

**Oxiddispersionsgehärtete Kupferlegierungen
mit nanoskaligem Gefüge**

**Der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Diplomingenieur Dmitry Kudashov
geb. am 05.04.1972 in Kulebaki, Russland

Gutachter: Prof. Dr. Ing. habil. H. Oettel, Freiberg
Prof. Dr. Ing. habil. V. S. Zolotarevsky, Moskau
Prof. Dr.-Ing. M. Heilmaier, Magdeburg

Tag der Verleihung: 14.02.2003

Vorwort

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs "Werkstoffphysikalische Modellierung,, an der TU Bergakademie Freiberg in den Jahren 1998-2001 angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ing. habil. Dr.h.c. H. Oettel für die Vergabe dieses interessanten Themas und die Möglichkeit die vorliegende Arbeit am Institut für Metallkunde der TU Bergakademie Freiberg anzufertigen und für die Übernahme des Hauptreferates bedanken.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meinem Betreuer Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. U. Martin, der mir während der 3 Jahre stets hilfreich zur Seite stand, für ein ausgezeichnetes Arbeitsklima sorgte und natürlich für seine Geduld beim Korrigieren meiner deutschen Texte.

Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Heilmaier danke ich für das Interesse an der Zusammenarbeit, für die stete fachliche Beratung im Rahmen dieser Zusammenarbeit im IFW Dresden, sowie für die gutachterliche Tätigkeit.

Herrn Prof. Dr. Ing. habil. V. Zolotarevsky für sein Interesse und die Bereitschaft zur Übernahme des Gutachtens.

Unter den zahlreichen Mitarbeitern des Institutes für Metallkunde der TU Bergakademie Freiberg und des IFW Dresden, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein besonderer Dank:

Herrn Dr. H. Baum, der mich bei den REM-Untersuchungen unterstützte,

Herrn Dr. W. Gruner von IFW Dresden für die Übernahme der chemischen Analysen,

Frau A. Müller, Frau G. Wolf und Frau G. Heinzl für die mir zuteil gewordene Hilfe bei der metallographischen Probenpräparation und den metallographischen Untersuchungen,

Herrn H. Schulze vom IFW Dresden, der jedes „knifflige“ experimentelle Problem zu lösen verstand,

Herrn Dipl.-Phys. G. Schreiber für die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen,

Dr. Uta Grundmann, Dr. Michel Nganbe, Dr. Alexandra Leonhard, Dr. Jens Freudenberger, Ekaterina Botcharova, Steffan Antusch für das gute Arbeitsklima in IFW Dresden und die Hilfs- und Diskussionsbereitschaft,

den ehemaligen Doktoranten des Graduiertenkollegs "Werkstoffphysikalische Modellierung", der TU Bergakademie Freiberg und den heutigen Mitgliedern der Tee- und Kuchenrunde für die stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Beim Lehrstuhl der Metallkunde und Wärmebehandlung von Nichteisen- und Edelmetallen des Moskauer Institutes für Stähle und Legierungen bedanke ich mich für die experimentelle Unterstützung bei der Durchführung des mechanischen Legierens.

Vor allem möchte ich mich bei meiner Frau Artemenko Olesya für ihre ständige Unterstützung und Rücksichtnahme herzlich bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Grundlagen und Literaturübersicht.....	3
2.1	Grundlagen des mechanische Legierens.....	3
2.2	Oxidauswahl.....	7
2.2.1	Kriterien für eine optimale Teilchenhärtung.....	7
2.2.2	Auswahl einer Oxidphase für die Teilchenhärtung in Kupfer.....	9
2.3	Grundlagen der Dispersionshärtung.....	10
2.3.1	Wechselwirkung Versetzung-Teilchen bei tiefen Temperaturen.....	10
2.3.2	Wechselwirkung Versetzung - Teilchen bei hohen Temperaturen.....	14
2.3.2.1	Klettermodelle.....	15
2.3.2.2	Interfacial Pinning.....	18
2.4	Dispersionsverfestigte Kupferlegierungen - Stand der Forschung.....	19
2.5	Präzise Aufgabestellung.....	22
3	Charakterisierungsverfahren.....	24
3.1.	Rasterelektronenmikroskopie.....	24
3.2.	Herstellung der kompakten Proben.....	26
3.2.	Dichtemessung von Druckproben.....	27
3.3.	Mechanische Eigenschaften.....	28
3.4.1.	Härtemessung.....	28
3.4.2.	Monotone Verformungsversuche.....	28
3.5.	Röntgenographische Untersuchungen.....	29
3.6.	Chemische Analyse.....	30
3.6.1.	Chemische Nassanalyse.....	30
3.6.2.	Nicht-Metall Analyse.....	31
4	Herstellung von ODS Kupfer.....	32
4.1	Mechanisches Legieren.....	32
4.1.1	Einleitung.....	32
4.1.2	Übersicht der verschiedenen Mahlbedingungen.....	33
4.1.3	Strukturentwicklung beim mechanischen Legieren.....	37
4.1.4	Quantitative Gefügeanalyse der Oxidpartikelverteilung und Entwicklung der Kupferkornstruktur.....	39

4.1.5	Weitere durch die ausgearbeitete Methode hergestellte ODS-Werkstoffe	46
4.1.6	Verunreinigung der ODS-Kupferpulver während des Mahlens	47
4.1.7	Ergebnisse des mechanischen Legierens mit sauerstoffreichem Kupfer	48
4.2	Kompaktierung von ODS Kupferpulver und Gefügeeinstellung	52
4.2.1	Einführung	52
4.2.2	Auswahl der Herstellungstechnologie und Optimierung von Herstellungsparametern	52
4.2.3	Stabilität von kompakten Proben nach thermischer Auslagerung	56
4.2.4	Herabsetzung des Verunreinigungsgehaltes von ODS-Kupferpulver	58
4.3	Zusammenfassung der Herstellungstechnologie	63
5	Gefügecharakterisierung von ODS-Kupferwerkstoffen im kompaktierten Zustand	65
5.2.1	Grundlage zum Kornwachstum	65
5.2.2	Einfluss von Zweitphasenteilchen auf Rekristallisation und Kornwachstum	67
5.2.3	Kupferkorngröße und Dispersoidgröße im kompaktierten Cu-3(vol)% Y ₂ O ₃ ODS- Material	68
5.3	Kupferkorngröße und Dispersoidgröße in kompaktierten ODS-Werkstoffen mit alternativen Oxiden	71
5.3.1	Diskussion der Ergebnisse	73
6	Mechanische Eigenschaften	76
6.1	Mechanische Festigkeit bei Raumtemperatur	76
6.1.1	Spannungs-Dehnungs-Diagramme	76
6.1.2	Diskussion der Raumtemperaturfestigkeit von ODS Kupfer	77
6.2	Mechanische Eigenschaften bei hoher Temperatur	80
6.2.1	Einführung	80
6.2.2	Ergebnisse der Verformungsversuche	81
6.2.3	Modellmäßige Beschreibung des Verformungsverhaltens bei hoher Temperatur	84

6.2.3.1	Versetzungskriechen.....	84
6.2.3.2	Diffusionskriechen.....	89
6.2.4	Zusammenfassende Diskussion des Hochtemperaturverhaltens.....	93
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	99
8	Anhang.....	103
9	Literaturverzeichnis.....	109

Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Griechische Symbole

α, α_i	: thermischer Ausdehnungskoeffizient
α	: elastische Wechselwirkungskonstante zwischen den Versetzungen
β	: Faktor für Versetzungshärtung
δ	: effektive Korngrenzenbreite
ε	: Dehnung
ε_{th}	: thermische Ausdehnung
ε_{pl}	: wahre plastische Dehnung
$\dot{\varepsilon}$: Verformungsgeschwindigkeit
$\dot{\varepsilon}_0$: Vergleichsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von L
γ, γ_K	: Grenzflächeenergie, spezifische
$\gamma_{AB}, \gamma_{BC}, \gamma_{AC}$: Korngrenzenergie
λ	: Wellenlänge
ρ_v, ρ_{KG}	: Versetzungsdichte, \sim in der Korngrenze
ρ_{KP}	: Dichte der kompakten Probe
ρ_{Wasser}	: Wasserdichte
θ_{hkl}	: Einfalls- und Glanzwinkel bei Beugungsinterferenz
$\sigma_{0,2\%}$: Stauchgrenze bei 0,2 % Stauchung
σ_0	: Peierls-Spannung
σ_{OR}	: Orowanspannung
σ_{th}, τ_{th}	: die Schwellenspannung
σ_C	: Kletterspannung
σ_d	: athermische Ablösespannung
σ_p	: Teilchenhärtungsbeitrag
σ_ρ	: athermische Rückspannung der Versetzung
τ	: Schubspannung
$\Delta(x)$: Differenz (x)
ΔH_B	: molare Bildungsenthalpie
Ω	: das molare Volumen

Lateinische Symbole

A_0	: Ausgangsfläche
A	: Oberfläche
a	: Gitterkonstante
b_0	: physikalische Breite des Interferenzlinienprofils
b, b_{KG}	: Burgersvektor, \sim von Korngrenzenversetzungen
C_0	: Löslichkeit
d_{hkl}	: Netzebenenabstand
d_{krit}	: Gleichgewichtskorngröße
D, D_i	: Diffusionskoeffizient, \sim der Komponente i
D, D_v, D_b, D_{eff}	: Diffusionskoeffizient, \sim im Volumen, \sim in der Korngrenze, effektiver \sim
d_{KG}	: mittlere Korngröße
E	: Elastizitätsmodul
E_L, E_L^P	: Linienenergie der Versetzungen, reduzierte Linienenergie der Versetzungen an der Teilchenrückseite
f	: Dispersoidvolumenanteil
F	: Kraft
G, G_{RT}	: Schubmodul, \sim bei Raumtemperatur
$g(r)$: Paarkorrelationsfunktion (PCF)
H	: Häufigkeitsverteilung
$k(r)$: Korrelationsfunktion
K_{EDGE}	: vorlogarithmischer Linienspannungsfaktor einer Stufeversetzungen
k, k_{KG}	: Relaxationsfaktor der Versetzung in der Matrix-Teilchen-Grenzfläche, Relaxationsfaktor der Korngrenzenversetzung in der Matrix-Teilchen-Grenzfläche
k_b	: Boltzmann-Konstante
k_{HP}	: Hall-Petch Konstante
l, l'	: Linienlänge der Versetzung, Zuwachs an \sim
l_p	: Sehnenlängenabschnitte
L, L_p	: Dispersoidabstand

