Dabei kann es zu quantitativen Unterschieden, die auf Variationen der Phasenverhältnisse zurückgeführt werden können. Eine Optimierung der Oxidationsbeständigkeit von MoSiB-Legierungen wurde in dieser Arbeit nicht angestrebt.

Summary

MoSiB alloys are candidate materials for the improvement of turbine efficiency. Molybdenum borosilicides are composite materials made of a combination of two intermetallic and one metallic phase with the aim to get the best compromise between ductile/brittle transition temperature (DBTT) and high temperature creep and oxidation resistance. Current literature describes the properties of selected materials but there is still a lack of knowledge on the deformation mechanisms depending on the microstructure, i.e. on the process to set up the microstructure.

The first task of this work is to describe the deformation mechanisms of MoSiB alloys with same composition but different microstructures. The manufacturing of different microstructures for same compositions was made possible using three main processing routes selected in the field of powder metallurgy and characterized respectively by sintering, atomization and mechanical alloying. Deformation mechanisms like dislocation glide and superplasticity were identified.

The second part of this work was focussed on the optimization of process parameters in order to setup an optimal microstructure. The compromise between DBTT, creep and oxidation resistance was improved compared to published values for materials processed via three different routes. Mechanical alloying of elementary powders was preferred as manufacturing process to hydrogen atomization due to the feasibility on current equipment. A fine grain material was deformed before recrystallization of the microstructure for creep strength improvement.

The influence of the processing route on the oxidation resistance was measured in a third part. The results showed an influence of the microstructure on the kinetics of oxidation. The material with the highest amount of intermetallic phases was identified as the material with the lowest oxidation kinetics. Improvement of oxidation properties was not feasible in the frame of this work.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit ist in den Jahren 2004-2010 im Technologiezentrum der Plansee SE, Reutte, Österreich entstanden.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Ein besonderer Dank geht an:

- Dr. G. Kneringer, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit als Teil meiner Beschäftigung im Technologiezentrum der Plansee SE zusammenstellen zu können,
- Prof. Dr. M. Heilmaier für die stetige Unterstützung, die fruchtbaren Diskussionen sowie die wertvollen Ratschläge zur Fertigstellung dieser Arbeit,
- Dr. H. Kestler für sein Vertrauen in risikobewusste Arbeitsabschnitte, für sein stetiges Interesse und für seine Unterstützung bei der Zusammenstellung der Ergebnisse,
- Dr. G. Leichtfried für seine kritische Betrachtung des Themas, seine fachliche Beratung und seine Diskussionsbereitschaft,
- D. Sturm, R. Pulz, als Diplomanden, für die sorgfältige Arbeit im Labor und die Zusammenstellung der Ergebnisse,
- Dr. M. Krüger und Dr. H. Saage für die wissenschaftlichen Diskussionen und das Schaffen eines angenehmen Arbeitsklimas in Magdeburg,
- Dipl.-Ing. M. Böning, als Bürokollege und Freund, für seine Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

INHALTSVERZEICHNIS

I. EINLEITUNG	1
II. LITERATURÜBERSICHT RM-SILIZIDE	4
A. Mechanische Eigenschaften von Molybdän und seinen Legierungen	4
1. Molybdän	4
2. Etablierte Molybdän-Legierungen	6
B. Legierungsbestandteile im System Mo-Si-B und deren Eigenschaften	8
1. Phasendiagramme	8
2. Thermische Stabilität	9
3. Phasenstruktur und physikalische Eigenschaften	11
4. Oxidationsbeständigkeit	12
5. Mechanische Eigenschaften	15
C. Herstellverfahren	16
1. Prozessroute 1: Sintern	16
2. Prozessroute 2: Verdüsen	17
3. Prozessroute 3: Hochenergiemahlen	19
III. EXPERIMENTELLE ANALYSENVERFAHREN	21
IV. ZIELSETZUNG	24
V. HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER REFERENZLEGIERUNG MO3%SI1%B (GEW.%)	26
A. Auswahl von Prozessen und Herstellung	26
B. Quantitative mikrostrukturelle Charakterisierung	32
1. Charakterisierung der Mo-reichen Phase (Mo(Si)Mischkristall)	32
2. Korngröße der einzelnen Phasen	33
3. Phasenanteile	34
4. Textur	35
C. Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften	36
1. Mechanischen Eigenschaften um die DBTT	36
2. Dehnraten- und Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze oberhalb der DBTT	37
3. Aktivierungsenergie für die Versetzungsbewegung	39
VI. UNTERSUCHUNG DES OPTIMIERUNGSPOTENTIALS	44
A. Einfluss des Siliziums auf die Mo_{ss}-Phase	44
1. Materialherstellung	44

2.	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften	46
B.	Untersuchung des PSH-Materials	49
1.	Umformung durch Strangpressen	49
2.	Charakterisierung	52
3.	Diskussion	55
C.	Untersuchung des VHE-Materials	57
1.	Untersuchung des Verdünnungsprozesses	57
2.	Untersuchung des Strangpressvorganges	65
3.	Thermische Stabilität der Mikrostruktur	67
D.	Untersuchung des MAS-Materials	70
1.	Vergrößerung der Mikrostruktur	70
2.	Absenkung des Sauerstoffgehalts	73
3.	Umformung des MAS-Materials	77
E.	Diskussion	80
VII.	ERSTE EVALUIERUNG DER OXIDATIONSBESTÄNDIGKEIT	82
VIII.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	88
	LITERATUR	91

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Erhöhung der Materialoberflächentemperatur in Turbinen in den letzten 70 Jahren. Die Zieleinsatztemperatur von Refraktärmetallsilizide wurde dargestellt.....	1
Abbildung 2	Entwicklung der Kernleistung von Triebwerken mit der Turbineneintrittstemperatur. Die Leistungsverluste durch aktive Komponenten Kühlung wurde dargestellt	2
Abbildung 3	Wahre Bruchspannung und Dehnung in Zugbeanspruchung von reinem Molybdän als Funktion der Temperatur.....	4
Abbildung 4	Einfluss der Korngrösse auf die Bruchdehnung von Molybdän (gewalzt bei 900-1000°C und bei 1200°C mit unterschiedlichen Haltezeiten rekristallisiert) ⁴	5
Abbildung 5	Einfluss von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff auf die DBTT bestimmt in Biegeversuchen an einer gegossenen Legierung. Proben wurde als Duktil bezeichnet bei einer Biegung >4% ⁴	5
Abbildung 6	Einfluss einer Umformung auf die Streckgrenze und auf die DBTT von reinem Molybdän ⁴	6
Abbildung 7	Einfluss von feinverteilten und stabilen Partikeln auf die Kriechspannung für 1% Dehnung von Molybdän, TZM (Ti und Zr Zusatzelemente) und MLR (Mo-Lanthanoxid rekristallisiert) ⁷	7

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 8 DBTT von Mo-Re Legierungen definiert durch eine Charpy Impact Energy von $>100 \text{ Jcm}^{-2}$	8
Abbildung 9 a) Isotherme Schnitt durch das 3-Stoffsystem Mo-Si-B bei 1600°C nach Nowotny ¹⁵ und b) Vergrößerung des Mo-reichen Bereichs.....	9
Abbildung 10 Binäres Mo-Si-Phasendiagramm a) und quasi binäres Mo-T ₂ Phasendiagramm	10
Abbildung 11 Liquidus Projektion des ternären Systems Mo-Si-B.....	11
Abbildung 12 Kristallstruktur der Phasen Mo, Mo ₃ Si und T ₂ (Mo ₅ SiB ₂).....	11
Abbildung 13 Oxidationsmechanismen von Molybdän und MoSiB-Legierungen im Vergleich	14
Abbildung 14 Die Schritte des Sinterns: (1) Bildung von Hälsen, (2) Schrumpfung, (3) Bildung von kugelförmigen Poren	17
Abbildung 15 Zerstäubung einer Schmelze in feine Partikel.....	18
Abbildung 16 Das „Electrode Induction Gas Atomization“ (EIGA) Verdünnungsverfahren....	19
Abbildung 17 Verhalten von Pulvern als Funktion der mechanischen Eigenschaften während des mechanischen Legierens	20
Abbildung 18 Methode zur Bestimmung der Phasenanteile mittels ImageJ Software	22
Abbildung 19 Probengeometrie für die Charakterisierung der Hochtemperaturzugfestigkeit. Die typische Probe RHC 3x15 hat eine Messlänge $L_0=15\text{mm}$ bei einem Durchmesser D_0 von 3mm	23
Abbildung 20 Ziel der Forschung und Entwicklung von neuen Materialien für den Einsatz in Turbinen. Die Werte 0 bis 5 entsprechen einer Bewertung von schlecht (0) bis sehr gut (5)	25
Abbildung 21 Schematische Darstellung der Herstellung in Abhängigkeit der Temperatur und der Phasenanteile	27
Abbildung 22 REM Aufnahmen der drei Werkstoffe nach dem Warmkompaktierschritt (Rückstreuелеktronen Modus) bzw. nach dem Strangpressschritt (VHE-Material)	30
Abbildung 23 Ergebnisse der Röntgen Untersuchungen an den drei MoSiB Werkstoffe PSH, VHE und MAS als Diffraktogramme. Die zusätzlichen Balken stellen die theoretisch zu erwartende Intensitäten der Phasen Mo, Mo ₃ Si, Mo ₅ (SiB) ₂ dar	32
Abbildung 24 Polfigur einer Mo3%Si1%B stranggepressten Legierung (gemessen mit Untergrund und Defokussierungskorrektur)	35
Abbildung 25 Zugfestigkeit und maximale Bruchdehnung von PSH-, VHE- und MAS-Material. (Dehnrate 10^{-4}s^{-1})	37
Abbildung 26 Dehnraten- und Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze von ausgewählten MoSiB Werkstoffen	38
Abbildung 27 Mikrostruktur von superplastisch umgeformten Zugproben im Vergleich zum originalen Zustand.....	39
Abbildung 28 Zener Hollomon Darstellung der hergestellten MoSiB-Werkstoffe im Vergleich zu reinem Molybdän.....	41
Abbildung 29 Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von Molybdän und MoSiB-Werkstoffe vom Si-Gehalt der Molybdän-Phase	42

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 30 Verlauf der Gitterkonstante von Molybdän mit steigendem Si-Zusatz	46
Abbildung 31 Einfluss des Si-Gehalts auf die Zugspannung und auf die Bruchdehnung von MoSi Mischkristallproben.....	46
Abbildung 32 Bruchflächen von MoSi (Variante B) Zugversuchsproben a) bei RT und b) bei 538°C.....	47
Abbildung 33 Geometrie der Strangpressbolzen	51
Abbildung 34 Strangpressprotokoll des ersten durchgepressten Bolzens.....	52
Abbildung 35 Mikrostrukturelle Aufnahmen eines stranggepressten MoSiB Materials (PSE) in Längsrichtung (Verformungsrichtung parallel zum unteren Bildrand).....	53
Abbildung 36 Bruchflächen der Mo3%Si1%B Zugproben aus 1) eines VHE-Material und 2) eines PSE-Material, beide Materialien stranggepresst.....	54
Abbildung 37 Makroskopische Aufnahmen von Druckproben aus einem MoSiB PSE-Materials.....	55
Abbildung 38 Vergleich der Zug- und Druckeigenschaften der PSE- und VHE-Materialien.	56
Abbildung 39 Gefügebilder der a) PSE und b) VHE stranggepressten Materialien.....	56
Abbildung 40 Wärmeleitfähigkeit einer Mo-3%Si-1%B Legierung in dem Temperaturbereich RT-1000°C	60
Abbildung 41 Spezifische Wärmekapazität einer Mo-3%Si-1%B Legierung in dem Temperaturbereich RT-1000°C.....	61
Abbildung 42 Darstellung der Abkühlrate als Funktion des Partikeldurchmessers für eine Mo3%Si1%B Legierung	63
Abbildung 43 Zusammenhänge Partikeldurchmesser-Abkühlrate-Abkühlmedium-Gefüge, maximale Partikeldurchmesser als Funktion des Abkühlgases. Die verfügbaren Anteile aus Partikeln mit einer 1. Mo(Si) Mischkristall oder 2. dendritischen Mikrostruktur wurden abhängig vom Abkühlmedium mit Pfeilen dargestellt.....	64
Abbildung 44 Makroaufnahme mit Gefügebildern an verschiedenen Stellen eines Mo-3%Si-1%B Strangpresssteckers. (Schliffe von den Bildern unten mit 2-facher Vergrößerung im Vergleich zu den anderen Aufnahmen!)	66
Abbildung 45 Makroskopische Aufnahme eines durchgepressten Mo-3%Si-1%B Stabs.....	67
Abbildung 46 Gefügebilder einer Mo-3%Si-1%B Legierung nach Wärmebehandlungen.....	69
Abbildung 47 REM bzw Lichtmikroskopaufnahmen von a) dem Ausgangsmaterial, b)dem Ausgangsmaterial bei einer mit c) und d) vergleichbaren Vergrößerung, c) dem Material nach einer 3-stündigen Glühung bei 1700°C und d) dem Material nach einer 10-stündigen Glühung bei 1700°C. Alle Proben wurden aus einer Mo3%Si1%B3%Nb Legierung hergestellt.....	71
Abbildung 48 Korngrößen Änderung als Funktion der Wärmebehandlungszeit (T=1700°C)	72
Abbildung 49 Dichteentwicklung mit Temperatur und Zeit.....	73
Abbildung 50 Mikrostrukturelle Aufnahmen von gesinterten MAS-Materialproben gesintert bei gegebenen Temperaturen und Zeiten.	74
Abbildung 51 Konzentration an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in MAS-MoSiB als Funktion der Sintertemperatur und der Sinterzeit	75

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 52 Kinetik des Sauerstoffabbaus eines MoSiB-MAS-Material als Funktion des Sinterprogramms	76
Abbildung 53 a) Silizium und b) Borgehalt eines MAS-Materials nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen bzw. Zeiten.....	77
Abbildung 54 Mikrostruktur einer stranggepressten MoSiB Legierung hergestellt über mechanisches Legieren von elementaren Pulvern, a) Ausschnittvergrößerung der Übersicht b)	78
Abbildung 55 Mikrostruktur einer stranggepressten MoSiB Legierung hergestellt über mechanisches Legieren von elementaren Pulvern	81
Abbildung 56 Versuchstemperaturen für die Untersuchungen der Oxidationsmechanismen von MoSiB Werkstoffen	82
Abbildung 57 Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 650°C	84
Abbildung 58 Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 1100°C	85
Abbildung 59 La ₂ O ₃ Teilchen in einer Mo3%Si1%B0,1%La(OH) ₃ Legierung.....	86
Abbildung 60 Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 1315°C	87

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften der drei Phasen eines MoSiB Verbundwerkstoffes ...	12
Tabelle 2 Zusammenfassung von mechanischen Eigenschaften der drei Phasen einer Mo-Si-B Legierung”	15
Tabelle 3 Parameter für die metallographische Präparation von MoSiB.....	22
Tabelle 4 Prozesse zur Einstellung der Mikrostruktur	26
Tabelle 5 Herstellrouten zur Einstellung der Mikrostruktur	28
Tabelle 6 Chemische Zusammensetzung des Materials hergestellt über Sintern	29
Tabelle 7 Dichte und Härte der MoSiB Legierungen.....	29
Tabelle 8 Siliziumgehalt der 3 Phasen als Funktion der Prozessroute (at.%).....	33
Tabelle 9 Typische Korngröße der Mo-reichen Phase und der intermetallischen Ausscheidungen nach den unterschiedlichen Herstellvarianten (Korngröße in µm, Linienschnittverfahren)	34
Tabelle 10 Anteile der Mo _{ss} -Phase und der IM-Phasen nach der verschiedenen Herstellvarianten (Phasenanteile in %, Flächenanalyse).....	34
Tabelle 11 Werte der Spannungsexponenten für MoSiB Werkstoffe verglichen mit Mo und TZM bei Temperaturen von 1366K bis 1973K.....	39
Tabelle 12 Mechanismen der Duktilisierung der drei untersuchten Materialien	42
Tabelle 13 Herstellparameter von vier Mo-Si Mischkristallen	44
Tabelle 14 Chemische Analyse des Mo-Mischkristalls	45
Tabelle 15 Korngröße und Dichte der Mo-Mischkristalle	45
Tabelle 16 Gitterparameter der Mo(Si) Mischkristalle mit steigendem Si-Gehalt	45
Tabelle 17 Härtewerte von Mo Legierungen mit Siliziumzusätzen.....	48

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 18 Parameter zur Berechnung des Formänderungswiderstands des Presslings	51
Tabelle 19 Ergebnisse der Zugversuche an einem PSE Material 1 (Mo-3%Si-1%B gesintert + stranggepreßt)	54
Tabelle 20 Ergebnisse der Druckversuche an einem Mo 3%Si 1%B PSE-Material	55
Tabelle 21 Parameter zur Berechnung der Abkühlrate während des Gasverdüngungsprozesses	62
Tabelle 22 Versuchsmatrix zur Untersuchung der mikrostrukturellen Stabilität einer Mo-3%Si-1%B Legierung (VHE-Material)	68
Tabelle 23 Ergebnisse von Zugversuchen bei 1300°C unter Vakuum an einem geglühten MAS-Material (10 Stunden, 1700°C) und Vergleich mit dem Ausgangszustand, Werte für PSH- und VHE-Materialien wurden aus Abbildung 25 ermittelt	72
Tabelle 24 Versuchsmatrix zur Untersuchung des Sauerstoffabbaus während des Sinterns von einer Mo3%Si1%B Legierung	73
Tabelle 25 Parameter für das direkte Strangpressen einer MoNbSiB Legierung und Vergleich mit gemessenen Werten	78
Tabelle 26 Ergebnisse von Zugversuchen an einer MoNbSiB Legierung im stranggepressten und im geHIPten Zustand (* bei 1315°C)	79
Tabelle 27 Charakteristische Werte für die Oxidation von unterschiedlichen MoSiB-Werkstoffen	84

I. Einleitung

Die Zunahme der Weltbevölkerung und die Verbesserung ihres Wohlstands im XIX. bzw. im XX. Jahrhundert war mit einer drastischen Steigerung des Energiebedarfs verbunden. Die erneuerbaren Energiequellen wie Holz, tierische Arbeit, Wind oder Wasser, die den Bedarf der Gesellschaft in der Geschichte befriedigten, mussten im XIX. Jahrhundert aufgrund der fortschreitenden Industrialisierung mit fossilen Energiequellen (damals hauptsächlich Kohle, später Erdöl und Erdgas) ergänzt werden. Der Vorteil der fossilen Energiequellen liegt in ihrer Verfügbarkeit, die trotz dem sie seit über 200 Jahren verbraucht werden, noch für mehrere Jahrhunderte, bei den derzeitigen Verbrauchsmengen und den bekannten Reserven, ausreichen werden. Die Umweltverschmutzung durch ihre Verbrennungsprodukte (z.B. CO₂, NO_x) sowie die politische Instabilität in einigen wichtiger Produktionsländern und -regionen (z.B. persischer Golf, Russland, Nigeria) stellen die größten Schwächen der fossilen Energien dar. Die vorhandenen Ressourcen müssen daher vernünftig und angemessen eingesetzt werden.

Die Steigerung des Wirkungsgrads der eingesetzten Wärmekraftmaschinen stellt neben der Verwendung von erneuerbaren Energiequellen eine kurzfristige, wirtschaftliche und sichere Lösung zur Energiegewinnung dar. Speziell in der Luft und Raumfahrtindustrie werden hauptsächlich Schubtriebwerke eingesetzt, die zum aktuellen Stand der Technik keine wirtschaftliche Ersatztechnologie haben. Die Erhöhung des Wirkungsgrads von Triebwerken ist für die Luft- und Raumfahrtindustrie zwingend, da nur so eine wirtschaftliche sowie nachhaltige Lösung erreicht werden kann.

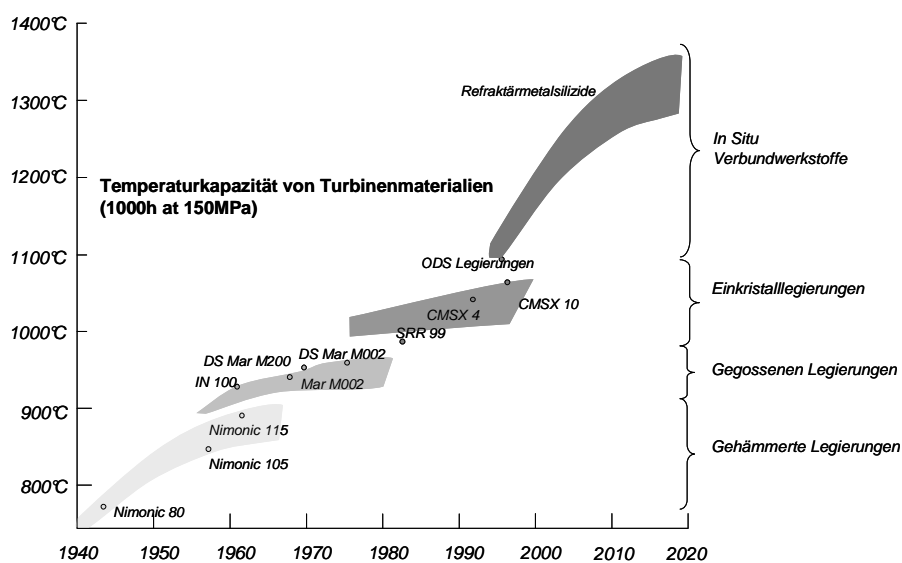


Abbildung 1 Erhöhung der Materialoberflächentemperatur in Turbinen in den letzten 70 Jahren¹. Die Zieleinsatztemperatur von Refraktärmetallsilizide wurde dargestellt.

Triebwerke werden durch ihr Schub-zu-Gewicht Verhältnis charakterisiert. Die Steigerung des Wirkungsgrades wird über die Erhöhung des Schubes, letztlich durch eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur, oder durch die Senkung des Gewichtes erreicht. Beide Strategien werden verfolgt und benötigen jeweils neue Werkstoffe mit erhöhter Kriechfestigkeit, guter Oxidationsbeständigkeit und besseren spezifischen Eigenschaften. Heutzutage werden Ni-Basis-Superlegierungen eingesetzt, deren Entwicklung in den 1950er Jahren begonnen wurde. Später konnte die Erhöhung der Einsatztemperatur von 800°C bis etwa 1080°C durch technologische Lösungen, wie der Einführung von gegossenen Legierungen in den 60er Jahren und letztlich der Einkristalltechnologie in den 80er Jahren erreicht werden (siehe Abbildung 1). Eine weitere Steigerung der Materialoberflächentemperatur wird physikalisch durch den Schmelzpunkt von Nickel bei 1453°C beschränkt. Die Steigerung des Wirkungsgrades durch konstruktive also maschinenbauliche Optimierungen hat seine Grenzen (siehe Abbildung 2). Neue Werkstoffe werden benötigt, die durch ihre Eigenschaften einen Betrieb bei Turbineneintrittstemperaturen von über 1500°C ohne Kühlung erlauben.

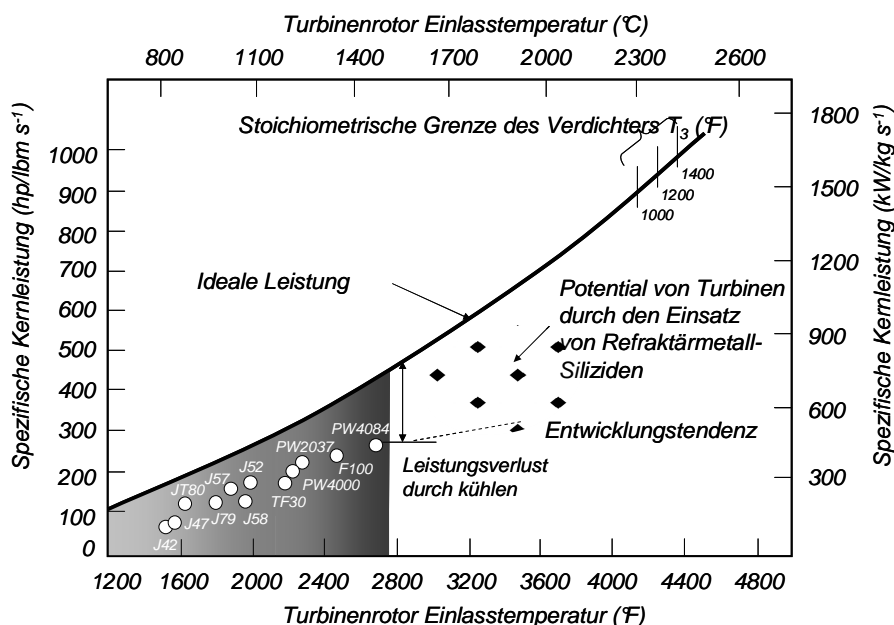


Abbildung 2 Entwicklung der Kernleistung von Triebwerken mit der Turbineneintrittstemperatur². Die Leistungsverluste durch aktive Komponentenkühlung wurde dargestellt

Refraktärmetalle werden aufgrund ihres hohen Schmelzpunkts zunehmend in der Industrie als Hochtemperaturwerkstoffe eingesetzt. Zu den Hauptanwendungen zählen die Lichttechnik (z.B. Halogenlampen, Hochdruckentladungslampen), die Elektronikindustrie (z.B. Wärmesenken, Halbleiterbasisplatten, Kondensatoren), die Medizintechnik (z.B. Drehanoden, Kollimatoren, Abschirmungen), der Ofenbau, die Beschichtungstechnik und die Energietechnik. Alle Anwendungsbereiche nutzen die ausgezeichneten

Hochtemperatureigenschaften von Refraktärmetallen, wobei alle Anwendungen durch den Betrieb unter Schutzgas oder Vakuum limitiert sind, da der Betrieb von Refraktärmetallen an Luft aufgrund der Bildung von flüchtigen Oxiden mit einem sehr hohen Dampfdruck nicht möglich ist.

Die Oxidationsbeständigkeit von Molybdän kann durch die Zugabe von Silizium wesentlich verbessert werden. Ein Beispiel dafür ist die intermetallische (IM) Phase MoSi_2 , welche als Werkstoff für Heizelemente eine breite Verwendung findet. Jedoch sind die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur (mangelnde Zähigkeit) sowie bei Hochtemperatur (unzureichende Kriechbeständigkeit) für den Einsatz in Strukturbauteilen nicht geeignet.

Motivation dieser Arbeit ist einen Beitrag zur Entwicklung von Hochtemperatur-Legierungen auf Refraktärmetallbasis zu leisten. Um die weiteren Entwicklungsmöglichkeiten abzuschätzen, wird eine Literaturübersicht von Molybdän und etablierten Molybdänlegierungen durchgeführt und mögliche Kandidaten zur Optimierung der Eigenschaften vorgestellt.

II. Literaturübersicht RM-Silizide

A. Mechanische Eigenschaften von Molybdän und seinen Legierungen

1. Molybdän

Molybdän wird üblicherweise als festes und hartes Metall beschrieben³. Im Allgemeinen ist es jedoch schwierig die Eigenschaften von Molybdän zu beschreiben, ohne Verunreinigungsniveau und Herstellungsverfahren näher zu erklären, weil die mechanischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung und dem Gefüge stark beeinflusst werden.

Die mechanischen Eigenschaften von Molybdän sind durch das Vorkommen einer Duktil/Spröde-Übergangstemperatur (englisch „Ductile to brittle transition temperature“ oder DBTT) charakterisiert. Abbildung 3 zeigt die Streckgrenze und die Bruchdehnung von Molybdän als Funktion der Versuchstemperatur, jeweils für einen pulvermetallurgisch und einen schmelzmetallurgisch hergestellten Werkstoff. Man erkennt hier die deutlich niedrigere DBTT des pulvermetallurgisch hergestellten Molybdäns, welche etwa 30°C unterhalb derer des schmelzmetallurgischen Werkstoffes liegt. Der Unterschied zwischen pulvermetallurgischen und gegossenen Legierungen wird auf das Verunreinigungsniveau und das Gefüge zurückgeführt. Pulvermetallurgische Legierungen weisen weniger Verunreinigungen und ein feineres Gefüge als die gegossenen Legierungen auf.

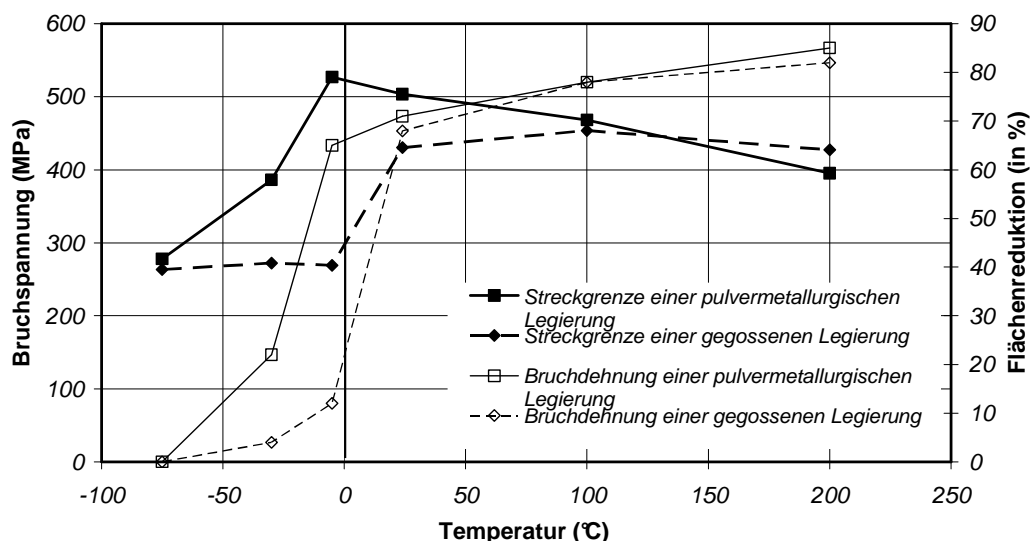


Abbildung 3 Wahre Bruchspannung und Dehnung in Zugbeanspruchung von reinem Molybdän als Funktion der Temperatur⁴.

Der Einfluß der Korngröße auf die DBTT und auf die Festigkeit von reinem Molybdän kann aus der Literatur entnommen werden⁴ (siehe Abbildung 4). Die Absenkung der Korngröße bewirkt eine Verfestigung durch die Erhöhung der Anzahl an Korngrenzen, die

als Hindernis für die Versetzungsbewegungen wirken (Hall Petch Effekt). Die DBTT wird durch die Verfeinerung des Gefüges von ca. 20°C bis unterhalb Raumtemperatur abgesenkt und üblicherweise über die (geringere) Segregation der Verunreinigungen an den Korngrenzen bzw. der damit verbundenen Erhöhung der Korngrenzenfestigkeit erklärt.

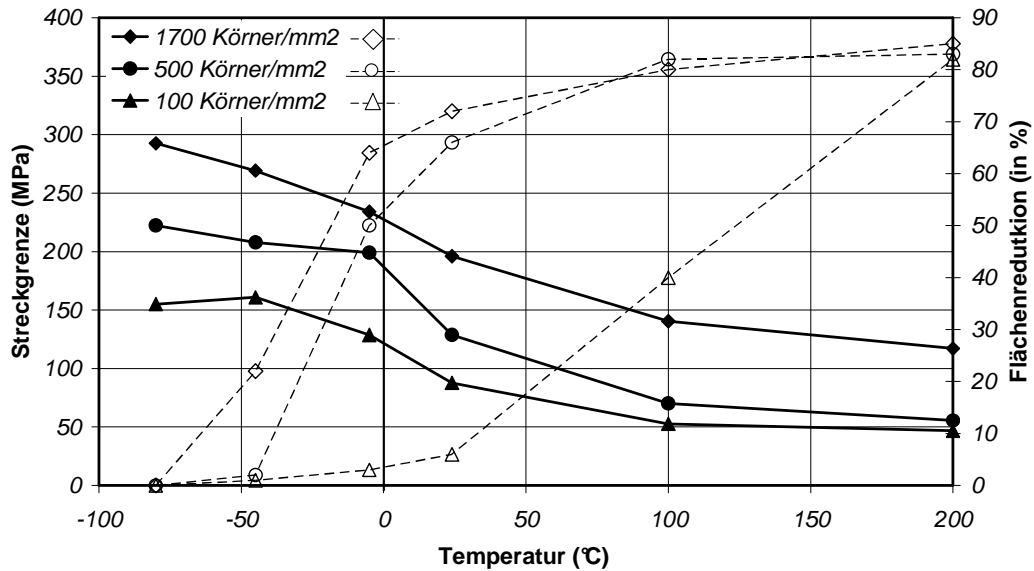


Abbildung 4 Einfluss der Korngröße auf die Bruchdehnung von Molybdän (gewalzt bei 900-1000°C und bei 1200°C mit unterschiedlichen Haltezeiten rekristallisiert)⁴.

Die DBTT reagiert empfindlich auf Verunreinigungen wie Stickstoff, Kohlenstoff und insbesondere Sauerstoff (Abbildung 5). Gefügeanalysen zeigten, dass Zugproben spröde versagen wenn Oxide, Karbide oder Nitride sich an den Korngrenzen gebildet haben. Die Löslichkeitsgrenze der Elemente im Molybdän und die Erstarrung von fremden Phasen an den Korngrenzen sind besonders kritisch für die Duktilität von Molybdän.

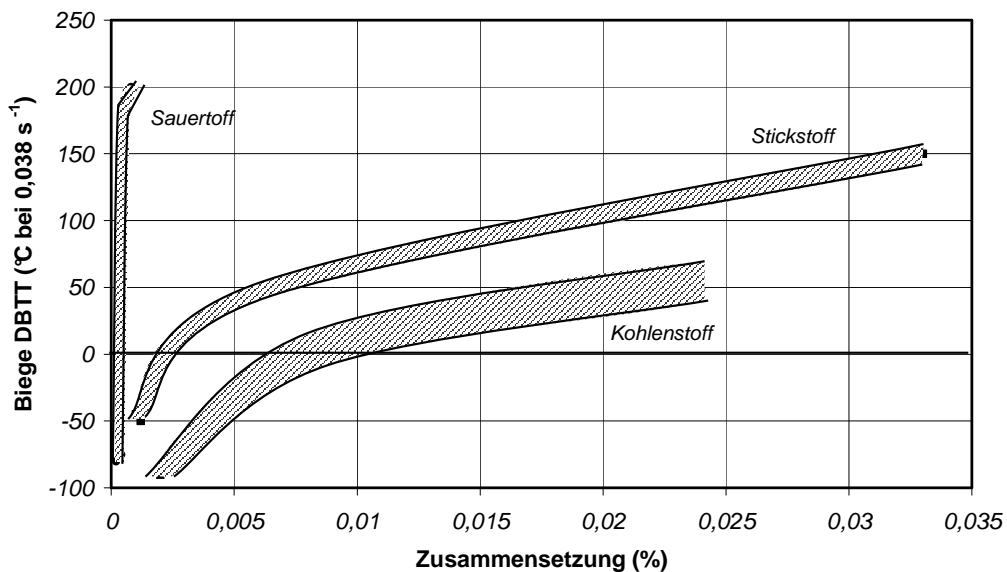


Abbildung 5 Einfluss von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff auf die DBTT, bestimmt in Biegeversuchen an einer gegossenen Legierung. Proben wurde als Duktil bezeichnet bei einer Biegung >4%⁴.

Der Einfluß einer Umformung auf die Streckgrenze und die Duktilität ist in Abbildung 6 dargestellt. Man erkennt eine Steigerung der Festigkeit und eine Absenkung der Bruchdehnung im Vergleich von gewalzten und spannungsarm geglähten Werkstoffen. Dies liegt daran, dass die Versetzungsdichte vom gewalzten zum spannungsarm geglähten Werkstoff erniedrigt wird. Weiterhin wird eine weitere Absenkung der Streckgrenze und eine Erhöhung der Bruchdehnung nach einer Rekristallisationsglühung beobachtet. Die Absenkung der Versetzungsdichte und die Vergrößerung des Gefüges, welches auch in allen Richtungen homogener wird, werden dafür verantwortlich gemacht⁴.

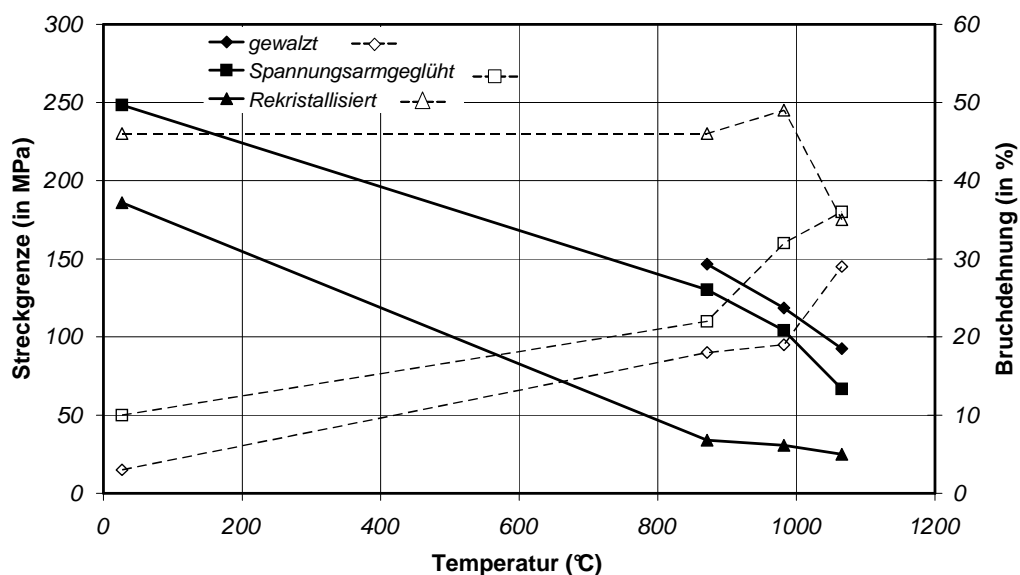


Abbildung 6 Einfluss einer Umformung auf die Streckgrenze und auf die DBTT von reinem Molybdän⁴.

2. Etablierte Molybdän-Legierungen

Die mechanischen Eigenschaften von Molybdän können durch Legierungszusätze verbessert werden. Es werden dabei hauptsächlich zwei Ziele verfolgt:

- Die Absenkung der DBTT
- Die Verbesserung der Hochtemperatur-Kriechmechanismen

Die Verfestigung von Molybdän wird durch die Lösung von Elementen wie zum Beispiel Chrom, Titan und Tantal^{5,6} im Mischkristall (Mischkristallverfestigung) sowie durch die Verfeinerung und die Stabilisierung der Korngröße durch stabile Metaloxide oder Karbide erreicht.

Bei Temperaturen oberhalb von 1300°C zeigt sich die Mischkristallverfestigung aufgrund der diffusionskontrollierten Kriechmechanismen nicht mehr wirksam. Deshalb wird auf stabile, fein verteilte Oxidteilchen wie zum Beispiel ZrO₂ (Titan-Zirkon-Molybdän Legierung oder TZM), HfC (Legierung Molybdenum Hafnium Carbide, kurz MHC) oder La₂O₃ (Molybdän Lanthan oder ML) zugegriffen⁷.

Die Kriechspannung für 1% Dehnung in 1000 Stunden als Funktion der Temperatur wird für Molybdän, TZM und MLR in Abbildung 7 dargestellt. TZM zeigt die höchste Kriechspannung von 1000°C bis ca. 1300°C. Dies liegt hauptsächlich an der Mischkristallverfestigung des Molybdäns durch Titan^{5,6}. Der Einfluss des Zirkonzusatzes wurde als Sauerstoffgetter und nicht als korn-stabilisierend beschrieben. Bei der Legierung MLR wird eine niedrigere Kriechspannung als bei TZM zwischen 1000°C und 1300°C beobachtet. In diesem Temperaturbereich wird keine Mischkristallverfestigung des MLR beobachtet, sondern eine Stabilisierung der Mikrostruktur durch Oxidteilchen, die oberhalb 1300°C bis 1800°C eine Steigerung der Kriechfestigkeit gegenüber TZM und Molybdän erlaubt.

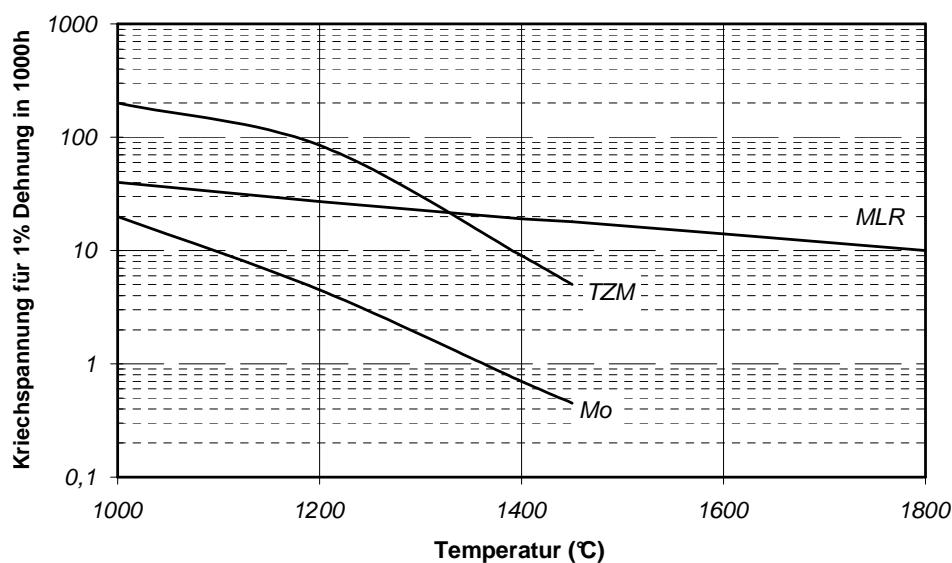


Abbildung 7 Einfluss von feinverteilten und stabilen Partikeln auf die Kriechspannung für 1% Dehnung von Molybdän, TZM (Ti und Zr Zusatzelemente) und MLR (Mo-Lanthanoxid rekristallisiert)⁷

Die Absenkung der DBTT von Molybdän wird durch einen Rhenium-Zusatz ermöglicht^{8,9,10}. Der Einfluss von Rhenium zeigt eine mit der Konzentration kontinuierliche Absenkung der DBTT¹¹ (Abbildung 8). Die Mechanismen der Duktilisierung sind 1) eine Kornverfeinerung von Molybdän durch Rhenium und 2) die Zwillingsbildung in Mo-Re-Legierungen^{8,9,10,11}.

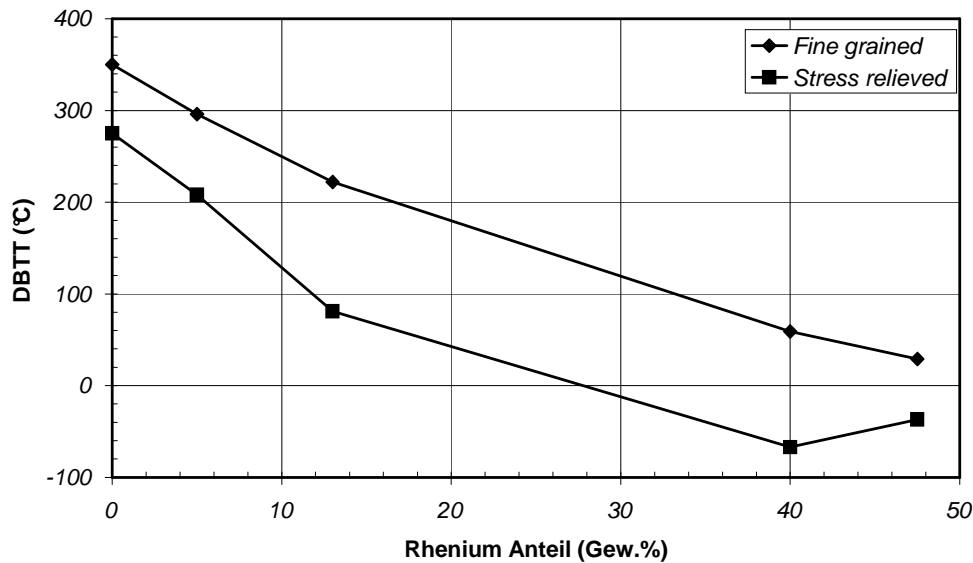


Abbildung 8 DBTT von Mo-Re Legierungen definiert durch eine Charpy Impact Energy von $>100 \text{ Jcm}^{-2}$

Die Eigenschaften von reinem Molybdän werden durch den Herstellungsprozess beeinflusst. Der Einfluss der primären Herstellroute wie Schmelzmetallurgie oder Pulvermetallurgie auf die Korngröße und das Verunreinigungslevel führt zu deutlichen Unterschieden in den mechanischen Eigenschaften. Zusätzlich ist ein Einfluss einer Umformung auf die Festigkeit und auf die Duktilität bemerkbar.

B. Legierungsbestandteile im System Mo-Si-B und deren Eigenschaften

1. *Phasendiagramme*

Die gute Zunderbeständigkeit von Silicoboriden der hochschmelzenden Metalle Vanadin, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram wurde bereits in den 50er Jahren von Nowotny et al.¹² untersucht. Die Zugabe von Silizium und Bor zu Molybdän führt zur Bildung von intermetallischen Phasen. Sechs unterschiedliche binäre Verbindungen konnten bereits 1952 nachgewiesen werden^{13,14}. Dabei handelt es sich um die Silizide Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi_2 und um die Boride Mo_2B , Mo_2B_5 und MoB in ihrer α Form. Nowotny et al. zeichneten zum ersten Mal einen isothermen Schnitt durch das Dreistoffsystem Mo-Si-B bei 1600°C (siehe Abbildung 9)¹⁵. Zusätzlich zu den Sechs vorher genannten Verbindungen wurde die ternäre Legierung mit der ungefähren Zusammensetzung Mo_5SiB_2 charakterisiert. Diese Phase liegt als Isomorph der Cr_5B_3 -Phase in der sogenannten T_2 -Struktur vor (siehe Abbildung 12). Eine überarbeitete Version des Dreistoffsystems, die auch als Bestätigung gilt, wurde in den neunziger Jahren veröffentlicht^{16,17,18,19,20,21}.

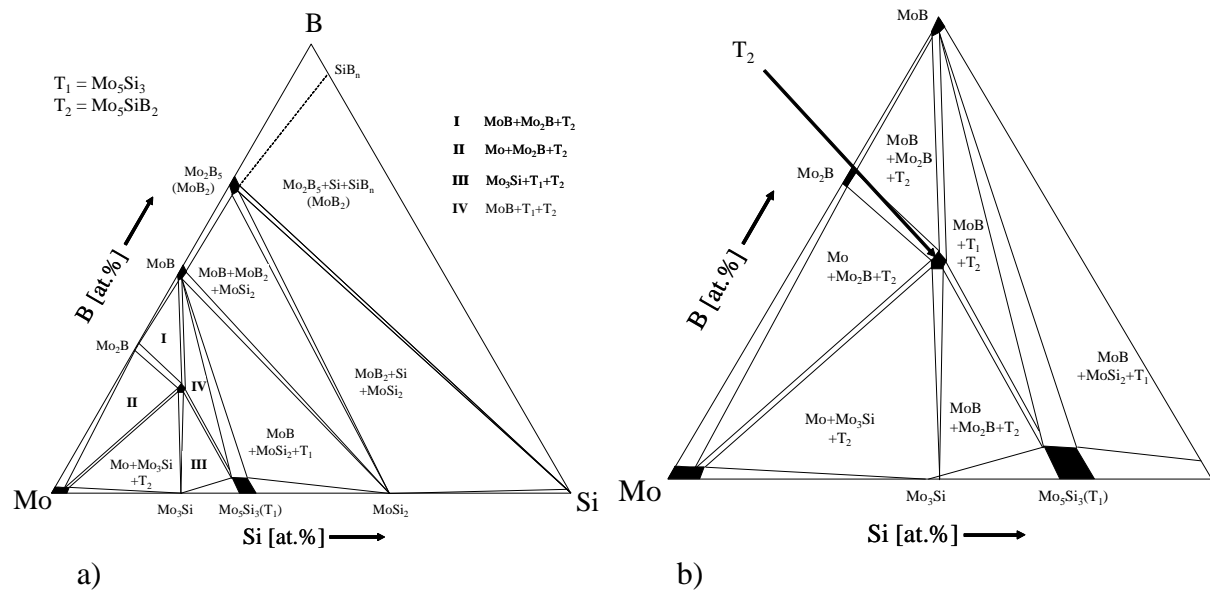


Abbildung 9 a) Isothermer Schnitt durch das 3-Stoffsystem Mo-Si-B bei 1600°C nach Nowotny¹⁵ und b) Vergrößerung des Mo-reichen Bereichs.

Die intermetallischen Phasen weisen alle mehr oder minder große Stabilitätsbereiche ihrer Zusammensetzungen auf, liegen also nicht ausschließlich in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung vor. Untersuchungen der intermetallischen Phasen Mo_5Si_3 ²², Mo_2B und T_2 zeigten einen Stabilitätsbereich von einigen Atomprozent um die definierte Zusammensetzung. Die Definition der Existenzbereiche bleibt jedoch aufgrund der bei 1600°C extrem langsamen Diffusionsgeschwindigkeit ($10^{-18}\text{m}^2\text{s}^{-1}$) schwierig. Aus diesem Grund wurden thermodynamische Berechnungen unter Verwendung der CALPHAD-Methode²³ unternommen²⁴.

Der Mo-reiche Bereich des Dreistoffsystems (>50 at.% Mo) zeigt sechs ternäre Koexistenzbereiche, wobei Zwei davon durch die Koexistenz einer metallischen mit Zwei intermetallischen Phasen für den Aufbau eines Verbundwerkstoffes von besonderem Interesse sind. Es handelt sich hier um den Mo- T_2 - Mo_3Si bzw. um den Mo- T_2 - Mo_2B Phasenbereich. Im Gegensatz zu den anderen Bereichen, in denen nur intermetallische Phasen koexistieren, kann hier die gute Oxidationsbeständigkeit der intermetallischen Phasen mit der Raumtemperaturzähigkeit der metallischen Phase kombiniert werden. Zusammensetzungen aus dem Mo- Mo_3Si - T_2 Bereich werden aufgrund der besseren Oxidationsbeständigkeit der Silizidphase Mo_3Si gegenüber der Boridphase Mo_2B bevorzugt untersucht^{25,26}. Viele Arbeiten befassen sich mit dem Dreistoffsystem Mo_3Si - Mo_5SiB_2 - Mo_5Si_3 , wobei diese Verbundwerkstoffe keine Duktilität nachweisen können und keramikartiges Verhalten zeigen.

2. Thermische Stabilität

Der Abschnitt im Dreistoffsystem Mo-Si-B gibt ein Bild von den Phasenbestandteilen bei 1600°C, erlaubt jedoch keine Aussage über die thermische Stabilität der Phasen. Dazu

können binäre bzw. quasibinäre Phasendiagramme dienen. Der quasibinäre Mo-T₂¹⁹- und der Mo-reiche Anteil des Mo-Si²⁷ Phasendiagrammes sind in Abbildung 10 dargestellt.

Der Si-reiche Anteil des Mo-Si-Phasendiagramms charakterisiert sich durch die Bildung eines Eutektikums bei einem Si-Gehalt von 9,2 Gew.%, leicht über der stoichiometrischen Zusammensetzung der Mo₃Si Phase. Das Eutektikum hat einen Schmelzpunkt von 2020°C. Die intermetallische Phase Mo₃Si ist eine Strichphase. Sie besitzt einen Schmelzpunkt von 2025°C und ist damit die Phase mit dem niedrigsten Schmelzpunkt in dem Mo-reichen Anteil des Mo-Si Phasendiagramms. Eine relativ große Löslichkeit von Silizium in Molybdän zeichnet zusätzlich das Mo-Si-Zweistoffsystem aus. Die Mo-Si Mischkristallzusammensetzung variiert stark als Funktion der Temperatur. Bei 2025°C beträgt die maximale Löslichkeit von Silizium in Molybdän etwa 1 Gewichts- bzw. 3 Atomprozent. Bei 1200°C verringert sich dieser Wert zu 0,2 Gew. %. Bei höheren Siliziumanteilen scheidet sich die Mo₃Si-Phase aus²⁷.

Das quasibinäre Mo-T₂-Phasendiagramm wurde mittels Analyse von REM-Bildern von wärmebehandelten Proben erstellt¹⁷. Das quasibinäre Diagramm zeichnet sich durch die unerwartete Bildung von Boriden im Temperaturbereich von 2100°C bis 2200°C aus. Unterhalb von 2100°C zersetzen sich die Boride in Mo und T₂. Thermodynamische Berechnungen²⁴ verstärken diese experimentellen Beobachtungen. Die Präsenz von Boriden in dem Material ist daher bei Verwendung einer schmelzmetallurgischen Route zur Herstellung der Proben nicht völlig auszuschließen. Eine Schmelzphase wird ab Temperaturen über 2100°C erwartet.

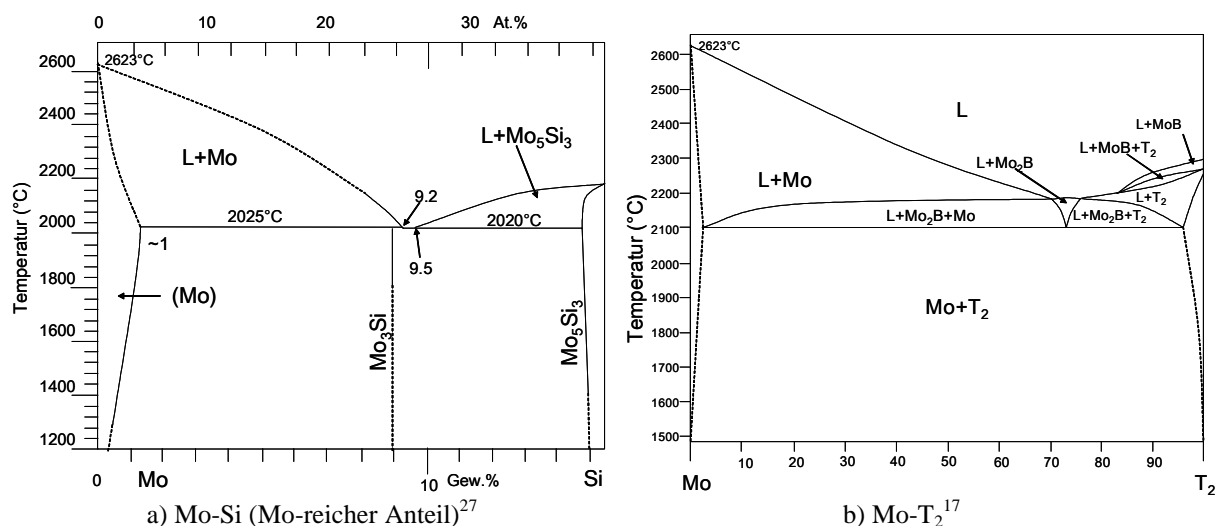


Abbildung 10 Binäres Mo-Si-Phasendiagramm a) und quasi binäres Mo-T₂-Phasendiagramm

Für die Herstellung von Material über Guss wird eine Liquidus-Projektion verwendet, um den Erstarrungsprozess zu beschreiben. Die Liquidus-Projektion des Mo-Si-B

Legierungssystem wird in Abbildung 11 dargestellt. Bei Mo-reichen Zusammensetzungen erstarrt Molybdän aufgrund seines hohen Schmelzpunktes primär. Mo_2B , T_2 oder Mo_3Si erstarren danach, abhängig vom anfänglichen Si-Gehalt. Letztlich erstarrt eine Legierung mit der Zusammensetzung II.

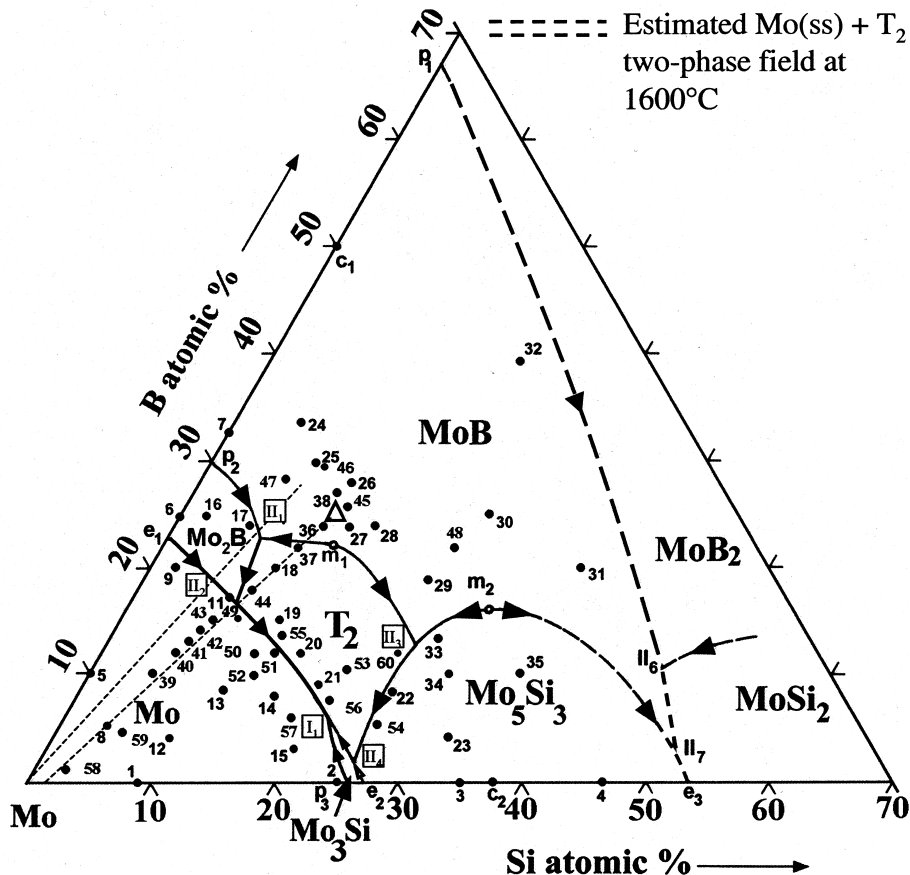


Abbildung 11 Liquidus Projektion des ternären Systems Mo-Si-B²⁸

3. Phasenstruktur und physikalische Eigenschaften

Die Elementarzellen der drei Phasen Mo, Mo_3Si und Mo_5SiB_2 sind in Abbildung 12 dargestellt. Kristallographische bzw. physikalische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

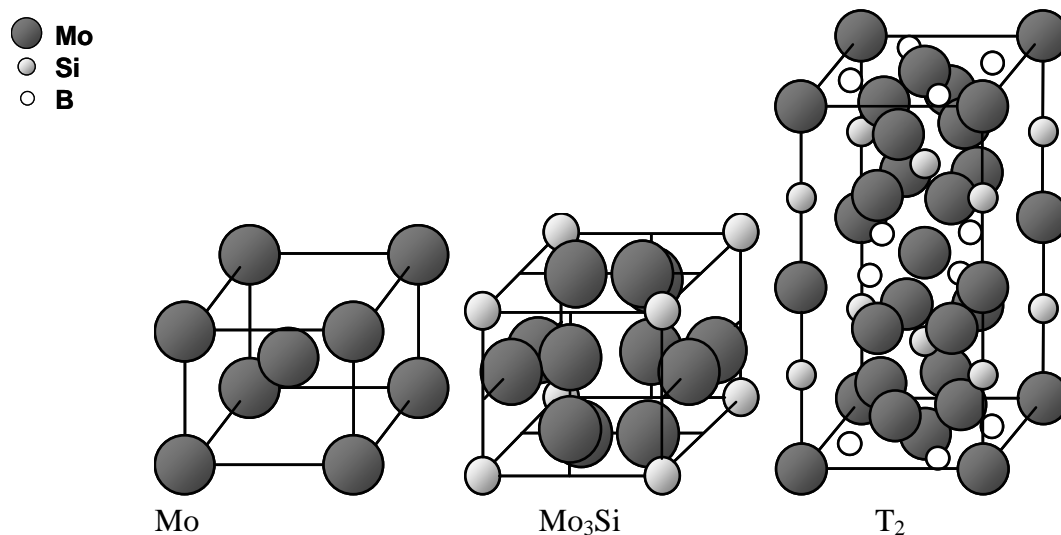


Abbildung 12 Kristallstruktur der Phasen Mo, Mo_3Si und T_2 (Mo_5SiB_2)

Molybdän kristallisiert im kubisch raumzentrierten A2-System. Es stellt die dichteste Packung der drei Phasen dar. Die Dichte ist mit $10,27 \text{ g cm}^{-3}$ die höchste der drei Phasen. Die Bildung des Mischkristalls erfolgt durch Substitution von Mo durch Si. B lagert sich interstitiell in die Gitterlücken ein. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist mit einem Wert von $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ kleiner als bei vielen Übergangsmetallen (Fe, Ni, Au).

Die Elementarzelle von Mo_3Si ist kubisch vom Typ A15. Silizium-Atome befinden sich in den Ecken und je Zwei Mo Atome teilen sich die Mitte der Flächen. Durch das Silizium verringert sich die Dichte auf $8,98 \text{ g cm}^{-3}$. Mo_3Si besitzt mit einem Schmelzpunkt von 2025°C die tiefste Schmelztemperatur des betrachteten Systems. Die T_2 -Phase kristallisiert im geordneten D_{81} System. Die Dichte ist mit einem Wert von $8,76 \text{ g cm}^{-3}$ die niedrigste aller drei Phasen.

Die drei Phasen weisen unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten auf. Bei der T_2 Phase ist zusätzlich der Ausdehnungskoeffizient von der kristallographischen Orientierung abhängig^{29,30}. Bei einem Verbundmaterial aus $\text{Mo}_{\text{ss}}\text{-Mo}_3\text{Si-T}_2$ werden innere Spannungen mit steigender Temperatur aufgrund der größeren thermischen Ausdehnung der intermetallischen gegenüber der metallischen Phase aufgebaut. Diese Spannungen werden sich, unter mechanischer Belastung, mit der externen Spannung überlagern. Es wird daher mit einem Unterschied in der Festigkeit bei Druck/Zugbeanspruchung vergleichbar zu den Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe (englisch Metal Matrix Composite, MMC) gerechnet^{31,32}. Der Spannungsabbau erfolgt in der metallischen Phase durch plastische Verformung über die Bildung von Versetzungen.

		Mo	Mo_3Si	T_2
Symmetriegruppe		$I_{m\bar{3}m}$	$P_{m\bar{3}n}$	$I_{\frac{4}{m}\bar{c}m}$
Kristallstruktur		A2	A15	D_{81}
Gitterkonstanten (nm) ³³	a	3,14778	4,893	6,029
	c	-	-	11,079
N (Atome/Zelle)	Mo	2	6	20
	Si	0	2	4
	B	0	0	8
Dichte (g cm^{-3}) ³⁴		10,27	8,98	8,76
Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$)		2623°C	2025°C	2276°C
Thermische Ausdehnung (10^{-6}s^{-1})	α_a	5,3 ³⁵	7,17 ³²	7,72 ³²
	α_c	-	-	7,2 ³²

Tabelle 1 Physikalische Eigenschaften der drei Phasen eines MoSiB Verbundwerkstoffes

4. Oxidationsbeständigkeit

Molybdän zeigt wie alle Refraktärmetalle, eine schlechte Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen durch die Bildung von ab 795°C flüssigem MoO_3 . Molybdäntrioxid

besitzt einen hohen Dampfdruck, der ab ca. 700°C zur Sublimation der Oxidschicht ohne Passivierung des Grundmaterials führt. Dieser Oxidationsmechanismus wird üblicherweise als PESTing bezeichnet, das bis zur vollständigen Umwandlung des Metalls in sein Oxid führt.

Die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit durch einen Siliziumzusatz basiert auf der Bildung eines Silikatglases bei Temperaturen zwischen 800°C und 900°C, jedoch bleibt das Material zwischen 600 und 800°C ungeschützt. Bor wird aufgrund seines Einflusses auf die Glasviskosität zusätzlich zu Silizium in Molybdän zulegiert. Die Absenkung der Viskosität erlaubt eine schnellere Abdeckung des Grundmaterials bzw. die Bildung einer vollständigen passivierenden Schutzschicht. Die Bildung von MoO₃ zwischen 600°C und 700°C bzw. seine schnelle Verflüchtigung zwischen 700°C und 850°C wird dadurch verhindert^{36,37,38}. Bei Temperaturen oberhalb von 1300°C bewirkt ein hoher Borzusatz ebenfalls eine Absenkung der Silikatglasviskosität. In diesem Fall führt das Kriechen des Glases zur frühzeitigen Bildung von ungeschützten Flecken und letztlich zur Oxidation des Grundmaterials. Der Borgehalt muss daher, um einen effektiven Schutz auf einen breiten Temperaturbereich zu erlauben, angemessen ausgewählt werden.

Das Oxidationsverhalten von Mo-Si-B-Legierungen weist unterschiedliche Temperaturbereiche auf, wie in Abbildung 13 dargestellt. Zwischen 500°C und 600°C wird eine Gewichtszunahme aufgrund der Bildung von nicht flüchtigem B-Mo-Si-O beobachtet (Abbildung 13 a). Bei Erhöhung der Temperatur über 700°C kommt es zur Verflüchtigung von MoO₃ und der Bildung von Blasen, die zum starken Gewichtsverlust führt (Abbildung 13 b). Erst ab einer Temperatur von ca. 800°C wird ein parabolischer Gewichtsverlust aufgrund der Bildung der SiO₂-B₂O₃ Schutzschicht beobachtet (Abbildung 13 c). Die weitere Erhöhung der Temperatur zeigt eine schnellere Einstellung eines Gleichgewichts durch die Diffusion von Silizium, Molybdän und Bor an der Oberfläche und Sauerstoff im Materialinneren^{39,40,41,42,43}.

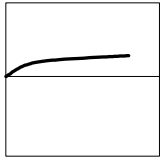
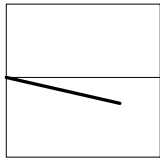
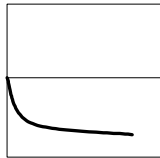
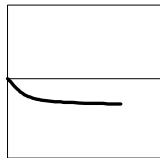
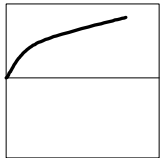
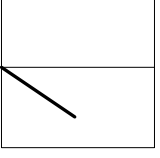

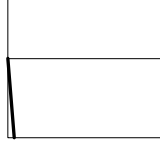
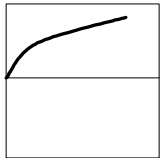
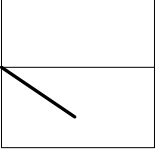
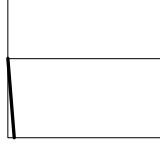
	a)	b)	c)	d)
	500°C-600°C	700°C±50°C	800°C	1300°C
Mo	<ul style="list-style-type: none"> • Bildung einer B-Si-Mo Schicht • Diffusion von O im Materialinneren • Geringer MoO₃ Gewichtsverlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Anfang der Sublimation von MoO₃ • Bildung von MoO₃ Blasen • Bildung einer porösen B-Si-O Schicht • Diffusion von O im Materialinneren 	<ul style="list-style-type: none"> • Sublimation von MoO₃ • Bildung von B-Si-O Schicht • Sublimation von B₂O₃ • Diffusion von O im Materialinneren 	<ul style="list-style-type: none"> • Sublimation von MoO₃ • B-Mangel in Si-O Schicht • Verflüchtigung von B an der Oberfläche • Diffusion von O im Materialinneren • Diffusion von Mo und B an der Oberfläche
Si				
B				
Mo	<ul style="list-style-type: none"> • Bildung einer MoO₃ Schicht • O Diffusion zum Materialinneren • Geringer MoO₃ Gewichtsverlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Sublimation von MoO₃ 		<ul style="list-style-type: none"> • Sublimation von MoO₃ mit erhöhter Kinetik
				

Abbildung 13 Oxidationsmechanismen von Molybdän und MoSiB-Legierungen im Vergleich⁴⁴

Die Auswahl einer optimalen Zusammensetzung für eine gute Oxidationsbeständigkeit wird in der Literatur ebenfalls diskutiert^{25,26,40,41,43,44,45,46}. Zusätzlich zu dem intermetallischen/metallischen Phasenanteil, wird das Verhältnis Mo₃Si/T₂ als wichtiger Parameter dargestellt. Die Phase Mo₃Si alleine besitzt eine schlechte Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen von 650 bis 850°C wegen des PESTing bzw. einer hohen Restporosität in der Deckschicht. Die Phase T₂ besitzt ebenfalls eine schlechte Oxidationsbeständigkeit, jedoch aufgrund der niedrigen Viskosität des Glases bei höheren Temperaturen. Die Auswahl einer Zusammensetzung mit dem richtigen Verhältnis zwischen Mo₃Si und T₂ stellt daher den Schlüsselparameter zur Herstellung einer oxidationsbeständigen Legierung dar. Dabei versorgt die Mo₃Si-Phase die Schutzschicht mit Silizium, um die Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit zu verbessern, und die T₂-Phase verhindert das PESTing Phänomen. Das Optimum befindet sich nach Mendiratta et al.⁴⁰ bei 11 at.% Si, 11 at.% B, d.h. bei einem Volumenverhältnis von 1 Teil Mo₃Si zu 3 Teilen T₂. Nach Berczik et al. befindet sich dieses Optimum bei etwa 8,9 at.% Si und 7,7 at.% B bzw. bei einem Teil Mo₃Si zu zwei Teilen T₂^{25,26},

Der Einfluss anderer Legierungszusätze auf die Oxidationsbeständigkeit von MoSiB-Legierungen wurde ebenfalls untersucht^{25,26,45}, darunter W, Nb, Cr, V, Re, Ge, Al, Hf und Ti. Der Einfluss dieser Legierungszusätze auf die Oxidationsbeständigkeit wird jedoch zumindest teilweise widersprüchlich wiedergeben. Nach Mendiratta⁴⁵ konnte keines dieser Elemente die Oxidationsbeständigkeit verbessern, weil die Zusatzelemente die Bildung einer

passivierenden $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht stören. Im Gegenteil dazu zeigte Berczik, dass Ti, Zr, Hf und Al eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit aufgrund einer besseren Benetzbarkeit des Grundmaterials bewirken^{25,26}. Woodard and Berczik zeigten sogar, dass Fe, Ni, Cu und Co die Oxidationsbeständigkeit bei Temperaturen über 1200°C ⁴⁶ steigern. Der Einfluss wurde ebenfalls auf die bessere Benetzbarkeit des $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Glases auf dem Mo-Si-B-Substrat zurückgeführt. Diese Elemente bewirken bei Temperaturen unter 1200°C keine Änderung der Oxidationsbeständigkeit.

5. Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der drei Phasen unterscheiden sich erheblich, wie in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Molybdän-Phase charakterisiert sich durch eine gute Raumtemperatur-Bruchzähigkeit, eine niedrige Härte und eine niedrige Hochtemperaturkriechbeständigkeit. Im Gegenteil dazu zeigen die intermetallischen Phasen eine niedrige Bruchzähigkeit bei Raumtemperatur, aber hohe Härtewerte sowie eine hohe Kriechbeständigkeit bei hohen Temperaturen^{47,48,49}. Die Kombination der drei Phasen hat zum Ziel, die Raumtemperatur-Bruchzähigkeit der intermetallischen Phasen und die Hochtemperaturkriechbeständigkeit von Molybdän zu verbessern. Eine Legierung, bestehend aus einer Molybdän-Matrix mit intermetallischen Ausscheidungen, zeigt in dieser Hinsicht das beste Potential^{25,26,50}. Die metallische Matrix übernimmt dabei die Verbesserung der Raumtemperatur-Eigenschaften und die intermetallischen Phasen der Hochtemperaturkriechbeständigkeit. Die weitere Legierungsentwicklung zielt auf eine Verbesserung des Kompromisses zwischen Oxidationsbeständigkeit und Hochtemperaturkriechbeständigkeit.

	Mo	Mo_3Si ⁵¹	Mo_5SiB_2	Mo-Si-B
K_{IC} (M Pa m ^{1/2}), RT	24	3	<4	5 bis 17
Härte (HV0,5)	230 ^{*35}	1322	1670 ¹²	500 bis 900
E-Modul (GPa), RT	320 ³⁵	295	383	300 bis 350
DBTT	-20 bis 0°C	$>1300^\circ\text{C}$	$>1300^\circ\text{C}$	500 bis 1200°C
Druckfestigkeit, $R_{p0,2}$ 1500°C	1200°C , 10^{-3}s^{-1} 50MPa	1400°C , 10^{-3}s^{-1} 700MPa	[021] 650MPa [-443] 1700MPa	-
Gleitsysteme {Ebene}<Richtung>	{110}<111>	-	[001]{010}	-

* HV10

Tabelle 2 Zusammenfassung von mechanischen Eigenschaften der drei Phasen einer Mo-Si-B-Legierung^{52,53,54,55}

Elemente, die eine Mischkristallverfestigung von Molybdän verursachen, wie zum Beispiel Titan, Zirkon und Hafnium (siehe II.A.1) werden zur Festigkeitssteigerung eingesetzt^{25,26}. Rhenium bewirkt zusätzlich zur Festigkeitssteigerung eine Absenkung der

DBTT, ähnlich wie bei reinem Molybdän (siehe II.A.2). Kleine Mengen an Wolfram und Rhenium senken die Löslichkeit von Silizium in der Molybdän-Matrix ab^{25,26}.

Niob und Chrom wurden speziell untersucht⁵⁰. Durch einen Niob-Zusatz kann der Mo-T2 Phasenbereich verbreitert werden. Dadurch wird die Segregation der Boride vermieden. Ein Niob Zusatz erlaubt zusätzlich die Steigerung der Kriechbeständigkeit⁵⁰ durch Mischkristallverfestigung der Molybdän Matrix. Der Zusatz von Chrom führt im Gegensatz zu Niob zu einer erhöhten Segregation der Boridphasen, wahrscheinlich aufgrund einer Verschiebung des Mo-T2 Phasenbereichs zu höheren Si- und B-Gehalten.

C. Herstellverfahren

Verfahren wie Schmelzen und Gießen, Verdüsen und Strangpressen, Mischen und Sintern wurden zur Herstellung von Mo-Siliziden untersucht. Gießen zeigte sich aufgrund der Bildung von Boriden (siehe Phasendiagramm Mo-T2, Abbildung 10 b) als ungünstig zur Herstellung von MoSiB-Werkstoffen. Die Boride konnten nur über Langzeitglühen bei einer Temperatur knapp über 2100°C aufgelöst werden. Pulvermetallurgische Herstellverfahren wie Sinter-HIPen, Verdüsen oder mechanisches Legieren wurden daher zur MoSiB-Herstellung bevorzugt.

1. *Prozessroute 1: Sintern*

Als erste Prozessroute, wird ähnlich wie bei Molybdän, ein Sinterverfahren eingesetzt. Das Sintern wird durch die Erhöhung der Temperatur charakterisiert, bis die thermodynamischen Triebkräfte zum Materialfluss führen. Die Grundlagen des Sinterns sind in der Fachliteratur sehr gut beschrieben^{56,7} und werden aus diesem Grund hier nicht im Detail wiedergegeben. Vielmehr soll hier auf die praxisrelevanten Herstellverfahren von MoSiB-Werkstoffe eingegangen werden.

In der Praxis wird das Pulver durch Kaltpressen vorverdichtet. Ziel ist es, eine erste Kompaktierung zu erhalten, um größere Kontaktflächen zu erzeugen. Die Sinterprozesse werden dadurch beschleunigt. Durch das Kaltpressen wird ebenfalls eine Vorform hergestellt. Die verschiedenen Teilschritte des Sinterns sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Anfangsetappe charakterisiert sich durch die Umwandlung der Partikelkontakte zu Hälsen (1). Wenn das x/a (a : radius vom Korn)-Verhältnis einen bestimmten Wert übersteigt, verlieren die Partikel ihren Charakter und ein Porennetzwerk entsteht. Eine Kornvergrößerung wird bereits bei dieser Etappe beobachtet. Die Porosität bleibt offen, der größte Anteil der Schrumpfung erfolgt in dieser Etappe (2). Im letzten Schritt kommt es zur Bildung von

kugelförmigen Poren, die voneinander getrennt sind. Eine weitere Verdichtung wird nur durch die Diffusion der Gase durch das Material ermöglicht (3).

Die Prozessparameter beim Sintern sind: (1) die Temperatur, (2) die Zeit, (3) die Sinteratmosphäre, (4) die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ausgangspulver. Die Parameter zur Bewertung des Prozesses sind: (a) die Dichte (Schwund), (b) die Korngröße, (c) die chemische Reinheit.

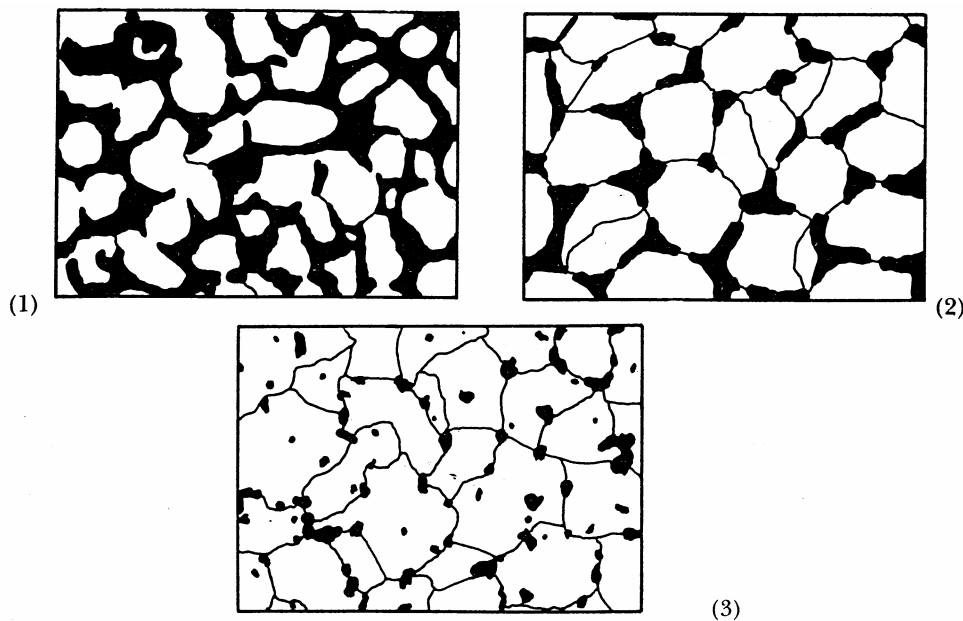


Abbildung 14 Die Schritte des Sinterns: (1) Bildung von Hälsen, (2) Schrumpfung, (3) Bildung von kugelförmigen Poren⁵⁷

2. Prozessroute 2: Verdüsen

Das Verdüsen von Metallen wird seit langem industriell für die Herstellung von Eisenpulvern eingesetzt. Unter Verdüsen versteht man das Zerstäuben einer Schmelze in Tröpfchen mit einer Größe von üblicherweise unter 150 μm (siehe Abbildung 15). Bei größeren Tröpfchen wird der Prozess „Shotting“ genannt. Die Schmelze wird bei beiden Verfahrensvarianten durch Wasser oder Gas zerstäubt. Durch den Kontakt zwischen Verdüsendem und Schmelze entstehen Wellen in der Schmelze, die diese in kugelförmige Teilchen fragmentieren. In den meisten Fällen erfolgt eine weitere Zerkleinerung.