L_p	: planarer Dispersoidabstand
L_v	: Länge der Messgeraden
\bar{L}_K	: mittlere Korn- oder Oxidgröße
M	: Taylor-Faktor
m	: Masse
N	: Anzahl
n	: Spannungsexponent
p, p_t	: treibende Kraft
p_r	: rückhaltende Kraft
Q	: Aktivierungsenergie
R	: Kletterwiderstand
R_k	: Krümmungsradius der Korngrenze
r_0	: der Hard-Core-Abstand
r_1	: der häufigste Punktabstand zu Nachbarpunkten erster Ordnung
r	: wahrer Teilchenradius
r_s	: Schnittkreisradius der Dispersoide
r_0	: Dispersoidradius zum Zeitpunkt $t=0$
s	: Standartabweichung
Z_H	: Zener-Hollomon Parameter
R	: allgemeine Gaskonstante
R	: Kletterwiderstand
T	: Temperatur
T_{sm}	: Schmelzpunkt
T_L	: Linienspannung der Versetzung
T_L'	: Erhöhung der Linienspannung
W_i	: Qualitätswert
Y	: Richtung der Versetzungsbewegung

Abkürzungen

CERT	: Constant Extension Rate Test
kfz	: kubisch flächenzentriert
MA	: mechanisches Legieren
REM	: Rasterelektronenmikroskopie
vol. %, ma. %	:Volumen- Massenprozent
EDX	: Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ODS	: Oxide dispersion strengthened
CREEP	: Kriechen
GI	: Gleichung
GAR	: Kornstreckungsverhältnis (Grain Aspect Ratio)
IACS	: International Annealed Copper Standard
SPD	: Severe Plastic Deformation

1. Einleitung und Zielstellung

In der letzten Zeit wächst vermehrt das Interesse an polykristallinen Materialien mit ultrafeinen Körnern, da diese Werkstoffe eine sehr hohe Raumtemperaturfestigkeit und Duktilität aufweisen [Mor91, Ger94, Lu01, Mis01, Isl01, Muk02]. Für solche feinkristallinen Legierungen wird jedoch nur eine geringe Kriechbeständigkeit erwartet, da Diffusionskriechen als dominierender Verformungsmechanismus auftreten kann. Hinweise in der Literatur zeigen aber, daß Dispersoide, die sich an Korngrenzen befinden, in der Lage sind, das Korngrenzgleiten einzuschränken und somit die Kriechfestigkeit zu erhöhen (z.B. [Ash69, Arz83, Bur73]). Diese Eigenschaftskombinationen eröffnen neue Einsatzgebiete bzw. die Ablösung konventioneller Legierungen mit geringeren Standzeiten, z.B. die der für Schweißelektroden genutzten Cu-Cr-Zr Legierungen. Weitere interessante Anwendungen ergeben sich für Komponenten von Röntgenröhren, Zuführungsdrähte für Glühlampen, Hochleistungsschalter oder für warmfeste Unterlagen mit guter Wärmeableitung für Neutronenquellen [Gro92], wobei für letztere Anwendung die gute Beständigkeit gegenüber Strahlenschäden von besonderer Bedeutung ist.

Die Schmelzmetallurgie ist für die Herstellung von dispersionsverfestigten Werkstoffen mit ultrafeinen Körnern ungeeignet, da z.B. eine Teilchenagglomeration aufgrund des teilweise großen Dichteunterschiedes zwischen Matrix und dispersionsverstärkender Komponente die homogene Verteilung nanometergroßer Dispersoide in der metallischen Matrix verhindert. Pulvermetallurgische Herstellungsverfahren, insbesondere das mechanische Legieren, das für die Herstellung dispersionsverfestigter Nickel-, Eisen- und Aluminiumlegierungen erfolgreich eingesetzt wird [Ben89], eröffnen hier durch das Einbringen von thermodynamisch stabilen Dispersoiden neue Wege bei der Herstellung warmfester Kupferlegierungen. Das mechanische Legieren ermöglicht zwei Wünsche miteinander zu verbinden, als erstes - homogene Verteilung wegen Dichtunterschiedes schmelzmetallurgisch nicht mischbaren Komponenten in der Matrix und zweitens - Herstellung von Werkstoffen mit nanometergroßen Matrixkörnern.

Bei der Herstellung von Werkstoffen durch mechanisches Legieren werden zumeist keramische Partikel (z.B. Y_2O_3) in eine metallische Matrix eingemahlen (z.B. ODS-Superlegierungen [Ben74]) oder die Komponenten werden getrennt zugegeben und

die Dispersoidbildung erfolgt beim Mahlen oder durch eine anschließende Wärmebehandlung der gemahlene Pulver (z.B. Al_4C_3 - dispersionsverfestigtes Aluminium [Jan75], TiC - dispersionsverfestigtes Kupfer [Wei98]). In der vorliegenden Arbeit wurde der Weg der Zerkleinerung von keramischen Teilchen beim Mahlen ausgewählt. Wird z.B. das Oxid Y_2O_3 durch innere Oxidation, anstatt durch Pulvermahlen eingebracht, so werden nach Timmins [zitiert in Rös88] trotz vergleichbarer Gefüge deutlich niedrigere Spannungsexponenten und Kriechfestigkeit beobachtet. Um die elektrische Leitfähigkeit nur wenig zu beeinflussen, sollte der Dispersoidvolumengehalt auf kleine Volumenanteile beschränkt werden ($<5\text{Vol.}\%$). Dies erfordert wegen der Realisierung eines geringen Dispersoidabstandes als Voraussetzung einer wirksamen Behinderung der Versetzungsbewegung eine sehr geringe Dispersoidgröße ($<50\text{nm}$).

Am Anfang der Arbeit ist die Literaturübersicht dargestellt. Die Literaturarbeit wurde durchgeführt, um die experimentelle Ergebnisse der Arbeit besser verstehen zu können und die nachfolgende Diskussion wesentlich zu erleichtern. Am Ende der Literaturarbeit werden die aus Literatur bekannte dispersionsgehärtete Kupferwerkstoffe und deren Eigenschaften kurz diskutiert und offene Probleme der Herstellung und den Eigenschaften von dispersiongehärteten Kupferwerkstoffen mit nanoskaliertem Gefüge kritisch dargestellt.

Der erste experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit (Abschnitt 4) beschäftigt sich mit der Optimierung des mechanischen Legierens und mit der Erarbeitung einer Kompaktierungstechnologie für ODS-Kupferwerkstoffe. Den Schwerpunkt des zweiten experimentellen Teiles der Arbeit (Abschnitt 5) ist die Mikrostrukturcharakterisierung (Korngröße, Dispersoidgröße und -verteilung). Im dritten experimentellen Teil der Arbeit (Abschnitt 6) wird das Verformungsverhalten der neu entwickelten ODS-Kupferlegierungen bei Raum- und hohen Temperaturen ermittelt. Die Festigkeitsbeiträge werden quantitativ abgeschätzt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

2. Grundlagen und Literaturübersicht

2.1. Grundlagen des mechanischen Legierens

In letzter Zeit wird der Begriff des mechanischen Legierens (MA: Mechanical Alloying) zunehmend als Synonym für intensives Mahlen verwendet. Im allgemeinen Sinne ist das mechanische Legieren ein pulvermetallurgisches Herstellungsverfahren. Ende der 60 Jahre wurde das Intensivmahlen erstmals von Benjamin [Ben70] für die Herstellung von ODS-Legierungen verwendet. Der Unterschied zur traditionellen Pulvermetallurgie besteht darin, dass nach dem Intensivmahlen jedes einzelne Pulverteilchen als Legierung betrachtet werden kann. Das bedeutet, dass jedes einzelne Teilchen eine gleichmäßige Legierungselementverteilung (im Fall ODS-Legierungen eine gleichmäßige Verteilung von keramischen Teilchen in der Matrix) aufweist. Früher wurde das Hochenergiemahlen in der Pulvermetallurgie zur Zerkleinerung [Scha88] oder Vermischung von metallischen oder/und keramischen Pulvern angewendet, um deren Sinteraktivität zu erhöhen oder eine homogene Verteilung von keramischen Partikeln im gesamten Pulvervolumen zu erzielen [Zwi61]. Während des intensiven Mahlens können auch Verformungs- und Verschweißvorgänge der Pulverteilchen auftreten. Trotzdem führen diese Prozesse nicht zu einer gleichmäßigen Verteilung der Legierungselemente in jedem einzelnen Pulverteilchen.

Das Intensivmahlen erfolgt mit Mühlen unterschiedlicher Bauart, z. B. Attritoren, Planetenkugelmühlen, Fallmühlen und Vibrationsmühlen. Häufig werden metallische, keramische oder Wolframkarbidkugeln mit Durchmessern zwischen 1-25mm als Mahlkörper (in Ausnahmefällen auch quasizylindrische Mahlkörper [Kud00] oder metallische Stangen [Son00]) eingesetzt, deren Mahlkugeldynamik den Mahlfortschritt bestimmt. In Abhängigkeit von der Mahlkugeldynamik wird das Pulver vorwiegend gewalzt oder erfährt hochfrequente Stöße durch die Mahlkugeln bzw. auch durch die Gefäßwand. Im wesentlichen bestimmen die Zusammenstöße von Pulverteilchen mit den Kugeln, dargestellt in Abbildung 2.1, den Mahlfortschritt, denn dabei wird die hohe kinetische Energie der Kugeln auf das dazwischen befindliche Pulver übertragen. Die Stoßkraft deformiert die Teilchen, an denen sich dann neue, atomar reine Oberflächen bilden. Wenn zwei Teilchen mit solchen atomar reinen Oberflächen zusammengepresst werden, dann verschweißen diese Teilchen. Durch die Verformung erhöht sich die Defektkonzentration (sowohl die Verset-

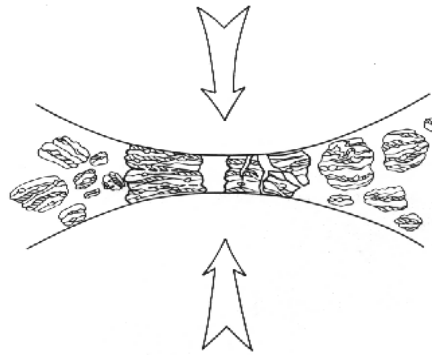


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Kugel – Pulver Stöße während des mechanischen Legierens [nach Koch91]

zungsdichte als auch die Zahl der Leerstellen). Die Zunahme der Defektkonzentration führt zur Verfestigung und Versprödung der Pulverteilchen, was die Bildung erster Bruchkeime, Risse und schließlich den Bruch der verformten Teilchen hervorruft. Verformungs- Schweiß- und Zerstörungsprozesse finden im Laufe des Mahlvorganges im ständigen Wechsel statt. Im Anfangsstadium des Mahlens dominieren Verformungs- und Schweißprozesse, weil die Pulverteilchen noch weich und verformbar sind.