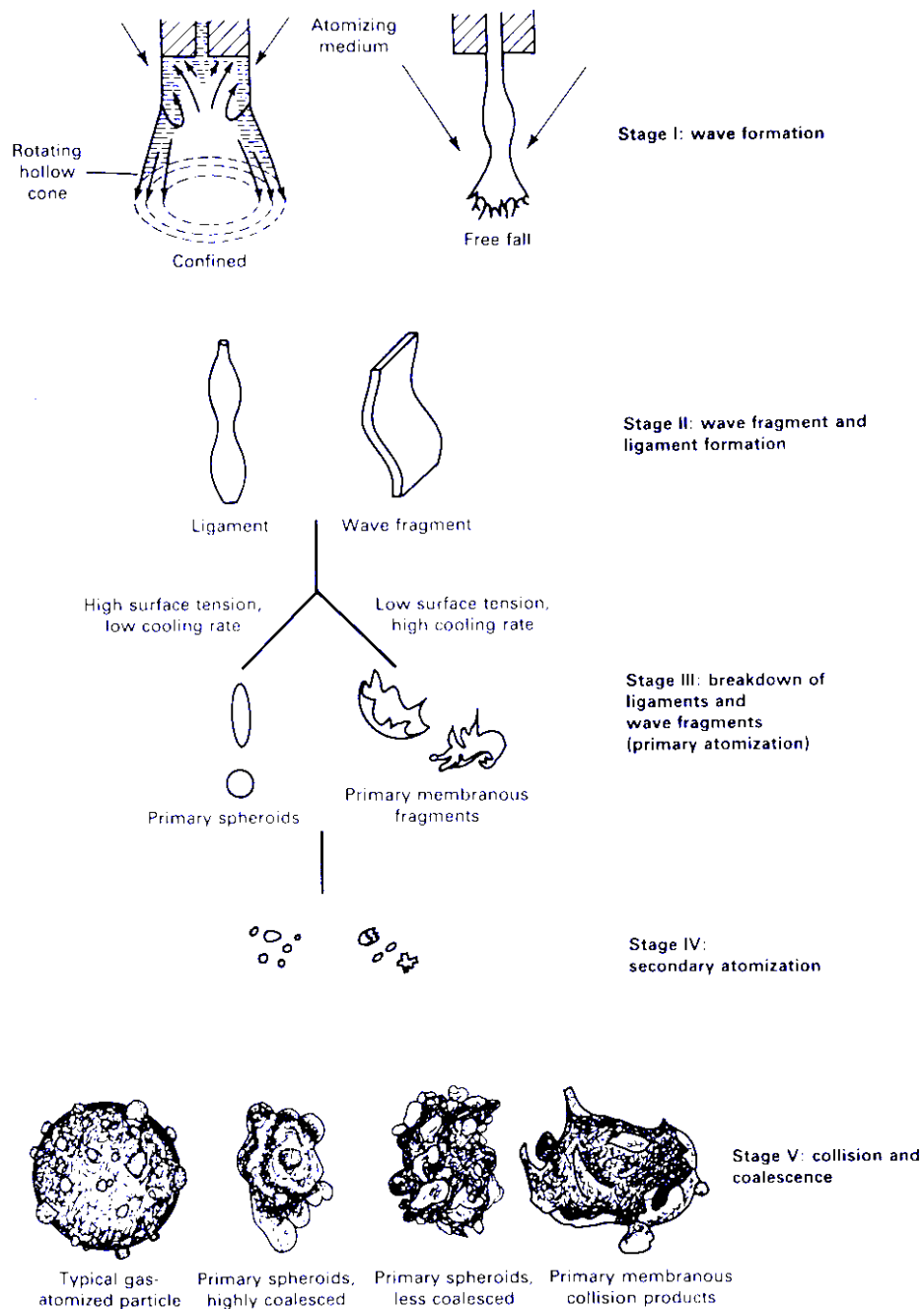


Abbildung 15 Zerstäubung einer Schmelze in feine Partikel⁵⁸

Die charakteristischen Parameter eines Pulvers, resultierend aus dem Verdüsen, sind der Partikeldurchmesser, die Partikelgrößenverteilung, die Partikelform, die chemische Zusammensetzung und das Gefüge.

Für das Verdüsen von Molybdän-Siliziden wurde auf das sogenannte EIGA-Verfahren (Electrode Inert Gas Atomization, siehe Abbildung 16) zugegriffen. Das EIGA-Verfahren erlaubt die Erwärmung eines Stabes (Elektrode) durch induktives Aufheizen, bis Tröpfchen an der Spitze des Stabes gebildet werden. Dadurch werden Verunreinigungen, wie sie bei anderen Verdüsenverfahren beispielsweise durch den Kontakt zu Tiegelmaterialien entstehen können, verhindert. Die Tröpfchen fallen in eine Düse, wo sie mit Argon Gas

zerstäubt und rasch abgekühlt werden. Eine Abkühlrate von bis zu 10^8 K s^{-1} kann durch das EIGA-Verfahren erreicht werden. Die Bildung eines Mischkristalls oder sehr feiner und homogener Mikrostrukturen stellt ein Ziel dieses Prozesses dar. Nach dem Verdüsen werden die Proben durch heissisostatisches Pressen (HIPen) warmkompaktiert.

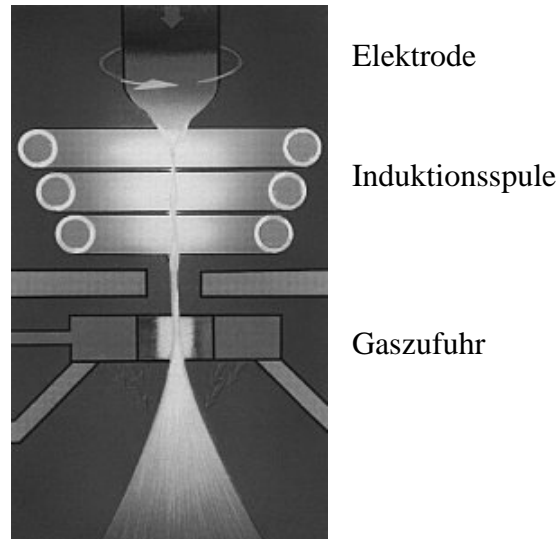


Abbildung 16 Das „Electrode Induction Gas Atomization“ (EIGA) Verdüsenverfahren

3. Prozessroute 3: Hochenergiemahlen

Das mechanische Legieren charakterisiert sich durch das Hochenergiemahlen der Pulver. Kinetische Energie wird durch Kugeln auf das Pulver übertragen. Dabei wird durch lokale Stöße (Schock) ausreichend Energie zur Zerkleinerung bzw. zum Zusammenschweißen der Pulver zugeführt. Der Effekt des mechanischen Legierens auf Pulver wird in Abhängigkeit der Pulvereigenschaften in Abbildung 17 dargestellt. Spröde Pulver wie Oxide, Karbide oder keramische Materialien werden durch den Schock zerkleinert. Bei duktilen Pulvern werden die am Anfang eher sphärischen Partikel abgeflacht, bevor sie miteinander agglomeriert und zusammenschweißt werden. Sie bilden dann lange kaltgeschweißte Bänder. Auf der mikrostrukturellen Ebene kann die Energie ausreichen, um Fremdatome in das Kristallgitter hineinzudrängen. Es bildet sich ein übersättigter Mischkristall, der sich durch eine Wärmebehandlung stabilisieren lässt. Intermetallische Phasen können dann „in-situ“ gebildet werden⁵⁹.

Die Parameter des mechanischen Legierens sind, ausgehend von der verwendeten Anlage, die Energie bzw. die Umdrehungsgeschwindigkeit und die Mahldauer, die Ausgangspulver, das Verhältnis Kugeln/Pulver, die Mahlatmosphäre und die Mahltemperatur.

Die weitere Verarbeitung des Pulvers erfolgt durch Sintern unter Wasserstoffatmosphäre und Warmkompaktieren, z.B. durch HIPen.

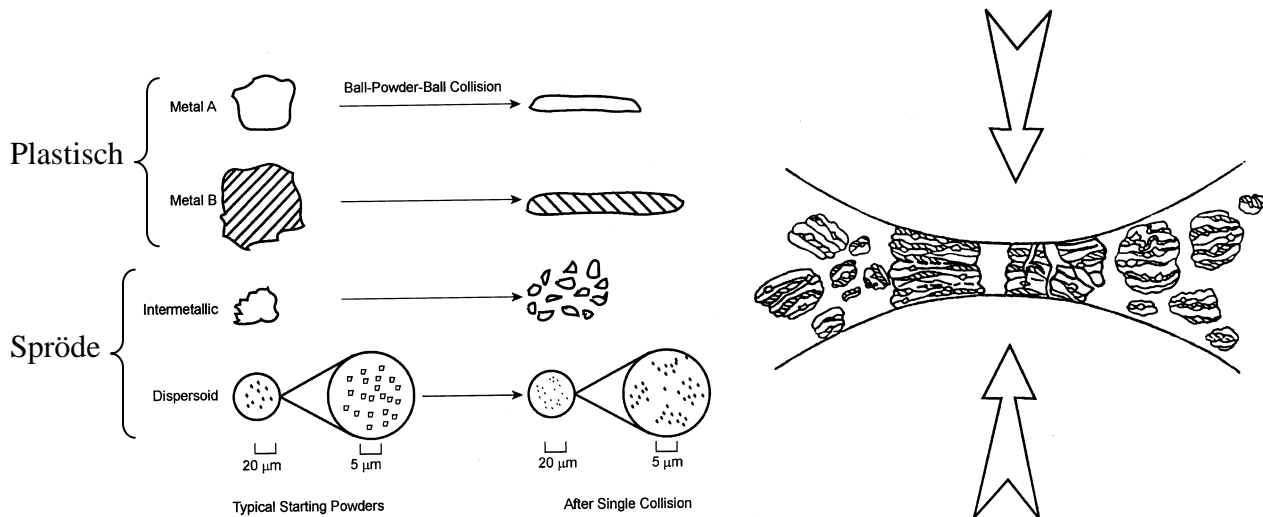


Abbildung 17 Verhalten von Pulvern als Funktion der mechanischen Eigenschaften während des mechanischen Legierens⁵⁹

III. Experimentelle Analysenverfahren

Chemische Analyse

Zur Bestimmung von Verunreinigungen durch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in der Probe wurde das Heißgasextraktionsverfahren verwendet (LECO TCH 600). Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentrationen wurden mittels Verbrennungsanalyse (LECO CS 230) bestimmt.

Zur quantitativen Bestimmung der meisten im Periodensystem vorkommenden Elemente wurde eine ICP-OES Analyse verwendet (Thermo Fisher iCap 6500 Duo).

Dichtebestimmung

Die Dichte wurde in dieser Arbeit durch das Auftriebsverfahren gemessen. Die Bestimmung der theoretischen Dichte des Mo-Mischkristalls erfolgte durch folgende Gleichung:

$$\rho_{theo} = \frac{nM}{N_A V} \quad (1)$$

Mit n: Anzahl der Atome in der Elementarzelle
V: Volumen der Elementarzelle
N_A: Avogadro'sche Konstante
M: Atommasse der Elemente

Röntgenografische Verfahren

Röntgenographische Analyseverfahren wurden zur Charakterisierung der Phasenkomponenten und zur Messung der Gitterparameter eingesetzt (Siemens D5000). Eine CuK α Strahlung wurde dazu verwendet.

Probenpräparation zur Gefügeanalyse

Zur metallographischen Probenpräparation wurden Proben in Kunstharz eingebettet (Technovit 4071). Für eine Verbesserung der Randschärfe wurde bei späteren metallographischen Präparationen auf die Alternative des Warmeinbettens in einem härteren Kunststoff (Epomet) mit einem Bakelitauffüller zurückgegriffen. Die Präparationsparameter sind in Tabelle 3 dargestellt.

Die Untersuchungen der Mikrostruktur von Vor- und Endmaterial wurden an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs JEOL 6400 durchgeführt (Beschleunigungsspannung 25 kV). Es wurde im BSE-Modus (back scattered electrons) zur Erzielung eines Ordnungszahlkontrastes gearbeitet, um die einzelnen Phasen wegen der besseren Kontrastierung identifizieren zu können. In Vorversuchen stellte sich heraus, dass zur besseren Abbildung der Phasengrenzen im Endmaterial eine niedrigere Beschleunigungsspannung von 15kV vorteilhaft ist.

Schleifen	Polieren
Körnung (FEPA): 120, 320, 600, 1200, 2400, 4000, 9µm	Korngröße : 3µm, 1µm, OPS (SiO ₂ -Suspension)
t = 40-60 s F = 200 N (Gesamtanpressdruck)	t = 10 min F = 10-15 N (Einzelanpressdruck)

Tabelle 3 Parameter für die metallographische Präparation von MoSiB

Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Messung von Silizium im Molybdän-Mischkristall erfolgte mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA, englisch: „electron probe microanalysis“, JEOL YXA8100).

Bestimmung der Phasenanteile

Die Bestimmung der Phasenanteile erfolgte über Flächenanalyse an REM-Gefügebilder mittels der Software ImageJ ver. 1.32J⁶⁰. Die Gefügebilder werden zuerst binarisiert, bevor eine Zählung der schwarzen/weißen Pixel erfolgt. Die Phasenanteile werden als Flächenanteil der schwarzen Pixel dargestellt (siehe Abbildung 18). Für jede Herstellroute und jede Legierungsvariante wurden jeweils 10 Gefügebilder ausgewertet und das Ergebnis als Mittelwert und Standardabweichung angegeben.

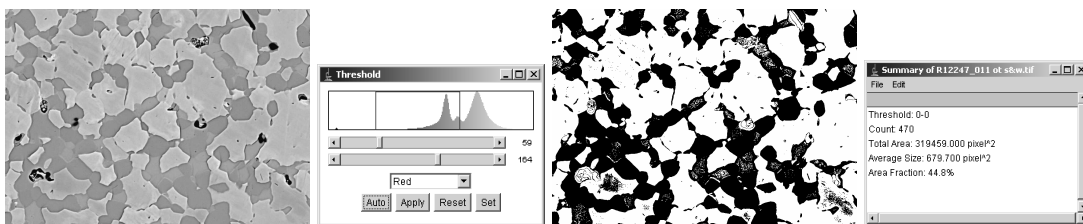


Abbildung 18 Methode zur Bestimmung der Phasenanteile mittels ImageJ Software

Bestimmung der Korngröße

Die quantitative Bestimmung der Korngröße erfolgte mittels Linearanalyse von Gefügaufnahmen. Dazu wird eine Linie willkürlich über die Gefügebildung gelegt, und die Schnittpunkte mit Korngrenzen werden gezählt. Die mittlere lineare Korngröße ergibt sich aus dem Verhältnis der Linienlänge und der Zahl der Schnittpunkte:

$$\bar{L} = \frac{L_0}{N} = \frac{1}{N_L} \quad (2)$$

mit L: mittlere lineare Korngröße
L₀: Linienlänge
N: Anzahl der Schnittpunkte
N_L: Anzahl der Schnittpunkte pro Meter

Bestimmung der physikalischen Eigenschaften

Die Wärmeleitfähigkeit von einer geHIPTen Probe (verdüst+geHIPT) wurde mittels „Laser flash“-Methode beim ARC Seibersdorf gemessen. Die Wärmekapazität wurde in einem Netzsch 404C „Differential Scanning Calorimeter“ (DSC) Gerät bestimmt. Die Pulverteilchengrößenverteilung wurde bei der Plansee SE mittels MALVERN-Laserstrahlverfahren ermittelt⁶¹.

Bestimmung der mechanischen Eigenschaften

Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften erfolgte im wesentlichen über Zugversuche. Dazu stand eine elektromechanische Zugprüfmaschine von Zwick zur Verfügung. Die Zugversuche wurden unter konstanter Querschnittsgeschwindigkeit durchgeführt. Dehnungsmessungen erfolgten direkt in der Messlänge der Probe. Die Probengeometrie kann aus Abbildung 19 entnommen werden.

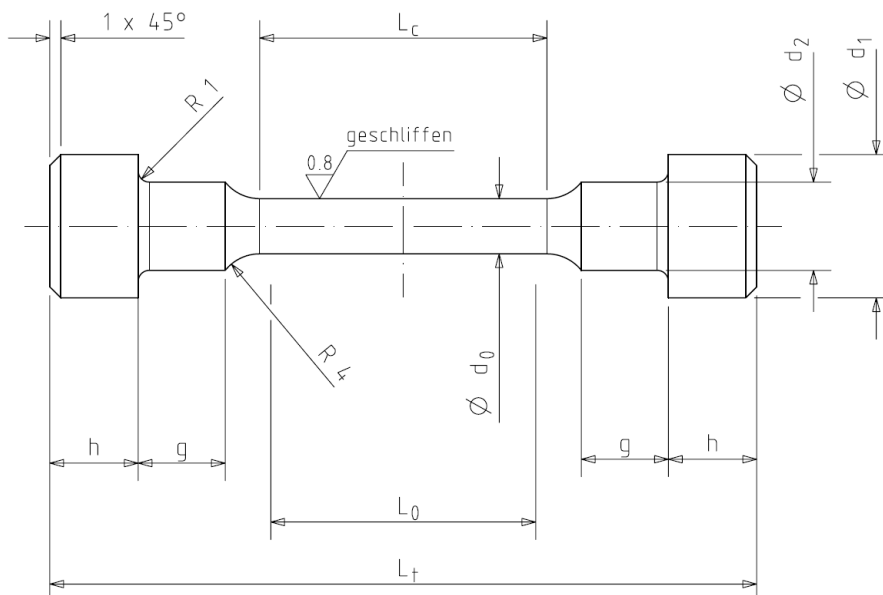


Abbildung 19 Probengeometrie für die Charakterisierung der Hochtemperaturzugfestigkeit. Die typische Probe RHC 3x15 hat eine Messlänge $L_0=15\text{mm}$ bei einem Durchmesser D_0 von 3mm

Zugproben der Geometrie RHC 3x15 wurden aus der geHIPTen Mo-Si-Legierungen erodiert, gedreht und geschliffen. Die Proben wurden vor den Versuchen mit dem Farbeindringverfahren auf Risse untersucht. Die Dehnrate betrug $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Die Druckversuche wurden an der gleichen Anlage an Proben mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Höhe von 6 mm durchgeführt.

IV. Zielsetzung

Ein Kompromiss zwischen Hochtemperaturfestigkeit, Raumtemperaturzähigkeit und Hochtemperaturkriecheneigenschaften könnte durch Verbundwerkstoffe, bestehend aus einer metallischen Molybdänphase (Mo_{ss}) und intermetallischen Molybdänsiliziden erzielt werden^{25,26}. Dabei erlaubt die metallische Komponente ausreichende plastische Verformbarkeit und damit Zähigkeit. Die intermetallische Komponente dient einmal der Festigkeitssteigerung und zum anderen der Oxidationsbeständigkeit.

Die Bewertung der Vor- und Nachteile der aktuellen Kandidaten als Strukturbauteile für Luft- und Raumfahrt-Anwendungen (siehe Abbildung 20) zeigt, dass ein Kompromiss zwischen Oxidationsbeständigkeit, Raum- und Hochtemperatur-Eigenschaften zur Materialauswahlentscheidung führen kann. Die Werkstoffkandidaten für den Einsatz bei Temperaturen über 1200°C müssen den besten Kompromiss zwischen Verfügbarkeit, Hochtemperaturkriechbeständigkeit, Raumtemperatur-Bruchzähigkeit und Oxidationsbeständigkeit zeigen. Die Verfügbarkeit wird als Sammelbegriff für Kosten der Rohstoffe und des Prozesses zur Herstellung von Komponenten eingesetzt.

Die Molybdänsilizide zeigen eine gute Verfügbarkeit (die Technologie der Refraktärmetalle ist industriell etabliert, die Rohstoffe sind verfügbar und günstiger als z.B. Rhenium für die Superlegierungen), wobei eine Optimierung der Eigenschaften für den Einsatz in Turbinen notwendig ist. Nach Literaturangaben sind die Silizidlegierungen mit der besten Oxidationsbeständigkeit zwangsläufig mit einem hohen intermetallischen Phasenanteil versehen, wobei die Duktil/Spröde-Übergangstemperatur dadurch auf über 1200°C erhöht wird. Diese intermetallischen Legierungen zeigen dann keinen Vorteil gegenüber Keramiken (z. B. Si_3N_4). Die Aufgabe für den Einsatz in diesem Anwendungsbereich besteht darin, die Duktil/Spröde Übergangstemperatur zu erniedrigen ohne die Oxidationsbeständigkeit zu verschlechtern.

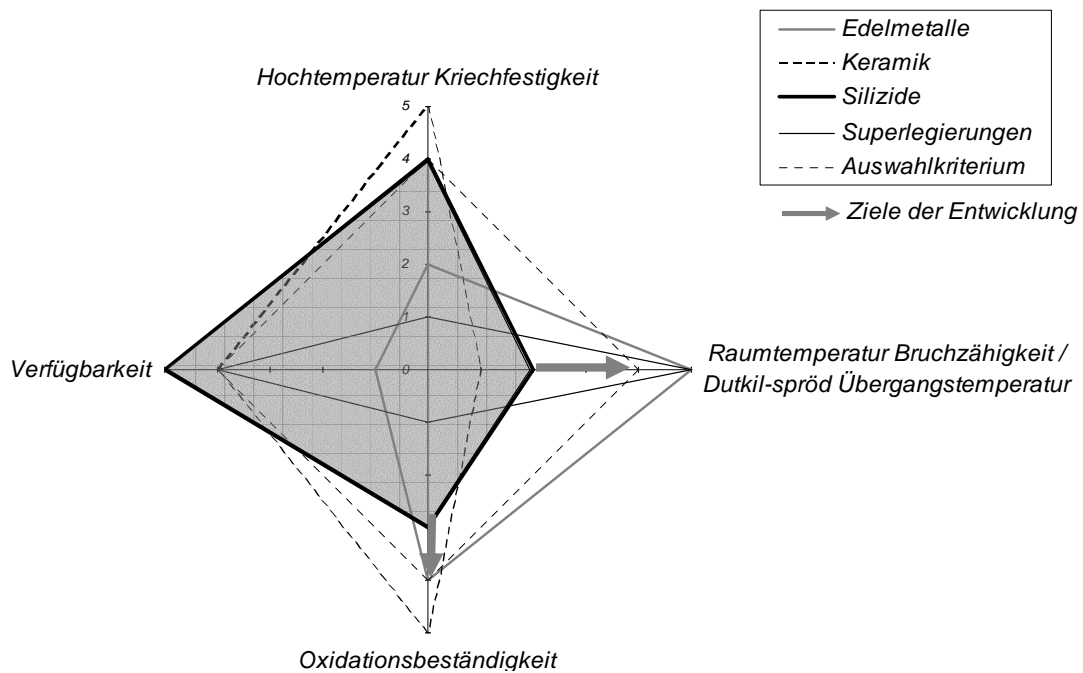


Abbildung 20 Ziel der Forschung und Entwicklung von neuen Materialien für den Einsatz in Turbinen. Die Werte 0 bis 5 entsprechen einer Bewertung von schlecht (0) bis sehr gut (5)

Zusätzlich zu den Anwendungen in Luft können die besonderen mechanischen Eigenschaften oder die gegebene Oxidationsbeständigkeit des Materials für den Einsatz unter Schutzatmosphäre mit niedrigem Sauerstoffpartialdruck oder als hochfestes Material vorteilhaft sein. Die Molybdän-Silizidwerkstoffe müssen dazu eine Verbesserung der Eigenschaften oder Notlaufeigenschaften unter unkontrollierten Schädigungsbedingungen im Vergleich zu bestehenden Molybdän-Legierungen bieten. Die Mechanismen der Verfestigung gegenüber reinem Molybdän werden dazu untersucht mit dem Ziel, die Mikrostruktur durch den Prozess zu steuern, um die Anforderungen der Anwender zu erfüllen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse umfangreicher Versuche zur Charakterisierung der Verfestigung und Duktilisierungsmechanismen von Mo durch Silizium und Bor, sowie der Einfluß der Prozessparameter auf die Eigenschaften des Werkstoffs gezeigt. Eine erste Untersuchung des Prozesseinflusses auf die Oxidationsbeständigkeit wird durchgeführt. Als Ergebnis werden die Prozessparameter zur gezielten Einstellung mechanischer Eigenschaften und der Oxidationsbeständigkeit zur Verfügung gestellt.

V. Herstellung und Charakterisierung der Referenzlegierung Mo3%Si1%B (Gew.%)

Die Auswahl einer Legierungszusammensetzung stellt die erste Aufgabe dieser Arbeit dar. Die Zusammensetzung Mo3%Si1%B (Gew.%) bietet nach Literaturangaben eine gute Oxidationsbeständigkeit^{25,26,40}, jedoch müssen die mechanischen Eigenschaften für den Einsatz in Turbinen verbessert werden. Die Aufgabe dieser Arbeit wird daher die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften einer Mo3%Si1%B Legierung unter Verwendung unterschiedlicher Prozessrouten sein. Der Einfluss des Prozesses auf die Mikrostruktur wird quantitativ ermittelt, damit das gewünschte Gefüge durch eine Prozessoptimierung eingestellt werden kann.

A. Auswahl von Prozessen und Herstellung

Die Einstellung der Mikrostruktur erfolgt während des Prozesses aufgrund der Zeit-Temperatur-Historie. Drei Prozessrouten (siehe Tabelle 4) wurden ausgewählt, um einen Vergleich untereinander zu erlauben.

Spezifische Prozessschritte	Abkürzung	Ziele
Prozess 1: Pressen-Sintern-HIPen	1 oder PSH	Einstellung eines Referenzgefüges vergleichbar mit Molybdän
Prozess 2: Verdüsen-HIPen-Extrudieren (Strangpressen)	2 oder VHE	Einstellung eines übersättigten Mo-Mischkristalls In-situ Erstarrung von intermetallischen Phasen Einstellung eines Umformgefüges
Prozess 3: Mechanisches Legieren-Sintern	3 oder MAS	Einstellung eines übersättigten Mo-Mischkristalls In situ Erstarrung von intermetallischen Phasen Einstellung eines feinen Gefüges

Tabelle 4 Prozesse zur Einstellung der Mikrostruktur

Drei Werkstoffe der gleichen Zusammensetzung (Mo-3%Si-1%B, Gew.%) werden über diese unterschiedlichen Prozessrouten hergestellt. Die thermomechanische Geschichte unterscheidet sich, wie schematisch in Abbildung 21 dargestellt.

Beim Prozess 1 (PSH-Material) liegt die Sintertemperatur über dem Schmelzpunkt von Silizium, bleibt jedoch unter dem Schmelzpunkt des Molybdäns. Die Bildung von intermetallischen Phasen wird bis zum Erreichen des Gleichgewichtes zwischen metallischen/intermetallischen Phasen stattfinden. Die Wasserstoffatmosphäre während des Sinterns erlaubt eine gleichzeitige Reduktion von gelöstem Sauerstoff. Das resultierende Material sollte daher einen niedrigen Sauerstoffgehalt aufweisen.

Die Prozessroute 2 (VHE-Material) charakterisiert sich durch das Schmelzen des gesamten Materials und die rasche Erstarrung dieser Schmelze. Argongas wird unter einem Druck von 25 bar auf die Schmelze gesprüht, um feine sphärische Partikel zu erzeugen. Die rasche Abkühlung verhindert die Diffusion der Elemente, die nach Literaturangaben zur Bildung von Boriden führen^{16,17,18,19,20,21} (siehe Paragraph II.B.2). Bei extrem hohen Abkühlraten kann ein übersättigter Mischkristall erzeugt werden^{25,26}. Das Pulver wird anschließend über HIPen und Strangpressen verdichtet. Ziel des Strangpressens ist es, ein Umformgefüge einzustellen.

Die Prozessroute 3 (MAS-Material) unterscheidet sich von der ersten durch das Hochenergiemahlen der Pulver vor dem Sintern. Durch das Mahlen werden die Ausgangspulver fein und homogen miteinander verbunden und die intermetallischen Phasen werden erst nach einer Glühung ausgeschieden. Die Bildung eines übersättigten Mischkristalls aus Molybdän durch die zugeführte mechanische Energie ist möglich. Die in-situ Bildung der intermetallischen Phasen erlaubt die Einstellung einer feineren Mikrostruktur als die vom PSH-Material.

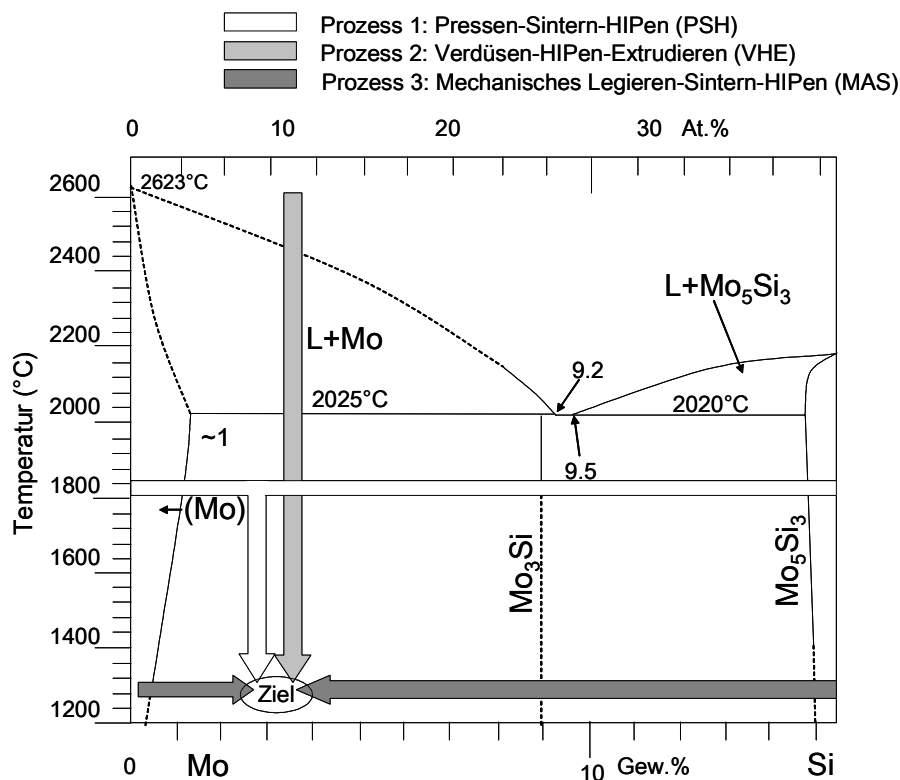


Abbildung 21 Schematische Darstellung der Herstellung in Abhängigkeit der Temperatur und der Phasenanteile

Die Herstellparameter wurden in Tabelle 5 zusammengefasst.

Prozess 1 PSH	Prozess 2 VHE	Prozess 3 MAS	Schritt
Elementare Pulver (Mo-Standard Plansee, 3,1% Si AX10 H.C. Stark, 1,14% B Amorph H.C. Stark)			1
Vormischung (10 min, Lödige Mischer)			2
CIPen (2000 bar)		Hochenergiemahlen (Attritor, H ₂)	3
Sintern (H ₂ , 1800°C, 5 Stunden)		CIPen (2000 bar)	4
HIPen 1500°C, 1980 bar, 4 Stunden	Verdüsen (EIGA Prozess)	Sintern (1500°C, 5 Stunden)	5
	HIPen 1500°C, 1980 bar, 4 Stunden	HIPen 1500°C, 1980 bar, 4 Stunden	6
	Strangpressen		7

Tabelle 5 Herstellrouten zur Einstellung der Mikrostruktur

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der drei MoSiB Werkstoffe PSH, VHE und MAS sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Alle Silizium- und Borgehalte zeigen eine geringe Abweichung vom Zielgehalt. Der geringste Siliziumgehalt wurde bei dem Material aus der PSH-Prozessroute gemessen. Dies wurde auf die 1850°C hohe Sintertemperatur und den dabei höheren Siliziumdampfdruck im Vergleich zu 1500°C zurückgeführt. Die Materialien aus den VHE und MAS Prozessrouten zeigen nahezu nominelle Siliziumgehalte.

Die Gasgehalte an C, H, N entsprechen bei allen Legierungen der Spezifikation von kommerziellem Molybdän. Nur der Sauerstoffgehalt unterscheidet sich stark vom Ziel. Die PSH Prozessroute zeigt sich sehr effizient beim Abbau des interstitiell gelösten Sauerstoffs bis auf einem Wert unterhalb 100 µg g⁻¹. Bei dem VHE-Material wurde ein Sauerstoffgehalt von 203 µg g⁻¹ gemessen. Diese Steigerung wurde auf das Abkühlmedium Argon während des VerdüSENS zurückgeführt (Reinheit 99,9995%). Durch die großen Argonmengen zum Erreichen des Drucks an der Düse werden signifikante Sauerstoffmengen in Kontakt zum Material gebracht. Die Zunahme von Sauerstoff nach dem Öffnen des Abkühlzyklons wurde ausgeschlossen, weil das Pulver im Ausgangsbehälter bereits erkaltet war. Das MAS-Material weist dagegen einen Sauerstoffgehalt von 3000 bis 4000 µg g⁻¹ auf. Die starke Sauerstoffzunahme wurde hier auf den Kontakt des Pulvers mit Luft nach dem Attritieren zurückgeführt. Die Zerkleinerung der Ausgangspulver und die Aktivierung des Pulvers durch

die eingeführte mechanische Energie ergeben ein reaktives Pulver, das Sauerstoff von der Umgebungsatmosphäre aufnimmt. Die niedrige Sintertemperatur von 1500°C erlaubt nur einen geringen Abbau des Sauerstoffs (trotz der Verwendung von Wasserstoff als Sinteratmosphäre).

Bei den mechanisch legierten Proben konnte eine Verunreinigung durch Eisen und Chrom nachgewiesen werden. Diese beiden Elemente kommen aus dem Abrieb der Mahlkugeln, die aus rostfreiem Stahl bestanden.

Bezeichnung	Mo	Si	B	C	H	O	N	Fe	Cr
Mo Spezifikation	Bal.	<0,003	<0,0005	<30	<10	<40	<5	<60	<20
Prozess 1: PSH	Bal.	2,89	1,04	19	3	92	9	-	-
Prozess 2: VSS	Bal.	3,03	1,08	<5	<3	203	7	-	-
Prozess 3: MAS	Bal.	3,01	0,92	<5	2	3748	<5	941	329

Tabelle 6 Chemische Zusammensetzung des Materials, hergestellt über Sintern

Unterschiede der Dichte und der Härte konnten nachgewiesen werden (siehe Tabelle 7). Die leichte Absenkung der Dichte bei den PSH- und MAS-Materialien gegenüber dem VHE-Material wurde auf die Messungenauigkeit zurückgeführt.

Ein Härteunterschied von 141 HV10 konnte zwischen dem höchsten und tiefsten Wert je nach Herstellverfahren gemessen werden. Diese Unterschiede bei gleichbleibender Zusammensetzung weisen auf mögliche Unterschiede der Mikrostruktur hin.

Bezeichnung	Dichte (g cm ⁻³)	Härte (HV10)
PSH-Material	9,47	659
VHE-Material	9,54	800
MAS-Material	9,41	744

Tabelle 7 Dichte und Härte der MoSiB-Legierungen

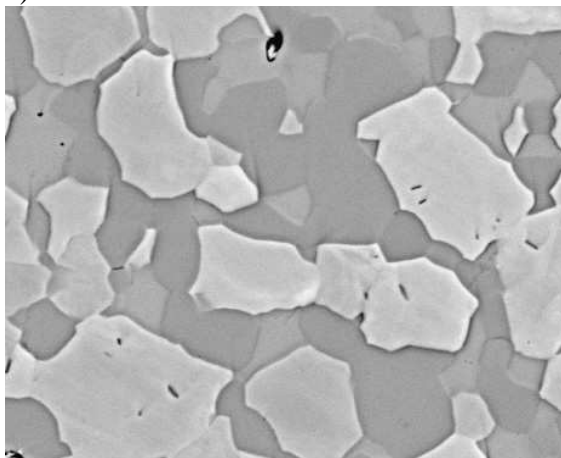
Qualitativ zeigen die Mikrostrukturen von Proben aus unterschiedlichen Herstellverfahren starke Unterschiede sowohl bei der Korngröße als auch bei der Gefügestruktur (Abbildung 22). Die helle Phase wurde mittels EDX als Mo-Phase identifiziert. Die dunklen Phasen wurden als die intermetallischen Phasen Mo₃Si oder Mo₅SiB₂ bestimmt. Eine Trennung der beiden intermetallischen Phasen konnte auf Basis von Kontrastunterschieden aufgrund der Verwechslungsmöglichkeiten mit Kristallorientierungen nicht erreicht werden.

Beim PSH-Material wird eine starke Vergrößerung der Ursprungspartikel (Mo-Pulver mit 4-5µm) beobachtet. Die Mikrostruktur charakterisiert sich durch ein mehrmodales Gefüge

aus metallischen und intermetallischen Partikeln. Festzustellen ist, dass hier keine durchgehende metallische Mo-Matrix vorliegt.

Das VHE-Material zeigt nach dem heißisostatischen Pressen eine intermetallische Matrix mit Dendriten bzw. Mo-Einschlüssen (siehe Abbildung 22b). Die Entstehung dieser metallischen Mo-Einschlüsse konnte nicht eindeutig erklärt werden. Die erste Hypothese basiert auf einem unvollständigen Schmelzprozess, wobei sich die zweite auf die primäre Erstarrung der Mo-Phase aufgrund ihres hohen Schmelzpunkts stützt.

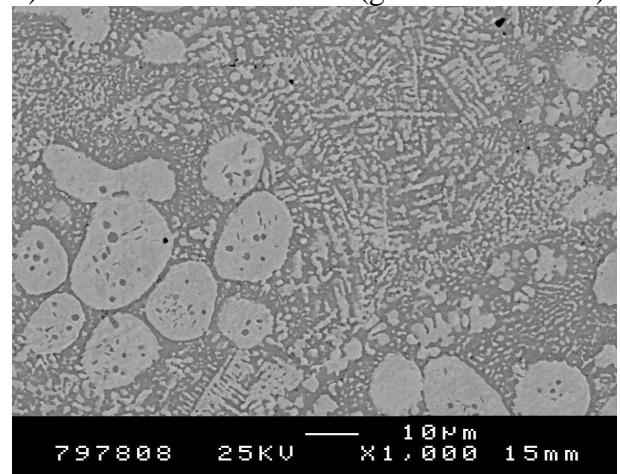
a) Prozess 1: PSH-Material



R12247_011

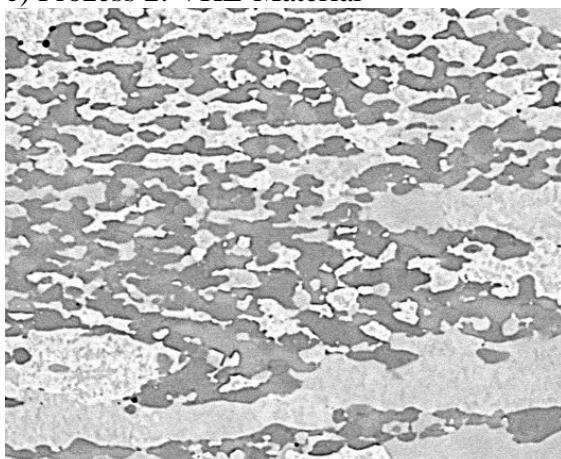
20µm

b) Prozess 2: VH-Material (geHIPter Zustand)



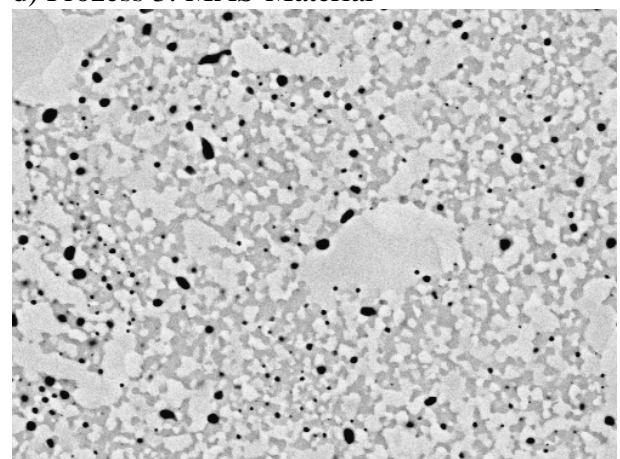
797808 25KV X1,000 15mm

c) Prozess 2: VHE-Material



20µm

d) Prozess 3: MAS-Material



R12327_002

20µm

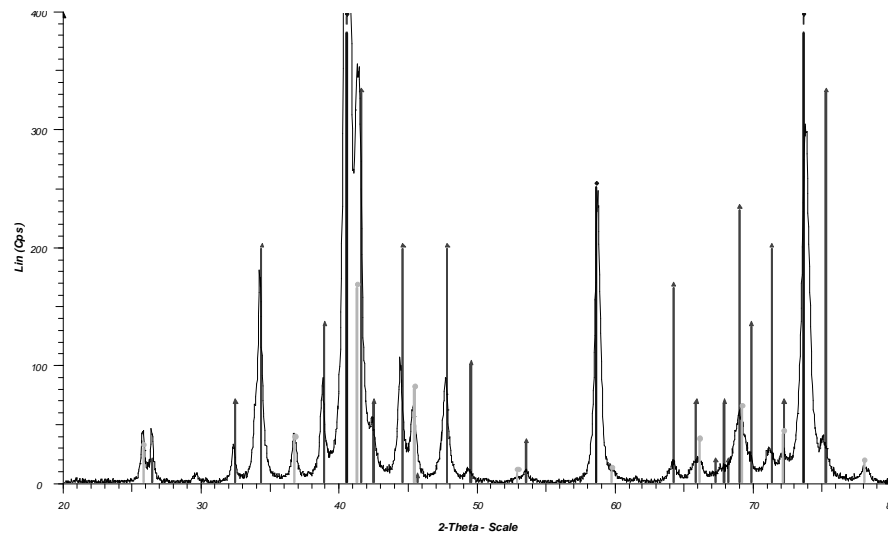
Abbildung 22 REM Aufnahmen der drei Werkstoffe nach dem Warmkompaktierschritt (Rückstreuungselektronen Modus) bzw. nach dem Strangpressschritt (VHE-Material)





Nach dem Strangpressen stellt sich ein Gefüge mit metallischer Matrix und intermetallischen Ausscheidungen ein (Abbildung 22c). Die ursprünglichen Mo-Einschlüsse werden in Längsrichtung umgeformt (Länge/Breite 6:1, d.h. äquivalent zum Umformverhältnis). Darüberhinaus ist eine Substrukturierung in der umgeformten Mo-Phase zu erkennen.

Das MAS-Material charakterisiert sich durch eine extrem feine Mikrostruktur. Die schwarzen Punkte wurden mittels EDX als SiO₂-Einschlüsse analysiert. Die Bildung dieser SiO₂-Einschlüsse wurde durch den hohen Sauerstoffgehalt dieser Legierung verursacht.

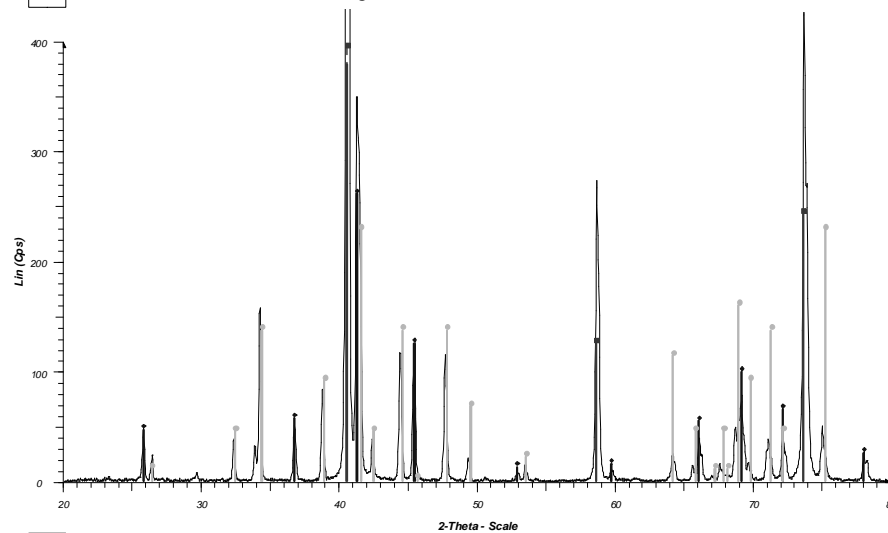
Durch Röntgenanalysen konnten die Phasen α -Mo, Mo₃Si und Mo₅SiB₂ (T2) in allen Legierungen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 23). Diese drei Phasen werden auch aus dem Phasendiagramm (Abbildung 9) erwartet. Die Breite der Peaks unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Mikrostrukturen zwischen den drei Prozessrouten.





a) PSH-Material



-  MoSiB – Step: 0.030° Step time 7s – Theta: 5°-Anode: Cu – WL1: 1.5406
-  42-1120 – Mo – Cubic a 3.1472 –b 3.13720 – c 3.14720
-  51-0764 – Mo₃Si – Cubic – a4.893 – b 4.89300 – c 4.89300
-  09-292 – Mo₅(B, Si)₃ – Tetragonal – a 6.013 – b 6.01300 – c 11.034

b) VHE-Material



-  MoSiB – Step: 0.030° Step time 7s – Theta: 5°-Anode: Cu – WL1: 1.5406
-  42-1120 – Mo – Cubic a 3.1472 –b 3.13720 – c 3.14720
-  51-0764 – Mo₃Si – Cubic – a4.893 – b 4.89300 – c 4.89300
-  09-292 – Mo₅(B, Si)₃ – Tetragonal – a 6.013 – b 6.01300 – c 11.034

c) MAS-Material

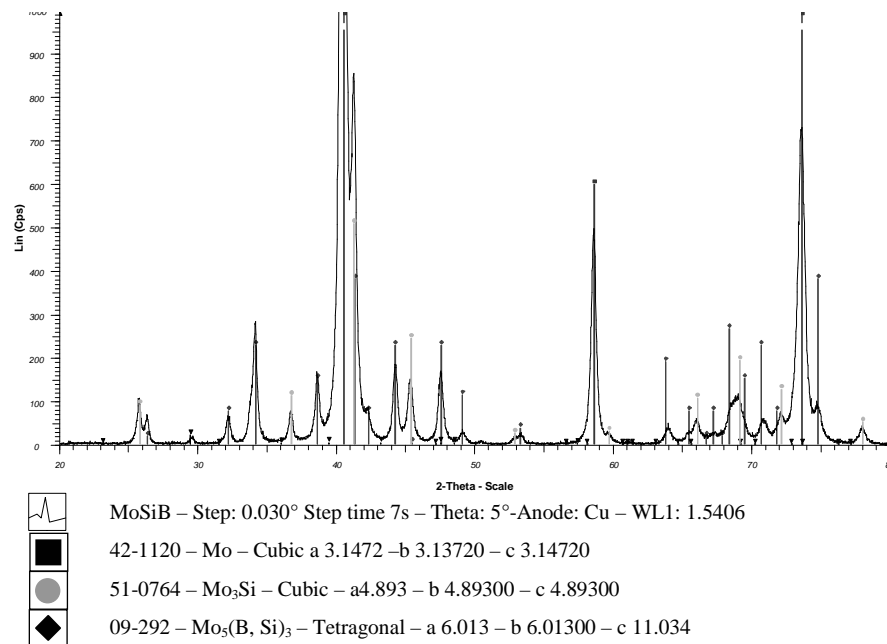


Abbildung 23 Ergebnisse der Röntgen Untersuchungen an den drei MoSiB-Werkstoffen PSH, VHE und MAS als Diffraktogramme. Die zusätzlichen Balken stellen die theoretisch zu erwartenden Intensitäten der Phasen Mo, Mo₃Si, Mo₅(SiB)₂ dar.

Drei Werkstoffe der gleichen Zusammensetzung wurden über unterschiedliche Prozessrouten hergestellt. Eine Grundcharakterisierung der drei Werkstoffe zeigt, dass die Ziele von 1) einem Referenz- 2) Umform- und 3) feinen Gefüge erreicht wurden. Eine quantitative Charakterisierung der Mikrostruktur wird im nächsten Abschnitt unternommen.

B. Quantitative mikrostrukturelle Charakterisierung

1. *Charakterisierung der Mo-reichen Phase (Mo(Si)Mischkristall)*

Der Siliziumgehalt des Molybdän Mischkristalls wurde mittels Mikrosonde untersucht. Ein Zusammenhang zwischen Herstellverfahren und Siliziumanteil des Molybdän Mischkristalls wird aus den Ergebnissen ersichtlich (siehe Tabelle 8). Die beiden intermetallischen Phasen zeigten bei allen Proben einen vergleichbaren Siliziumanteil (innerhalb der Messgenauigkeit).

Die maximal bzw. minimal gemessene Siliziumkonzentration in Molybdän unterscheidet sich um einen Faktor drei zwischen den drei Werkstoffen. Der höchste Wert von 4,9 at.% für das PSH-Material überschreitet den theoretisch aus dem Mo-Si-Zustandsdiagramm zu erwartenden Wert von ca. 3,5 at.% für eine Sintertemperatur von 1800°C. Auch der theoretische Höchstwert der Siliziumkonzentration in Molybdän von ca. 3,8 at.% bei 2025°C wird überschritten.

Die Löslichkeit von Silizium in Mo ist nach dem Phasendiagramm eine Funktion der Temperatur (Abbildung 10). Alle drei Werkstoffe werden zur vollständigen Kompaktierung unter gleichen Bedingungen geHIPt. Die Unterschiede des Siliziumgehaltes in der Molybdän-

Phase zwischen den drei Werkstoffen deuten darauf hin, dass die früheren Prozessschritte für die Lösung des Siliziums im Molybdän zuständig sind. Das PSH-Material charakterisiert sich durch das Sintern bei 1800°C über 5 Stunden. Bei den anderen Prozessrouten beträgt die höchste Temperatur kurzfristig (ca. 10 Minuten) 1850°C während des Vorwärmens vor dem Strangpressen für das VHE-Material bzw. 1500°C während des HIPens für das MAS-Material. Trotz möglicher Ungleichgewichtszustände wie zum Beispiel beim VHE-Material kann die Tendenz der Steigerung der Siliziumkonzentration im Molybdän mit steigender Prozess-temperatur und -zeit beobachtet werden. Die im Molybdän gelöste Siliziumkonzentration beträgt 4,9% bzw. 1,9 at% gegenüber den theoretischen Werten von 3,5% und 1,5% (at%).

Die Erhöhung der Siliziumkonzentration in Molybdän im Vergleich zu den Gleichgewichtswerten könnte 1) auf den Bor-Zusatz oder 2) auf die Bildung einer Anregungsbirne im REM zurückgeführt werden. Bor löst sich interstitiell im Kristallgitter und könnte die Substitution von Molybdän durch Silizium durch den Ausgleich von Kristallverzerrungen begünstigen. Durch die Existenz der Anregungsbirne könnten die darunterliegenden intermetallischen Phasen die Werte des Siliziumgehaltes erhöhen.

Der Siliziumgehalt der Mo₃Si Phase konnte aufgrund ihres geringen Phasenanteils nur bei dem MAS-Material gemessen werden. Der Siliziumgehalt befindet sich unter dem theoretischen Wert von 25%, wahrscheinlich aufgrund der Bildung einer Anregungsbirne, die auch das Signal von den darunter liegenden Phasen erfasst. Bei der T₂-Phase wird das Gegenteil gemessen, und zwar übersteigt der Siliziumgehalt mit 16,1% den theoretischen (12,5at%) Wert.

	Mo _{ss}	Mo ₅ SiB ₂	Mo ₃ Si
Nominell	<3,8	12,5	25
PSH-Material	4,9±0,1	16,1±0,1	n.b.
VHE-Material	3,5±0,1	16,1±0,1	n.b.
MAS-Material	1,9±0,5	16,0±0,1	21,4±0,1

Tabelle 8 Siliziumgehalt der 3 Phasen als Funktion der Prozessroute (at.%)

2. Korngröße der einzelnen Phasen

Die Korngröße der drei Werkstoffe unterscheidet sich sowohl bei der intermetallischen als auch bei der metallischen Phase (Mo_{ss}) stark (siehe Tabelle 9). Das MAS-Material zeigt die feinste Mikrostruktur und das PSH-Material die größte. Beim VHE-Material wird trotz der Abkühlung aus der Schmelze eine feinere Mikrostruktur als beim PSH-Material beobachtet.

	Mo _{ss}	IM
PSH-Material	7,0	3,4
VHE-Material	4,0	2,6
MAS-Material	1,3	0,7

Tabelle 9 Typische Korngröße der Mo-reichen Phase und der intermetallischen Ausscheidungen nach den unterschiedlichen Herstellvarianten (Korngröße in μm , Linienschnittverfahren)

3. Phasenanteile

Der höchste Anteil an Mo_{ss} wurde beim PSH-Material bestimmt (siehe Tabelle 10), wobei der Siliziumgehalt des Mischkristalls bei diesem Material ebenfalls am höchsten ist (siehe Tabelle 8). Die Materialien mit Si-armen Mo-Mischkristallen weisen hingegen einen hohen intermetallischen Phasenanteil und einen niedrigen Siliziumgehalt des Mischkristalls auf.

Die Beobachtung, dass die drei untersuchten Werkstoffe trotz nominell gleicher chemischer Zusammensetzung nach der Herstellung mit unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen und Phasenanteilen vorliegen, lässt sich mit der Abhängigkeit der Siliziumkonzentration im Molybdän-Mischkristall erklären (siehe Abbildung 10).

Eine Korrelation zwischen der Siliziumlöslichkeit im Molybdän-Mischkristall und den Phasenanteilen der MoSiB-Werkstoffe wird aus diesen Phasenanteilbestimmungen ersichtlich. Je höher die Siliziumkonzentration im Molybdän-Mischkristall ist, desto geringer wird der intermetallische Phasenanteil im MoSiB-Werkstoff. Wenn Silizium im Molybdän-Mischkristall gelöst wird, steht weniger Silizium zur Bildung von intermetallischen Phasen zur Verfügung.

Bei der MAS-Legierung wurde eine zusätzliche Si-reiche Phase detektiert (schwarze Punkte in den REM Bildern, siehe Abbildung 22d). Diese Punkte wurden als SiO₂-Einschlüsse identifiziert. Die Bildung von SiO₂ ist bei der MAS-Legierung aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentration (siehe Tabelle 6) sehr wahrscheinlich.

Durch die Bildung von SiO₂ wird Silizium verbraucht, d.h. es wird weniger Silizium im restlichen Material zur Bildung intermetallischer Phasen oder zur Lösung im Molybdän verfügbar. Der intermetallische Phasenanteil ist daher geringer als beim VHE-Material, trotz kleineren Anteils des Molybdänmischkristalls.

	Mo	IM	Rest (Einschlüsse)	Standard- abweichung
	Mittelwert	Mittelwert		
PSH-Material	57,2	42,8	0	3,6
VHE-Material	52,6	47,4	0	5,7
MAS-Material	51,4	46,2	2,4	1,1

Tabelle 10 Anteile der Mo_{ss}-Phase und der IM-Phasen nach der verschiedenen Herstellvarianten (Phasenanteile in %, Flächenanalyse)

4. Textur

An einem stranggepressten Halbzeug aus VHE-Material wurden röntgenographisch Polfiguren aufgenommen, um Aufschluß über das Vorliegen einer Textur zu erhalten. Umformtexturen sind bei Mo-Werkstoffen üblicherweise nach dem Umformen bei hoher Temperatur beobachtet worden⁶². (siehe und Abbildung 24). Die Röntgenstrahlenquelle bestand aus einer Mo-Kathode mit einer Beschleunigungsspannung von 25kV.

Die Ergebnisse der Polfigurmessung (siehe Abbildung 24) erlaubt die Charakterisierung einer {110} Textur des Mo_{ss} Mischkristalls. Diese Textur ist die übliche Umformtextur für Molybdänwerkstoffe nach dem Warmkompaktierschritt⁶².

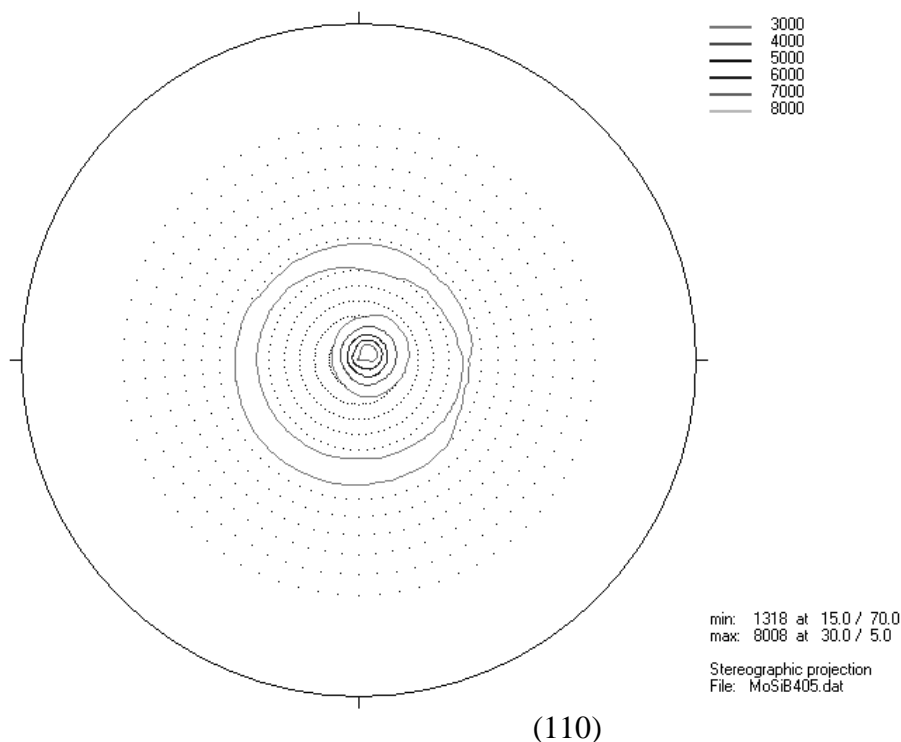


Abbildung 24 Polfigur einer stranggepressten Mo-3%Si-1%B Legierung (gemessen mit Untergrund und Defokussierungskorrektur)

Zusammenfassung

Die quantitative Charakterisierung der Mikrostruktur zeigte einen unerwarteten Unterschied der mikrostrukturellen Parameter, die sich eindeutig auf die Prozessrouten zurückführen lassen. Die Erhöhung der Sintertemperatur beim Warmkompaktierschritt bewirkt eine Erhöhung des Siliziumgehalts in der metallischen Phase und eine Absenkung des Anteils an intermetallischen Phasen. Der Einfluss von Silizium in Molybdän wird in der Literatur als versprödennd beschrieben⁶³, wobei Korngröße oder Verunreinigungs niveau nicht erwähnt werden. Aus diesem Grund wurde eine Untersuchung des Einflusses von Silizium auf Molybdän unternommen und im Abschnitt V.C zusammengefasst.

C. Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

1. *Mechanischen Eigenschaften um die DBTT*

Zugversuche wurden für Materialien der drei Prozessrouten bei 538°C, 816°C, 1093°C und 1300°C bzw. 1371°C durchgeführt (siehe Abbildung 25). Die ausgewählten Temperaturen entsprechen homologen Temperaturen von 0,28 bis 0,54 T_m (Referenz: Schmelztemperatur von Mo-1%Si, da der Mo(Si) Mischkristall die einzige duktile Phase ist). Alle Materialien zeigen ein konstantes Festigkeitsniveau von 470 MPa für die PSH-, 700 MPa für das VHE- und 250 MPa für das MAS-Material zwischen 500°C und 1093°C. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur nimmt die Festigkeit dann deutlich ab, einhergehend mit einer deutlich erhöhten Bruchdehnung. Diese starke Abnahme der Festigkeit zwischen 1093°C und 1300°C wird mit dem Wechsel von Nieder- auf Hochtemperaturverformungsmechanismen verbunden. (0,4 bis 0,5 T_m entspricht 884°C bzw. 1173°C)⁶⁴.

Eine besondere Betrachtung verdient das Verhalten des VHE-Materials. Das Festigkeitsniveau dieses Materials unter 1093°C zeigt mit Werten zwischen 600 und 750 MPa bei allen Temperaturen den höchsten Wert, aber auch die geringste DBTT (~820°C). Das umgeformte Material zeigt eine homogene Mikrostruktur mit einer bevorzugten Orientierung der Körner in der Umformrichtung (siehe Abbildung 22), durch welche die Bildung von inneren Spannungen in der Beanspruchungsrichtung begrenzt wird.

Das PSH-Material weist eine geringere Zugfestigkeit als das VHE-Material auf. Diese Materialien unterscheiden sich durch ihre Mikrostruktur, die isotrop bei dem PSH- und texturiert bei dem VHE-Material ist. Der Einfluss einer <110> Kristallorientierung im Molybdän wird als verfestigend, aber gleichzeitig duktilisierend beschrieben⁶². Genau dieser Effekt wird zwischen PSH- und VHE-Materialien beobachtet.

Das MAS-Material zeigt trotz feinen Gefüges, mit 200 bis 250 MPa die geringste Festigkeit von allen Materialien. Die chemische Analyse und die REM-Bilder ergeben einen hohen Sauerstoffgehalt, der zur Bildung von B₂O₃-SiO₂-Einschlüssen führte. Bor-dotiertes SiO₂-Glas hat ein sprödes Verhalten bis zur Schmelze. Bei einer Temperatur von ca. 600°C wird das Glas viskos und trägt daher zur gesamten Festigkeit nur geringfügig bei. Die B₂O₃-SiO₂-Einschlüsse können zusätzlich als Rissquellen wirken und dadurch zum frühzeitigen Versagen des Materials führen.

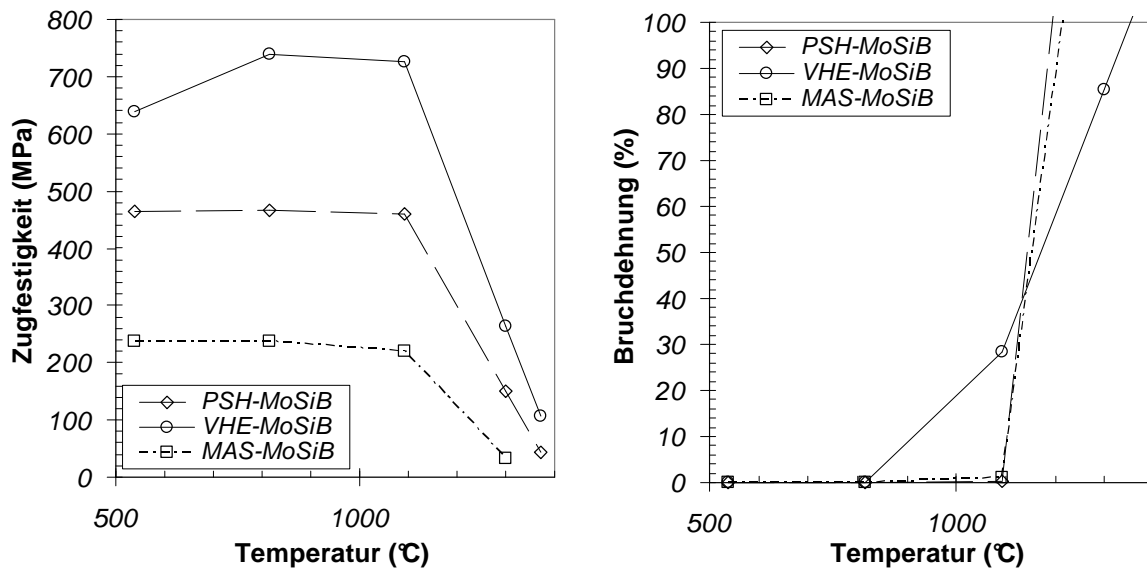


Abbildung 25 Zugfestigkeit und maximale Bruchdehnung von PSH-, VHE- und MAS-Material. (Dehnrate $10^{-4} s^{-1}$)

2. Dehnraten- und Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze oberhalb der DBTT

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften bei Temperaturen oberhalb der DBTT wurden Hochtemperaturzugversuche bei Temperaturen von 1200°C bis 1700°C (1473K bis 1973K) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Form einer doppellogarithmischen Auftragung der Dehnrate über der Streckgrenze dargestellt (siehe Abbildung 26). Man erkennt, dass die Streckgrenze mit der Dehnrate in Form eines Potenzgesetzes variiert⁶⁴. Die Berechnung des Spannungsexponenten wurde für jeden Werkstoff durchgeführt, um Information über die Umformmechanismen zu bekommen.

Das PSH-Material charakterisiert sich durch einen Spannungsexponenten von 4,5 bei 1700°C bis 8,9 bei 1600°C. Diese Werte des Spannungsexponenten (4 bis 12) sind üblicherweise mit einer Versetzungsplastizität verbunden⁶⁴.

Das VHE-Material zeigte sich bereits bei 1093°C als duktil. Aufgrund der begrenzten Probenanzahl wurde der Spannungsexponent bei 1093°C bzw. bei 1200°C bestimmt und beträgt 8,4 respektiv 11,9. Das Material verformte sich daher bereits bei dieser niedrigen Temperatur über Versetzungsbewegungen.

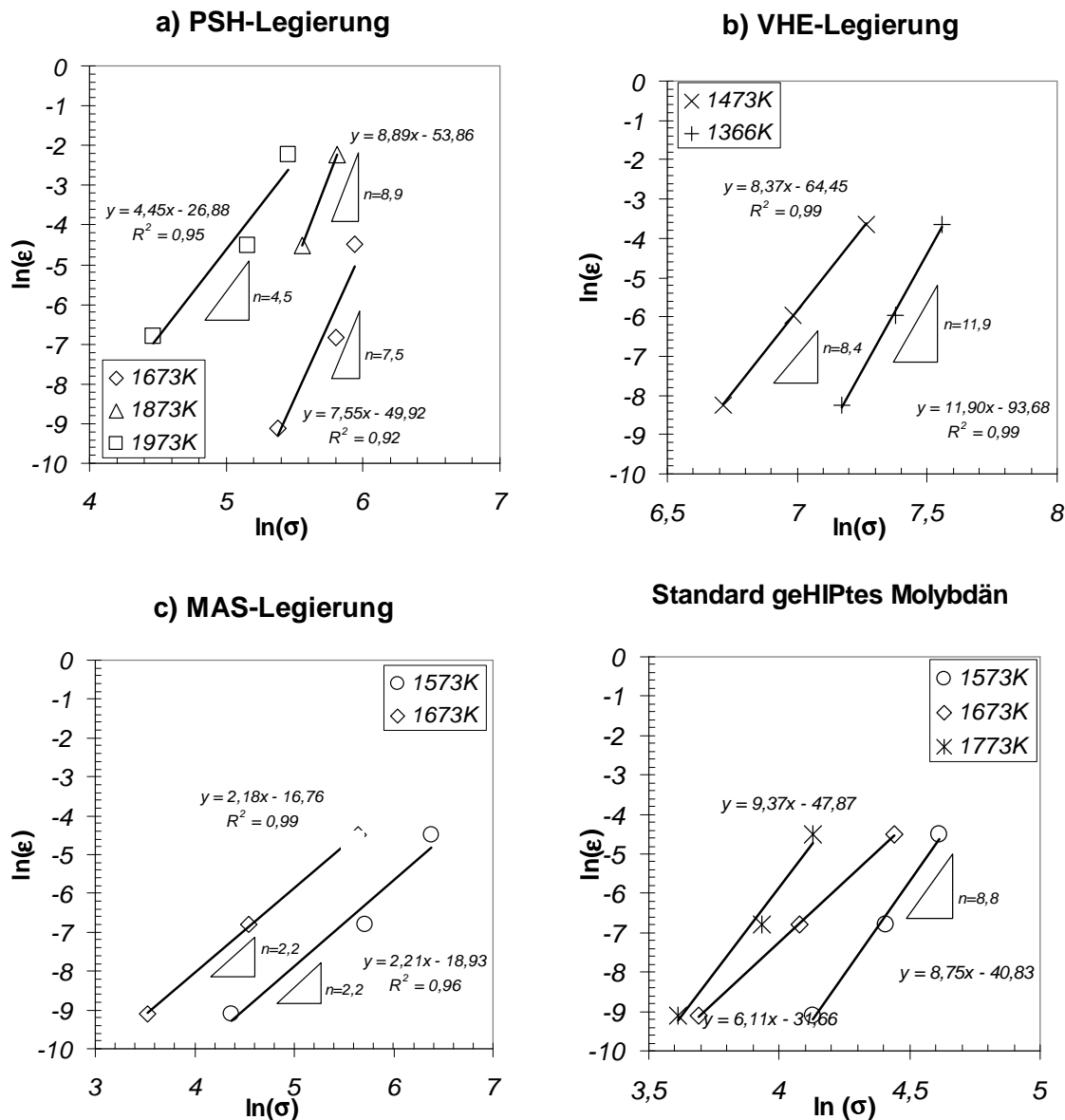


Abbildung 26 Dehnraten- und Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze von ausgewählten MoSiB-Werkstoffen

Beim MAS-Material wird ein Spannungsexponent von 2,21 bei 1300°C bzw. 2,18 bei 1400°C bestimmt. Dieser niedrige Spannungsexponent weist üblicherweise auf eine Verformung über Korngrenzengleiten hin. Die Zugversuche bei 1300°C und 1400°C zeigten eine Bruchdehnung von bis zu 300% (siehe Bild in Abbildung 26), die auf superplastisches Verhalten hinweist. Eine weitere Dehnung des Materials konnte aufgrund von Anlagenbegrenzungen nicht erreicht werden, ist aber grundsätzlich möglich. Die Messung der Streckgrenze bei höheren Temperaturen war nicht möglich aufgrund der geringen Festigkeit des Materials, das unter der Vorlast (80 N) bereits plastisch verformt wurde.

Mikrostrukturelle Aufnahmen von superplastisch verformten Zugproben zeigen eine Längsausdehnung von großen metallischen Bereichen. Jedoch haben Körner kleiner 5 µm überhaupt keine Längsausdehnung trotz einer gesamten Zugdehnung von ca. 300% (siehe

Abbildung 26). Dies bestätigt die Vermutung, dass der Umformmechanismus hauptsächlich über Korngrenzgleiten stattgefunden hat.

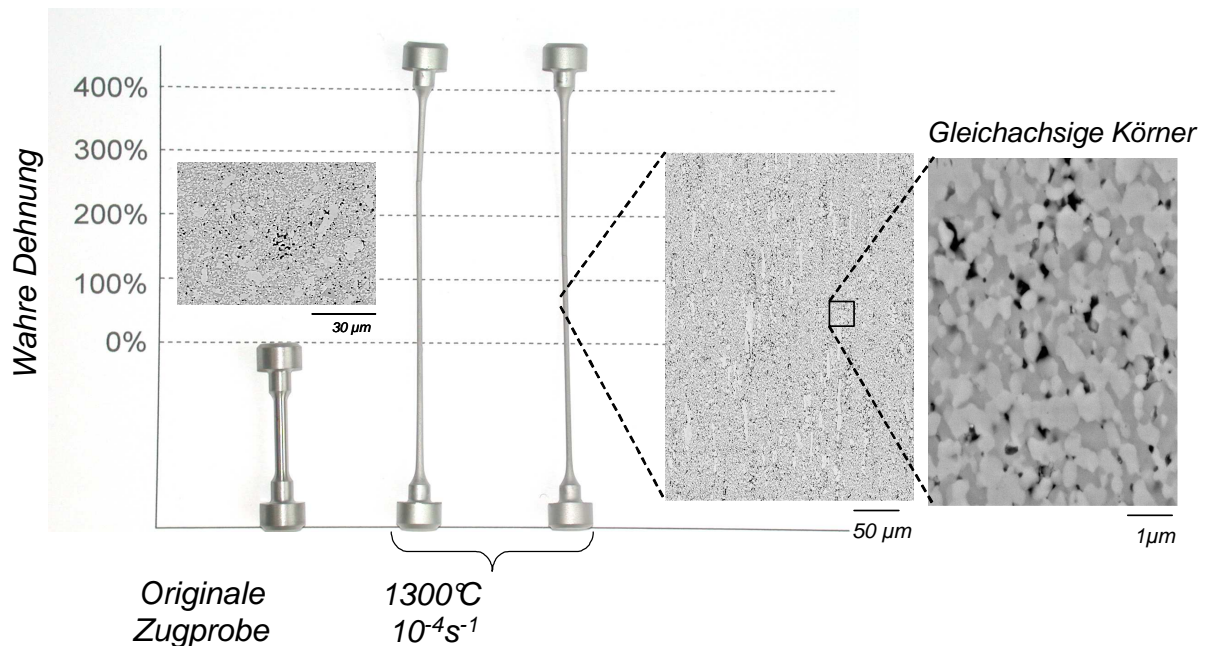


Abbildung 27 Mikrostruktur von superplastisch umgeformten Zugproben im Vergleich zum Originalzustand

Ein Vergleich des Spannungsexponenten zwischen Molybdän und den hier untersuchten MoSiB-Werkstoffen zeigt ähnliche Werte von 4,5 bis 16,1 für die PSH- und VHE-Materialien, Molybdän und TZM (siehe Tabelle 11). Dies deutet darauf hin, dass die Umformmechanismen ähnlich sind und hauptsächlich Versetzungsbewegungen stattfinden. Diese Werte bestätigen Literaturwerte, die über Kriechversuche gewonnen wurden⁶⁵.

Temperatur	PSH	VHE	MAS	Mo	TZM
1366K	-	11,9	-	-	-
1473K	-	8,4	-	-	-
1573K	-	-	2,2	8,7	16,1
1673K	7,5	-	2,2	6,1	7,6
1773K	-	-	-	9,4	9,1
1873K	8,9	-	-	-	-
1973K	4,4	-	-	-	-

Tabelle 11 Werte der Spannungsexponenten für MoSiB Werkstoffe verglichen mit Mo und TZM bei Temperaturen von 1366K bis 1973K

3. Aktivierungsenergie für die Versetzungsbewegung

Ein Vergleich der Aktivierungsenergien für die Versetzungsbewegungen wird über die Normierung der Fließspannung durch die Temperatur und die Dehnrates von den drei untersuchten Werkstoffen ermöglicht. Die Spannung ist im sogenannten Power-Law Bereich

im Allgemeinen eine Funktion der Temperatur und der Dehnrates, d.h. dass bei konstanten Temperaturen und Dehnrates das Gefüge die Versetzungsbeweglichkeit beeinflussen kann. Dieser Zusammenhang lässt sich in einer doppellogarithmischen Auftragung der Streckgrenze über dem Zener-Hollomon Parameter (Z, siehe Gleichung (3)) darstellen⁶⁶.

$$\ln(R_{p0,2}) = m \times \ln(Z) + C \quad Z = \dot{\epsilon} \times e^{\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

Z: Zener-Hollomon Parameter

$\dot{\epsilon}$: Dehnrates

Q: scheinbare Aktivierungsenergie

R: allgemeine Gaskonstante

T: Absolute Temperatur

R_{p0,2}: Streckgrenze

C: Konstante

Die Darstellung nach Zener-Hollomon erfordert die Berechnung der scheinbaren Aktivierungsenergie aus Warmzugversuchen, die aus der Temperaturabhängigkeit der Fließspannung bei konstanter Dehnrates bestimmt wird:

$$R \times n \times \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} = Q_{\dot{\epsilon}} \quad (4)$$

R: allgemeine Gaskonstante

n: Spannungsexponent

T: absolute Temperatur

σ : Spannung

$Q_{\dot{\epsilon}}$: scheinbare Aktivierungsenergie

Alternativ dazu kann die scheinbare Aktivierungsenergie bei konstanter Spannung gerechnet werden (siehe Gleichung (5)), wobei beide scheinbaren Aktivierungsenergien ähnliche (im besten Fall gleiche) Werte zeigen.

$$R \times \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right)_T \times \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}} = -R \times \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_{\sigma} = Q_{\sigma} \quad \text{mit} \quad (5)$$

$$n = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right)_T$$

Die Auftragung der logarithmischen Streckgrenze als Funktion des Zener Hollomon Parameters (siehe Abbildung 28) zeigt, dass die PSH- und VHE-Materialien eine mit Molybdän vergleichbare Steigung der temperaturnormierten Dehnratesabhängigkeit der Fließspannung von 0,11 bis 0,17 aufweisen (0,13 für Molybdän). Dieser Wert kann mit dem

Spannungsexponent von Abschnitt V.C.2 verbunden werden. Im Gegenteil dazu wird beim MAS-Material eine Verdreifachung der Steigung im Vergleich mit den anderen Materialien beobachtet. Das bedeutet, dass der Abbau der Spannungen bei niedrigen Dehnraten leicht stattfinden kann, wie bei superplastischen Umformmechanismen üblich, die teilweise über Korngrenzgleiten stattfinden.

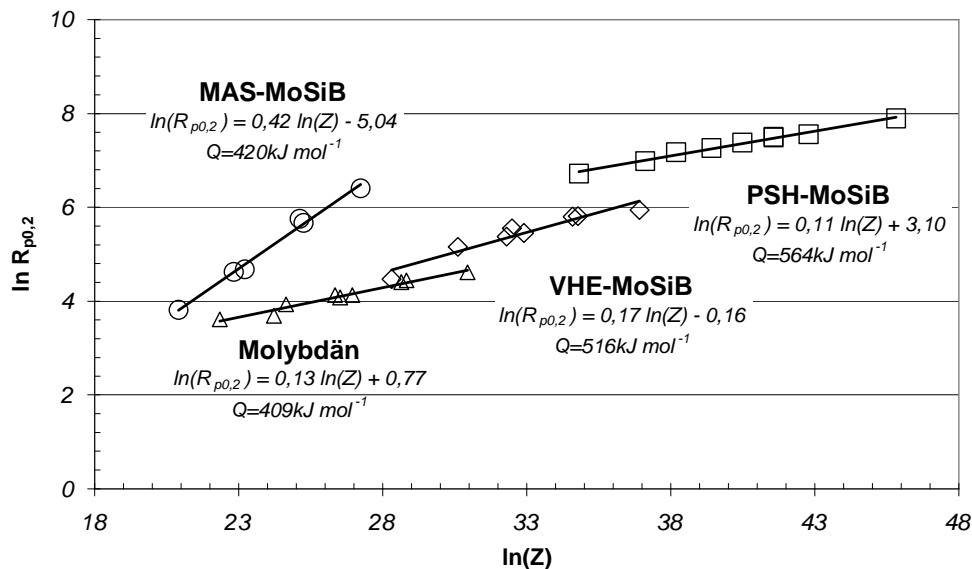


Abbildung 28 Zener-Hollomon-Darstellung der hergestellten MoSiB-Werkstoffe im Vergleich zu reinem Molybdän

Die Auftragung der scheinbaren Aktivierungsenergie als Funktion der Siliziumkonzentration in der Mo(Si) metallischen Phase zeigt einen linearen Verlauf (siehe Abbildung 29), d.h. dass die Versetzungsbewegungen durch das im Molybdän gelöste Si beeinflusst bzw. erschwert wird. Bei Molybdän wird das Bewegen der Versetzungen bereits mit 409 kJ mol^{-1} eingeleitet, wobei das VHE-Material 516 kJ benötigt und das PSH-Material 564 kJ mol^{-1} . Dies lässt sich durch die Substitution von Molybdän mit Silizium erklären, die auch mit einer Verzerrung des Gitters aufgrund der unterschiedlichen Atomgrößen (Atomradii: $r_{\text{Mo}}=145 \text{ pm}^3$, $r_{\text{Si}}=110 \text{ pm}^3$) einhergeht und damit die Versetzungsbewegung effektiv behindert. Zusätzlich verliert die Molybdänverbindung mit steigendem Siliziumgehalt, welches Halbleitercharakter aufweist, seinen metallischen Charakter.

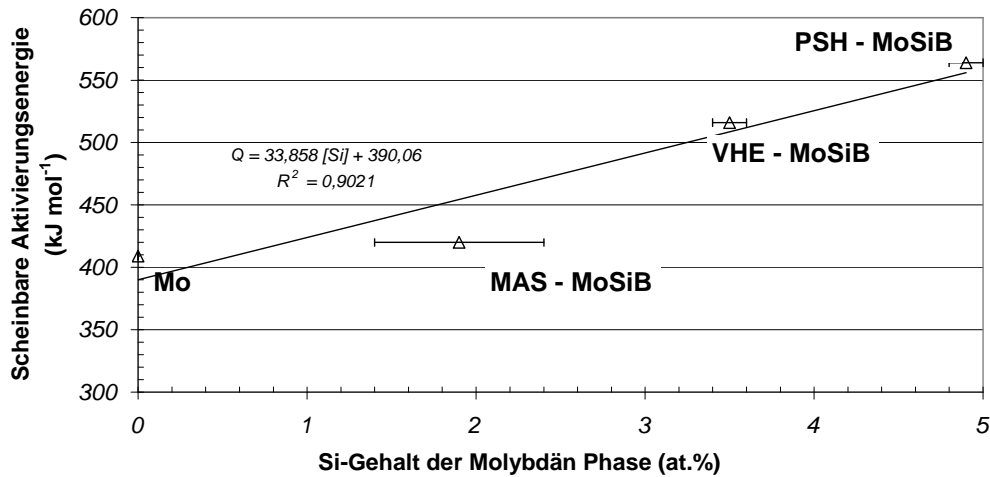


Abbildung 29 Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von Molybdän⁶⁸ und MoSiB-Werkstoffen vom Si-Gehalt der Molybdän-Phase

Zusammenfassung

Die mechanischen Eigenschaften eines Mo-3%Si-1%B Materials wurden in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses untersucht. Die mikrostrukturellen Unterschiede, die zur Absenkung der DBTT und zur Erhöhung der Zugfestigkeit führen, konnten identifiziert werden (siehe Tabelle 12). Als besonders günstig für die Duktilität und die Festigkeit zeigten sich ein niedriger Sauerstoffgehalt, eine {110} Umformtextur und eine feine Mikrostruktur.

	Sauerstoffgehalt	Umformtextur	Feine Mikrostruktur
PSH-Material	++	-	-
VHE-Material	+	++	+
MAS-Material	--	-	++

Tabelle 12 Mechanismen der Duktilisierung der drei untersuchten Materialien

Zusätzlich konnten die Hochtemperaturumformmechanismen als Funktion der Mikrostruktur und des Herstellprozesses identifiziert werden. Bei MoSiB-Materialien mit einer Korngröße größer 2 µm konnte ein mit Molybdän vergleichbarer Umformmechanismus gefunden werden, der über Versetzungsbewegungen stattfindet. Die Bewegung der Versetzungen wird durch einen Siliziumzusatz erschwert. Bei MoSiB-Werkstoffen mit einer Korngröße kleiner 2 µm wird das Gleiten von Korngrenzen aktiviert. Bruchdehnungen von mehr als 200% konnten gemessen werden.