In diesem Zeitraum vergrößern die Pulverteilchen und die Zahl der Teilchen nimmt wesentlich ab. Sobald das Umformvermögen erschöpft ist dominieren die Bruchvorgänge und die Pulverteilchenanzahl nimmt zu. Die dritte und längste Periode ist durch das Gleichgewicht zwischen Verschweißungs- und Bruchvorgängen und eine relative konstante Pulvergröße charakterisiert. Während die Pulvergröße in dieser Periode relativ konstant bleibt, ändert sich die innere Struktur der Teilchen stark. Das äußert sich in der Reduzierung der Lamellendicke oder der Oxid- bzw. Karbidgröße. Es wurde festgestellt, dass die Feinung der inneren Struktur eine logarithmische Abhängigkeit von der Mahldauer aufweist [Son00]. Das bedeutet, dass die Ausgangspulver für das mechanische Legieren im Unterschied zur konventionellen Pulvermetallurgie [Zwi61] nicht fein sein müssen. Außerdem findet auf mikrostruktureller Ebene eine Kornfeinung statt. Die Kornfeinung kann zur Bildung eines nanokristallinen Gefüges führen [Koch97]. Die Umformung bei großen Verformungsgeschwindigkeiten z.B. durch Kugelstöße erfolgt durch die Bildung von Scherbändern [Son00], die aus dichten Versetzungsnetzwerken bestehen. Diese Scherbänder, in denen die Verformung lokalisiert ist, weisen eine typische Breite von etwa 0.1-1 μm [Hel89] auf. Ab einer bestimmten Versetzungsdichte ist es energetisch günstiger,

dass sich die Versetzungen in Subkorn Grenzen anordnen. Durch die fortlaufenden Mahlprozesse verringert sich die Subkorngröße und bei längeren Mahldauern werden die Subkorn Grenzen durch Großwinkelkorn Grenzen ersetzt. Die starken Gitterverzerrungen werden vom Autor [Naz94] durch eine hohe Dichte von Korn Grenzenversetzungen erklärt. Die nanokristallinen Körner sind im Inneren nahezu versetzungsfrei [Rig88]. Es wird vermutet, dass die minimal einstellbare Korngröße von dem Gleichgewicht zwischen Defekteinbringung durch Mahlkugelnkollisionen und den Erholungsprozessen im Pulverkorn bestimmt ist. Offenbar korreliert die Korngröße mit dem Schmelzpunkt. Die kleinsten Korngrößen werden in reinen Metallen mit den höchsten Schmelztemperaturen erreicht. Die erreichbaren Korngrößen sind weiterhin von den Mahlparametern, dem verwendeten Mahlaggregat, der Mahltemperatur und der Mahldauer, sowie dem Massenverhältnis zwischen Mahlkugeln und Pulver abhängig [Koch93].

Beim mechanischen Legieren muss man außerdem in Betracht ziehen, dass ein Teil der mechanischen Energie bei der plastischen Deformation durch Kaltverformung in Wärme umgewandelt wird. Der Verlauf der exothermen chemischen Reaktionen während des Mahlens kann als eine weitere Ursache für eine Temperaturerhöhung angesehen werden. Die Temperaturerhöhung ist dabei von den Mahlbedingungen und den Pulvereigenschaften abhängig, wobei im Mahlvolumen die Temperatur bis auf 200°C ansteigen kann. Einige Autoren gehen sogar davon aus, dass in der Aufprallzone Kugel/Teilchen Temperaturspitzen bis zu 700°C zu erwarten sind [Bha92]. Es ist auch möglich, dass sich die Temperatur in einem bestimmten Mikrovolumen kurzzeitig (Dauer ca. 10^{-4} s [Awa86, Schw86]) bis zum Schmelzpunkt der Legierungskomponente erhöhen kann. Die mittlere Temperaturerhöhung im Mahlbecher kann durch eine in-situ Messung mit einem Temperatur-Druck-Sensor ermittelt werden [Bha92]. In einzelnen Fällen kann diese Temperaturerhöhung zur Rekristallisation von kaltverformten Pulverteilchen schon während des Mahlprozesses führen.

Die Temperaturerhöhung, eine hohe Gitterfehlerkonzentration, eine große Korn Grenzenfläche beschleunigen Diffusionsprozesse. Deshalb lassen sich durch das mechanische Legieren außer stabilen und metastabilen, z. B. übersättigten Mischkristallegierungen auch intermetallische Verbindungen herstellen. [Har96, Gra95, Koch85, Koch91]. Die Einstellung von metastabilen, hoch energetischen Zuständen ermög-

licht die Bildung kinetisch begünstigter amorpher, [Hel86, Eck96] sowie nano- [Fec90, Eck92] oder quasikristalliner Phasen [Eck91].

Das sich im Verlauf des Mahlprozesses bildende Gefüge wird entscheidend durch das Verformungsverhalten der Pulverkomponenten bestimmt. Deshalb erscheint die von Koch [Koch91] getroffene Einteilung der eingesetzten Komponenten in die Systeme duktil/duktil, spröd/duktil und spröd/spröd als zweckmäßig. Weil nach diesem Ordnungsprinzip die dispersionsverfestigten Werkstoffe zu dem System spröd/duktil gehören, wird in diesem Abschnitt nur das System spröd/duktil beschrieben. Für die spröd/duktilen Systeme ist eine homogene Verteilung der spröden Elemente in der duktilen Matrix wichtig. Das wird durch folgende Prozessschritte erreicht:

1. Zuerst wird die duktile Matrix in lamellenförmige Partikel verformt und die spröden Teilchen werden gleichzeitig zerkleinert (Abb.2.2, b)
2. Die zerkleinerten spröden Teilchen werden an die plattenförmige duktile Matrixkomponente angelagert und danach entweder von duktilen Partikeln umschlossen oder von zwei einzelnen duktilen Partikeln, die miteinander verschweißen (Abb.2.2, c). Das führt zur Bildung einer groben Lamellenstruktur. Im Vergleich zum System duktil/duktil kann man eine Kette von spröden Teilchen an der Grenze zwischen zwei duktilen Teilchen als eine Lamelle betrachten. Die gebildeten Pulverteilchen weisen eine bestimmte Orientierung der Lamellen auf und bleiben selbst plattenförmig (Abb.2.2, d).
3. Im nächsten Schritt wird die grobe Lamellenstruktur durch die oben beschriebenen Prozesse des Verformens, Verschweißens und des Aufbrechens von Teilchen verfeinert. Die Pulverteilchen werden sich zu äquaxialen Partikeln eingeeignet (Abb.2.2, e).
4. Durch weiteres Mahlen geht die Lamellenorientierung verloren (Abb.2.2, f) und letztendlich wird die gleichmäßige Verteilung der spröden Phase in der duktilen Komponente erreicht (Abb.2.2, g).

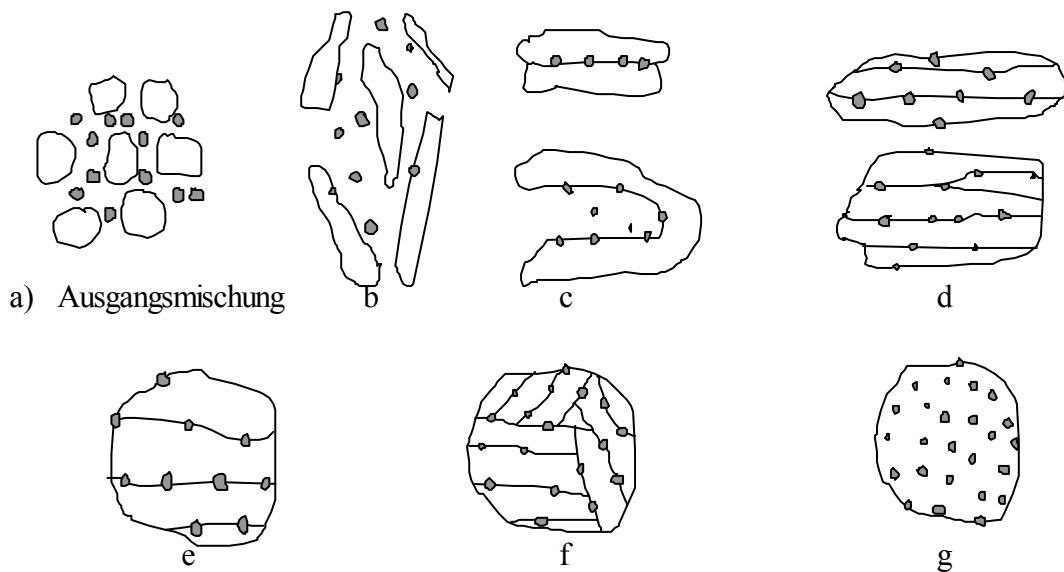


Abb. 2.2: Reihenfolge des mechanische Legierens

2.2. OxidAuswahl

2.2.1. Kriterien für eine optimale Teilchenhärtung

Die Auswahl des härtenden Dispersoids erfolgt nach den für eine Dispersionshärtung bekannten Grundregeln: hohe thermische und chemische Beständigkeit und weitgehende Unlöslichkeit im Metall der Matrix.

Die thermodynamische Stabilität der Dispersoide ist durch ihre große negative Bildungsenthalpie und einen hohen Schmelzpunkt gekennzeichnet. Weiterhin sollte bei Herstellungs- und Einsatztemperaturen gewährleistet sein, dass keine Phasenumwandlung, Zersetzungsreaktion oder Bildung von Verbindungen mit den Matrixkomponenten (z. B. Mischoxiden) auftritt.

In erster Linie ist auf die Bedingung der Unlöslichkeit in der Matrix zu achten. Eine geringe Löslichkeit und ein kleiner Diffusionskoeffizient der Kationenkomponente der Dispersoide in der Matrix schließt dabei die Teilchenvergrößerung bei hohen Temperaturen aus. Die Teilchenvergrößerung, die durch Volumendiffusion kontrolliert wird, hängt bei einer bestimmten Temperatur T vom Produkt aus Diffusionskoeffizient D und Löslichkeit C_0 ab. Nach der Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)- Theorie gilt (Gro93):

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8\gamma DC_0 \Omega}{9RT} t \quad (2.1)$$

Hierbei sind r und r_0 (unter Annahme einer Teilchengrößenverteilung $N(r)$) der mittlere, momentane Teilchenradius bei der Zeit bzw. der mittlere Teilchenradius zum Zeitpunkt $t = 0$, γ die Grenzflächenenergie zwischen Teilchen und Matrix, Ω das molare Volumen und R die allgemeine Gaskonstante. Aus Gleichung 2.1 ist ableitbar, dass die Dispersoide langsamer wachsen wenn die Grenzflächenenergie klein ist. Betrachtet man kohärente Teilchen, so weisen diese die kleinste Grenzflächenenergie γ auf. Jedoch vergrößern sich die kohärenten Teilchen wegen des hohen Löslichkeitsprodukts bei Temperaturen oberhalb $0.6T_{sm}$ sehr stark und sind somit zur Behinderung der Versetzungsbewegung unwirksam. Demzufolge sind inkohärente Phasen trotz ihrer höheren Grenzflächenenergie zu bevorzugen. Die immer vorhandene Teilchengrößenverteilung der Dispersoide führt zu einer nicht gleichmäßigen Löslichkeit der Zweitphase an der Grenzfläche zur Matrix. Die Löslichkeit kleiner Teilchen ist hierbei höher als die von größerer Teilchen, was zu einer chemischen Potenzialdifferenz führt. Schließlich kommt es zum Massetransport, der die Auflösung der kleinen und das Wachstum der größeren Teilchen bewirkt. Folglich ist die Volumendiffusion derjenigen Teilchenkomponente, die das geringste Löslichkeitsprodukt aus D und C_0 in der Metallmatrix besitzt, der geschwindigkeitsbestimmende Prozess. Die an den Korngrenzen angelagerten Teilchen wachsen schneller, weil für diese Teilchen die Korngrenzendiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist [Spe68]. Dabei ist sowohl die Löslichkeit C_0 als auch der Diffusionskoeffizient D höher als für Teilchen im Korninneren.