Einhergehend mit diesen Ergebnissen (siehe Tabelle 12) wurde versucht, einen optimierten Prozess zur Einstellung der Mikrostruktur aufzustellen. Als erster Schritt wurden Daten zur Mischkristallverfestigung von Molybdän durch Silizium gesammelt. Danach wurden die Prozesse optimiert mit folgenden Zielen:

-
- PSH-Material: Einstellung eines Umformgefüges

 - VHE-Material: 1) Herstellung eines übersättigten Mischkristalls um
2) eine weitere Verfeinerung der Mikrostruktur zu erreichen

 - MAS-Material: 1) Absenkung des Sauerstoffgehaltes
2) Untersuchung der Vergrößerung der Mikrostruktur zur Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit
3) Einstellung eines Umformgefüges
4) Verfestigung durch Legierungszusätze

VI. Untersuchung des Optimierungspotentials

A. Einfluss des Siliziums auf die Mo_{ss}-Phase⁶⁹

1. Materialherstellung

Die Mischkristallverfestigung von Molybdän durch Silizium wurde in der Literatur bereits in den 50er Jahren untersucht⁶³. Silizium bewirkt die stärkste Verfestigung von allen Elementen in Molybdän. Jedoch kann die Steigerung der Festigkeit aufgrund mangelnder Informationen zu z. B. Verunreinigungsniveau oder Korngröße nicht modellgemäß ausgewertet werden.

Ziel dieses Abschnittes ist die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften eines Molybdän Mischkristalls dotiert mit unterschiedlichen Siliziumgehalten. Die Mikrostruktur des Mischkristalls und das Niveau von Verunreinigungen werden zusätzlich zu den mechanischen Eigenschaften charakterisiert.

Molybdän Mischkristallproben wurden, um einen Vergleich zu erlauben, nach einem ähnlichen Herstellungsverfahren wie Standardmolybdän, hergestellt⁶⁹. Ein Molybdän Pulver mit einer Korngröße (D50) von 4,6µm und Silizium Pulver (H.C. Stark, AX10) mit einem D50 kleiner 10µm kamen zum Einsatz. Um einen Einfluss der Konzentration auf die mechanischen Eigenschaften nachzuweisen, wurden vier Legierungszusammensetzungen hergestellt (siehe Tabelle 13). Die Legierung D (1%Si) wurde zusätzlich zu den Legierungen A, B und C bei 2000°C gegläht, um die bei der Herstellung ausgeschiedene intermetallische Phase Mo₃Si wieder in Lösung zu bringen.

Bezeichnung	Si-Gehalt (Gew.%)	Ausgangspulvern	Herstellung
Leg. A	0	Mo-Standard Si AX10 (d ₅₀ <10µm)	Mischen
Leg. B	0,1		CIP bei 2000 bar
Leg. C	0,5		Sintern (5 Stunden bei 1850°C)
Leg. D	1		HIP (1500°C, 200MPa, 4 Stunden)

Tabelle 13 Herstellparameter von vier Mo-Si Mischkristallen

Die chemische Analyse der Mo-Si Mischkristallproben zeigt das Niveau der unterschiedlichen Verunreinigungen unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit der Messung für alle Materialien (siehe Tabelle 14). Der Siliziumgehalt entspricht mit einer guten Genauigkeit dem Ziel. Eine Dichte von mehr als 98,5% der theoretischen Dichte konnte bei allen Proben erreicht werden (Tabelle 15, theoretische Dichte berechnet nach Gleichung (1)). Unerwartet war der Effekt des Siliziums auf die Korngröße des Materials. Ein Zusatz von 0,5% Silizium bringt bei gleichbleibenden Prozessbedingungen eine Verfeinerung der

Korngröße auf 36 μm gegenüber 97 μm für das reine Molybdän. Möglicherweise wird der Unterschied durch Segregation von Silizium an den Korngrenzen verursacht. Der Wert von 82 μm für den 1%igen Zusatz entsteht nach einer Wärmebehandlung bei 2000°C, d.h. 150°C über der Sintertemperatur aller anderen Proben.

(ppm)	Si	C	H	O	N
Leg. A	7	<5	2	<5	<5
Leg. B	1091	<5	1	<5	<5
Leg. C	5043	<5	3	<5	<5
Leg. D	10600	<5	2	<5	<5

Tabelle 14 Chemische Analyse des Mo-Mischkristalls

Bezeichnung	Korngröße (μm)	Dichte (g cm^{-3})	% der theo. Dichte
Leg. A	97	10,09	98,7
Leg. B	54	10,08	98,8
Leg. C	36	10,00	98,7
Leg. D	82	9,97	99,3

Tabelle 15 Korngröße und Dichte der Mo-Mischkristalle

Der Einbau des Siliziums in das Kristallgitter des Molybdäns wurde röntgenographisch verfolgt. Alle 4 Legierungen (siehe Tabelle 16) zeigen eine Abnahme der Gitterkonstante mit steigendem Siliziumgehalt.

Bezeichnung	Gitterkonstante (nm)	Fehler (nm)
Leg. A	0,314778	0,000017
Leg. B	0,314681	0,000024
Leg. C	0,314434	0,000009
Leg. D	0,314118	0,000096

Tabelle 16 Gitterparameter der Mo(Si) Mischkristalle mit steigendem Si-Gehalt

Eine Berechnung der theoretischen Gitterkonstanten nach der Vegard'schen Regel (6) wurde unternommen, wobei diese die lineare Entwicklung der Gitterkonstante zwischen 2 Komponenten beschreibt. In dem Fall wird das System Mo-Mo(1Gew.%Si) betrachtet:

$$a_{AB} = a_A \cdot (1 - x_B) + a_B \cdot x_B \quad (6)$$

Mit a_A und a_B : Gitterkonstanten der Komponenten (von Mo und Mo(1%Si))

$$a_{\text{Mo}} = 0.314778 \text{ nm}, \quad a_{\text{Mo(Si)}} = 0.314118 \text{ nm}$$

x_B : Gehalt der Legierungskomponente B

Für die Berechnung wurden die in Tabelle 14 dargestellten experimentellen Werte des Siliziumgehalts verwendet. Der Verlauf wird in Abbildung 30 dargestellt und kann durch eine lineare Regression gut beschrieben werden. Dies bedeutet, dass die Siliziumatome im Molybdängitter bis zur maximalen Löslichkeit von ca. 1gew% gelöst werden.

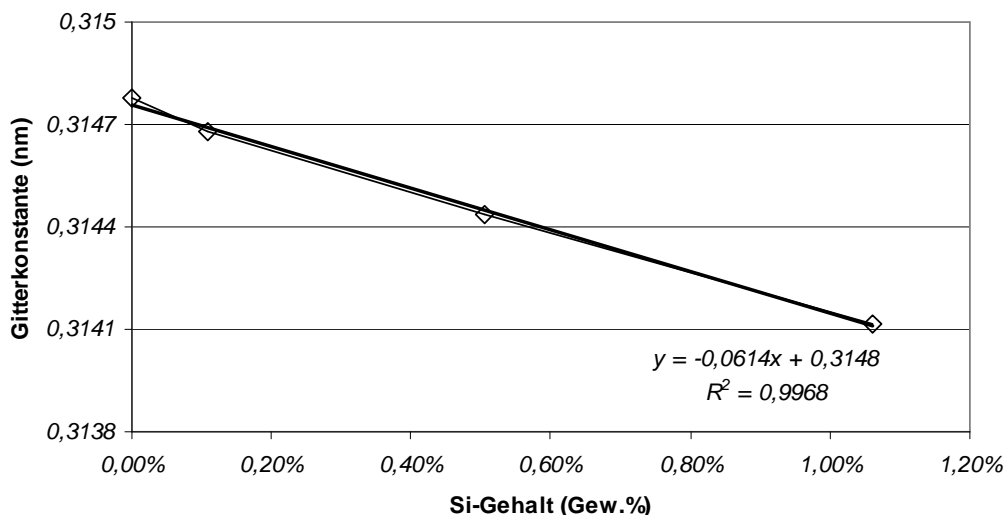


Abbildung 30 Verlauf der Gitterkonstante von Molybdän mit steigendem Si-Zusatz

2. Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Legierung D mit einem Siliziumgehalt von 1gew% konnte aufgrund der Schwierigkeiten bei der spanenden Bearbeitung der Zugproben nicht untersucht werden. Härtewerte konnten trotz dieser Schwierigkeiten bei Raumtemperatur gewonnen werden (siehe Tabelle 17).

Der Silizium Zusatz bewirkt wie erwartet eine starke Versprödung von Molybdän. Die DBTT wird bei einem geringen Zusatz von 0,1% bereits über die Raumtemperatur erhöht. Auch bei Temperaturen von 538 und 816°C wird die Bruchdehnung von Molybdän durch einen Siliziumzusatz von 0,1% abgesenkt. Bei 1093°C konnte im Gegensatz dazu eine höhere Bruchdehnung erreicht werden. Die Legierung mit 0,5% Silizium zeigt ein sprödes Bruchverhalten bis 816°C, wobei die Bruchdehnung auch bei dieser Temperatur nicht über 3,3% stieg. Bei 1093°C zeigte die Legierung mit 0,5% Silizium eine geringe Bruchdehnung von nur 0,6%. Die Abnahme der Dehnung zwischen 816 und 1093°C lässt sich nicht einfach erklären. Dazu wäre eine bessere statistische Absicherung der Ergebnisse notwendig.

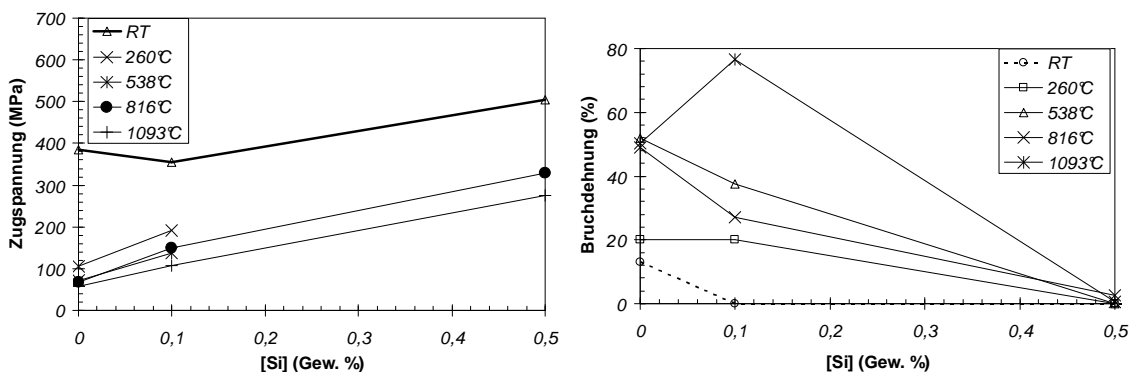


Abbildung 31 Einfluss des Si-Gehalts auf die Zugspannung und auf die Bruchdehnung von MoSi Mischkristallproben

Die Bruchflächen (siehe Abbildung 32a) der Proben nach einem Zugversuch bei Raumtemperatur (Herstellvariante B) zeigen interkristallinen Bruch. Im Gegensatz dazu zeigen Proben nach Versuchen bei 538°C eine wabenartige Bruchfläche (siehe Abbildung 32b) vergleichbar wie Molybdän bei Raumtemperatur. Es deutet darauf hin, dass die Korngrenzenfestigkeit von dem Mo(Si) Mischkristall geringer als bei reinem Molybdän ist. Die Segregation von Silizium an den Korngrenzen könnte dieses Phänomen erklären, wurde aber in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

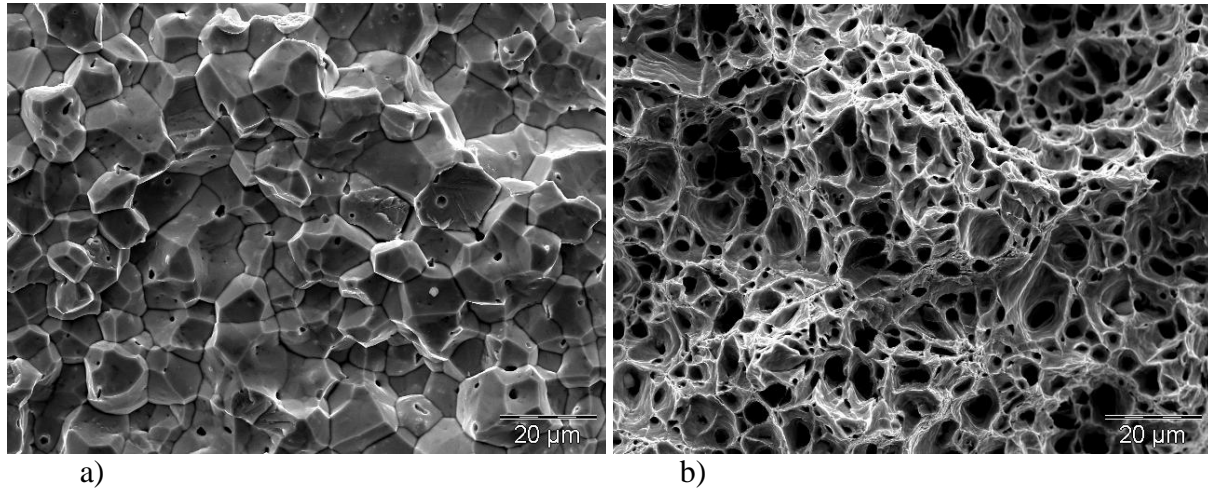


Abbildung 32 Bruchflächen von MoSi (Variante B) Zugversuchsproben a) bei RT und b) bei 538°C.

Zur Bestimmung der Streckgrenze bei Raumtemperatur wurde angenommen, dass ein konstanter Umrechnungsfaktor von 1,6 zwischen Härtewerten und Streckgrenzen, aus Erfahrungswerten vorliegt (siehe Tabelle 17). Härtewerte an Proben mit einer Siliziumkonzentration von 0,1% zeigen trotz geringerer Korngröße eine geringere Härte als reines Molybdän. Die Absenkung der Korngröße bewirkt bei Molybdän eine Erhöhung der Streckgrenze (siehe Abbildung 4). Eine geringe Siliziumkonzentration von 0,1gew.% hat einen „Erweichungseffekt“ auf Molybdän. Dieser Effekt wurde bei pulvermetallurgisch hergestellten Materialien noch nie beobachtet. Literaturwerte von gegossenen Legierungen⁶³ zeigen dagegen, dass ein Siliziumzusatz von 0,1 Gew.% zu einer Absenkung der Festigkeit gegenüber reinem Molybdän führt. Der Einfluss der Prozessroute ist besonders schwierig zu bewerten, weil keine Werte des Verunreinigungsniveaus und der Korngröße für die damaligen Legierungen vorliegen.

Der beschriebene „Erweichungseffekt“ wurde bereits bei Molybdän-Rhenium Legierungen zusätzlich zur Duktilitätsverbesserung beobachtet^{8,9,10}. Die Absenkung der DBTT wurde auf die Wiederverteilung von komplexen Molybdän-Rhenium-oxiden in der Grundlegierung zurückgeführt¹⁰, die, bei tiefen Temperaturen, das Verformen durch begünstigt.

Die Mechanismen der Mischkristallerweichung wurden von Trinkle et al.⁷⁰ untersucht. Die Raumtemperaturverformung der Refraktärmetalle wurde durch die Bewegung von Schraubenversetzungen kontrolliert, wobei die Bildung von Kinkpaaren zur Überwindung des Peierlspotentials die Beweglichkeit der Versetzungen verbessert. Geringe Si-Zusätze in Molybdän könnten die Wahrscheinlichkeit der Kinkpaarbildung erhöhen und dadurch einen positiven Einfluss auf die Duktilität haben. Bei höheren Siliziumgehalten wird der Einfluss von Silizium auf die Kovalenz der Verbindung überwiegen, was die Sprödigkeit der Legierung fördert.

Alternativ zur Kinkpaarbildung kann auch eine geringere Korngrenzenfestigkeit des Mo(Si) Mischkristalls zum früheren Versagen des Materials führen. Durch die starke Abnahme der Duktilität bei Raumtemperatur (15% für Mo, 0,2% für den Mo(Si) Mischkristall) konnte die Streckgrenze nur knapp erreicht werden. Die unterschiedlichen Bruchmechanismen unterstützen diese Hypothese. Die Untersuchung der Korngrenzensegregation durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) könnte Hilfestellung leisten, wobei nur die Charakterisierung von Legierungen ohne Korngrenzen, also Mo(Si) Einkristalle eine definitive Aussage erlauben würde.

	Silizium-Gehalt (Gew.%)	Härte (HV1)
Leg. A	0,0	241
Leg. B	0,1	222
Leg. C	0,5	316
Leg. D	1	413

Tabelle 17 Härtewerte von Mo Legierungen mit Siliziumzusätzen

Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse aus der Untersuchung des Einflusses von Si auf die mechanischen Eigenschaften und die Mikrostruktur von homogenen Mo(Si) Legierungen können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Mit steigendem Si-Gehalt nimmt die Korngröße ab
- Mit steigender Si-Konzentration nimmt die plastische Verformbarkeit ab
- Eine Ausnahme von o.g. Befund stellte ein Si-Gehalt von 0,1gew.% dar, hier kann ausgehend von Härteuntersuchungen, auf einer Erweichungseinfluss des Si geschlossen werden
- Bei Raumtemperatur zeigen alle untersuchten Proben mit Si-Gehalten von 0,1gew.% bis 1gew.% ein ausgeprägt interkristallines Bruchverhalten

- Bei höheren Temperaturen (Oberhalb von 538°C) versagen die Zugproben mit einem Siliziumgehalt von 0,1% duktil und weisen eine wabenartige Bruchflächenstruktur auf.

Für die Optimierung der MoSiB-Verbundwerkstoffe sind sowohl die kornfeinende Wirkung des Si und die beobachtete Erweichung bei Si-Gehalten von rund 0,1 Gew.% interessant. Außerdem sollte für eine bei Temperaturen unterhalb 800°C duktile Mo-Mischkristallmatrix im Verbundwerkstoff deren Si-Gehalt deutlich unter 0,5 Gew.% gehalten werden.

B. Untersuchung des PSH-Materials

1. *Umformung durch Strangpressen*

Die verbesserten mechanischen Eigenschaften des VHE-Materials wurden auf die Bildung eines Umformgefüges zurückgeführt. In diesem Abschnitt wird die Umformung eines PSH-Sinterstabes angestrebt und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften nach dem Strangpressen untersucht.

Die Machbarkeit des Strangpressens wird durch die Berechnung der maximalen zu erwartenden Strangpresskraft bestimmt. Die temperaturnormierte Dehnratenabhängigkeit der Fließspannung wurde im vorherigen Kapitel ermittelt. Die Abschätzung des Formänderungswiderstands kann nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\ln(k_{f \max}) = 0,17 \cdot \ln\left(\dot{\varepsilon} \cdot e^{\frac{Q}{RT}}\right) - 0,16 \quad (7)$$

Die Dehnraten während des Strangpressvorganges werden nach Farag/Sellars⁷¹ als Funktion der Geometrie und der Strangpressgeschwindigkeit berechnet:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{6 \cdot v_0 \cdot D_0^2 \cdot \tan \alpha}{(D_0^3 - D_f^3)} \cdot \varphi \quad (8)$$

mit $\varepsilon_{\text{punkt}}$: mittlere Dehnraten
 v_0 : Pressstempelgeschwindigkeit
 D_0 : Rezipientendurchmesser
 D_f : Matrizen Durchmesser
 α : halber Matrizen Öffnungswinkel
 φ : logarithmische Formänderung

Die zu erwartenden Presskraft wird durch die von Siebel/Fangmaier⁷² entwickelte Gleichung abgeschätzt:

$$F = A_0 \cdot \sigma_{ss} \cdot \varphi + U_B \cdot l_b \cdot \mu \cdot \sigma_{ss} \quad (9)$$

mit F: Maximaler Druck
A₀: Fläche des Querschnitts
σ_{ss}: Fließspannung
φ: logarithmische Umformung
U_b: Umfang des Bolzens
l_b: Länge des Bolzens
μ: Reibkoeffizient

Die mittlere Festigkeit des Materials kann durch (8) und (9) als Funktion der Bolzengeometrie und der eingegebenen Strangpressparameter berechnet werden (siehe Tabelle 18). Die maximale Kraft der Strangpressanlage beträgt 488MPa bzw. 3,75kN. Die mittlere Festigkeit des Presslings beträgt dadurch bei einer Vorwärmung von 1800°C 57% der maximalen Presskraft der Anlage.

Parameter	
Rezipientendurchmesser	60 mm
Flächenreduktion	4:1
Matrizendurchmesser	30 mm
Matrizenöffnungswinkel	90°
Stempelgeschwindigkeit	30 mm s ⁻¹
Mittl. Dehnrate (Farag/Sellars)	5,66 s ⁻¹
Abkühlung	
D _a	47 mm
D _i	37 mm
D _{MoSiB}	25,4 mm
Temperatur der Randzone	1550°C
Kerntemperatur	1800°C
Festigkeit	
TZM bei T Randzone	340 MPa
TZM bei KernT	181 MPa
Festigkeit MoSiB	299 MPa
Mittlere Festigkeit des Presslings	276 MPa

Tabelle 18 Parameter zur Berechnung des Formänderungswiderstands des Presslings

Sinterlinge mit einem Durchmesser von 36,5mm und eine Höhe von 64,5mm wurden in TZM eingekantet. Der Außendurchmesser der Kannen betrug 57mm. Eine 90° Fase wurde in den Bolzen sowie an den Kopf der Kannen gedreht (siehe Abbildung 33). Die Kannen wurden zum Oxidationsschutz mit SIBOR^{®73} beschichtet. Das Strangpressverhältnis betrug 4 zu 1.

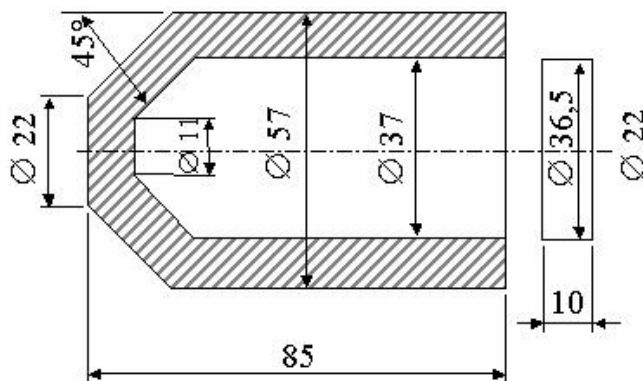


Abbildung 33 Geometrie der Strangpressbolzen

Das Anwärmen erfolgte induktiv in einer zweiwindigen Spule mit $\varnothing 75\text{mm}$. Die Ankoppelung des Bolzens war in diesem Fall zu schlecht um die Zieltemperatur von 1800°C zu erreichen. Bei der maximalen Leistung der Anlagen wurde 1750°C bis 1800°C erreicht. Eine zweite Spule mit $\varnothing 65\text{mm}$ wurde verwendet. Das Anwärmen bis zu einer Oberflächentemperatur von 1820 bis 1860°C wurde dadurch ermöglicht.

Ein Stab konnte vollständig durchgepresst werden. Das Strangpressprotokoll des ersten Bolzens ist in Abbildung 34 dargestellt. Die Temperaturanzeige am Pyrometer (ca. 1600°C) wird durch die starke Rauchentwicklung verfälscht. Bei allen Kurven wird der Kraftverlauf durch ein Plateau (1 bis 2), das mit einer Stauchung des Bolzens verbunden ist, vor dem starken Anstieg charakterisiert. Der Stempelweg steigt während dieses Plateaus gleichmäßig. Nach dem Plateau steigt die Kraft sehr schnell bis zu einem Maximum (2 bis 3), wenn der Bolzen zu fließen anfängt. Wenn diese Kraftspitze überwunden ist, sinkt der Kraftbedarf (3 bis 4) aufgrund der durch die Reibung entwickelten Wärme. Ein Minimum wird erreicht (4), ab dem die Kraft aufgrund der Abkühlung wieder steigt. Der Abfall der Kraft nach dem Punkt 5 erklärt sich durch das Auspressen der Kanne in der letzten Phase.

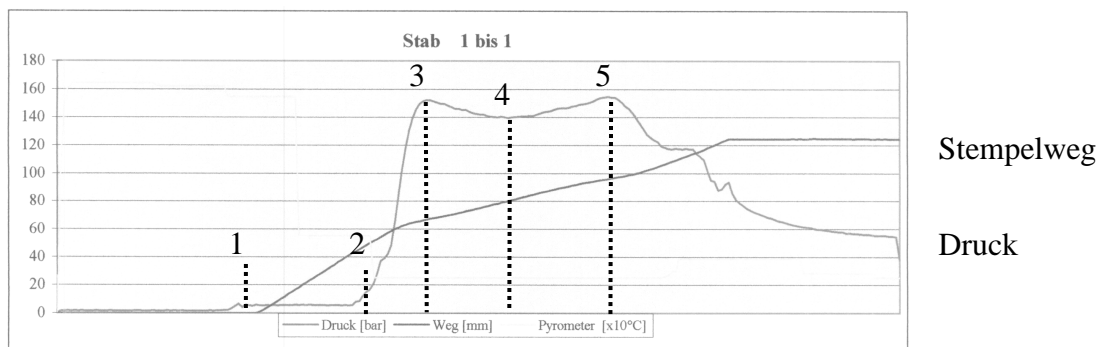


Abbildung 34 Strangpressprotokoll des ersten durchgepressten Bolzens

2. Charakterisierung

a) Mikrostruktur

Mikrostrukturelle Analysen des stranggepressten Sinterlings (Pressen-Sintern-Strangpressen (Extrudieren) oder PSE) zeigen eine Molybdän Matrix mit 5 bis $10\mu\text{m}$ großen intermetallischen Phasen (siehe Abbildung 35). Die Umformung bewirkte eine Homogenisierung der Phasenverteilung. Bei einer höheren Vergrößerung, werden Hohlräume in der Mitte der Probe ersichtlich. Am Rand sind diese nicht zu sehen. Der Umformprozess kann zur Bildung solcher Gradienten führen.

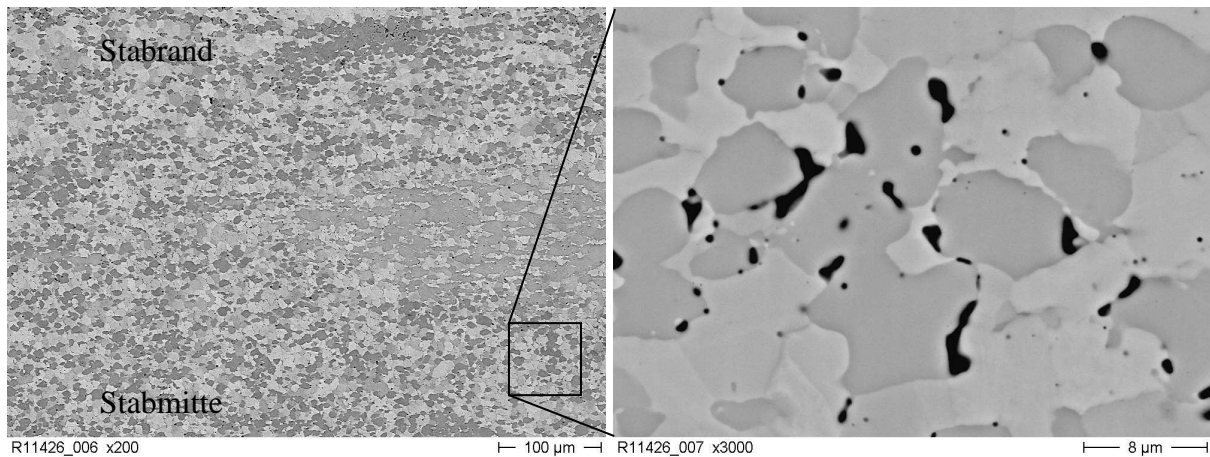


Abbildung 35 Mikrostrukturelle Aufnahmen eines stranggepressten MoSiB Materials (PSE) in Längsrichtung (Verformungsrichtung parallel zum unteren Bildrand)

b) Zugversuche

Die Ergebnisse der Zugversuche wurden in Tabelle 19 zusammengefasst. Alle Proben sind im elastischen Bereich gebrochen. Die duktil/spröd Übergangstemperatur konnte nicht erreicht werden. Bei 1093°C konnte, trotz 0,2% Bruchdehnung, keine weitere plastische Verformung gemessen werden. Eine Festigkeit von etwa 460 MPa konnte bei 816°C und 1093°C gemessen werden, vergleichbar mit dem PSH-Material (siehe Abbildung 25). Die mikrostrukturellen Fehler wie die Leerräume in Abbildung 35 werden für das frühzeitige Versagen der Proben verantwortlich gemacht. Das VHE-Material zeigte in dem Temperaturbereich eine Festigkeit von etwa 700 MPa. Die kritische Fehlergröße für einen typischen Bruchzähigkeitswert von 10 MPa m^{1/2} wurde für beide Werkstoffe nach (10) gerechnet (siehe Tabelle 19).

$$K_{Ic} = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot r} \quad (10)$$

Mit K_{Ic} : Bruchzähigkeit (MPa m^{1/2})
 σ : Streckgrenze (MPa)
 r : kritische Risslänge (m)

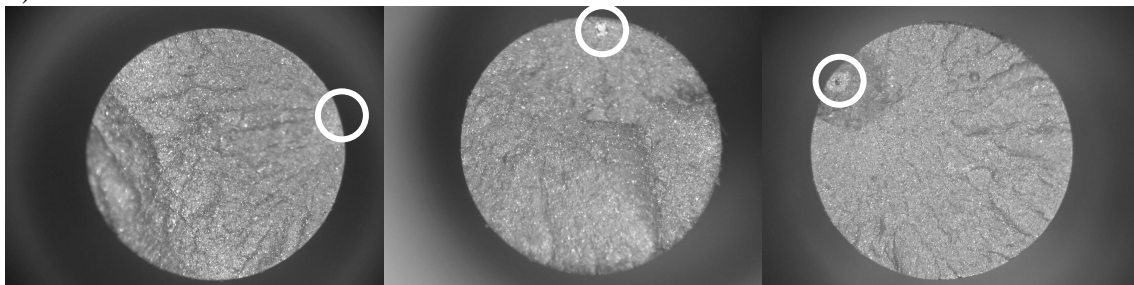
Die Berechnung der kritischen Risslänge ergibt eine um den Faktor 3 kleinere kritischen Risslänge für das VHE- gegenüber dem PSE-Material. Die Bruchflächen (siehe Abbildung 36) bestätigen diese Berechnung durch die offensichtlich größeren Materialfehler des PSE-Materials.

Temperatur	Zugfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung (A%)	Streckgrenze (MPa)	Kritische Risslänge (μm) $K_{Ic}=10 \text{ MPa m}^{1/2}$
PSE-MoSiB				
538°C	334 MPa	0	-	-
816°C	467 MPa	0	-	-
1093°C	461 MPa	0,2	461	150
VHE-MoSiB				
538°C	639 MPa	0	-	-
816°C	739 MPa	0	-	-
1093°C	726 MPa	>20	613	60

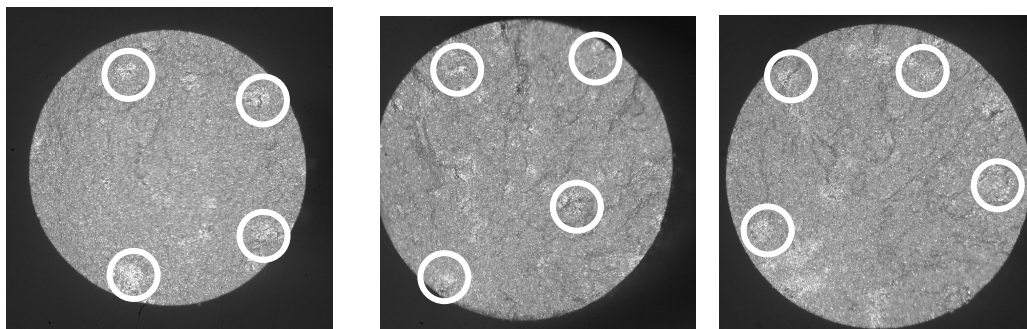
Tabelle 19 Ergebnisse der Zugversuche an einem PSE Material 1 (Mo-3%Si-1%B gesintert + stranggepreßt)

Bruchflächen der Proben aus PSE- und VHE-Materialien zeigen bei allen Temperaturen eine geringere kritische Fehlergröße für das VHE-Material. Die Bruchfläche des PSE-Materials charakterisiert sich zusätzlich durch das Erscheinen mehrerer Fehler auf einer Bruchfläche.

1)



2)



a) 538°C

b) 816°C

c) 1093°C

Abbildung 36 Bruchflächen der Mo3%Si1%B Zugproben aus 1) eines VHE-Material und 2) eines PSE-Material, beide Materialien stranggepresst

c) Druckversuche

Die Ergebnisse der Druckversuche zeigen hohe Festigkeitswerte von teilweise mehr als 2GPa (siehe Tabelle 20). Bei 800°C ist bereits eine bleibende Stauchung vorhanden, wobei die Proben eine Ausbauchung mit vielen Rissen (siehe Abbildung 37) zeigen. Bei 1170°C konnte eine Stauchung von 46,7% erreicht werden, die Ausbauchung erfolgte ebenfalls mit vielen Rissen. Die Ergebnisse der Versuche sind bei dem PSE-Material vergleichbar mit dem VHE-Material. Die große Streuung wird auf die bereits beobachteten Materialfehler zurückgeführt.

Temperatur	Streckgrenze (R_{d1})	Druckfestigkeit (R_d)	Stauchung (A)
800°C	1892 MPa	2306 MPa	3,9%
800°C	1843 MPa	2277 MPa	5,2%
1000°C	1265 MPa	1803 MPa	4,5%
1000°C	1390 MPa	1921 MPa	35,3%
1170°C	636 MPa	1255 MPa	9,9%
1170°C	650 MPa	1541 MPa	46,7%

Tabelle 20 Ergebnisse der Druckversuche an einem Mo 3%Si 1%B PSE-Material

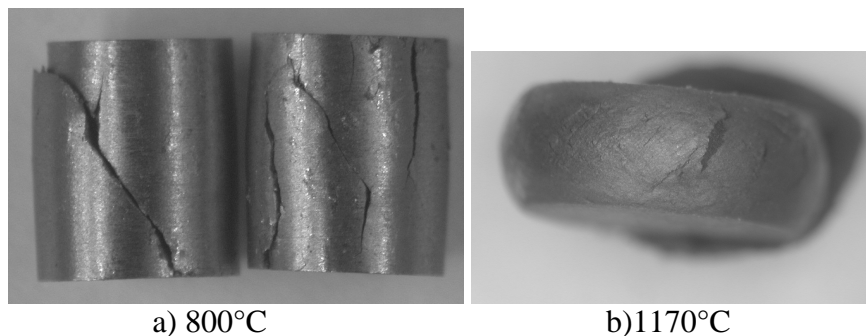


Abbildung 37 Makroskopische Aufnahmen von Druckproben aus einem MoSiB PSE-Materials

3. Diskussion

Die mechanischen Eigenschaften des PSE-Materials werden mit dem VHE-Material in Abbildung 38 verglichen. Die Eigenschaften im Zugversuch zeigen einen Unterschied in der maximalen Festigkeit so wie in der Bruchdehnung bei allen Temperaturen. Das VHE-Material zeigt sich bei allen Temperaturen fester und gleichzeitig duktiler oberhalb der DBTT. Die geringe Bruchdehnung des PSE-Materials kann auf die großen Materialfehler zurückgeführt werden (siehe Abbildung 36).

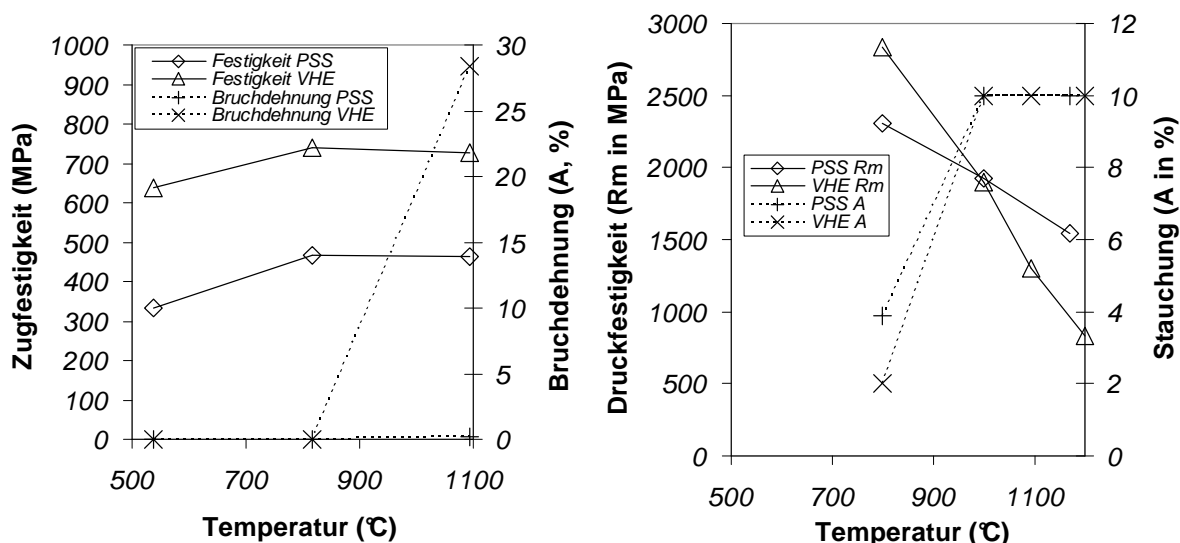


Abbildung 38 Vergleich der Zug- und Druckeigenschaften der PSE- und VHE-Materialien

Der Vergleich der Gefügeaufnahmen (Abbildung 39) zeigt die mikrostrukturellen Unterschiede zwischen den beiden Materialien. Das Gefüge des VHE-Materials (6:1 stranggepresst) zeigt sich deutlich feiner und homogener als das des PSE-Materials (4:1 stranggepresst). Die Molybdän Einschlüsse sind beim PSE-Material nicht vorhanden. Die intermetallischen Ausscheidungen zeigen eine Partikelgröße unter 5µm bei dem VHE- gegen 5 bis 10µm für das PSE-Material.

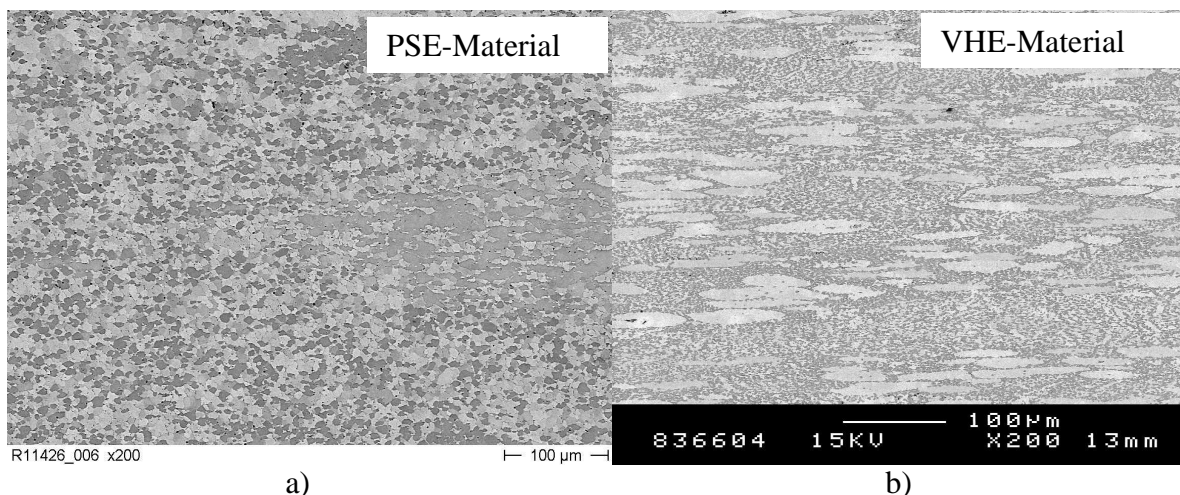


Abbildung 39 Gefügebilder der a) PSE und b) VHE stranggepressten Materialien

Die Druckversuche zeigen vergleichbare Werte für beiden Materialien (siehe Abbildung 38). Die maximale Stauchung unterscheidet sich bei allen Temperaturen kaum. Die Unterschiede der Festigkeit sind auf das Gefüge und damit letztlich auf die Prozessparameter zurückzuführen. Bei dem PSE-Material stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht bei der Sintertemperatur von 1800°C ein, wobei das VHE-Material durch das Verdüsen noch weit vom Gleichgewichtszustand entfernt ist. Die Mischkristallzusammensetzung und die Phasenanteile stellen sich als Funktion der maximalen Temperatur des Prozesses

unterschiedlich ein, d.h. die unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 1800°C zwischen PSE und VHE-Materialien ergeben verschiedene Korngrößen, Phasenanteile und Mischkristallzusammensetzungen.