Eine weitere Ursache für die Teilchenvergrößerung kann in der erhöhten Versetzungsdichte an der Grenzfläche Teilchen/Matrix liegen. Mit erhöhter Versetzungsdichte nimmt die thermische und elektrische Leitfähigkeit ab [Gro93]. Die erhöhte Versetzungsdichte an der Grenzfläche entsteht durch Relaxation der thermischen Dehnungen beim thermischen Zyklieren. Die Größe der thermischen Dehnung hängt von Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Teilchen und Matrix ab. Bei gleichzeitiger thermischer und zyklischer Beanspruchungen der Bauteile ist die zu akkumulierende und aus der Differenz zwischen Teilchen und Matrix resultierende Dehnung ε_{th} minimal, wenn sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α nur geringfügig unterscheiden:

$$\varepsilon_{th} = \Delta\alpha\Delta T \quad (2.2)$$

Um die möglichen Kandidaten, die zur Dispersionshärtung einer metallischen Matrix eingesetzt werden können, quantitativ vergleichen zu können, wurde von Groza [Gro93] folgender Parameter W_i vorgeschlagen:

$$W_i = 0,2 \frac{\Delta\alpha_{\min}}{\alpha_i} + 0,8 \frac{(DC_0)_{\min}}{(DC_0)_i} \quad (2.3)$$

Bei optimaler Eigenschaftskombination von Zweitphasenteilchen und metallischer Matrix gilt $W_i=1$. $\Delta\alpha_{\min}$ bezeichnet die kleinste Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und $(DC_0)_{\min}$ das kleinste Löslichkeitsprodukt unter allen in Frage kommenden Kandidaten für Zweitphasenteilchen. Für unbekannte Diffusionskoeffizienten der Kationkomponenten in der Matrix wurde ein relativ hoher, geschätzter Wert von $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ eingesetzt. Im Falle einer vernachlässigbar kleinen Löslichkeit ($C_0 \rightarrow 0$) erschien es für die Berechnung zweckmäßig, diese mit 0.01 at.% anzunehmen.

2.2.2. Auswahl einer Oxidphase für die Teilchenhärtung von Kupfer

Anhand der oben genannten Kriterien ermittelten Groza und Gibeling [Gro93] die für die Dispersionshärtung von reinem Kupfer bei 1300 K geeigneten Dispersoidphasen. Hierbei wurden von Groza und Gibeling die Dispersoide CeO_2 , MgO , CaO und Y_2O_3 als mögliche Kandidaten für die Dispersionshärtung von reinem Kupfer vorgeschlagen. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten werkstoffspezifischen Größen der Oxide und des reinen Kupfers angegeben. Die binären Phasendiagramme der jeweiligen Metallkomponente des Oxids mit Kupfer sowie des Cu-O Systems sind in Anhang 1 dargestellt.

Für eine Dispersionshärtung des Kupfers ist CeO_2 der am besten geeignete Kandidat, weil dieses Oxid die geringste Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit im Kupfer vereint. Außerdem weist CeO_2 in Vergleich zu den Oxiden CaO und MgO eine größere negative Bildungsenthalpie auf. Als zweiter Kandidat kann Y_2O_3 aufgrund der größten thermodynamischen Stabilität eingesetzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden CeO_2 , Y_2O_3 und CaO als härtende Teilchen ausgewählt. Es wurde nicht nur der Einfluss der Dispersoide auf die Hochtemperaturplastizität von Kupfer untersucht, sondern auch die Zerkleinerungsfähigkeit ausgewählter Oxide während des mechanischen Legierens verglichen. Die Zerkleinerungsfähigkeit ist bisher nicht

systematisch untersucht worden. In der Arbeit von Grundmann [Gru98] wurde festgestellt, dass bei der Herstellung von ODS –Silber durch mechanisches Legieren, gleiche Mahlparameter vorausgesetzt, Calciumoxid im Vergleich zu Yttrium- und Chromoxid stärker zerkleinert wird.

Tabelle 2.1: Kenngrößen der ausgewählten Oxide und ihrer Kationenkomponenten sowie die nach Gleichung 2.3 berechnete Vergleichswerte W_i nach [Gro93]

	ΔH_B (kJmol ⁻¹)	T_{sm} (K)	Oxid- härte HV	$\alpha_i \cdot 10^{-6}$ [K ⁻¹] 773K		D_i in [cm ² s ⁻¹] 1300 K	$C_{0 \text{ in Cu}}$ [at. %]	W_i
CeO ₂	-1088,7	2873	unb.	8,4	Ce	$9,1 \cdot 10^{-9}$	0,01 _{abg}	0,89
CaO	-635,1	2845	150	11,8	Ca	$1 \cdot 10^{-8}$ _{abg}	0,01 _{abg}	0,87
MgO	-601,2	3073	unb.	12,8	Mg	$9,5 \cdot 10^{-9}$	1,35	0,19
Y ₂ O ₃	-1905	2703	715	9,3(293K)	O	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,036	0,11

$$\alpha_{Cu} = 16,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, \text{ abg. - abgeschätzt}$$

2.3. Grundlagen der Dispersionshärtung

Unter dispersionsgehärteten metallischen Werkstoffen versteht man Materialien, in deren Matrix kleinste Dispersoide homogen eingelagert sind. Durch die Dispersoide wird der Widerstand des Werkstoffes gegen plastische Deformation erhöht. Eine plastische Verformung ist das Ergebnis von irreversiblen Atomverschiebungen. In Metallen werden die Atome durch die Versetzungsbewegung verschoben. Die feinsten Dispersoide treten den mobilen Versetzungen als Hindernisse sowohl bei tiefen als auch erhöhten Temperaturen entgegen. Deshalb weisen dispersionsgehärtete verfestigte Werkstoffe eine erheblich erhöhte Festigkeit auf.

Um diesen Härtungsmechanismus zu verstehen, wird im folgenden die Wechselwirkung von Versetzungen mit eingelagerten Teilchen sowohl bei tiefen als auch erhöhten Temperaturen beschrieben.

2.3.1. Wechselwirkung von Versetzungen mit Teilchen bei tiefen Temperaturen

Die Bewegung von Versetzungen wird bei entsprechend geringen Teilchenabständen durch direkte Wechselwirkung mit den in der Gleitebene der Versetzung liegenden

Teilchen behindert. Bei diesen Wechselwirkungen unterscheidet man zwischen dem Vorgang des Schneidens oder des Umgehens (Orowanmechanismus).

Die Kraftwechselwirkung von mobilen Versetzungen und Teilchen in dispersionsgehärtetem Metall ist in Abb. 2.3 schematisch nach [Gla99] dargestellt. Das Gleichgewicht zwischen der Versetzungslinienenergie T_L einer Versetzung und der Rückhaltekraft eines Teilchens F kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$F = 2 T_L \sin \vartheta \quad (2.4)$$

Der Betrag der Hinderniskraft bestimmt die Art der Wechselwirkung der Versetzung mit dem Teilchen. Ist die Festigkeit des Teilchens gering, dann kann die Rückhaltekraft kleiner als $2T_L \sin \vartheta$ sein, bevor $\sin \vartheta = 1$ erreicht wird. Das Teilchen wird von einer schwach gekrümmten Versetzung geschnitten (vgl. Abb. 2.4). Es kommt zum Schneidprozess, wenn eine kohärente Dispersoid/Matrix-Grenzfläche vorliegt oder sehr kleine Dispersoide ($d \approx 1 \text{ nm}$) vorhanden sind. Das Kristallgitter der zur Dispersionshärtung eingesetzten Oxide, Karbide oder Boride, die durch das mechanische Legieren in der Matrix eingelagert werden, ist in der Regel mit dem Matrixgitter inkohärent und die Teilchen können auch nicht bis auf 1 nm zerkleinert werden. Deswegen wird auf den Schneidmechanismus nicht weiter eingegangen. Zur Herleitung und Berechnung der Schneidspannung sei auf den Übersichtsartikel von Reppich [Rep92] verwiesen.

Falls die Teilchen sehr hart sind und die Rückhaltekraft größer als $2T_L$ ist, so liegen „starke“, nicht schneidbare Hindernisse vor; die Versetzungslinien erreicht nahezu die maximale Durchbiegung ($\sin \vartheta \rightarrow 1$) und es tritt der Orowan-Umgehungsmechanismus in Kraft (vgl. Abb. 2.5).

Analog Abb. 2.5 ergibt sich die auf die Versetzung wirkende Kraft zu:

$$F = \tau b \cdot L \quad (2.5)$$

Aus den Gleichungen 2.4 und 2.5 erhält man die „klassische“ Orowanspannung unter Annahme $\sin \vartheta \rightarrow 1$:

$$\tau_{\text{OR}} = \frac{2 T_L}{b L} \quad (2.6)$$

Die weitere Ausdehnung der Versetzungslinie erfolgt unter Energiegewinn, bis sich antiparallele Versetzungsstücke gegenseitig anziehen und anihilieren. Unter Zurücklassen eines Orowan-Versetzungsringes hat damit die Versetzung das Hindernis

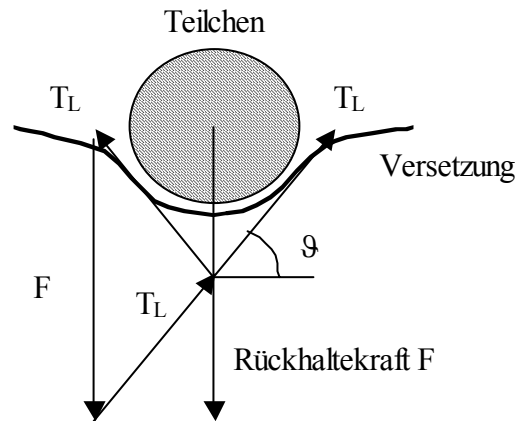


Abb. 2.3: Kraftgleichgewicht bei der Überwindung eines Teilchens durch eine Versetzung

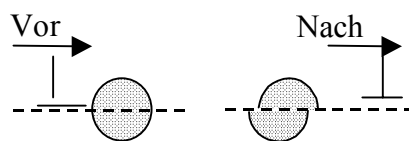


Abb. 2.4: Schematische Darstellung des Schneidprozesses (Teilchen von Versetzung geschnitten)

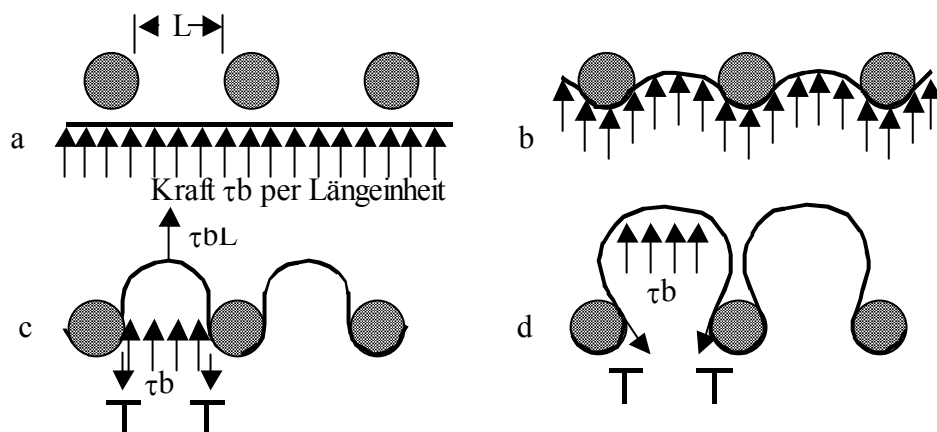


Abb. 2.5: Überwindung eines Teilchens durch Versetzungen nach dem Orowan-Mechanismus (nach [Glad.99]): a) Anfangssituation; b) vorkritische Situation; c) kritische Situation; d) Situation vor der Bildung von Versetzungsringen

umgegangen. Die Wiederholung des Vorganges ist begrenzt, da bereits wenige Ringe eine weitreichende, das weitere Abgleiten erschwerende Gegenspannung bewirken [Scha96]. Da die Dispersoide im realen Werkstoff oft nicht regelmäßig angeordnet sind, werden in den Arbeiten [Kock66, For66] numerische Simulationen vorgestellt, mit deren Hilfe sich die Wirkung einer statistischen Hindernisverteilung berechnen lässt. Als gute Näherungslösung ergibt sich die Verringerung der Orowanspannung auf den Wert von:

$$\tau_{\text{OR}} = 0.8 \left(\frac{2T_L}{bL} \right) \quad (2.7)$$

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Gleichungen zur Berechnung der Orowanspannung lassen sich auch auf hohe Temperaturen übertragen. Allerdings wechselt das Verformungsverhalten mit abnehmender Verformungsgeschwindigkeit und hoher Temperatur von gleit- zu kletterkontrolliertem Überwinden der Teilchen [Hei93]. Die Fließspannung bei hoher Temperatur kann demzufolge bis auf einen Wert von $0.5 \tau_{\text{OR}}$ abfallen [Hum70, Lun76, Hau77]. Außerdem ist bei erhöhter Temperatur ein Quergleiten von Schraubenkomponenten (z. B. von Kinken einer Stufenversetzung) als Umgehungsmechanismus denkbar (vgl. Abb. 2.6). Hierbei entstehen nach gegenseitiger Anziehung und Annihilation zwei prismatische Versetzungsringe [Scha88].

Schließlich ist für inkohärente Teilchen auch in Betracht zu ziehen, dass ihre Grenzfläche ähnlich einer Korngrenze schon bei kleinen Umformgraden Versetzungen zu emittieren vermag. Dieser Vorgang und die o. g. Umgehungsmechanismen führen zur Versetzungsvervielfachung. Dadurch erhöht sich als Folge der Zunahme von Schneidprozessen zwischen Versetzungen verschiedener Gleitebenen auch die Festigkeit [Scha88].

Zusammenfassend lässt sich der Beitrag feiner, inkohärenter Partikel zur Festigkeitssteigerung aus zwei Anteilen beschreiben: Erstens wirken sie „direkt“ aufgrund ihrer Wechselwirkung mit den Versetzungen (Orowan-Mechanismus, der zur Linienverlängerung der Versetzungen führt). Zweitens besteht ihre „indirekte“ Wirkung darin, dass sie zusätzlich zur Erhöhung der Versetzungsdichte beitragen. Ashby [Ash71] zeigte, dass mit Al_2O_3 -Partikeln gehärtetes Kupfer viel schneller und stärker verfestigt als reines Kupfer. Die Ursache hierfür liegt in der inhomogenen Verformung, da

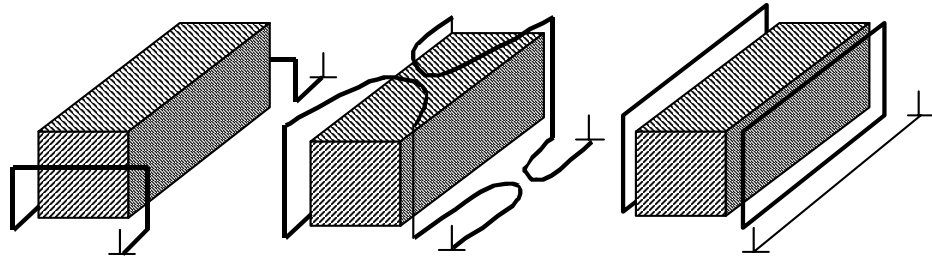


Abb. 2.6. Umgehung eines Teilchens durch Doppelquergleiten

sich die harten, keramischen Teilchen lediglich elastisch verformen, die Matrix aber plastisch abscher. Infolgedessen entstehen um die Teilchen herum geometrisch notwendige Versetzungen.

2.3.2. Wechselwirkung Versetzung - Teilchen bei hohen Temperaturen

Dispersionsgehärtete Werkstoffe zeigen prinzipiell ein anderes Kriechverhalten als der teilchenfreie Matrixwerkstoff. In der Regel wird eine deutliche Erhöhung der Kriechfestigkeit verbunden mit einem hohen Spannungsexponenten im Vergleich zur reinen metallischen Matrix beobachtet (vgl. Abb. 2.7).

In der Vergangenheit wurde dieses Kriechverhalten mit dem Auftreten einer Schwellenspannung interpretiert und zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der theoretischen Begründung einer Schwellenspannung. Während das Kriechverhalten metallischer Werkstoffe durch ein Potenzgesetz der Form [Muk69]

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \frac{D \cdot G \cdot b}{k_b \cdot T} \cdot \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \quad (2.8)$$

A-dimensionslose Konstante; k_b - Boltzmann Konstante; T- Temperatur; n-Spannungsexponent; D- Diffusionskoeffizient; E- Elastizitätsmodul; $\dot{\epsilon}$ - Kriechgeschwindigkeit; G- Schubmodul

beschrieben wird, ist vor Erscheinen der Arbeiten von Rößler und Arzt zur Beschreibung des Kriechverhaltens dispersionsgehärteter Werkstoffe Gl. 2.8. durch das Einsetzen einer effektiven Spannung $(\sigma - \sigma_{th})$ modifiziert worden (z. B. [Git75]):

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \frac{D \cdot G \cdot b}{k_b \cdot T} \cdot \left(\frac{\sigma - \sigma_{th}}{E} \right)^n \quad (2.9)$$

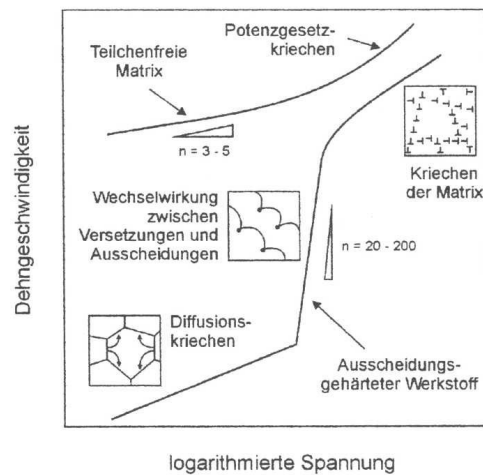


Abb. 2.7. Kriechverhalten disperse gehärteter Werkstoffe im Vergleich zur teilchenfreien Matrix (schematisch)

Die Spannung σ_{th} wurde als die Schwellenspannung interpretiert, unterhalb der keine Kriechverformung stattfindet. Lund und Nix haben angenommen, dass $\sigma_{th} = \sigma_{OR}$ ist [Lun76]. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch, dass schon unterhalb der Orowanspannung eine Kriechverformung stattfindet, so dass Kletterprozesse von Versetzungen über Teilchen für die Erklärung des Kriechverhaltens disperse gehärteter Werkstoffe mit in Betracht gezogen werden mussten.

2.3.2.1. Klettermodelle

In der Umgebung von harten, dispersen Teilchen tritt eine lokale Spannungskonzentration auf, da der Formänderungswiderstand der Teilchen, gekennzeichnet durch $G \cdot b$, größer ist als der in der Matrix. Bei erhöhten Temperaturen setzt dadurch ein atomarer Diffusionstransport um die Teilchen herum ein. Die Versetzungen sind somit in der Lage, aus ihrer Gleitebene herauszuklettern und so das Teilchen schrittweise, ohne Hinterlassen von Versetzungsringen zu überklettern [Ill73]. Die Änderung der Gesamtenergie des betrachteten Systems ergibt sich zu [Blu85]:

$$dE = d \int_0^1 T_L'(l') \cdot dl - \tau b l \cdot dy \quad (2.10)$$

Der erste Term beinhaltet die Erhöhung der Linienspannung T_L' mit Zunahme der Länge l des Versetzungssegmentes. Ein Kletterschritt erzeugt ein vertikales Inkrement dz . Außerdem wird der Arbeitsbetrag $\tau b l \cdot dy$ (zweiter Term) aufgrund der angelegten Schubspannung durch das Vorwärtsgleiten des Segments l um dy in Richtung τ verrichtet. (Abb. 2.8). Wird für das gesamte Versetzungssegment eine konstante Linienspannung angenommen, kann der erste Term in Gleichung (2.10) durch $T_L dl$ ersetzt werden. Klettern tritt solange auf, bis die kritische Konfiguration mit

$$\left. \frac{\partial E}{\partial y} \right|_{\max} = 0 \quad (2.11)$$

und somit die maximal notwendige Schubspannung, d.h. die Kletterspannung τ_C erreicht wird. Folglich erhält man für τ_C einen der Orowanspannung analogen Ausdruck:

$$\tau_C = \left(\frac{2Gb}{1} \right) \cdot \frac{R}{2} \quad \text{mit } R = \left. \frac{\partial l}{\partial y} \right|_{\max} . \quad (2.12)$$

Unter Berücksichtigung einer statistischen Hindernisanordnung sowie von mobilen Versetzungen (Fleischer-Friedel-Korrektur [Ste96]) folgt schließlich:

$$\tau_C = \left(\frac{2Gb}{L} \right) \cdot \frac{R^{3/2}}{\left(2\sqrt{2} + R^{3/2} \right)} \quad (2.13)$$

Der Parameter R wird von Arzt und Ashby [Arz82] als Kletterwiderstand bezeichnet. Zur Bestimmung des Kletterwiderstandes und damit zur Berechnung von τ_C , muss man neben Form, Größe und Anzahl der Teilchen, die jeweilige Klettergeometrie kennen. Es wird hierbei zwischen „lokalem“ und „allgemeinem“ Klettern unterschieden (vgl. Abb.2.9).