Eine Verfeinerung der Mikrostruktur vom PSE-Material scheint notwendig für die weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Kleinere intermetallischen Phasen können durch a) eine Absenkung der Temperatur im Sinterprozess oder b) durch eine höhere Flächenreduktion (Strangpressverhältnis) erreicht werden. Eine größere Flächenreduktion zeigte sich technisch schwierig, weil die Leistungsgrenze der Strangpressanlage erreicht wurde und auch keine höhere Umformtemperatur zulässig ist.

Der Einfluss einer niedrigeren Sintertemperatur wird beim MAS-Material (in Kombination mit dem Hochenergiemahlen) untersucht.

Unterschiedlichen Streckgrenzen werden zwischen Zug- und Druckbeanspruchung beobachtet. Unter Druckbeanspruchung wird die Verformung des Materials mit Schädigung erreicht (siehe Abbildung 37). Unter Zugbeanspruchung werden ebenfalls Risse erzeugt, wobei die geringe Bruchzähigkeit des Materials zur Ausbreitung der Risse und schließlich zum Versagen des Materials führen wird.

Zusammenfassung

Die Umformung des PSH-Materials (dann als PSE-Material bezeichnet) führt zu keiner Verbesserung der Materialeigenschaften. Mikrostrukturelle Untersuchungen zeigten grobe Materialfehler, die zum frühen Versagen der Proben führten. Ein Vergleich mit dem VHE-Material zeigt die deutlich größeren Materialfehler zusätzlich zur größeren Kornstruktur des PSE-Materials.

Möglicherweise kann eine weitere Optimierung der Legierungseigenschaften durch eine Verfeinerung der Mikrostruktur erreicht werden. Dies wird durch die Optimierung des MAS-Materials untersucht.

C. Untersuchung des VHE-Materials

1. *Untersuchung des Verdüsungsprozesses*

a) Grundlagen der Abkühlratenberechnung

Die Abkühlung beim Gasverdüsen erfolgt aufgrund (a) der Leitung bzw. der Konvektion zwischen Kühlmedium und Material, und (b) der Strahlung der Schmelze. Beide Parameter können in einer Gleichung zusammengefasst werden: (siehe Gleichung(11)) Die Konvektion kann als Funktion der Teilchenoberfläche, des Wärmeübergangskoeffizienten, der Wärmemenge und der Unterkühlungstemperatur wie in Gleichung(12) gerechnet werden. Die Formel für die Berechnung des Strahlungsanteils wird in Gleichung(13) gezeigt. Durch

Einsetzen von Gleichung(12) und Gleichung(13) in Gleichung(11) und Vereinfachung der Konstanten, kann nach [74] die Abhängigkeit des Partikeldurchmessers von der Abkühlrate ermittelt werden mit Gleichung(14).

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Konvektion+Leitung}} + \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Strahlung}} \quad (11)$$

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Konvektion+Leitung}} = \frac{F \cdot h}{\frac{dQ}{dT}} (T - T_u) \quad (12)$$

mit F: Teilchenoberfläche
 h: Wärmeübergangskoeffizient zwischen Teilchen und Verdüsungsgas)
 Q: Wärmemenge
 T_u: Unterkühlungstemperatur

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Strahlung}} = \frac{F \cdot \varepsilon \cdot \sigma}{\frac{dQ}{dT}} (T^4 - T_w^4) \quad (13)$$

mit F: Teilchenoberfläche
 ε: Emissionsvermögen
 V: Stefan-Boltzmann Konstante (5,67 10⁻⁸ Wm⁻²K⁻⁴)
 T_w: Wandtemperatur
 Q: Wärmemenge

$$\left(\frac{dT}{dt} \right) = \frac{6}{D \cdot \rho_M \cdot C_{P,M}} \left[\frac{K}{D} \cdot \left(2 + 0,6 \left(\frac{D \cdot V_R \cdot \rho_G}{\eta} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{C_{P,G} \cdot \eta}{K} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \cdot (T - T_u) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_w^4) \right]^{74} \quad (14)$$

mit D: Partikeldurchmesser (mm)
 V_M : Materialdichte (g cm^{-3})
 $C_{P,M}$: Materialwärmekapazität ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 K: Wärmeleitfähigkeit des Gases ($\text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 V_R : Relative Gasgeschwindigkeit (m s^{-1})
 V_G : Gasdichte (g cm^{-3})
 V : Gasviskosität ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
 $C_{P,G}$: Gaswärmekapazität ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 T_u : Unterkühlungstemperatur (K)
 V : Emissionsvermögen
 V : Stefan-Boltzmann Konstante ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$)
 T_w : Wandtemperatur (K)

Aus der Gleichung (14) werden die Parameter zur Erzeugung von hohen Abkühlraten bei bestimmten Materialien ersichtlich. Bei konstanten Materialparametern stellt der Partikeldurchmesser den Hauptparameter dar (umgekehrte proportionale Abhängigkeit). Weitere Parameter sind die Wärmeleitfähigkeit des Abkühlmediums (K), die relative Gasgeschwindigkeit und die Gasdichte ($v_R^{1/2}$, $r_G^{1/2}$). Daneben haben die Wärmekapazität ($C_{P,G}^{1/3}$) und die Viskosität ($\eta^{-1/6}$) des Gases einen geringen Einfluss auf die Abkühlrate.

Die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität der Mo-Silizide Phasen (fest und flüssig) sind für diese Berechnung nötig. Eine Messung bei der Schmelztemperatur ist jedoch nicht möglich, d.h. die Ergebnisse von Untersuchungen bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur werden bis zur Schmelztemperatur als erste Annäherung extrapoliert.

Die Dichte des Materials wurde bereits berechnet und experimentell überprüft³⁴. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte bleibt jedoch unbekannt. Für hier verwendeten Vergleichszwecke wird deshalb die Dichte bei Raumtemperatur angesetzt.

Das Emissionsvermögen für Molybdän bei Schmelztemperatur wird, ebenso wie die Gaskonstanten aus der Literatur entnommen.

b) Messung der physikalischen Eigenschaften

Die Wärmeleitfähigkeit der Mo-3%Si-1%B Legierung befindet sich in dem Bereich 33,8 bei 50°C und 52,4 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 1000°C (siehe Abbildung 40). Die Wärmeleitfähigkeit ist aufgrund des Anteils intermetallischer Phasen von 45% etwa zwei- bis drei-mal kleiner als bei reinem Molybdän (125 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 500°C, 105 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 1000°C). Anders als bei Molybdän, bei dem die Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur abnimmt³⁵, konnte bei den

hier untersuchten MoSiB-Proben eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit von etwa 50% gemessen werden. Diese Zunahme muss auf die wahrscheinlich positive Temperaturabhängigkeit der intermetallischen Ausscheidungen zurückzuführen sein.

Der lineare Verlauf der Wärmeleitfähigkeit erlaubt die Berechnung einer linearen Regression zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in einem konstanten Phasenbereich (α -Mo + T₂+ Mo₃Si).

$$\lambda = 0,0157 \cdot T + 37,178 \quad (15)$$

mit λ : Wärmeleitfähigkeit ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
T: Temperatur (in K)

Bei einer Temperatur von 2500°C:

$$\lambda = 0,0157 \times (2500 + 273,15) + 37,178 = 80,716 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (16)$$

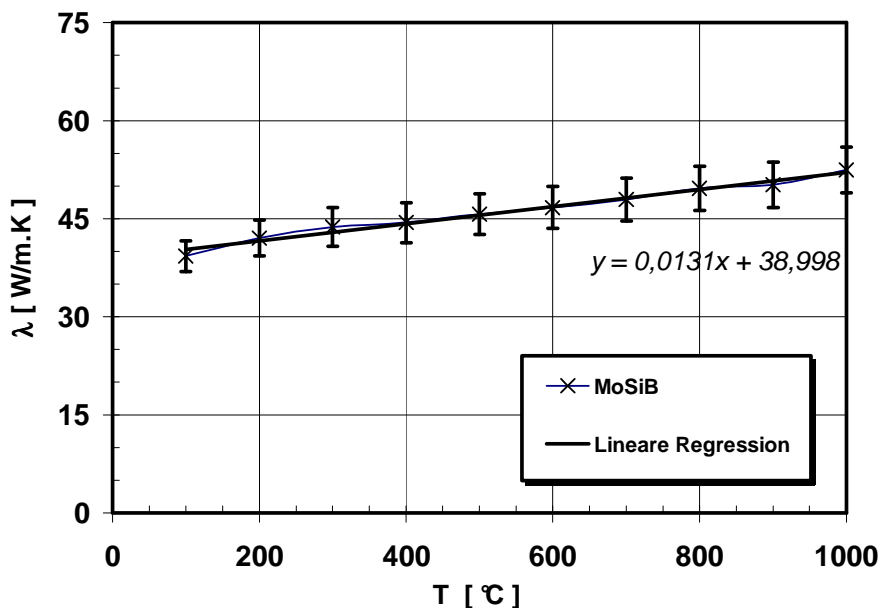


Abbildung 40 Wärmeleitfähigkeit einer Mo-3%Si-1%B Legierung in dem Temperaturbereich RT-1000°C

Die spezifische Wärmekapazität von Mo-3%Si-1%B variiert von 0,26 bei 50°C bis 0,323 $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 1000°C (siehe Abbildung 41). Die spezifische Wärmekapazität ist ähnlich der des Molybdäns in dem gleichen Temperaturbereich. Ein Einfluss der intermetallischen Phasen auf die spezifische Wärmekapazität konnte nicht festgestellt werden.

Der lineare Verlauf in dem Bereich 400-1000°C erlaubt die Berechnung der Parameter einer linearen Regression:

$$C_p = 4,05 \cdot 10^{-5} \times T + 0,2822 \quad (17)$$

mit C_p : spezifische Wärmekapazität ($J g^{-1} K^{-1}$)
 T: Temperatur (in K)

Bei einer Temperatur von $2500^\circ C$ (Schmelzpunkt des Molybdän-Silizium Mischkristalls nach Phasendiagramm) befindet sich das Molybdän in der α -Kristallstruktur, wie bei Raumtemperatur. Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität kann daher aus der Gleichung (21) approximiert werden zu:

$$C_p = 4,05 \cdot 10^{-5} \times (2500 + 273,15) + 0,2822 = 0,395 J g^{-1} K^{-1} \quad (18)$$

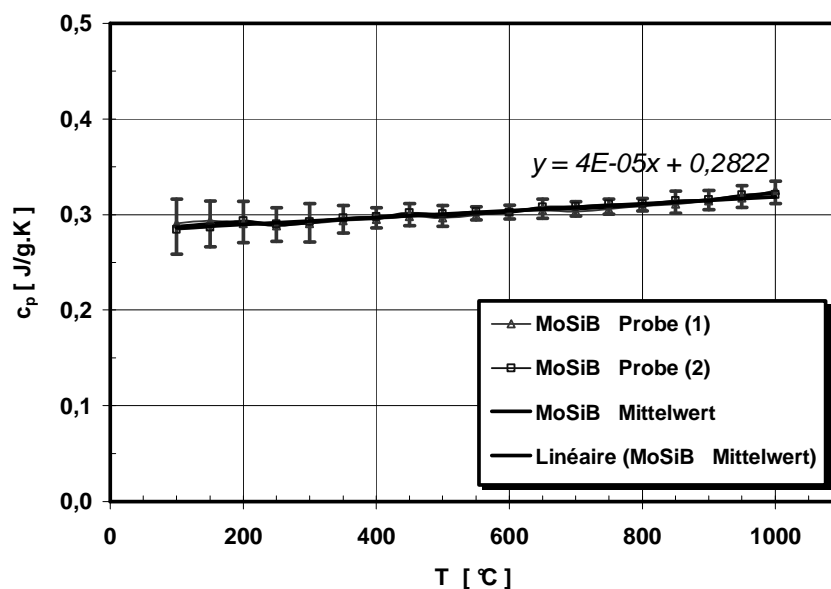


Abbildung 41 Spezifische Wärmekapazität einer Mo-3%Si-1%B Legierung in dem Temperaturbereich RT-1000°C

c) Berechnung der Abkühlrate

Die Materialeigenschaften zur Berechnung der Abkühlrate beim Verdünnungsprozess wurden in der Tabelle 21 zusammengefasst. Die Raumtemperaturdichte wurde für die Berechnung genommen.

	Wärmeleitfähigkeit ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Dichte ρ_G (kg m^{-3})	Spezifische Wärme $C_{P,G}$ ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Viskosität η ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Emmissionskoeffizient
Mo-3%Si-1%B	80,72	9560	395	-	0,372⁷⁵
Ar	0,0177	1,6328	519,2	2,217 10^{-5}	-
He	0,152	0,1634	5192	1,941 10^{-5}	-
H₂	0,1815	0,0899	14304	8,7 10^{-6}	-

Tabelle 21 Parameter zur Berechnung der Abkühlrate während des Gasverdünnungsprozesses⁷⁶

Die relative Geschwindigkeit des Abkühlmediums gegenüber der Schmelze bestimmt den Anteil der Abkühlung durch Wärmeleitung. Diese relative Geschwindigkeit ist eine Funktion des Gasdruckes und der Düse. Die Geschwindigkeit der Partikel bleibt gering im Vergleich zur Gasgeschwindigkeit. Für die bestehenden Untersuchungen wurde eine Geschwindigkeit langsamer als der Schall angenommen. Die Gasgeschwindigkeiten betragen nach Herstellerangaben etwa 1000 km h^{-1} (275 m s^{-1}) am Düsenausgang. Durch Strömung und Reibung der zwei Gasströme, wird die Geschwindigkeit reduziert. Eine maximale Gasgeschwindigkeit von 200 m s^{-1} wurde aus diesem Grund angenommen.

Die Abkühlraten erreichen Werte im Bereich 10^4 bis 10^9 K s^{-1} (siehe Abbildung 42). Die Konvektion zwischen Gas und Partikeln verursacht die größte Wärmeübertragung, während die Strahlung einen vernachlässigbaren Anteil darstellt. Die Korrelation der Partikelmikrostruktur mit dem Partikeldurchmesser konnte auf der Basis dieser Rechnung hergestellt werden. Bei Partikeln größer $200 \mu\text{m}$ konnten hauptsächlich grobe Mo-Partikel in den Körnern nachgewiesen werden. Mit abnehmender Partikelgröße wird der dendritische Anteil erhöht, bis zu einer Partikelgröße von etwa $60\text{-}80 \mu\text{m}$ bei dem die Mikrostruktur voll dendritisch wird. Die entsprechende Abkühlrate beträgt etwa $2 \times 10^5 \text{ K s}^{-1}$. Diese Abkühlrate stellt die untere Grenze der optimalen Abkühlrate zur Erzeugung einer vollen dendritischen Mikrostruktur dar. Die Bildung eines vollkommen übersättigten Mo-Mischkristalls konnte bei einem kritischen Partikeldurchmesser von ca. $5 \mu\text{m}$ beobachtet werden. Die entsprechende Abkühlrate liegt bei 10^7 K s^{-1} .

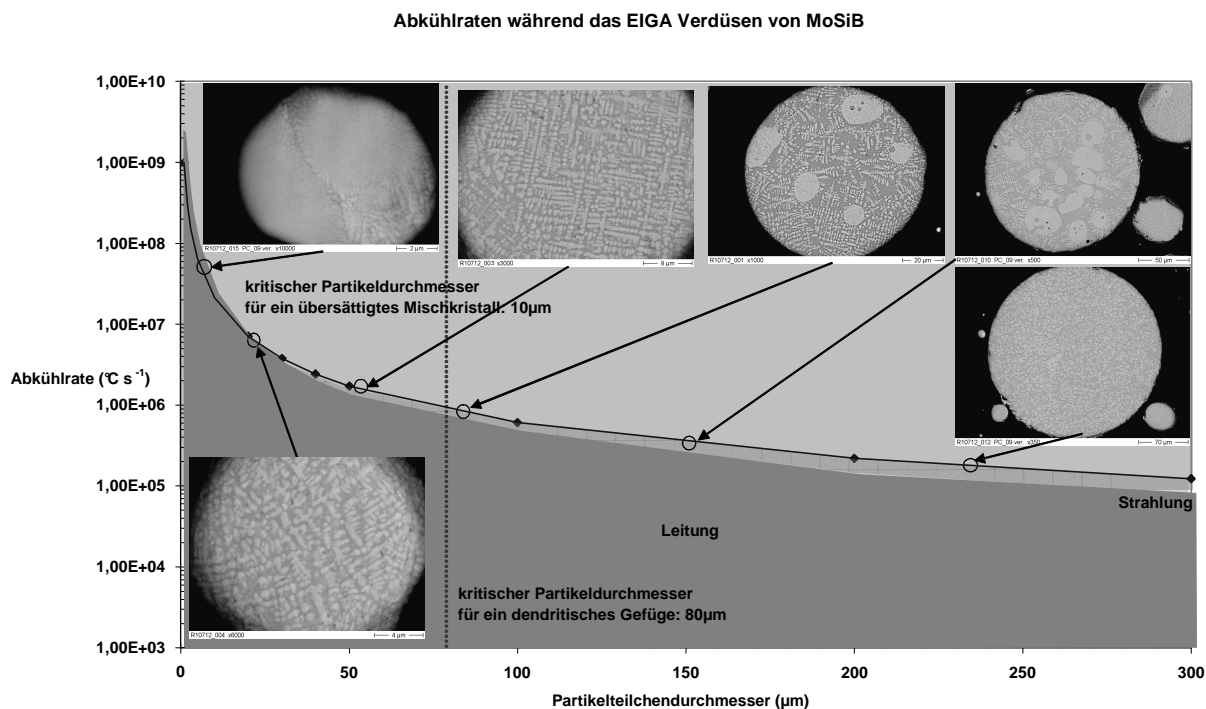


Abbildung 42 Darstellung der Abkühlrate als Funktion des Partikeldurchmessers für eine Mo3%Si1%B Legierung

d) Maßnahmen zur Erzeugung höherer Abkühlraten

Höhere Abkühlraten können prinzipiell durch a) die Absenkung der Partikelgröße und b) die Erhöhung der Gaswärmeübertragung erreicht werden (siehe Paragraph VI.C.1.c)). Die Partikelgröße kann durch die Erhöhung des Gasdruckes abgesenkt werden. Dadurch wird automatisch die relative Geschwindigkeit des Gases in Bezug auf die Partikel erhöht. Nur der zweite Parameter wurde hier betrachtet, da der Partikeldurchmesser als Funktion des Gasdruckes stark von der Düse abhängig und daher uns nicht bekannt ist.

Die Änderung des Kühlmediums kann ebenfalls eine Erhöhung der Abkühlrate bewirken. Dazu soll ein Gas mit hoher Wärmekapazität ausgewählt werden. Die Berechnung der Abkühlrate für Helium und Wasserstoff wurde durchgeführt und ist in Abbildung 43 dargestellt. Der Einfluss des Kühlmediums auf die Partikelgrößenverteilung wurde nicht betrachtet.

Das Kühlmedium zeigt sich deutlich effizienter zur Erhöhung der Abkühlrate bei gleich bleibender Partikelgröße als die Erhöhung der relativen Partikel/Gasgeschwindigkeit. Der Einsatz von Helium anstatt Argon würde etwa einer Verdreifachung der Abkühlrate entsprechen. Bei dem Einsatz von Wasserstoff könnte die Abkühlrate vervierfacht werden. Der Einfluss des Heliumeinsatzes auf die Partikelteilchengrößenverteilung kann jedoch nicht abgeschätzt werden (andere Viskosität, spezifische Wärme...).

Die Erhöhung des Gasdruckes bewirkt nur eine geringe Zunahme der Abkühlrate bei gleich bleibender Partikelgröße. Der Einfluss des Gasdruckes auf die Partikelgrößenverteilung sollte zu einer Abnahme des mittleren Partikelradius führen, d.h die Ausbeute wird sich dadurch verbessern.

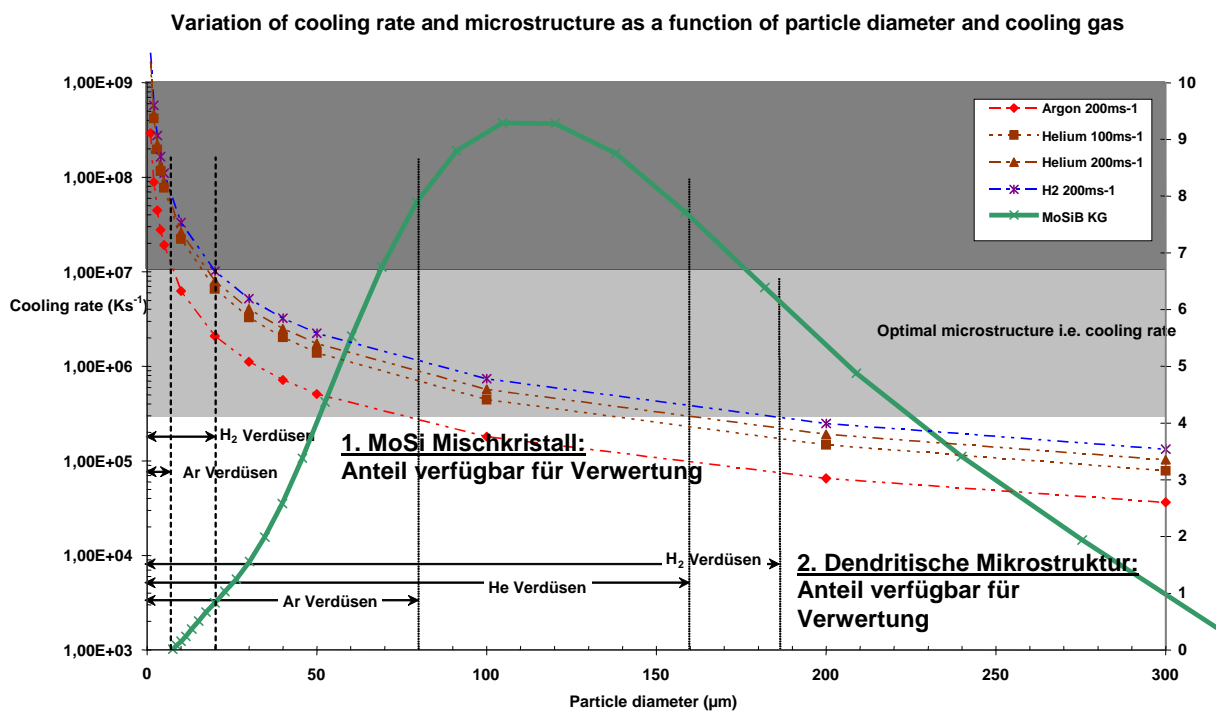


Abbildung 43 Zusammenhänge Partikeldurchmesser-Abkühlrate-Abkühlmedium-Gefüge, maximale Partikeldurchmesser als Funktion des Abkühlgases. Die verfügbaren Anteile aus Partikeln mit einer 1. Mo(Si) Mischkristall oder 2. dendritischen Mikrostruktur wurden abhängig vom Abkühlmedium mit Pfeilen dargestellt

Die Herstellung eines Mo(Si,B) übersättigten Mischkristalls ist durch Verdüsen in Wasserstoff möglich. Die Ausbeute bleibt dann auch gering und entspricht einem Anteil von weniger als 5%. Die technische Machbarkeit von Wasserstoffverdüsen ist jedoch aufgrund der Explosionsgefahr von Wasserstoff derzeit nicht gegeben. Eine Investition zum Abdichten der Anlage und zum Recyceln des Gases müsste erfolgen, wobei weitere Sicherheitsvorschriften im Umgang mit Wasserstoff Pflicht sind.

Die Erzeugung eines voll dendritischen Gefüges ist technisch realisierbar. Dafür können mehrere Methoden eingesetzt werden:

- Sieben des Argon verdüsten Pulvers (<75μm)
- Umstellung von Argon-verdüsen auf Helium- bzw.
- Wasserstoffverdüsen

Das Heliumverdüsen kann auf den aktuellen Anlagen realisiert werden. Das Helium Verdüsen stellt ein Lagerproblem dar. Die bestehenden industriellen Anlagen zum EIGA Verdüsen unterstützen derzeit Argon, kein Helium. Die Umstellung von Argon auf Helium ist

daher kurzfristig nicht machbar. Aufgrund hoher Kosten für Helium müsste ebenfalls langfristig eine Anlage zum Recyceln des Gases investiert werden.

Das Sieben des Argon verdüsten Pulvers stellt eine dritte Möglichkeit zur Gewinnung eines Pulvers mit vollendritischem Gefüge dar, wobei die geringe Ausbeute (siehe Abbildung 43) eine industrielle Umsetzung ausschließt.

2. Untersuchung des Strangpressvorganges

Das verdünte Pulver aus dem VHE-Material wurde durch HIPen bei 1500°C und 2000bar verdichtet. Eine weitere Erhöhung der Festigkeit und der Duktilität wird durch die Einstellung eines Umformgefüges durch Strangpressen angestrebt. Das Stranggepresen bei einer Vorwärmtemperatur von ca. 1800°C hat sich in der ersten Charge als schwierig herausgestellt. Die Bildung von Rissen in dem Stab sowie das Überschreiten der maximalen Anlagenkraft waren dabei die größten Probleme. Die Analyse der Bolzen aus der ersten Strangpresskampagne wird in diesem Abschnitt durchgeführt, um den Umformprozess besser zu verstehen bzw. zu optimieren.

Der Vergleich der Mikrostruktur zwischen durchgepressten Bolzen und einem „Stecker“ wurde unternommen. Der „Stecker“ wurde 10 Minuten bei 1750 bis 1800°C vorgewärmt. Die Makroaufnahme des halbierten Bolzens (Abbildung 44) zeigt Quer- und Längsrisse sowie eine Verformung der Kanne an der Kontaktzone Material/Matrize.

Zwei Arten von Rissen sind während des Strangpressvorgangs entstanden: Quer- und Längsrisse. Die Längsrisse sind durch das Stauchen des Bolzens vor dem Pressen entstanden. Während des Stauchens fließt das Material quer zur Strangpressrichtung, um das gesamte Rezipientenvolumen auszufüllen. Die Längsrisse sind durch die beginnende Strangpressphase entstanden. Dabei wird der Halsbereich einer starken Druckspannung am Rand und einer Zugspannung in der Mitte ausgesetzt. Die Scherspannung ist am höchsten im Übergangsbereich zwischen Druck und Zugspannung. Der Bereich kann in Abbildung 44 durch die Risse lokalisiert werden.

Das Gefüge kann auf Basis der in Abbildung 44 dargestellten Aufnahmen charakterisiert werden. Die Bilder im unteren Bereich des Bolzens zeigen die übliche Mikrostruktur eines HIPlings: Dendriten aus intermetallischen Phasen mit Mo Einschlüssen. Daraus kann geschlossen werden, dass der untere Bereich des Bolzens keine Umformung erfuhr. Die Mikrostruktur in der Mitte des Bolzens zeigt bereits Körner mit einer beginnenden Umformung. Im Halsbereich hat sich das Gefüge am Rand ebenfalls leicht gestreckt, wobei in diesem Bereich eine Stauchung des Bolzens gegen die Strangpressmatrize bevorzugt gefunden wird. Im Kopfbereich zeigen die Gefügaufnahmen keine Umformung.

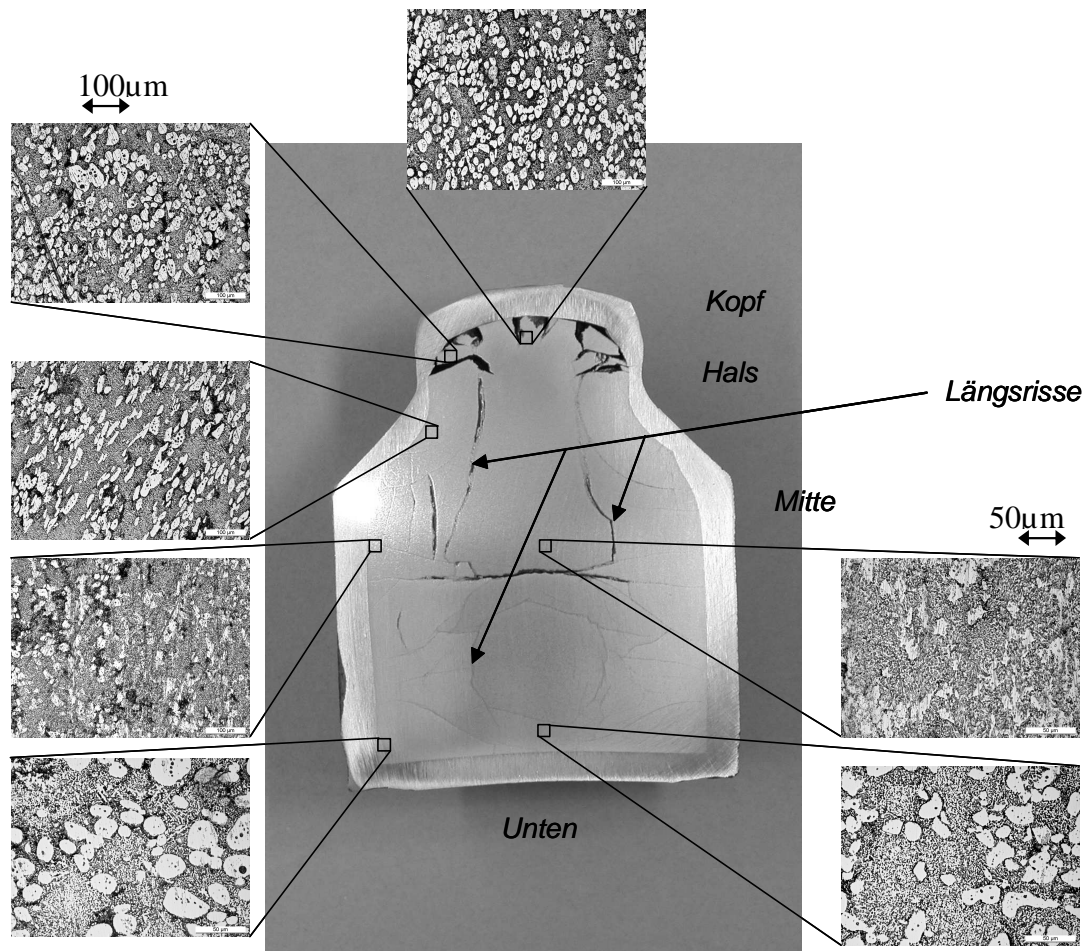


Abbildung 44 Makroaufnahme mit Gefügebildern an verschiedenen Stellen eines Mo-3%Si-1%B Strangpressteckers. (Schliffe von den Bildern unten mit 2-facher Vergrößerung im Vergleich zu den anderen Aufnahmen!)

Ein Reststück von einem erfolgreich durchgepressten Stab wurde halbiert, um den Unterschied zu dem Stecker von Abbildung 44 zu charakterisieren. Die Makro- und die Gefügaufnahmen sind in Abbildung 45 dargestellt. Der Bolzen wurde 20 Minuten bei Temperaturen von 1800 bis 1900°C vorgewärmt.

Das Gefüge im unteren Bereich des stranggepressten Stabs zeigt eine starke Änderung im Vergleich zum geHIPten Bolzen: die Dendriten sind zum Grossteil verschwunden, grobe Molybdänkörner haben sich ausgebildet und nehmen dem größten Volumenanteil des Materials ein. Rand und mittlere Bereiche unterscheiden sich kaum. In der Umformzone werden die restlichen intermetallischen Ausscheidungen zwischen den Molybdänkörnern verteilt. Die Anwärmung von 20 Minuten bei einer Temperatur über 1800°C reicht für die Rekristallisation des Materials aus. Die Phasenanteile werden durch die Anwärmung des Materials verschoben.

Weiters ist ein signifikanter Unterschied zwischen Rand- und Mittelbereich des verpressten Stabes zu erkennen. Die intermetallischen Phasen sind im Randbereich deutlich feiner verteilt als im mittleren Stabbereich. Es ist ein Hinweis darauf, dass der Werkstoff im

Randbereich deutlich stärker als in der Mitte umgeformt wurde. Diese Mikrostruktur entsteht bei direkten Strangpressvorgängen, die sich durch hohe Reibungen zwischen Matrize und Strangpressling⁷⁷ charakterisieren. Die Presskraft wird dadurch hauptsächlich durch die Matrize übertragen. Tannenbaumquerrisse (Englisch „Fir Tree Cracking“) sowie innere trichterförmige Risse (Englisch „Center Burst“) wurden ebenfalls beobachtet. Diese Defekte entstehen ebenfalls durch hohe Reibungen zwischen Strangpressgut und Matrize. Eine Schmierung der Matrize sollte vorteilhaft sein, um diese Defekte zu vermeiden. Bei solchen Temperaturen wird üblicherweise eine graphitische oder eine metallische Schmierung eingesetzt.

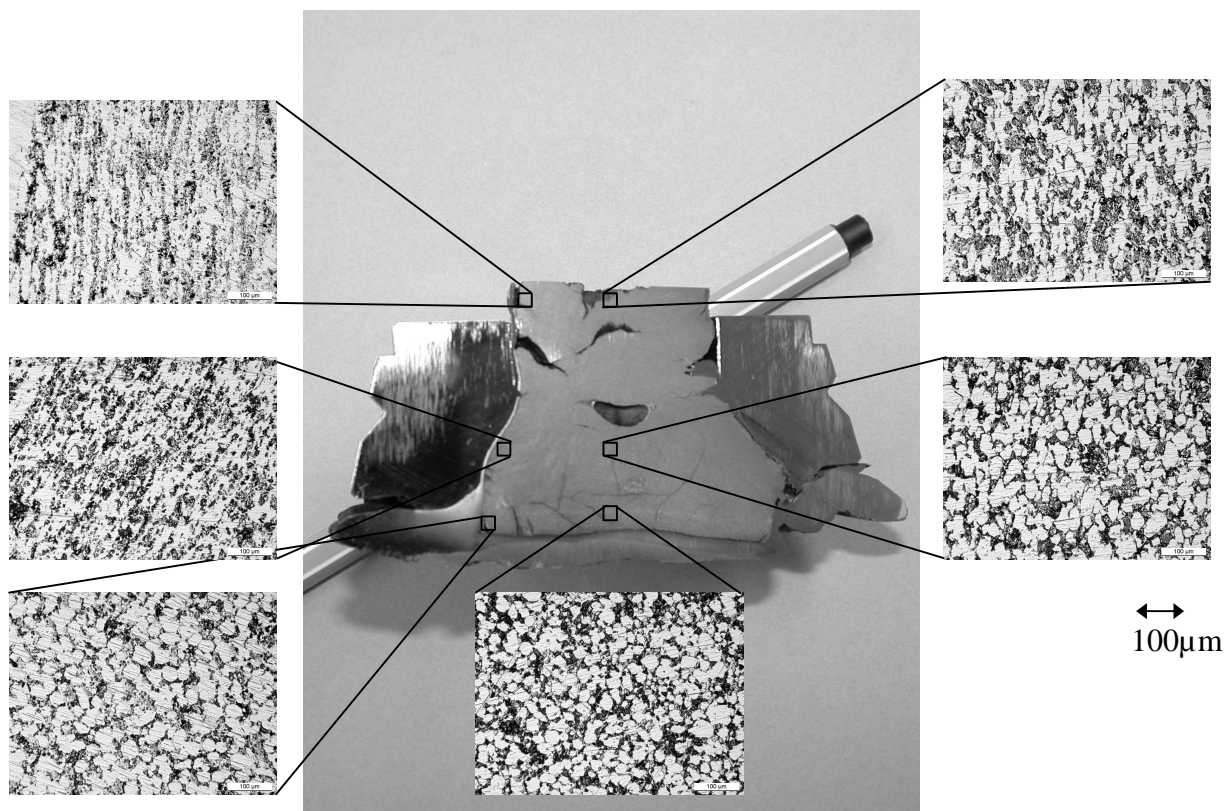


Abbildung 45 Makroskopische Aufnahme eines durchgepressten Mo-3%Si-1%B Stabs

Die mikrostrukturellen Untersuchungen am Stecker und an dem durchgepressten Bolzen zeigen, dass die vollständige Rekristallisation des Materials bei der Vorwärmung notwendig ist, um den Pressvorgang erfolgreich abzuschließen. Die mikrostrukturelle Stabilität bei Temperaturen zwischen 1600 und 1900°C wird, um das genaue Prozessfenster zu bestimmen, untersucht.

3. Thermische Stabilität der Mikrostruktur

Die Wärmebehandlungsversuche wurden in einem Wasserstoffofen vom Typ H2WR28 durchgeführt. Die Versuchsmatrix kann Tabelle 22 entnommen werden. Das Gefüge wurde

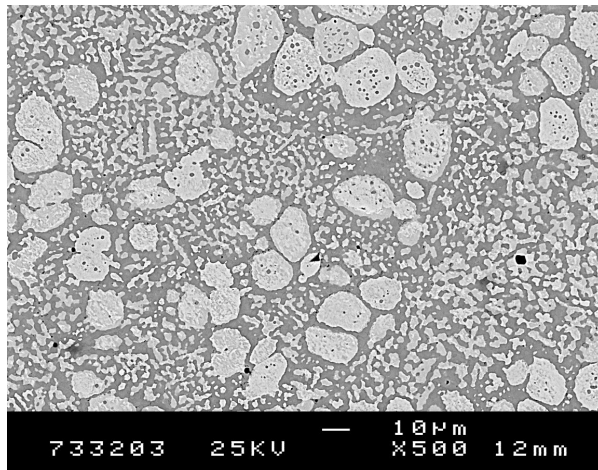
am REM im Rückstreuelektronenkontrast untersucht. Die wichtigen Ergebnisse der Versuchsreihe werden in Abbildung 46 dargestellt.

	2H	12H
1600°C		X
1800°C		X
1900°C	X	

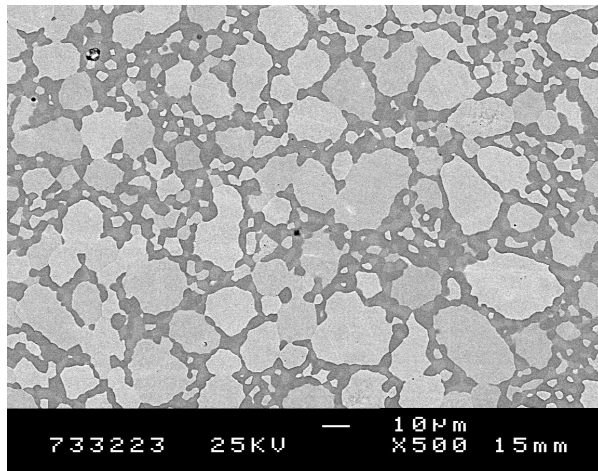
Tabelle 22 Versuchsmatrix zur Untersuchung der mikrostrukturellen Stabilität einer Mo-3%Si-1%B Legierung (VHE-Material)

Nach einer Wärmebehandlung von 12h bei 1600°C zeigt sich das Gefüge noch dendritisch mit groben Molybdäneinschlüssen. Die Dendriten sind jedoch breiter als im Ausgangszustand (siehe Abbildung 22), was auf eine langsame Diffusion der Elemente hindeutet.

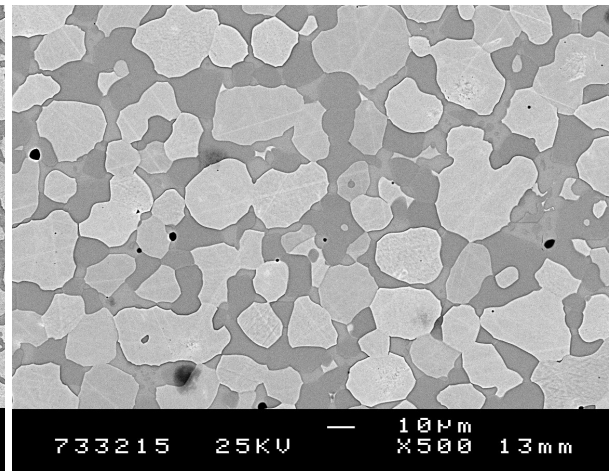
Ab 1800°C ist die Vergrößerung der Mo-Phase so stark, dass die groben Mo-Einschlüsse sich miteinander verbinden und durchgehende Bereiche bilden, die etwa 50µm Größe erreichen können. Bei 1900°C rekristallisiert das Gefüge vollständig in weniger als 2 Stunden. Das Überschreiten von 1800°C ist mit einer starken Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit verbunden, dadurch steigt die Geschwindigkeit der Kornvergrößerung.



1600°C/12h



1800°C/12h



1900°C/2h

Abbildung 46 Gefügebilder einer Mo-3%Si-1%B Legierung nach Wärmebehandlungen

Zusätzlich scheint der Molybdän Volumenanteil mit einer Wärmebehandlung zu steigen. Eine Quantifizierung der Phasenanteile mittels Software Qwin der Fa. Leica ergab einen Wert von etwa 40% intermetallischen Phasen (IM) für das Material, das bei 1600°C gegläht wurde und etwa 20% nach einer Glühung bei 1800°C⁷⁸. Die Tendenz zur Absenkung des intermetallischen Volumenanteils mit der Temperatur wird durch diese erste Quantifizierung bestätigt.

Eine Erklärung dafür kann im binären Mo-Si Zweistoffsystem gefunden werden (siehe Abbildung 10). Die Löslichkeit von Silizium in Molybdän steigt mit der Temperatur von etwa 0,1% bei 1200°C bis etwa 1% (Gew.%) bei 2025°C. Die Lösung von Silizium aus den intermetallischen Phasen in der Molybdän Matrix führt zur Absenkung des intermetallischen Phasenanteils.

Zusammenfassung

Die Untersuchung des Verdünnungsprozesses zeigt, dass die Einstellung eines übersättigten Mischkristalls nach den Verdünnen möglich ist, jedoch sind keine (kommerziell betreibbaren) Anlagen zur Materialherstellung verfügbar.

Die Einstellung eines vollendritischen Gefüges ist prinzipiell möglich, wobei die Untersuchung des Strangpressvorganges zeigt, dass dieses Gefüge nachteilig für die weitere Verarbeitung des MoSiB Materials ist. Die Untersuchung einen durchgepressten Bolzen zeigt, dass ein MoSiB Material bestehend aus einem Mo(Si) Mischkristall mit feinverteilten intermetallischen Ausscheidungen für das Strangpressen besser geeignet ist.

Grund dafür ist die Auflösung der Dendriten und die Bildung eines Triplex Gefüges durch eine Glühung bei 1700°C. Zusätzlich wird der intermetallische Phasenanteil durch diese Glühung zugunsten des Molybdän Mischkristalls abgesenkt. Durch die Erhöhung des (bei Hochtemperatur) duktilen Mo-Phasenanteils, konnte der Bolzen erfolgreich gepresst werden.

Die Prozessroute zur Herstellung eines VHE-Materials zeigt sich daher als nicht sinnvoll, weil die Mikrostruktur des verdüsten Pulvers durch das Vorwärmen zerstört wird, um den Strangpressvorgang erfolgreich abzuschliessen. Eine Mikrostruktur ähnlich zur gesinterten Mikrostruktur mit einem feineren Gefüge wird durch das Vorwärmen im Strangpressprozess eingestellt. Die Verfeinerung der Mikrostruktur vor dem Strangpressen kann aber vorteilhaft durch Mahlen anstatt Verdüsen erreicht werden.

D. Untersuchung des MAS-Materials

1. Vergrößerung der Mikrostruktur

Glühungen an einer Mo3%Si1%B-3%Nb (Gew.%) erfolgten bei 1700°C während 1, 3 und 10 Stunden im Hochvakuum (Wolfram Rohrofen vom Typ HVWR05). Die Aufheizrate betrug 10 K min⁻¹. Der Ofen wurde nach der Auslagerungszeit ausgeschaltet (Abkühlung durch Strahlung). Proben wurden erodiert und gedreht auf einen Durchmesser von 10mm und eine Stärke von 3mm.

Die Mikrostruktur wurde mittels Licht- und Rasterelektronmikroskopie charakterisiert. Es wurde im Rückstreuелеktronenmodus zur Erzielung eines Ordnungszahlkontrastes gearbeitet (siehe Abbildung 47).

Die Lichtmikroskopaufnahmen nach der Wärmebehandlung zeigen, wie die REM Aufnahmen, einen Molybdän Mischkristall und intermetallische Phasen, wobei die Vergrößerung bereits nach 3 Stunden ausgeprägt ist (siehe Abbildung 47). Eine weitere Auslagerung von 7 Stunden zeigt eine weitere Vergrößerung der Mikrostruktur.

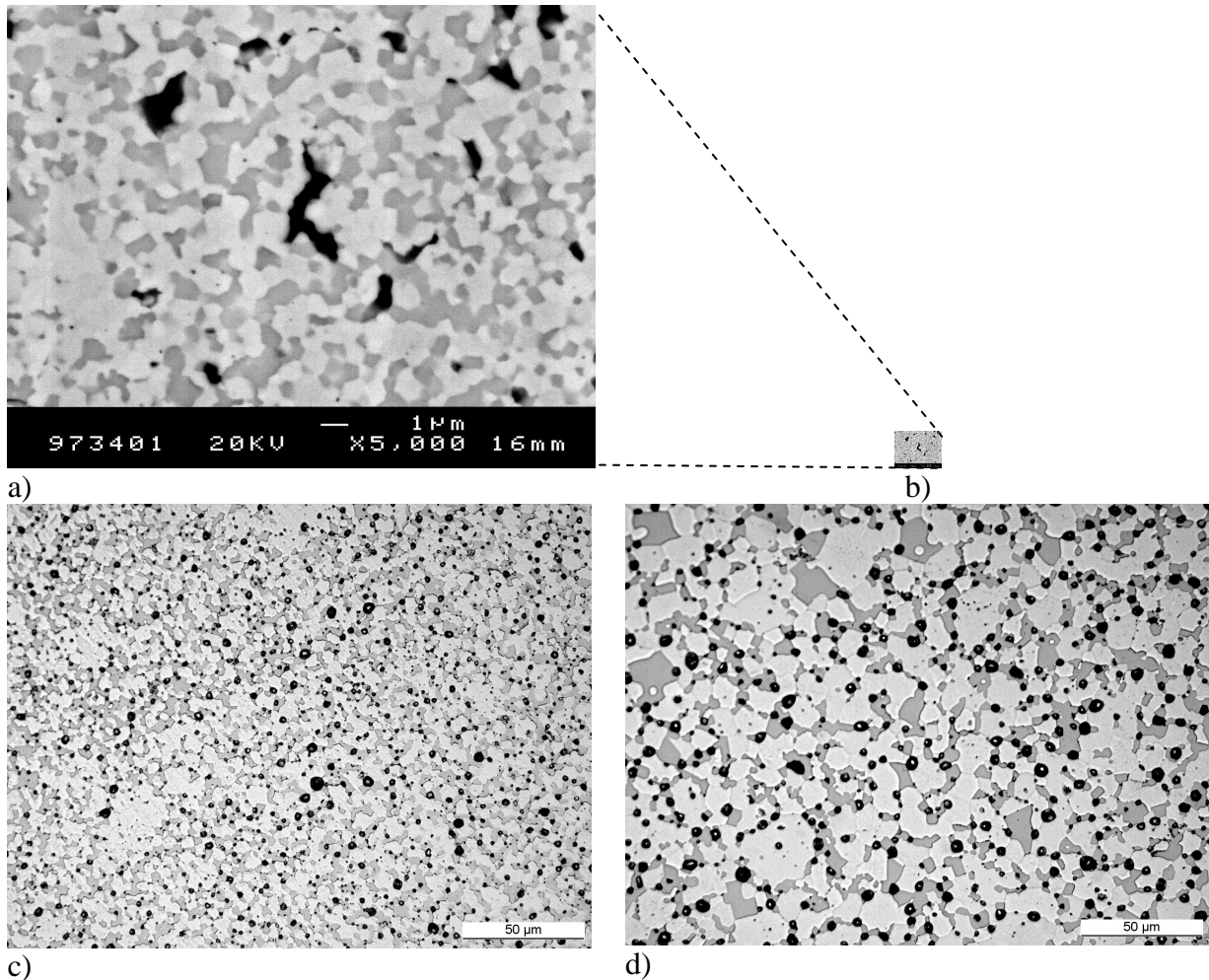
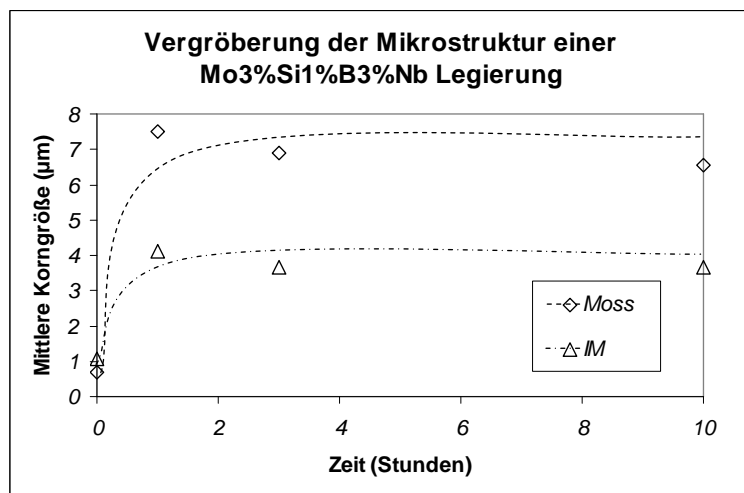


Abbildung 47 REM bzw Lichtmikroskopaufnahmen von a) dem Ausgangsmaterial, b) dem Ausgangsmaterial bei einer mit c) und d) vergleichbaren Vergrößerung, c) dem Material nach einer 3-stündigen Glühung bei 1700°C und d) dem Material nach einer 10-stündigen Glühung bei 1700°C. Alle Proben wurden aus einer Mo3%Si1%B3%Nb Legierung hergestellt

Die Darstellung der Korngröße als Funktion der Wärmbehandlungszeit zeigt, wie bereits bei Abbildung 47 beobachtet, eine starke Vergrößerung in der ersten Stunde (siehe Abbildung 48) bevor eine Sättigung erreicht wird. Die mittlere Korngröße steigt von etwa 1 μm im Ausgangszustand auf 7 bis 8 μm für den Mo(Si) Mischkristall und auf 3 bis 4 μm für die intermetallischen Phasen.



Zeit (Stunden)	Mittlere Phasengröße	
	Mo _{ss}	IM
0	0,69	1,05
1	7,5	4,12
3	6,9	3,67
10	6,56	3,66

Abbildung 48 Korngrößen Änderung als Funktion der Wärmebehandlungszeit ($T=1700^{\circ}\text{C}$)

Der Einfluss der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften bei 1300°C wurde im Zugversuch untersucht (siehe Tabelle 23). Die Ergebnisse zeigen eine Verzehnfachung der Streckgrenze von 26 MPa auf 286 MPa, bei gleichzeitiger Absenkung der maximalen Dehnung von 161% auf 19%. Diese Werte gleichen dem des PSH-Materials.

	R _{p0,2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)
MAS-Material	26	33	161
MAS-Material gegläht	283	336	19
PSH-Material	147	150	203
VHE-Material	231	264	85

Tabelle 23 Ergebnisse von Zugversuchen bei 1300°C unter Vakuum an einem geglähten MAS-Material (10 Stunden, 1700°C) und Vergleich mit dem Ausgangszustand, Werte für PSH- und VHE-Materialien wurden aus Abbildung 25 ermittelt

Die Werte der mechanischen Eigenschaften des geglähten MAS-Materials übersteigen die von den 2 anderen Materialien trotz Silica-Einschlüssen. Bei der eingestellten Mikrostruktur mit einer Korngröße von ca. $7\mu\text{m}$ wird die Festigkeit erhöht und die Duktilität bleibt vorhanden. Durch die Glühung bei 1700°C verschwindet die Superplastizität, die durch die Feinkörnigkeit des Materials entstanden ist.

Diese Versuche zeigen, dass eine Vergrößerung der Mikrostruktur eines MAS-Materials durch Glühen bei 1700°C möglich ist. Die Möglichkeit besteht, eine Legierung mit feinem Gefüge einzustellen und in diesem Zustand umzuformen. Durch die niedrige Streckgrenze und die hohe Dehnung der Legierung wird das Umformen leichter stattfinden als bei den PSH und VHE-Werkstoffen. Nach dem Umformschritt wird das Material einer Glühung unterzogen, um die Kornstruktur zu vergrößern und dadurch die Hochtemperatur Eigenschaften (Festigkeit, aber auch Kriechbeständigkeit) zu verbessern.

2. Absenkung des Sauerstoffgehalts

Die Absenkung des Sauerstoffgehalts wird während des Sinterprozesses unter Wasserstoffatmosphäre angestrebt. Der Sauerstoffgehalt wurde als Funktion der Sintertemperatur und der Sinterzeit untersucht. Dazu wurden Pulverproben mit der Zusammensetzung Mo3%Si1%B vergleichbar mit dem MAS-Material hergestellt und bei 5 unterschiedlichen Temperaturen und 5 Zeiten gesintert (siehe Tabelle 24). Die Gasgehalte C, H, O, N wurden nach jedem Sintervorgang untersucht. Silizium- und Borgehalte wurden ebenfalls kontrolliert, da Verluste aufgrund der Erhöhung des Dampfdruckes mit der Sintertemperatur erwartet werden.

Zeit (Stunden)	1	3	5	10
Temperatur (°C)				
1100	x	x	x	x
1440	x	x	x	x
1500	x	x	x	x
1600	x	x	x	x
1800	x	x	x	x

Tabelle 24 Versuchsmatrix zur Untersuchung des Sauerstoffabbaus während des Sinterns von einer Mo3%Si1%B Legierung

Die relative Dichte des MAS-Materials bei 1100°C ist mit ca. 62% vergleichbar zum gepressten Pulver (siehe Abbildung 49). Die Verdichtung fängt ab 1440°C an, wobei auch bei dieser Temperatur eine geringe Dichtezunahme von 2 bis 3% gemessen wird. Erst durch die Erhöhung der Temperatur auf 1600°C wird eine relative Dichte von 76% nach ca. 3 Stunden Sinterzeit erreicht. Bei 1800°C wird die Kinetik der Verdichtung erhöht: eine relative Dichte von mehr als 95% wird in der ersten Stunde erreicht.

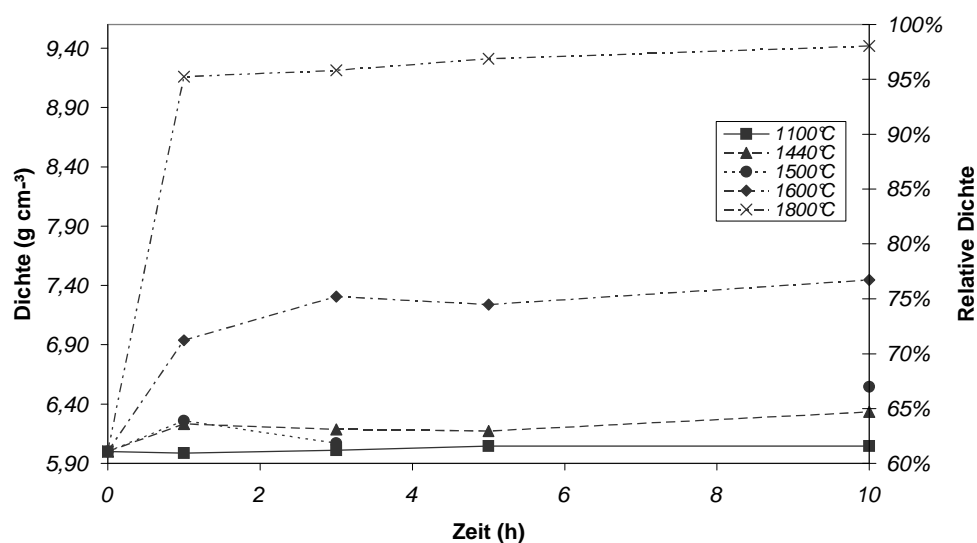


Abbildung 49 Dichteentwicklung mit Temperatur und Zeit

Die Verdichtung wird mit einer Vergrößerung der Mikrostruktur, wie in Abbildung 50 dargestellt, verknüpft. Bei 1440°C werden bereits nach eine Stunden Sinterhalse zwischen den ursprünglichen Körner beobachtet. Die Verlängerung der Sinterzeit auf 5 Stunden hat nur einen geringen Einfluß auf das Material, das nicht die Phase des Schrumpfens erreicht (siehe II.C.1). Die thermische Energie reicht zum weiteren Verdichten nicht aus.

Bei einer Sintertemperatur von 1600°C werden ebenfalls nach einer Stunde Sinterhalse sichtbar. Die Bilder der Materialien, nach 3 bzw. 5 Stunden gesintert, zeigen die Bildung von Porennetzen, die die Schrumpfphase charakterisieren. Ein Kontrastunterschied zwischen intermetallischer (dunkel) und metallischer (hell) Phase wird beobachtet. Die intermetallischen Phasen umfassen metallische Körner, wahrscheinlich aufgrund deren niedrigeren Schmelzpunktes bzw. höheren Dampfdruckes.

Die Bilder vom dem bei 1800°C gesinterten Material zeigen bereits nach einer Stunde eine beinahe volle Verdichtung des Materials. Die restlichen Poren sind kugelförmig und entsprechen einem geringen Anteil der Fläche. Die Körner werden im Vergleich mit dem bei 1600°C gesinterten Material aufgrund der höheren Sintertemperatur vergrößert. Die Verlängerung der Sintertemperatur auf 5 Stunden bewirkt keine sichtbaren Änderungen.

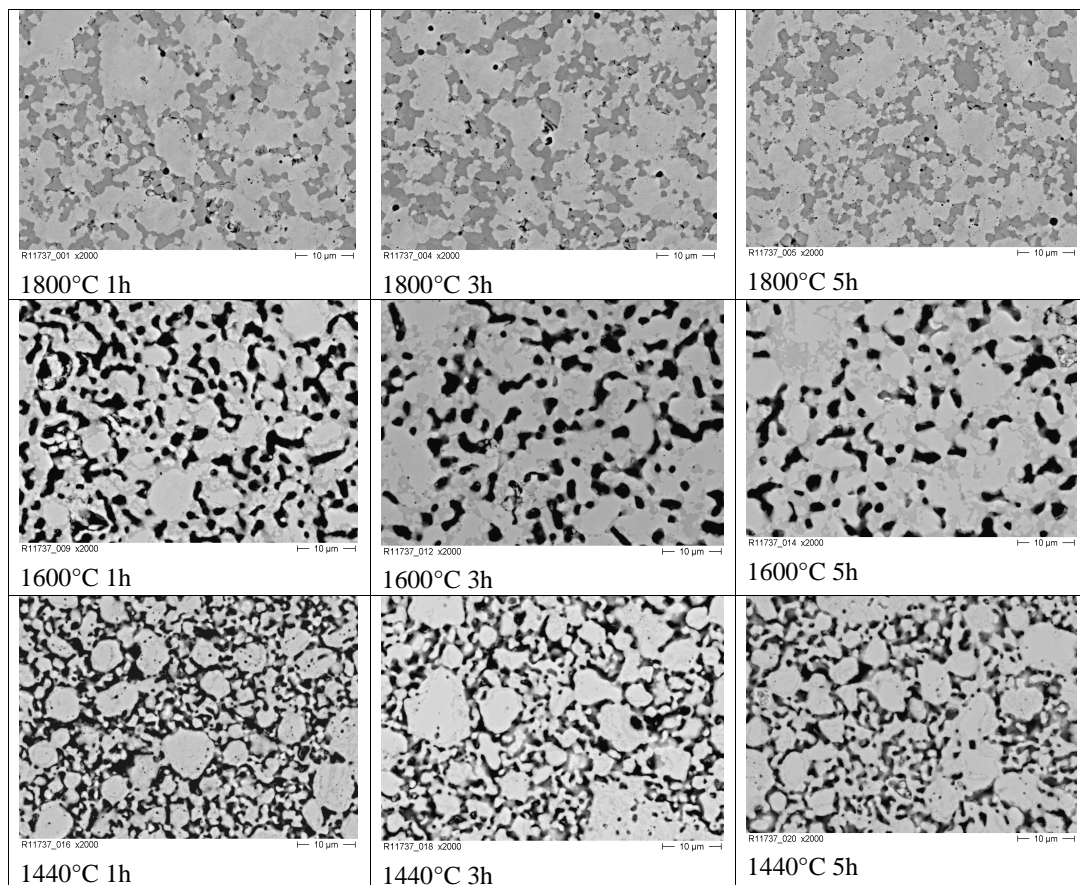


Abbildung 50 Mikrostrukturelle Aufnahmen von gesinterten MAS-Materialproben gesintert bei gegebenen Temperaturen und Zeiten.

Die Gasverunreinigungen aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff konnten bei allen Temperaturen oberhalb 1100°C abgebaut werden (siehe Abbildung 51). Die chemischen Spezifikationen für kommerzielles Molybdän werden im Fall von Kohlenstoff ($<30\mu\text{g g}^{-1}$) und Stickstoff ($<10\mu\text{g g}^{-1}$) bereits nach einer Stunde Sinterzeit bei 1440°C erreicht. Bei Wasserstoff wird eine Sintertemperatur von 1800°C benötigt um die Spezifikation für Molybdän ($<5\mu\text{g g}^{-1}$) zu erreichen.

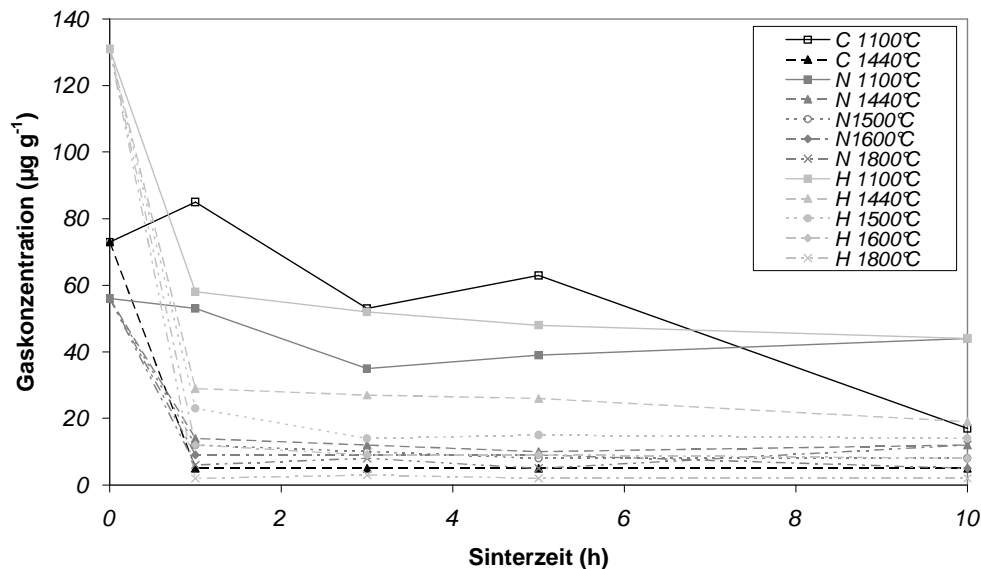
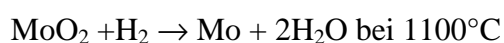
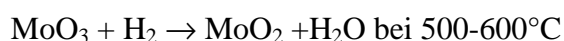


Abbildung 51 Konzentration an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in MAS-MoSiB als Funktion der Sintertemperatur und der Sinterzeit

Der Abbau des Sauerstoffs fängt bereits zum Teil bei 1100°C an, der O-Gehalt bleibt jedoch sehr hoch. Die schrittweise Erhöhung der Temperatur von 1100°C auf 1600°C erfolgt in einer deutlichen Absenkung des Sauerstoffgehalts, wobei die Kinetik des Sauerstoffabbaus mit der Temperatur erhöht wird. Bei 1800°C werden $5500\mu\text{g g}^{-1}$ bereits in der ersten Stunde abgebaut. Der Sauerstoffgehalt wird dadurch auf etwa $500\mu\text{g g}^{-1}$ abgesenkt. Die weiteren Schwankungen bei 1800°C nach 3, 5 und 10 Stunden wurden auf der schnellen Verdichtung (siehe Abbildung 49), die bereits nach einer Stunde 95% der relativen Dichte bzw. eine geschlossene Porosität verursacht, zurückgeführt. Eine weitere Diffusion des Sauerstoffs wird dadurch verhindert.

Die Reduktion von Molybdänoxid in Molybdän erfolgt schrittweise bei ca. 500 bis 600°C und bei ca. 1100°C nach folgendem Gleichgewicht:



Somit ist es möglich zu sehen, dass ca. 1000ppm Sauerstoff, die bei 1100°C in den ersten 2 Stunden abgebaut werden, in der Form von MoO_2 im Material vorlagen.

Die restliche Sauerstoffmenge wird nur bei einer höheren Temperatur abgebaut, liegt daher nicht in MoO_2 Form im Material, sondern als Verbindung mit Silizium und/oder Bor vor. Durch die nicht stoichiometrische Verbindung $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ist es schwierig, eine thermodynamische Rechnung zur Bestimmung der optimalen Glüh­temperatur und -Zeit durchzuführen. Die experimentellen Werte werden daher ohne weitere Kommentare im Prozess aufgenommen.

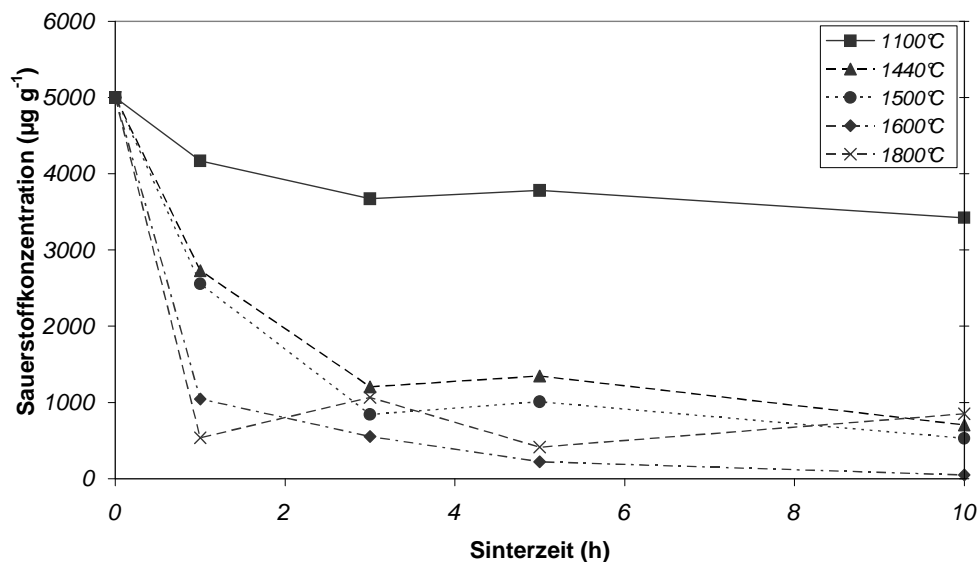


Abbildung 52 Kinetik des Sauerstoffabbaus eines MoSiB-MAS-Material als Funktion des Sinterprogramms

Silizium und Bor werden ebenfalls aufgrund des erhöhten Dampfdruckes während des Sinterns abgebaut. Diese Verluste müssen bei einer Änderung der Sintertemperatur aufgenommen werden, d.h. es muss in der Produktion mit einem Überschuss an Silizium und Bor gearbeitet werden, um die genaue Zusammensetzung von $\text{Mo}_3\%\text{Si}_1\%\text{B}$ zu erreichen.

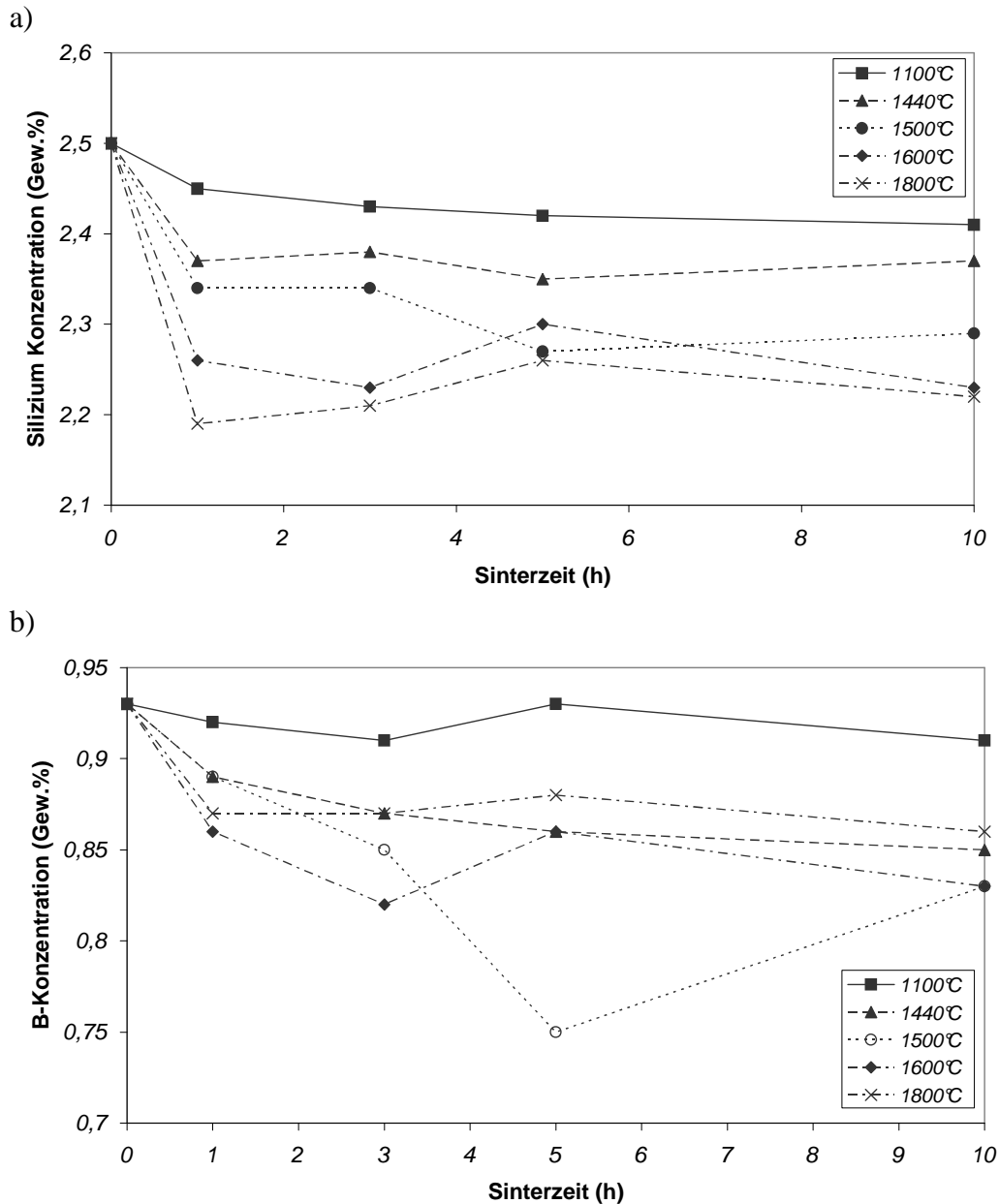


Abbildung 53 a) Silizium und b) Borgehalt eines MAS-Materials nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen bzw. Zeiten

3. Umformung des MAS-Materials

Dieselbe Methode wie im Paragraph B.1 wird für die Berechnung der zu erwartenden Presskraft während des Stangpressens eingesetzt. Die Berechnung der Materialfestigkeit wird aus der Gleichung (3) ermöglicht. Die Versuchsparameter wurden in der Tabelle 25 zusammengefasst. Ein MAS-Material mit einem Sauerstoffgehalt von ca. 3000ppm wurde für die Umformversuche genommen. Dadurch wird ein Vergleich mit dem MAS-Material aus dem Abschnitt V.A ermöglicht.

Parameter	
Rezipientendurchmesser (D_0)	60mm
Logarithmische Umformung (φ)	0,53
Matrizendurchmesser (D_f)	35mm
Matrizenöffnungswinkel (α)	90°
Stempelgeschwindigkeit (v_0)	25mm s ⁻¹
Mittl. Dehnrage nach Fara/Sellars (ϵ)	3,74 s ⁻¹
Bolzenlänge (l_b)	85mm
Reibkoeffizient (μ)	0,25
Vorwärmtemperatur	1750°C
Gerechnete mittlere Festigkeit (σ_{ss})	357MPa
Gerechneter Kraftbedarf(F)	2,52MN
Max. Druck (Mittelwert von 18 Pressvorgänge)	2,58 MN
Vergleich Rechnung/Messung	102%

Tabelle 25 Parameter für das direkte Strangpressen einer MoNbSiB Legierung und Vergleich mit gemessenen Werten

Die Mikrostruktur des stranggepressten MAS-Materials (MASE für extrudiert) wird durch eine durchgehende Molybdän Matrix mit intermetallischen Ausscheidungen, vergleichbar zum VHE-Material, charakterisiert. Silica-Einschlüsse konnten nicht nachgewiesen werden. Die Strangpressrichtung ist durch die Orientierung der intermetallischen Ausscheidungen sichtbar. Die intermetallischen Ausscheidungen zeigen eine Korngröße von 3 bis 4 μ m.

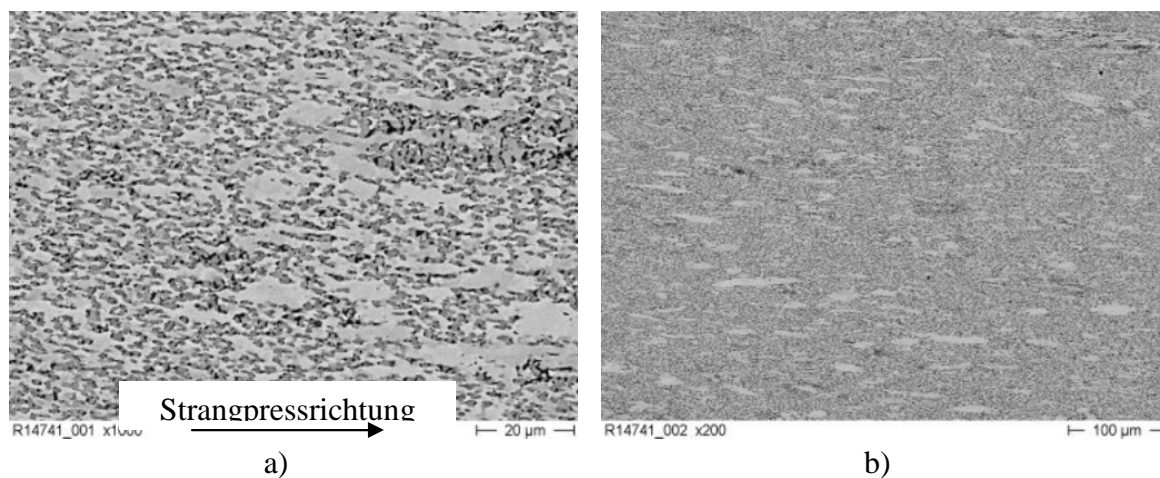


Abbildung 54 Mikrostruktur einer stranggepressten MoSiB Legierung hergestellt über mechanisches Legieren von elementaren Pulvern, a) Ausschnittvergrößerung der Übersicht b)

Die mechanischen Eigenschaften des MASE-Materials wurden im Zugversuch unter Vakuum bei einer Querhauptgeschwindigkeit von $0,1 \text{ mm min}^{-1}$ untersucht (siehe Tabelle 26). Das Strangpressen bewirkte eine starke Erhöhung der Materialfestigkeit bei allen Temperaturen, und gleichzeitig eine Absenkung der DBTT auf weniger als 1100°C . Das superplastische Umformverhalten ist nach dem Strangpressen nicht mehr vorhanden.

Die Verbesserung der Festigkeit unterhalb DBTT wird auf die Orientierung der Körner der intermetallischen Phasen in der Spannungsrichtung (siehe Abbildung 54), die zu geringeren lokalen Spannungen führen, zurückgeführt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit eines (spröden) Versagens geringer als bei einer homogenen Verteilung, wie im HIPling vorhanden.

		MAS-Material	
		Stranggepresst	As HIP'ed
650°C	R _m	395	133
	A	0	0
900°C	R _m	561	306
	A	0	0
1100°C	R _{p0,2}	598	221
	A	10,1	0
1200°C	R _{p0,2}	291	138
	A	28,3	55,8
1300°C	R _{p0,2}	153*	33
	A	57,2*	161,7

Tabelle 26 Ergebnisse von Zugversuchen an einer MoNbSiB Legierung im stranggepressten und im geHIPTen Zustand (bei 1315°C)*

Die Optimierung des MAS-Materials war durch eine Umformung möglich. Das Strangpressen bewirkte eine homogene Verteilung der intermetallischen Ausscheidungen in der Molybdän(Silizium)-Mischkristall-Matrix. Nach dem Umformschritt ist keine Superplastizität, wie im Abschnitt V.C.1 bereits beobachtet, vorhanden.

Die Untersuchung der Siliziumkonzentration in der Molybdänmatrix wurde in dieser Arbeit nicht angestrebt. Sie müsste in weitere Arbeiten abgeklärt werdeneinschließlich einer quantitativen Charakterisierung der Korngröße bei gegebenen Sintertemperatur und Zeiten. Möglicherweise würde die Temperatur von 1700°C einen Kompromiss zwischen allen Profilen darstellen.

E. Diskussion

Ziel dieses Paragraphs war die Optimierung der Materialien aus den 3 ausgewählten Prozessrouten zur Herstellung von MoSiB Werkstoffen mit gleicher Zusammensetzung. Die 4 Bausteine zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften waren:

- Die Untersuchung des Mo(Si) Mischkristalls
- Die Absenkung des Sauerstoffgehalts
- Die Einstellung eines Umformgefüges
- Die Einstellung einer feinen Mikrostruktur

Ein Vergleich der mechanischen Eigenschaften der PSE-, VHE- und MASE-Materialien zeigt, dass der Kompromiss zwischen DBTT und Festigkeit beim VHE-Material weiterhin unerreicht bleibt.

Es stellte sich heraus, dass das PSH-Material trotz exzellenten Sauerstoffgehalts für die Einstellung eines feinen Gefüges nicht geeignet ist. Die DBTT dieses Materials zeigte sich deutlich höher als die von den beiden anderen Materialien. Möglicherweise könnte eine Absenkung der Sintertemperatur gefolgt von einer Umformung die gewünschten Eigenschaften hervorrufen, jedoch wurde diese Route nicht weiter verfolgt aufgrund der Ähnlichkeiten mit dem MAS-Material.

Beim VHE-Material konnten der beste Kompromiss zwischen DBTT und Festigkeit erreicht werden, wobei das Verdüsen nicht sinnvoll erscheint, da die Bildung eines übersättigten Mischkristalls nicht erreicht wird, und die dendritische Mikrostruktur während des Vorwärmens vor dem Strangpressen zerstört wird. Das Verdüsen des Pulvers zeigt sich als teures Herstellverfahren, das eigentlich seinen primären Zweck nicht ausfüllt.

Das MAS-Material zeigt sich durch die Möglichkeit, ein feines Gefüge einzustellen und dann durch einen Strangpressvorgang eine Umformtextur vergleichbar mit dem VHE-Material einzustellen, am besten geeignet für die Herstellung eines MoSiB Werkstoffes mit geringer DBTT und hohen mechanischen Eigenschaften. Der Sauerstoffgehalt kann durch ein geeignetes Sinterprogramm und Schutzmaßnahmen direkt an der Anlage abgebaut werden. Für Anwendungen mit besonders hohen Anforderungen an Hochtemperatur-Zugfestigkeit kann eine Glühung zur mikrostrukturellen Kornvergrößerung und Festigkeitssteigerung eingesetzt werden. Weiters kann die Festigkeit und die DBTT durch Strangpressen mit einem Flächenverhältnis größer 4 erreicht werden. Andere Umformprozesse können ebenfalls eingesetzt werden.