1. Lokales Klettern.

Die Versetzungen klettern nur in der Grenzfläche zwischen Matrix und Teilchen und verlassen nur dort ihre Gleitebene [Bro71, Ste81, She74] (Abb.2.9.a). Als Kletterwiderstände ergeben sich konstante Werte, die nicht von der angelegten Spannung,

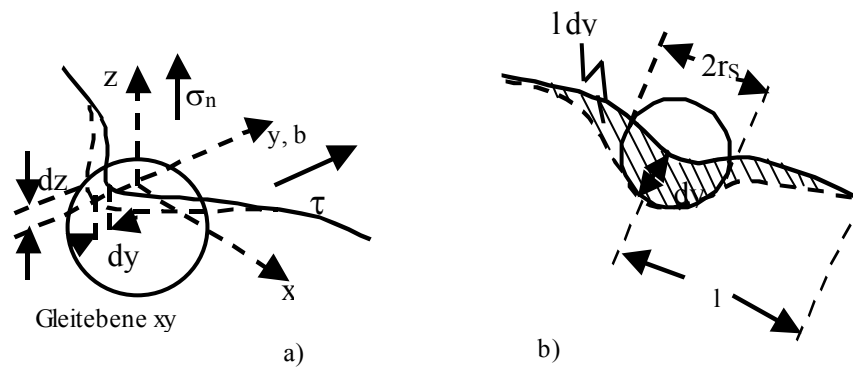


Abb. 2.8. Schematische Darstellung des Kletterns einer Stufenversetzung über ein kugelförmiges Teilchen nach [Blu65] (Erläuterung der Variablen siehe Text)

sondern lediglich von der Teilchenform abhängig sind, d.h. für kubische Teilchen ist $R=\sqrt{2}$ und für sphärische Teilchen $R=0,77$.

2. Allgemeines Klettern

Lagneborg hat bereits 1973 [Lan73] darauf hingewiesen, dass der scharfe Knick in der Versetzungslinie am Fuß des Teilchens (Abb. 2.9, a) energetisch nicht stabil ist. Für das Überklettern des Teilchens ist wesentlich weniger Versetzungslinienlänge aufzuwenden, wenn die Versetzung weitreichend aus ihrer Gleitebene herausklettern kann und damit die Versetzung diesen Knick relaxieren kann (Abb. 2.9, b). Dadurch sinkt der Kletterwiderstand und die Kletterspannung τ_C liegt für Volumenanteilen von Dispersoiden von 1 bis 10% zwischen

$$0,004 \tau_{OR} < \tau_C < 0,02 \tau_{OR} \quad (2.14)$$

Damit liefert das allgemeine Klettern für die Kletterspannung kleinere Werte als das lokale Klettern.

In einigen Arbeiten wird das lokale Klettern zur Erklärung der Wechselwirkung einer Korngrenzenversetzung mit einem Teilchen herangezogen. Ashby [Ash69] sowie Arzt et. al. [Arz83] betrachten die Korngrenze selbst nicht als perfekte Quelle bzw. Senke für Leerstellen. Eine Leerstellenkondensation ist demnach nur an Korngrenzenversetzungen bei nichtkonservativer Versetzungsbewegung möglich. In Analogie zu Gitterversetzungen wechselwirken diese mit den Teilchen. Korngrenzenversetzungen können nur entlang der Korngrenzfläche gleiten und klettern, da sie keinen Gittervektor besitzen. Sie können daher die Grenzfläche nicht verlassen und

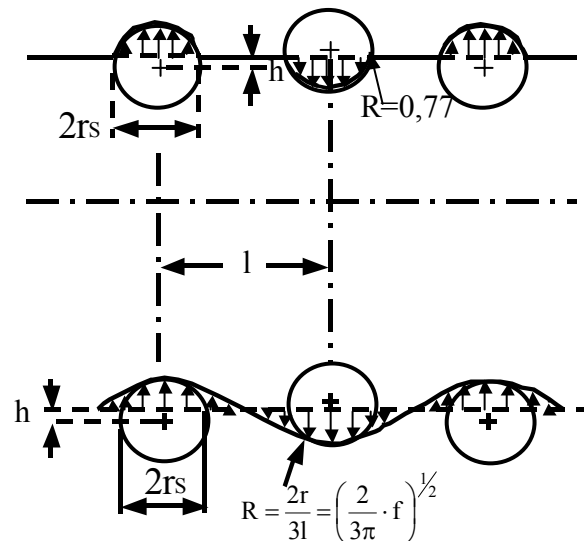


Abb. 2.9. Schematische Darstellung kletternder Versetzungen am Beispiel kugelförmiger Teilchen; a) lokales Klettern, b) allgemeines Klettern (nach [Ill73])

somit nicht weitreichend klettern. Die Schwellenspannung für lokales Klettern muss überwunden werden, damit Diffusionskriechen möglich wird.

2.3.2.2. Interfacial Pinning

Ein weiterer Härtungsbeitrag inkohärenter Teilchen wird durch das „Interfacial Pinning“ von Versetzungen verursacht. Srolovitz et al. [Sro82, Sro83a, Sro83b] entwickelten dazu ein Modell, basierend auf der Vorstellung, dass die Scherspannungen des Spannungsfeldes der Versetzungen in der Grenzfläche einer elastisch weichen Matrix und eines harten Teilchens diffusionsunterstützt relaxieren können. Das Ergebnis der Berechnungen zeigt, dass sowohl quergleitende Schraubenversetzungen, deren Verzerrungsfelder nur durch Schubspannungskonstanten charakterisiert sind, aber auch kletternde Stufenversetzungen von der Grenzfläche Teilchen/Matrix angezogen werden. Durch diese anziehende Wechselwirkung wird wiederum die oben erwähnte lokale Kletterkonfiguration stabilisiert. Arzt und Wilkinson [Arz86] ordneten dem Versetzungssegment am Teilchen eine um den Relaxationsfaktor k reduzierte Linienenergie $E_L^P = kE_L$ zu. Nach Überklettern des Teilchens erfordert das thermisch aktivierte Ablösen der verankerten Versetzungen von der Teilchenrückseite (Abb.2.10) einen zusätzlichen Energieaufwand.

Die dafür notwendige athermische Ablösespannung τ_d ergibt sich zu:

$$\tau_d = \tau_{OR} \cdot \sqrt{(1 - k^2)} \quad (2.15)$$

Für $k=1$ ergibt sich keine Ablösespannung (keine attraktive Wechselwirkung). Für $k=0$ (max. Wechselwirkung, z.B. Poren) entspricht die Ablösespannung der „klassischen“ Orowanspannung.

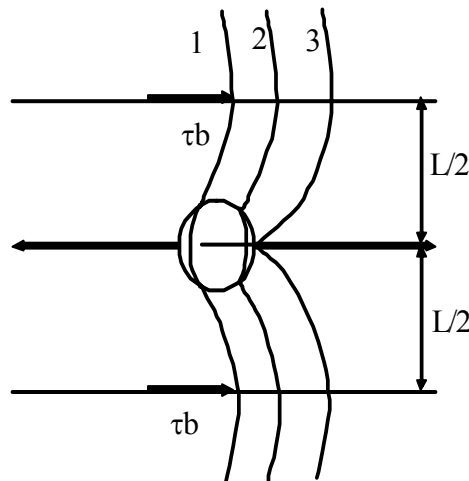


Abb. 2.10.

Darstellung der Versetzungsgeometrie beim Überklettern (Position 1) sowie beim Ablösen (Position 2, 3) für kugelförmiges Teilchen nach Arzt und Wilkinson [Arz86].

Arzt et al. [Arz83] modifizierten diese Vorstellung auch für Grenzflächenversetzungen und nahmen das thermisch aktivierte Ablösen der Korngrenzenversetzung von der Teilchenrückseite als geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß an. Nach Arzt und Wilkinson [Arz86] übersteigt die Ablösespannung die Schwellenspannung für lokales Klettern, wenn der Relaxationsfaktor k kleiner als 0,9-0,94 ist.

2.4. Dispersionsgehärtete Kupferlegierungen - Stand der Forschung

Die Einlagerung thermodynamisch stabiler Teilchen hat neben der Festigkeitssteigerung bei Raum- und erhöhter Temperatur nur eine geringe Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit der Matrix zur Folge. Mit der Herstellung dispersionsgehärteter Kupferlegierungen ist somit eine einzigartige Kombination von hoher elektrischer Leitfähigkeit und hoher Festigkeit bei Raum- und erhöhter Temperatur möglich, woraus ein zunehmendes hohes wissenschaftliches und technisches Interesse resultiert. Bis heute wurden zahlreiche Versuche unternommen, derartige Legierungen mit verschiedenen Technologien herzustellen. Anfang der sechziger Jahre wurden die

mit verschiedenen Technologien hergestellten dispersionsgehärteten Kupferlegierungen in mehreren Arbeiten untersucht und die mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe bei Raum- und erhöhter Temperatur miteinander verglichen [Rüh70a, Rüh70b].

Bis heute ist nur die Cu-Al₂O₃ Legierung (GlidCop) kommerziell verfügbar. Der Herstellungsprozess basiert auf dem Verdüsen einer Cu-Al Schmelze, anschließender Oxidation und einer zur Beseitigung von Kupferoxid durchgeführten Reduktionsglühung [Kla73]. Diese Legierung weist eine gute Kaltumformbarkeit und in kaltverformtem Zustand eine hohe Raumtemperaturfestigkeit auf. Die Streckgrenze der C15760 ODS-Legierung (Cu-2.7(vol)% Al₂O₃) ändert sich in Abhängigkeit vom Kaltumformgrad von 413 auf 655 MPa. Die „GlidCop“- Legierungen weisen die höchste Kriechbeständigkeit im rekristallisierten Zustand auf, wenn das Diffusionskriechen ausgeschlossen wird. Broyles *et al* [Bro96] versuchten das Hochtemperaturverformungsverhalten von GlidCop –Material modellmäßig zu beschreiben. Es wurde ein hoher Spannungsexponent von $n \approx 20$ bei 500°C und $n \approx 10$ bei 700°C und eine hohe Aktivierungsenergie ermittelt. Das Kriechverhalten der Legierung GlidCop Al-15 lässt sich gut mit dem Rößler-Arzt Modell [Bro96] beschreiben. Mit Hilfe von mikrostrukturellen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass eine anziehende Wechselwirkung Teilchen-Versetzung bei Hochtemperaturverformung stattfindet. Weiterhin wurde auch gezeigt, dass die Kriechverformung stärker durch die Teilchen- als durch die Subkorngröße kontrolliert wird. Im GlidCop – Material Cu-1,2(vol)% Al₂O₃ wurde ein nanokristallines Matrixgefüge durch eine sog. SPD (Severe Plastic Deformation) -Umformung eingestellt [Isl01]. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften zeigte, dass ein so hergestelltes Material eine hohe Festigkeit ca. 680 MPa bei Raumtemperatur und auch eine hohe Strukturstabilität bis 700°C aufweist. Jedoch nimmt die Kriechfestigkeit im nanokristallinen Zustand merklich ab. Im Vergleich zu stranggepressten Proben konnte eine drastische Erhöhung der Kriechgeschwindigkeit schon bei 150 °C festgestellt werden. Diese Arbeit zeigt, dass in den durch die SPD - Technologie hergestellten Werkstoffen keine Kombination von hoher Raumtemperaturfestigkeit und hoher Kriechbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen zu erwarten ist.

In der Arbeit von M.S. Nagorka *et al.* [Nag95a] wurden ODS-Kupferlegierungen entwickelt, in denen Zr- und Y-Oxide als härtende Teilchen verwendet werden. Cu-

Zr- und Cu-Y-Legierungen wurden in dünne Bänder mit einer Dicke von etwa 150µm unter Argon Atmosphäre umgeschmolzen und dann mit Hilfe der „Rhines pack“ - Methode der inneren Oxidation [Rhi42] bei Temperaturen von 1023 bis 1223°C oxidiert. Der Gesamtvolumenanteil der Oxide lag bei 1%, wobei der Volumenanteil der feinsten Dispersoide mit einem Durchmesser von ca. 6nm in Abhängigkeit von der Oxidationstemperatur 10 bis 90% variierte. Durch die innere Oxidation wurden auch größere Oxidteilchen mit einer Größe von ca. 150nm gebildet, die sich in Clustern anordnen. Die praktische Unlöslichkeit von Y und Zr im Kupfer gewährleistet eine hohe thermische Stabilität der Oxide bei Hochtemperaturanwendung. Der wesentliche Nachteil dieser Technologie besteht darin, dass wegen der hohen Oxidationstemperatur keine nanokristalline Matrixstruktur eingestellt werden kann. Das Hochtemperaturverformungsverhalten dieser Werkstoffe wurde in einer weiteren Arbeit von Nagorka *et al.* [Nag95b] beschrieben. Das Hochtemperaturkriechen bei hohen Spannungen ist in diesen Werkstoffen auch teilchenkontrolliert und die experimentellen Ergebnisse können gut mit Hilfe des Rößler-Arzt Modells beschrieben werden. Der ermittelte Wert des Relaxationsparameters k beträgt $\sim 0,8$ und ist im Vergleich zum k -Wert für Al_2O_3 im GlidCop ODS-Kupfer kleiner. Ein kleinerer k -Wert bedeutet eine effektivere Wechselwirkung Teilchen-Versetzung und bestätigt die Überlegenheit von Y- und Zr-Oxiden im Vergleich zu Al-Oxiden in Bezug auf die Kriechfestigkeit.

In der Arbeit von Weißgärber [Wei98] wurde gezeigt, dass schon mit einem feinkristallinen dispersionsverfestigten Werkstoff Cu-3%TiC eine hohe Kriechfestigkeit erzielt werden kann, die mit dem grobkristallinen Zustand von C15760 vergleichbar ist. Die Herstellungstechnologie wurde auf der Basis der Pulvermetallurgie unter Nutzung des mechanischen Legierens entwickelt. Die TiC-Dispersoide wurden über in-situ Reaktionen der Elemente nach dem mechanischen Legieren während einer nachfolgenden Wärmebehandlung gebildet. Mit dem Cu-3%TiC DS-Material wurde eine gute Kombination der hohen Raumtemperaturfestigkeit und mit einer relativ hohen Kriechfestigkeit gefunden. Das Gefüge des Cu-3%TiC Werkstoff bestand aus nanokristallinen Körnern mit mittleren Größen von ca. 200 nm und aus gleichmäßig verteilten teilkohärenten TiC-Dispersoiden mit einem mittleren Durchmesser von ca. 12 nm, die meistens an den Korngrenzen vorlagen. Die hohe Raumtemperaturfestigkeit lässt sich gut durch Kombination von Dispersionshärtung und Korngrenzenhär-

tung erklären. Die hohe Festigkeit bei erhöhten Temperaturen erscheint ungewöhnlich, weil in Werkstoffen mit geringer Korngröße ($d < 1 \mu\text{m}$) bei Temperaturen $T > 0.5T_s$ mit Diffusionskriechprozessen zu rechnen ist. Mit Hilfe verschiedener Kriechmodellen wurde in der Arbeit von Weißgärber darauf hingewiesen, dass bis zu 900°C die Verformung versetzungskontrolliert bleibt und die teilkohärenten Dispersoide die Korngrenzendiffusionsprozesse behindern. In der Arbeit wurde allerdings nicht geklärt, warum eine derartige Behinderung der Korngrenzendiffusionsprozesse nicht dazu führt, dass die Kriechgeschwindigkeit unabhängig von der Matrixkorngröße ist. Diese Ausführungen deuten darauf hin, dass eine weitere Modifizierung des Röbller-Arzt-Modells notwendig ist, um die Kriecheigenschaften der ODS - Werkstoffe mit nanoskaligem Gefüge verstehen zu können.

2.5. Präzise Aufgabestellung

Aus der Literaturübersicht zum mechanischen Legieren des Kupfers, der Oxidwahl für die Dispersionshärtung des Kupfers und der Dispersionshärtung selbst, lässt sich folgende präzisierete Zielstellung der vorliegenden Arbeit formulieren.

Durch die hohe Duktilität von Kupfer ist es jedoch schwierig, Oxidteilchen beim Mahlen zu zerkleinern und homogen verteilt einzulagern. Eine hohe Diffusionsfähigkeit des nanokristallinen Matrixwerkstoffes führt zur Entstehung von Inhomogenitäten in Dispersoidverteilungen. Deshalb beschäftigt sich der erste experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit (Abschnitt 4) mit der Optimierung des mechanischen Legierens und mit der Erarbeitung einer Kompaktierungstechnologie für Kupferwerkstoffe. Aus diesen Ergebnissen werden wesentliche Schlussfolgerungen für die Optimierung der Herstellungstechnologie der nanokristallinen oxiddispersionsverfestigten Kupferlegierungen mit homogen verteilten Dispersoiden (mittlere Größe unter 50nm) mit dem Ziel einer optimalen Kombination von hoher Festigkeit, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen und hoher elektrischer Leitfähigkeit abgeleitet.

Den Schwerpunkt des zweiten experimentellen Teiles der Arbeit (Abschnitt 5) ist die Mikrostrukturcharakterisierung (Korngröße, Dispersoidgröße und -verteilung). Der quantitative Zusammenhang zwischen Dispersoidgröße, -volumenanteil und Kupferkorngröße wird anhand von bekannten Modellen diskutiert und der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Dispersoidvergrößerung vorgestellt. Eine Quantifizierung

der Struktur bzw. Mikrostruktur ist erforderlich, um einen Zusammenhang zwischen den mikrostrukturellen Mechanismen und dem Verformungsverhalten sowohl bei Raum- als auch bei hohen Temperaturen treffen zu können.

Im dritten experimentellen Teil der Arbeit (Abschnitt 6) wird das Verformungsverhalten der neu entwickelten ODS-Kupferlegierungen bei Raum- und hohen Temperaturen ermittelt. Die Festigkeitsbeiträge bei Raumtemperatur werden quantitativ abgeschätzt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Das Hochtemperaturverformungsverhalten der selbst hergestellten ODS-Kupferlegierungen wird anhand von verschiedenen Modellen diskutiert und die Modellierungsergebnisse mit den gemessenen Werten verglichen. Die Ergebnisse der Kriechverformung zeigen, dass die Dispersoide nicht nur für die Behinderung des Versetzungskriechens, sondern auch für die Behinderung des Diffusionskriechens zu berücksichtigen sind. Daraus ergeben sich neue Ansätze, um die Kriechmechanismen in nanokristallinen oxiddispersionsverfestigten Werkstoffen besser zu verstehen, die diesen Werkstoffen eine bisher unvereinbar erscheinende Eigenschaftskombination (hohe Raumtemperaturfestigkeit und gute Kriechbeständigkeit) verleihen.

3. Charakterisierungsverfahren

3.1. Rasterelektronenmikroskopie

Die hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (REM) eignet sich besonders gut zur Untersuchung der Dispersoidverteilung in der Kupfermatrix und damit z.B. zur Charakterisierung des Mahlfortschritts sowie zur Charakterisierung des Kupfergefüges und Dispersoidgrößen nach der Kompaktierung und nach der Wärmebehandlung.

Bei Anregungsenergien von 10-15 keV konnten aufgrund des großen Ordnungszahlunterschiedes zwischen den Dispersoiden und der Kupfermatrix, der schlechteren Elektronenleitfähigkeit der Oxide und des großen Absorptionskoeffizienten von Kupfer ausreichend hohe Hell-Dunkel-Kontraste für eine Abbildung sowohl im Rückstreuelektronen- als auch im Sekundärelektronenbereich erzielt werden. Durch energiedispersive Röntgenanalyse in dunklen, punktförmigen Gebieten konnte gleichzeitig bestätigt werden, dass hier ein gegenüber der helleren Kupfermatrix erhöhter Gehalt des Kations des jeweils zulegierten Oxides vorliegt.