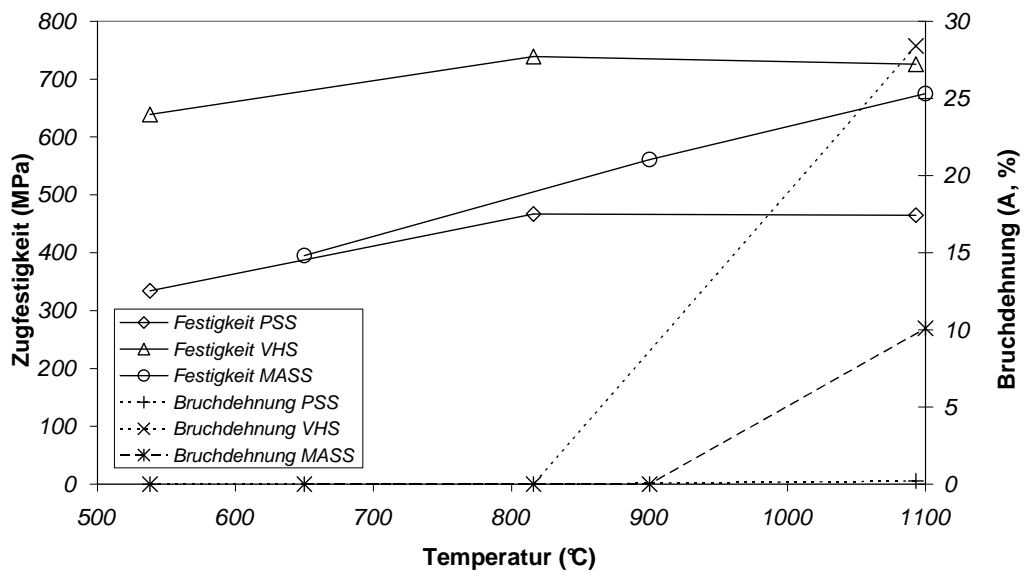


Abbildung 55 Mikrostruktur einer stranggepressten MoSiB Legierung hergestellt über mechanisches Legieren von elementaren Pulvern

Letzlich wurden die Mechanismen zur Einstellung eines bestmöglichen Kompromisses zwischen DBTT, Raumtemperatur-Bruchzähigkeit und Hochtemperatur-Kriecheigenschaften identifiziert. Es handelt sich dabei um:

- Eine Absenkung der Siliziumkonzentration im Molybdän Mischkristall
- Ein niedriges Verunreinigungs niveau, besonders an Sauerstoff
- Die Einstellung eines feinen Gefüge
- Die Einstellung eines Umformgefüges
- Das Glühen nach dem Umformen

Eine weitere Verbesserung kann durch den Einsatz von Zusatzelementen, die die Löslichkeit von Silizium in Molybdän absenken, oder Oxidteilchen, die zur Kornstabilisierung bei Molybdän-Legierungen eingesetzt wird, oder Zirkon, das als Sauerstoffgetter in TZM verwendet wird, erreicht werden

VII. Erste Evaluierung der Oxidationsbeständigkeit

Wie bereits in der Aufgabenstellung dargestellt, darf die Oxidationsbeständigkeit unter die vorgenommenen Prozessänderungen nicht verschlechtert werden. Der Einfluss des Prozesses und der möglichen zukünftigen Zusatzelemente wurde aus diesem Grund untersucht.

Die Oxidationsbeständigkeit von MoSiB Legierungen ist hauptsächlich eine Funktion des Verhältnisses von metallischen zu intermetallischen Phasenanteilen. Durch Prozessparameter kann dieses Verhältnis bei gleich bleibender Zusammensetzung variiert werden. Wie bereits in der Aufgabenstellung erwähnt, würde eine Verschlechterung der Oxidationseigenschaften gegenüber dem Stand der Technik ein Ausschlusskriterium für den Einsatz als Turbinenmaterial bedeuten. Der Einfluß der Prozessparameter auf die Oxidationsbeständigkeit eines MoSiB Werkstoffes mit konstanter Zusammensetzung hergestellt über die optimierte Prozessroute, beschrieben in den Paragraphen VI.A, B und C, wurde daher untersucht.

Drei Temperaturen wurden, um die Oxidationsmechanismen in allen Temperaturbereichen (siehe Abbildung 13) zu beschreiben, ausgewählt. Bei 650°C bildet sich eine poröse Molybdänoxidschicht. Die Temperatur von 1100°C stellt die Einsatztemperatur von aktuellen Superlegierungen dar und wird in der Literatur als Referenz genommen. 1315°C wird in der Literatur als eine wahrscheinliche Zieleinsatztemperatur dargestellt^{79,80}.

Versuchstemperatur	Mechanismen
650°C	MoO ₃ Bildung
1100°C	Bildung und Sublimation von MoO ₃ bis zur kritischen Zeit (t_k) Nach t_k : Diffusion von O durch SiBO Schicht
1315°C	Bildung und Sublimation von MoO ₃ bis zur kritischen Zeit (t_k) Nach t_k : Diffusion von O durch SiBO Schicht

Abbildung 56 Versuchstemperaturen für die Untersuchungen der Oxidationsmechanismen von MoSiB Werkstoffen

Fünf Materialien aus 4 Legierungen wurden zur Charakterisierung des Oxidationsverhaltens ausgewählt.

Verdüst: Mo3%Si1%B (nach ²⁵)
Mo3%Si1%B+0,1% Fe (nach ²⁵)
Mechanisch legiert: Mo3%Si1%B
Mo3%Si1%B+0,1%La(OH)₃
Mo3%Si1%B+0,1%La(OH)₃+1%ZrH₂

Die zwei verdüsten Materialien wurden nach dem Stand der Technik gefertigt und werden als Referenz für die anderen Materialien genutzt. Eine Legierung mit einer Fe-Dotierung wurde ausgewählt, um einen Vergleich mit Literaturwerten zu erlauben⁴⁶.

Drei Legierungen wurden über das mechanische Legieren (MA) von elementaren Pulvern hergestellt. Eine MoNbSiB Legierung wurde aufgrund des bekannten schlechten Einflusses auf die Oxidationsbeständigkeit nicht untersucht⁸¹. Lanthanhydroxid wurde zugesetzt, um den Einfluss von Oxidteilchen auf die Oxidationsbeständigkeit zu charakterisieren. Zirkon wurde zur lanthanhaltigen Legierung als ZrH₂ zugesetzt, um den Einfluss auf MoSiB Legierungen eines bei Molybdän bekannten, die Korngrenzen verfestigenden Elements zu untersuchen. Die Legierungsauswahl erlaubt zusätzlich einen direkten Vergleich zwischen beiden Prozessrouten (Verdüsen oder mechanisches Legieren).

Proben mit einem Durchmesser von 10mm und eine Stärke von 3mm wurden untersucht. Die Proben wurde in einem vorgeheizten Luftofen eingeführt und nach 1, 3, 10, 30 und 100 Stunden gewogen. Die Gewichtsänderung wurde auf die gerechnete Fläche bezogen. Eine Berechnung der Kinetik wurde unternommen (siehe Tabelle 27). Die Messung an dem MA Materials bei 650°C nach 100 Stunden lieferte keine Werte aufgrund der instabilen Molybdän-Oxidsschicht, die aufgrund von Ablagerungen an dem Versuchstiegel nicht vollständig gemessen werden konnte. Bei 1315°C wurden die Versuche für das verdüste MoSiB und für die Fe-haltige Legierung aufgrund des schlechten Oxidationsverhaltens nach 30 Stunden abgebrochen.

Die Ergebnisse der Oxidationsversuche bestätigen bei allen Temperaturen die Mechanismen, die in der Literatur beschrieben werden (siehe Abbildung 60). Bei 650°C stellt sich ein parabolisches Oxidationsschichtwachstum ein. Alle MA Werkstoffe zeigen ein besseres Oxidationsverhalten als die verdüsten Materialien, wobei die Legierungen mit und ohne Eisen einen geringen Unterschied der Kinetikkonstanten ergaben (siehe Tabelle 27). Die besten Ergebnisse werden bei den mechanisch legierten (MA) MoSiB Materialien gemessen. Die MA Werkstoffe unterschieden sich durch eine feinere Mikrostruktur und einen höheren Anteil an intermetallischen Phasen gegenüber den verdüsten Materialien. Diese Mikrostruktur scheint für die Oxidationsbeständigkeit bei 650°C günstig zu sein. Der Zusatz von

Legierungselementen zeigt bei 650°C keine eindeutige Verbesserung bzw. Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit.

	650°C		1100°C		1315°C
	a_1 $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$	Δm_1 mg	a_2 $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$	Δm_2 mg	a_3 $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$
MoSiB (Verdüst)	$2,65 \cdot 10^{-8}$	40,00	$3,16 \cdot 10^{-10}$	129,52	$5,27 \cdot 10^{-6}$
MoSiB+Fe	$3,06 \cdot 10^{-8}$	19,06	$7,71 \cdot 10^{-9}$	53,19	$8,06 \cdot 10^{-7}$
MoSiB MA	$2,47 \cdot 10^{-9}$	31,66	$1,92 \cdot 10^{-9}$	52,66	$1,25 \cdot 10^{-7}$
MoSiB+La(OH) ₃	$8,80 \cdot 10^{-9}$	14,11	$1,09 \cdot 10^{-10}$	17,58	$8,68 \cdot 10^{-9}$
MoSiB+La(OH) ₃ +Zr	$2,15 \cdot 10^{-8}$	14,74	$6,37 \cdot 10^{-10}$	52,17	$2,73 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 27 Charakteristische Werte für die Oxidation von unterschiedlichen MoSiB-Werkstoffen

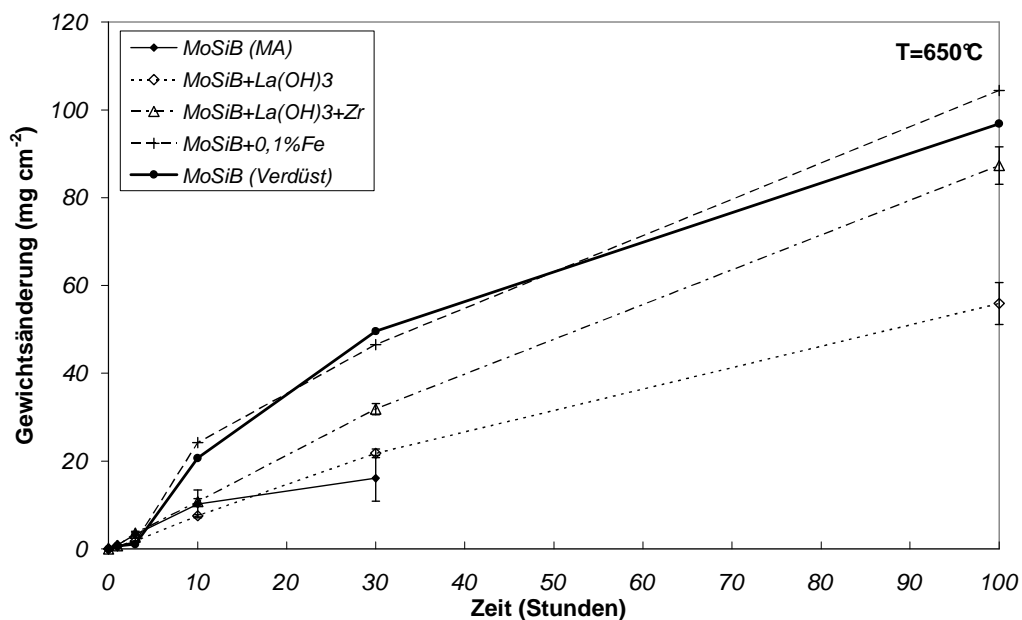


Abbildung 57 Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 650°C

Die Erhöhung der Versuchstemperatur auf 1100°C wird durch einen schnellen Gewichtsverlust in der ersten Stunde, die zur Sublimation von Molybdän Oxid verbunden wird, charakterisiert. Danach bildet sich eine komplexe MoSiBO Schicht, die die weitere Diffusion vom Sauerstoff im Materialinneren reguliert.

Die MA Werkstoffen zeigen generell geringere Gewichtsverluste gegenüber den verdüsten Werkstoffen in diesem Temperaturbereich, wobei der Unterschied hauptsächlich in dem Gewichtsverlust der ersten Stunden und nicht in der Kinetik der weiteren Sauerstoffdiffusion vorliegt. Das bedeutet, dass die Schutzschicht bei verdüsten Werkstoffen langsamer gebildet wird als bei MA Werkstoffen. Der höhere intermetallischen Phasenanteil und die bessere Gefügehomoenität der MA-Werkstoffe im Vergleich zu den verdüsten

Werkstoffe wurde dafür verantwortlich gemacht. Die groben metallischen Phasenbereiche der verdüsten Materialien (siehe Abbildung 22) führen hier zum anfänglich starken Gewichtsverlust.

Ein Vergleich mit Literaturwerte zeigt vergleichbare Werte für die MoSiB-Legierung mit einem Eisen Zusatz. Die Literaturwerte befinden sich ca. 5 mg cm^{-2} über die Werte dieser Arbeit.

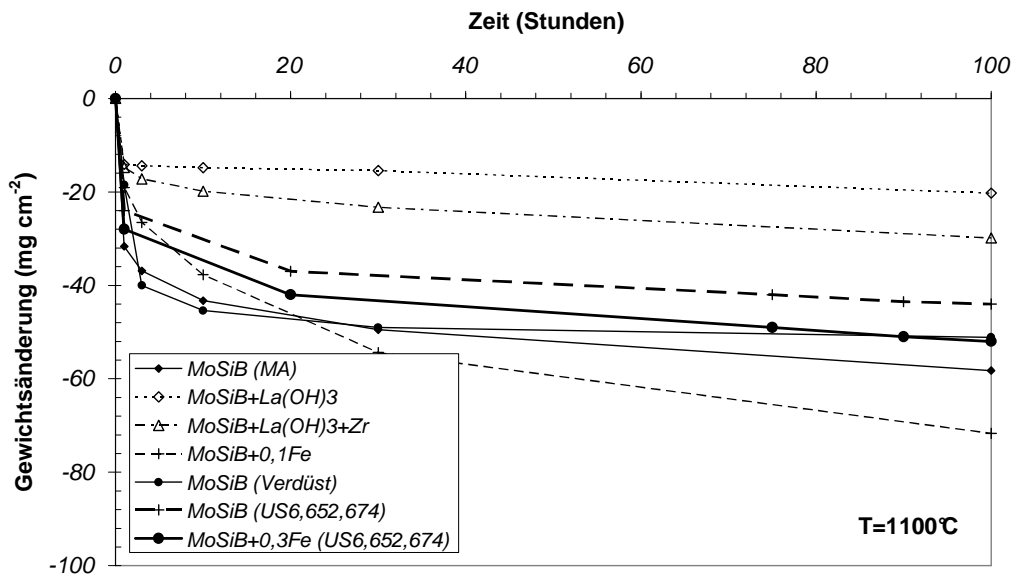


Abbildung 58 Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 1100°C

Weiterhin wird eine signifikante Verbesserung durch den Zusatz von Oxidteilchen beobachtet. Der Gewichtsverlust der ersten Stunden wird dadurch um einen Faktor 2 abgesenkt. Es bedeutet, dass die weitere Diffusion von Sauerstoff im Materialinneren durch Lanthanoxidteilchen verhindert wird. Mikrostrukturelle Aufnahmen des MoSiB-(LaOH)₃ zeigen, dass Oxidteilchen an den Korngrenzen vorliegen (siehe Abbildung 59). Die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit durch Oxidteilchen wurde bereits bei Stählen beobachtet^{82, 83}. Auf einen Einfluss von Zirkon bei 1100°C kann anhand dieser Ergebnisse nicht eindeutig geschlossen werden

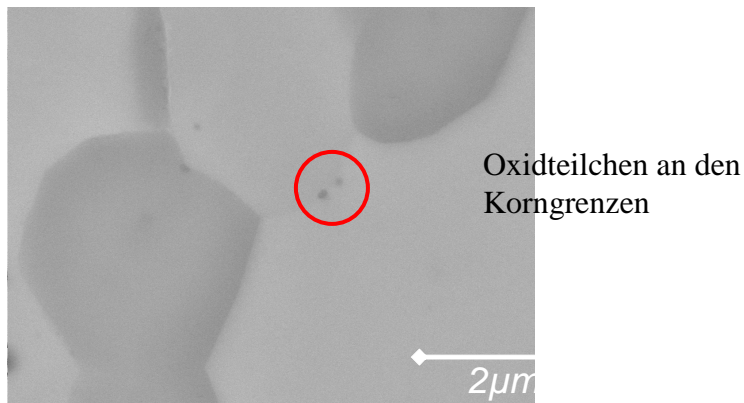


Abbildung 59 La_2O_3 Teilchen in einer $\text{Mo}_3\%\text{Si}_1\%\text{B}_{0,1}\%\text{La}(\text{OH})_3$ Legierung.

Eine weitere Erhöhung der Versuchstemperatur auf 1315°C wird durch eine Erhöhung der Kinetik gegenüber 1100°C charakterisiert. Die Erhöhung entspricht einer Multiplikation mit dem Faktor 75 für die MoSiB $\text{La}(\text{OH})_3$ Legierung bis ca. 15000 für das verdüστε MoSiB Material. Die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit durch einen Fe-Zusatz kann bestätigt werden und beträgt etwa einer Zehnerpotenz, wobei die geringen Gewichtsverluste aus der Literatur in dieser Arbeit nicht erreicht wurden. Es liegt an der geringeren Fe Zusatz der hier untersuchten Legierung.

Die dramatische Erhöhung der Oxidationskinetik beim verdüsten Material kann durch die schwierige Bildung einer Schutzschicht in den ersten Stunden erklärt werden. Im Gegenteil zum Versuch bei 1100°C , wird keine Stabilisierung des Gewichtsverlusts nach einer Stunde erreicht, sondern eine weitere Gewichtsabnahme beobachtet. Die passivierende Schutzschicht hat sich bei diesem Material nicht ausgebildet. Möglicherweise ist die Temperatur bereits hoch genug, um das Fließen des B_2O_3 -Glases einzuleiten. Das Grundmaterial bleibt dann ungeschützt.

Eine Dotierung mit Eisen bewirkt eine Absenkung der Gewichtsverlustkinetik. Es deutet auf eine schnellere Bildung der passivierenden Schutzschicht hin, wahrscheinlich durch eine bessere Benetzbarkeit⁴⁶ des Grundmaterials.

Bei MA-Materialien wird eine deutlich schnellere Bildung der passivierenden Schutzschicht als bei verdüsten Materialien beobachtet. Als wichtiger Unterschied zwischen beiden Prozessrouten wurde in Abschnitt V.B ein höherer intermetallischer Phasenanteil im Gefüge der MA-Materialien identifiziert.

Die lanthanoxidhaltige Legierung weist die niedrigste Gewichtsabnahme auf. Wie bei 1100°C wird es auf den Einfluss der Lanthanoxidteilchen auf die Korngrenzen zurückgeführt.

Der Einfluss von Zirkon auf die MA-MoSiBLa(OH)₃ Legierung zeigte sich bei 650°C und 1100°C gering. Bei 1315°C wird eine deutliche Erhöhung der Kinetik beobachtet (Faktor 30, siehe Tabelle 27). Zirkon liegt üblicherweise in Molybdän im Form ZrO_2 vor.

Möglicherweise wird ein Einfluss der chemischen Oxidsorten oder der Oxidteilchen Konzentration beobachtet. Das Ziel dieser Arbeit ist aber nicht die Untersuchung der Oxidationsmechanismen, dieses Thema wird daher hier nicht weiter untersucht.

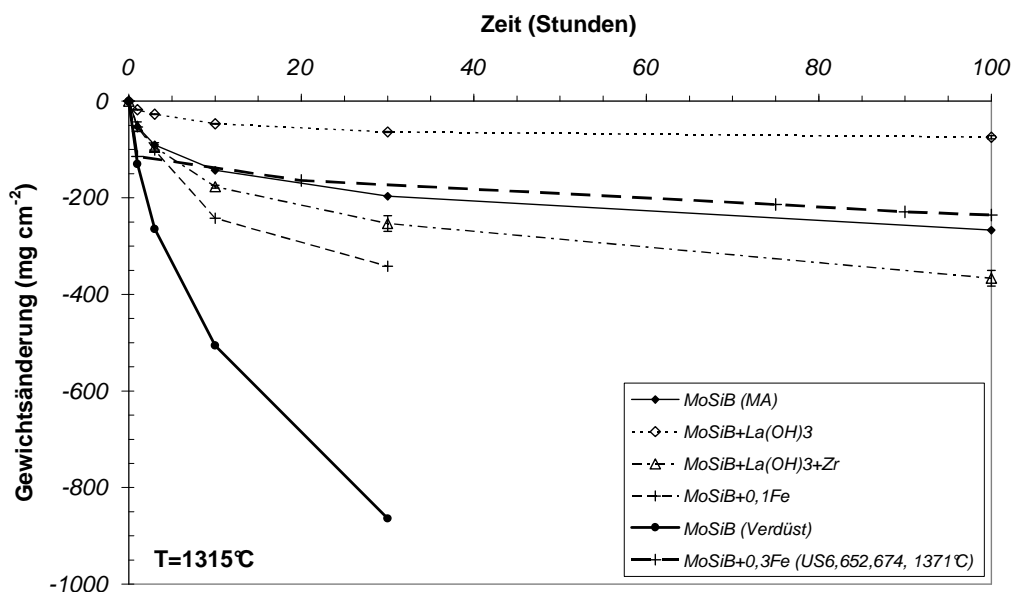


Abbildung 60 Ergebnisse der Oxidationsversuche bei 1315°C

Zusammenfassung

Die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit wird 1) durch den Wechsel von Verdüsen auf Hochenergiemahlen und 2) durch eine Oxidteilchen Mikrodotierung beobachtet. Der Einfluss des Prozesswechsels ist hauptsächlich in einer Verfeinerung der Mikrostruktur und in der Erhöhung des intermetallischen Phasenanteils zu sehen (siehe Abschnitt V.B.2). Die Bildung einer schützenden Schicht findet dadurch für das gemahlene Material schneller als bei dem verdüsten Material statt.

Durch diese ersten Versuche wurde eine deutliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit beobachtet. Untersuchungen zur Bestimmung eines optimalen Zusammensetzungsbereichs (besonders für die Oxidteilchen Mikrodotierung) können eine weitere Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit bewirken. Die Mechanismen auf der mikrostrukturellen Ebene bleiben unbekannt und müssen ebenfalls untersucht werden.

VIII. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von drei unterschiedlichen pulvermetallurgischen Prozessrouten auf die mechanischen Eigenschaften einer Mo-Silizidlegierung untersucht. Als Basis wurde eine Mo-Silizidlegierung mit einem Legierungszusatz von 3%Si und 1%B (Gew.%) ausgewählt. Die Legierung charakterisiert sich durch drei Phasen, davon eine metallische Mo(Si,B) Phase und zwei intermetallischen Phasen (Mo_3Si und Mo_5SiB_2). Das Referenzmaterial wurde nach Literaturangaben über Verdüsen und Strangpressen hergestellt (VHE-Material), wobei zwei andere Varianten über 1) Pressen – Sintern – HIPen (PSH-Material) und 3) mechanisches Legieren – Pressen – Sintern – HIPen (MAS-Material) hergestellt wurden. Durch die unterschiedlichen Prozesse wurden verschiedene Gefüge eingestellt, deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften untersucht worden sind. Die technischen Hürden auf dem Weg zur Industrialisierung der Prozesse wurden ebenfalls untersucht.

Die drei Materialien unterscheiden sich wie erwartet durch ihre Korngröße, durch die Bildung eines Umformgefüges, aber auch durch ihre Phasenanteile und Phasenzusammensetzung. Die höchste Temperatur während des Prozesses wurde zusätzlich zur Korngrößeneinstellung als verantwortlich für die Einstellung der Mischkristallzusammensetzung bzw. des Verhältnisses von metallischem zu intermetallischem Phasenanteil erkannt. So ist es möglich, aufgrund der Erhöhung der Siliziumlöslichkeit in Molybdän bis 2000°C bei einer gleichen Zusammensetzung Materialien mit unterschiedlichen Phasenverhältnissen einzustellen. Zusätzlich zum Siliziumgehalt unterscheiden sich die Phasen durch die mögliche Einstellung einer Textur in den metallischen sowie intermetallischen Phasen. Diese Textur wird durch eine mechanische Umformung hervorgerufen und konnte als (110) Textur für die Molybdänmischkristallmatrix (vergleichbar zu umgeformten Mo-Bleichen) charakterisiert werden. Eine Textur konnte in den intermetallischen Phasen beobachtet werden, jedoch war eine Indizierung aufgrund des geringen Phasenanteils mit der Empfindlichkeit der eingesetzten Anlage nicht möglich. Die Texturbildung bewirkte eine gleichzeitige Verbesserung der Festigkeit und der Duktilität und wird daher erwünscht.

Durch das mechanische Legieren konnte ein ultrafeinkörniges Gefüge eingestellt werden. Das Material mit der feinen Mikrostruktur zeigte bei Temperaturen über 1200°C ein superplastisches Umformverhalten, wobei das gröbere Material wie erwartet über Versetzungsgleiten bzw. -klettern plastisch verformt wurde. Die superplastische Umformung des Materials ist unerwartet für dieses Material, das eine DBTT von ca. 1000°C aufweist.

Wenn das superplastische Verhalten für die Formgebung vorteilhaft ist, verbietet es den Einsatz bei dieser Temperatur. Es gilt daher, dass ein feinkörniges Material für die Formgebung vorteilhaft ist, aber dass die Mikrostruktur vor dem Einsatz vergrößert werden muss.

Störfaktoren wie eine hohe Sauerstoffkontamination des mechanisch legierten Materials oder die Einstellung eines dendritischen Gefüges bei dem verdüsten Materials beeinflussten die Ergebnisse. Die Industrialisierung benötigt reproduzierbare und stabile Prozesse, die zur Herstellung eines hochqualitativen Materials bei einem für den Kunden zugänglichen Preis erfolgt. Jede Prozessroute wurde dazu sorgfältig analysiert und auf Optimierungspotential und Konsistenz untersucht. Als wichtige Kriterien wurden die Herstellung eines Materials mit geringer Sauerstoffkontamination, die Länge und die Komplexität des Prozesses, sowie die Zieleigenschaften berücksichtigt. Das PSH-Material wurde in zusätzlichen Herstellversuchen mit einem Strangpressschritt zur Bildung eines Umformgefüges versehen. Bei dem VHE-Material wurde der Verdüsungsschritt auf Optimierungen untersucht und bei der MAS-Material Prozessroute wurden die Möglichkeiten zum Sauerstoffabbau, zur gezielten Kornvergrößerung und zur Texturbildung durch Strangpressen überprüft.

Die mechanischen Eigenschaften des PSH-Materials zeigten sich schlechter als bei den Referenzproben aus der Prozessroute 2. Die deutlich gröbere Mikrostruktur zeigte sich nicht geeignet für die rissfreie Umformung des Materials, was zum frühzeitigen Versagen der Proben aufgrund grober Materialfehler führte.

Beim VHE-Material zeigte sich das Verdüsen nur zur mikrostrukturellen Verfeinerung sinnvoll, weil die Mikrostruktur während des Vorwärmens für die erfolgreiche Umformung des Materials vor dem Strangpressen rekristallisieren muss. Andere weniger aufwendige Herstellverfahren wie das Mahlen der elementaren Pulver gefolgt von gezieltem Sintern wie im MAS-Material erlauben ebenfalls die Einstellung eines feinen Gefüges.

Der beste Kompromiss zwischen alle Zielkriterien wurde mit dem MAS-Material erreicht. Die Herstellung eines Materials mit geringer Sauerstoffkontamination und Umformgefüge zeigte sich möglich. Die mechanischen Eigenschaften charakterisierten sich durch eine niedrige DBTT und eine hohe Festigkeit im gesamten Temperaturbereich. Die weitere Optimierung des Materials durch die Einführung von Oxidteilchen kann ebenfalls erfolgen. Die Verstärkung der Korngrenzen durch Legierungselemente wie Zr (vergleichbar TZM) wurde diskutiert.

Das Oxidationsverhalten von VHE- und MAS-Materialien wurden überprüft und verglichen. Legierungszusätze, die als Kandidat für die Optimierung der mechanischen

Eigenschaften möglicherweise auftreten können, wurden untersucht. Ein Einfluss der Prozessroute auf die Oxidationsbeständigkeit konnte beobachtet werden, und wurde auf die unterschiedlichen Phasenverhältnisse bzw. Verteilung zurückgeführt. Eine Legierung dotiert mit $\text{La}(\text{OH})_3$ zeigte die beste Oxidationsbeständigkeit von 650°C (PESTing Bereich) bis zu 1315°C . Die Lanthanoxidteilchen besetzen die Korngrenzen und verhindern eine weitere Diffusion des Sauerstoffs zum Materialinneren.

Ein weiteres Optimierungspotential kann durch den Zusatz von Oxidteilchen, die zur mikrostrukturellen Stabilisierung der Mikrostruktur beitragen, ermöglicht. Der weitere Abbau des Sauerstoffs im Material könnte über einen Zusatz an Kohlenstoff durch die Bildung von flüchtigem CO_2 während des Sinterns möglicherweise erreicht werden. Letztlich könnte das aufwendige Mahlen unter Schutzgas durch eine einfache Mischung gefolgt von einem optimierten Sinterprogramm zum Vermeiden einer Kornvergrößerung eine feine Mikrostruktur liefern.

Literatur

- ¹ H. Mughrabi, Materials Science and technology, Vol. 6, VCH Verlagsgesellschaft mbH (Weinheim), 1993
- ² D. M. Dimiduk, J. H. Perepezko, MRS bulletin, Septembre 2003, pp. 639-645
- ³ <http://de.wikipedia.org/wiki/Molybd%C3%A4n>
- ⁴ L. Northcott, Metallurgy of the Rarer Metals, Vol. 5. London: Butterworth Scientific Publication, 1956
- ⁵ I. Wesemann, A. Hoffmann, T. Mrotzek, U. Martin, 17th Plansee Seminar proceedings, 2009, Vol.1, RM18/1 to RM18/13,
- ⁶ T. Mrotzek, A. Hoffmann, U. Martin, International journal of refractory metals and hard materials, Vol. 24, Issue 4, July 2006, Pages 298-305
- ⁷ W. Schatt, K-P. Wieters, B. Kieback, Pulvermetallurgie, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007
- ⁸ G.A. Geach, J.E. Hughes, 2nd Plansee Seminar Proceedings, 1955, Seite 245, Pergamon Press Ltd, London (1956)
- ⁹ C.T. Sims, C.M. Craighead, R.I. Jaffee, Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 203 (1955), Seite 163/79
- ¹⁰ R.I. Jaffee, C.T. Sims, J.J. Harwood, 3rd Plansee Seminar Proceedings, 1958, Seite 380-411, Pergamon Press Ltd, London (1959)
- ¹¹ G. Leichtfried, Schneibel J., Heilmaier M., Metallurgical and materials transactions A, Vol. 37A, October 2006, pp2955-2961
- ¹² H. Nowotny, E. Parthé, R. Kiefer, F. Benesovsky, Mh. Chem. 85 (1954), s. 255/72
- ¹³ R. Kiefer, E Cerwenka, Z. Metallkunde 43 (1952), s. 101/105
- ¹⁴ H.M. Greenhouse, R.F. Stoops, T.S. Shevelin, J. Amer. Ceram. Soc. 37 (1954) s. 203/206
- ¹⁵ H. Nowotny, R. Kiefer, F. Benesovsky, Plansee Berichte für Pulvermetallurgie, Bd. 5, 1957, s 86-93
- ¹⁶ J.H. Perepezko, C.A. Nunes, Yi S-H., Thoma D.J., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 460, 1997, pp. 3-14
- ¹⁷ R. Sakidja, H. Sieber, J.H. Perepezko, Molybdenum and Molybdenum alloys, Edited by A. Crowson, E.S. Chen, J.A. Shields, and P.R. Subramanian, The Mineral, Metals and Materials Society, 1998, pp. 99-110

-
- ¹⁸ J.H. Perepezko, R. Sakidja, S. Kim, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 646*, 2001, pp. N4.5.1-N4.5.12
- ¹⁹ J.H. Perepezko, R. Sakidja, S. Kim, Z. Dong, J.S. Park, *Structural intermetallics 2001*, Edited by K.J. Hemker, D.M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J.M. Larsen, V.K. Sikka, M. Thomas, J.D. Whittenberger, The Mineral, Metals and Materials Society, 2001, pp. 505-514
- ²⁰ G. Wilde, R. Sakidja, Z. Dong, J.H. Perepezko, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 552* (1999)
- ²¹ R. Sakidja, G. Wilde, H. Sieber, J.H. Perepezko, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 552* (1999), pp KK6.3.1-KK6.3.6
- ²² J.J. Huebsch, M.J. Kramer, H.L. Zhao, M. Akinc, *Intermetallics* (2000), pp. 143-150
- ²³ Pandat, Software Package for multi-component phase diagram calculation, developed by CompuTherm LLC, 437 S. Yellowstone Dr Madison, WI 53719, USA, 1999
- ²⁴ Y. Yang, Y.A. Chang, *Intermetallics* 13 (2005), pp. 121-128
- ²⁵ D. Berczik, US Patent 5,693,156
- ²⁶ D. Berczik, US Patent 5,595,616
- ²⁷ ASM international binary alloy phase diagrams 2nd edition, Materials Park, OH-44073-002
- ²⁸ C.A. Nunes, R. Sakidja, Z. Dong, J.H. Perepezko, *Intermetallics* 8 (2000), 327-337
- ²⁹ C.J. Rawn, J.H. Schneibel, C.M. Hoffman, C.R. Hubbard, *Intermetallics* 9 (2001), pp. 209-216
- ³⁰ K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujikura, M. Yamaguchi, *Intermetallics* 9 (2001), pp. 591-602
- ³¹ K. Yoshimi, S. Nakatani, N. Nomura, S. Hanada, *Intermetallics* 11 (2003), pp. 787-794
- ³² H.L. Zhao, M.J. Kramer, M. Akinc, *Intermetallics* 12 (2004), pp. 493-498
- ³³ D.M. Dimiduk, J.H. Perepezko, *MRS Bulletin/september 2003*, pp639-645
- ³⁴ P. Jéhanno, M. Heilmaier, H. Kestler, *Intermetallics* 12 (2004) 1005-1009
- ³⁵ In: Plansee catalogue, refractory metals and alloys, 2002, Herausgeber Kerle O
- ³⁶ M. Meyer, M. Kramer, M. Akinc, *Adv. Mater.* 1996, 8, No. 1, pp. 85-88
- ³⁷ M. K. Meyer, M. Akinc, *J. Am. Ceramic. Soc.* 79 [10], pp. 2763-66, (1996)
- ³⁸ M. K. Meyer, M. Akinc, *J. Am. Ceramic. Soc.* 79 [4], pp. 938-44 (1996)

-
- ³⁹ B. A. Cook, S. Zelle, M.J. Kramer, *Ceramics Engineering and Science Proceedings*, 20-24th of January 1998
- ⁴⁰ M.G. Mendiratta, T.A. Parthasarathy, D.M. Dimiduk, *Intermetallics* 10 (2002), pp. 225-232
- ⁴¹ T.A. Parthasarathy, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *Acta Materialia* 50 (2002), pp. 1857-1868
- ⁴² K. Yoshimi, S. Nakatani, T. Suda, S. Hanada, H. Habazaki, *Intermetallics* 10 (2002), pp. 407-414
- ⁴³ V. Supatarawanich, D.R. Johnson, C.T. Liu, *Intermetallics* 12 (2004), pp. 721-725
- ⁴⁴ T.A. Parthasarathy, M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, *Acta Materialia* 50 (2002) 1857-1868
- ⁴⁵ M.G. Mendiratta, D.M. Dimiduk, Interim report A637493, April 2001
- ⁴⁶ S. Woodard, R. Raban, J. Myers, D. Berczik, US Patent 6,652,674, Oxidation resistant Molybdenum
- ⁴⁷ I. Rosales, J.H. Schneibel, *Intermetallics* 8 (2000), pp. 885-889
- ⁴⁸ K. Ito, K. Ihara, M. Fujikura, M. Yamaguchi, *Structural intermetallics 2001*, Edited by K.J. Hemker, D.M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J.M. Larsen, V.K. Sikka, M. Thomas, J.D. Whittenberger, *The Mineral, Metals and Materials Society*, 2001, pp. 441-449
- ⁴⁹ T. Hayashi, K. Ito, K. Ihara, M. Fujikura, M. Yamaguchi, *Intermetallics* 12 (2004), pp. 699-704
- ⁵⁰ J.H. Schneibel, D.S. Easton, H. Choe, R.O. Ritchie, *Structural intermetallics 2001*, Editors: K.J. Hemker, D.M. Dimiduk, H. Clemens, R. Darolia, H. Inui, J.M. Larsen, V.K. Sikka, M. Thomas and J.D. Whittenberger, TMS, 2001
- ⁵¹ A. Misra, J.J. Petrovic, T.E. Mitchell, *Scripta Materialia*, Vol. 40, No. 2, pp.191-196, 1999
- ⁵² M.K. Meyer, M.J. Kramer, M. Akinca, *Intermetallics* 4 (1996), pp.273-281
- ⁵³ A.P. Alur, N. Chollacoop, K.S. Kumar, *Acta Materialia* 52 (2004), pp. 5571-5587
- ⁵⁴ T.G. Nieh, J.G. Wang, C.T. Liu, *Intermetallics* 9 (2001), pp. 73-79
- ⁵⁵ E. Summers, A.J. Thom, B. Cook, M. Akinc, *Intermetallics* 8 (2000), pp. 1169-1174
- ⁵⁶ R.M. German, *Sintering Theory and practice*, John Wiley & Sons, Hoboken, 1996
- ⁵⁷ F. Thümmeler, R. Oberacker, *An introduction to powder metallurgy*, The Institute of materials (1993), Eds I. Jenkins and J.W. Woods, pp 184-185
- ⁵⁸ *Metals Handbook* 9th edition, Vol. 7 Powder metallurgy, American Society for Metals, 1984

-
- ⁵⁹ C. Suryanarayana, „Mechanical alloying and milling“, Marcel Dekker, New York (2004), pp. 84-85
- ⁶⁰ W. Rasband, National institute of Health, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- ⁶¹ <http://de.wikipedia.org/wiki/Mie-Streuung>
- ⁶² C-G. Oertel, I. Hünsche, W. Skrotzki, W. Knabl, A. Lorich, J. Resch, Materials Science and Engineering A (2006), Volumes 483-484, juin 2008, pp 79-83
- ⁶³ L. Northcott Metallurgy of the Rarer Metals, vol. 5. London: Butterworth Scientific Publication, 1956
- ⁶⁴ H.J. Frost, M.F. Ashby, Deformation mechanism Map, in: The plasticity and creep of metals and ceramics, Pergamon Press, Oxford, 1982
- ⁶⁵ C. Wüstefeld, T. Mrotzek, A. Hoffmann, M. Beschliesser, U. Martin, Proc. 16th Int. Plansee Seminar, pp 1060-1073, 2005
- ⁶⁶ C. Zener, J.H. Hollomon, Plastic flow and rupture of metals, Trans. Am. Soc. Metals, vol. 33, 1944, pp. 163-215
- ⁶⁷ <http://de.wikipedia.org/wiki/Silizium>
- ⁶⁸ H.J. Frost, M.F. Ashby, Deformation mechanism maps, in: the plasticity and creep of metals and ceramics, Pergamon Press, Oxford, 1982
- ⁶⁹ D. Sturm, Heilmaier M., Schneibel J.H., Jehanno P., Skrotzki B., Saage H., Materials science and engineering A, TMS annual meeting, San Antonio, 2007, Vol. 463, n° 1-2, pp 107-114
- ⁷⁰ D.R. Trinkle, C. Woodward, Science vol. 310, 9 December 2005, pp 1665-1667
- ⁷¹ G.J. Richardson, D.N. Hawkins, C.M. Sellars, Worked examples in metal working, The institute of metals, London (1985)
- ⁷² E. Siebel, E. Fangmaier, „Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforschung XIII“, (1931)
- ⁷³ H-P. Martinz, M. Sulik, J. Disam, Oxidationsschutzschicht, EP000000798402
- ⁷⁴ R.M. German: „Powder Metallurgy Science“, Metal Powder Industry Federation, Princeton, New Jersey, 1984
- ⁷⁵ Nach Gmelin bei 2200K für Molybdän
- ⁷⁶ Handbook of Chemistry and Physics, ed R.C. West, CRC Press Cleveland, Ohio, 1975
- ⁷⁷ W. Dürschnabel; Der Werkstofffluß beim Strangpressen von NE-Metallen I, II, III, Metall; 22 (1968), S. 426/437, S. 995/998, S. 1215/1219
- ⁷⁸ C.A. Nunes, R. Sakidja, J.H. Perepezko, Structural intermetallics 1997

-
- ⁷⁹ B.P. Bewlay, J.J. Lewandowski, M.R. Jackson, JOM, pp. 44-46, August 1997
- ⁸⁰ B.P. Bewlay, M.R. Jackson, H.A. Lipsitt, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 27A, 3801-3808. December 1996
- ⁸¹ F. Zamoum, D. Cartigny, N. David, J.M. Fiorani, R. Podor, M. Vilasi, 16th Plansee Seminar Proceedings, 2005, Seite 883-895, Editors: G. Kneringer, P. Rödhammer, H. Wildner
- ⁸² B. Pint, International Symposium on Science and Technology of Alumina, Schloss-Ringberg, Germany (17/03/2002), 2003, vol. 86, no4, pp. 686-695, Editors: Blackwell, Malden, MA
- ⁸³ D.P. Whittle, J. Stringer, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol. 295, No. 1413, Residuals, Additives and Materials Properties (Feb. 7, 1980), pp. 309-329