Die Rückstreuelektronenbilder der Dispersoide werden häufig noch vom Orientierungskontrast der Matrix überlagert, der durch die Abhängigkeit des Rückstreukoeffizienten von der Lage und Besetzungsdichte der Netzebenen im Kristallgitter abhängt. Verlaufen dichtgepackte (niederindizierte) Netzebenen senkrecht zur Oberfläche, können die Primärelektronen zwischen ihnen tief in den Kristall eindringen, werden also nur in geringem Umfang rückgestreut. Als Folge erscheinen derartige Kristalle in der Abbildung dunkel. Verlaufen diese Netzebenen jedoch parallel zur Oberfläche findet eine maximale Rückstreuung statt. Der Kristall wird folglich hell abgebildet. Bei einer Kippung der Probe und somit Änderung der Winkelbeziehungen zwischen Netzebenen und Primärstrahl ändern sich die orientierungsbedingten Kontraste.

Gleichzeitig wurde anhand von EDX-Punktanalyse in der Matrix und Übersichtsanalysen die Elementarzusammensetzung, insbesondere auch der durch das mechanische Legieren eingebrachte Eisen- und Wolframcarbidgehalt, ermittelt. Die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung zu denen der nasschemischen Analyse.

Die Untersuchungen wurden an einem hochauflösenden REM-Gerät LEO 1530 mit GEMINI (column), verbunden mit einem energiedispersiven Spektrometer RÖNTEC, durchgeführt.

Probenpräparation für REM-Untersuchungen

Für die REM-Untersuchungen ist eine metallographische Probenpräparation erforderlich.

Metallographische Probenpräparation

Weil reines Kupfer sehr duktil ist, wird bei der Präparation nur mit geringem Druck gearbeitet. Die Proben wurden am halbautomatischen Gerät „Abramin“ der Fa. Struers präpariert.

Die Proben wurden wie nachfolgend angegeben präpariert:

- Einbetten:
 - Pulver in der Kunststoffeinhettmasse auf der Basis von Methylmethacrylat (mit Kupferpartikeln für elektrische Leitfähigkeit der Einbettmasse) Technovit 5000 Fa. Heraeus Kulzer bei Raumtemperatur
 - Pulver in Acrylharzeinhettmasse (mit Kupferpartikeln für Leitfähigkeit der Einbettmasse) bei 170°C
- Naßschleifen:
 - SiC-Papier der Körnung P400, P600, P800, P1200 bei einem Druck von 80 kN
- Diamantpolieren mit 6 µm-Diamantsuspension (Fa. Struers)
 - Tuch: PAN-W (Fa. Struers)
 - Gleitmittel: Lubrikator grün (Fa. Struers)
 - etwa 2:30 min polieren
- Diamantpolieren mit 3 µm-Diamantsuspension (Fa. Struers)
 - Tuch: DP-Mol (Fa. Struers)
 - Gleitmittel: Lubrikator grün (Fa. Struers)
 - etwa 2:30 min polieren
- Diamantpolieren mit 1 µm-Diamantsuspension (Fa. Struers)
 - Tuch: DP-Nap (Fa. Struers)
 - Gleitmittel: Lubrikator grün (Fa. Struers)
 - etwa 2:30 min polieren

- Endpolitur mit OPS Suspension Fa. Struers

Zwischen den einzelnen Schritten wurden die Proben im Ultraschallbad mit Alkohol gereinigt.

Quantitative Gefügeanalyse

Durch Linearanalyse lassen sich anhand des zweidimensionalen, mikroskopischen Bildes Gefügebestandteile wie z.B. Kristallite, Oxidteilchen, Poren hinsichtlich Größen und Volumenanteil näher beschreiben. Dabei gilt die Beziehung, dass der Volumenanteil eines Gefügeelementes in einem isotropen Volumen gleich seinem Flächenanteil auf einer Schnittfläche (Bildausschnitt) bzw. gleich seinem Linienanteil auf einer Linie ist [Scha96]. Wird eine Messgerade der Länge L_V willkürlich in das Gefüge gelegt, so ist die Verteilung einer Phase „P“ durch die Verteilung der zugehörigen Sehnenlängenabschnitte l_P , die aus den Schnittpunkten der Geraden mit den Phasengrenzen entstehen, gekennzeichnet. Der Volumenanteil V_P lässt sich wie folgt bestimmen:

$$V_P = \frac{\sum l_P}{L_V} \quad (3.1)$$

Entsprechend erhält man die lineare mittlere Korn- oder Oxidteilchengröße \bar{L}_P nach

$$\bar{L}_k = \frac{\sum l_P}{N} \quad (3.2)$$

wobei N die Anzahl der zur Phase gehörenden Sehnenlängenabschnitte ist. Um statistisch aussagekräftige Werte zu erhalten, wurden mindestens 300 Sehnenlängenabschnitte, d.h. Korn- oder Dispersoidgrößen, ausgezählt. Bei diesem Auswertverfahren sollte ein systematischer Fehler aufgrund eines Vergrößerungsfaktors bei Abzügen und Meßungenauigkeiten von 2 – 5 % berücksichtigt werden. Mittels des Softwareprogramms *Image_C* (Fa. Aquinto) für die Bildbearbeitung wurden durch Linearanalyse die Größen der Gefügebestandteile und die Paarkorrelationsfunktionen (vgl. Abschn. 4.1.4.) ermittelt.

3.2. Herstellung der kompakten Proben

Die kompakten Proben wurden durch Warmpressen in einer uniaxialen Presse hergestellt. Die Kompaktierung des mechanisch legierten Pulver erfolgte durch uniaxiales Heißpressen an der elektro-hydraulischen Viersäulenpresse des Typs PWV 30 EDS der Fa. Paul-Otto Weber (Abb.3.4). BN_2 wurde als Gleitmittel benutzt. Die Druckproben wurden in zylindrischer Form mit einem Durchmesser von 10 mm und 20 mm hergestellt.

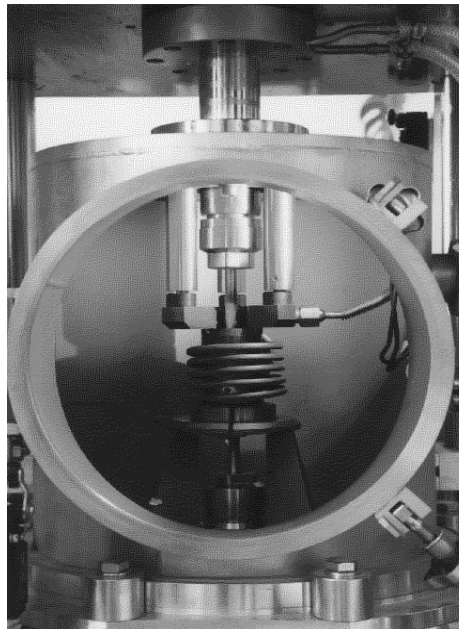


Abb. 3.1: Elektro-hydraulische Viersäulenpresse Type PWV 30 EDS der Fa. Paul-Otto Weber

3.3. Dichtemessung von Druckproben

Durch die Kompaktierung der Pulver mit Hilfe des Heißpressens wird die theoretische Dichte der Legierungen noch nicht erreicht. Um die Dichte der kompakten Proben zu bestimmen, wurde Dichtemessung durchgeführt. Die Dichtebestimmung (ρ_{KP}) erfolgte durch das Abwiegen der kompakten Proben in zwei Medien: in Wasser (m_{Wasser}) und an Luft (m_{Luft}). An Hand folgender Gleichung (3.3) wurde die Dichte bestimmt:

$$\rho_{\text{KP}} = \frac{\rho_{\text{Wasser}} \cdot m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Luft}} - m_{\text{Wasser}}} \quad (3.3)$$

ρ_{Wasser} - Dichte des Wassers bei Raumtemperatur

3.4. Mechanische Eigenschaften

3.4.1. Härtemessung

Zum Vergleich der Härtewerte der Pulver nach verschiedenen Wärmebehandlungen wurde die Mikrohärtemessung mit einem Mikrohärteprüfer LECO M-400-G3 durchgeführt. Zur Ermittlung der Härtewerte wird eine Diamantpyramide mit einer Kraft von 0,025 kP in den Probekörper für 10 s eingedrückt.

Zum Vergleich der Härtewerte von gepressten wärmebehandelten Proben bei verschiedenen Temperaturen wurde die Makrohärtemessung mit einem Härteprüfer Zwick 3212 nach DIN 50133 durchgeführt. Dabei wurde eine Diamantpyramide mit der Kraft von 5 kg für 10 s in den Probekörper eingedrückt.

3.4.2. Monotone Verformungsversuche

Zur Untersuchung des Verformungsverhaltens von ODS Kupfer bei Raumtemperatur und Temperaturen und oberhalb $0,5T_m$ wurden CERT- (constant extension rate tests) Druckversuche in Schutzgasatmosphäre (Argon) mit einer elektromechanischen, digital gesteuerten Universalprüfmaschine der Fa. Instron (Modell 8562), die mit einem vakuumdichten Ofen ausgestattet war, durchgeführt. Über ein außen angebrachten Laser-Extensiometer wurde die Relativbewegung zwischen beweglichem Unter- und unbeweglichem Oberstempel nahezu direkt an der Probe gemessen. Aus dem erhaltenen Messsignal ermöglicht die Steuereinrichtung bei gegebener Anfangshöhe h_0 die Berechnung der wahren Stauchung zu jedem Zeitpunkt des Versuchs „on-line“:

$$\varepsilon_w = \ln(1 + \varepsilon_0) = \ln \frac{h_0}{h} \quad (3.4)$$

Die Kraft wurde mit einer 10 kN - Kraftmessdose gemessen. Bei konstanter Ausgangsfläche A_0 kann dann analog zu Gleichung 3.4 die wahre Spannung „on-line“ ermittelt werden.

$$\sigma_w = \sigma_0(1 + \varepsilon_0) = \frac{F}{A_0} \cdot \frac{h_0}{h} \quad (3.5)$$

Der Ofen mit Heizelementen aus Super-Kanthaldraht wurde mit einem Temperaturregler der Fa. Eurotherm gesteuert. Das Pt/Pt-Rh- Primärthermoelement befand sich direkt an der Probe. Der Temperaturgradient über der Probenlänge war kleiner $< \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Aufheizgeschwindigkeit lag bei 30 bis 40 K/min. Vor dem Start

des Versuchs wurden die Proben noch etwa 15 Minuten bei der hohen Temperatur zum Durchwärmen gehalten. Während der Erwärmung, des Haltens und des Abkühlens stand die Probe unter einer geringen konstanten Vorlast, damit sie sich vor dem Versuchsstart nicht wegen einer thermischen Ausdehnung plastisch verformte und nach Versuche die gebildete Versetzungsstruktur „eingefroren“ werden konnten. Zur Minimierung der Reibung zwischen Probe/Druckstempel, sowie zur senkrechten Krafteinleitung wurden außer den Stirnflächen der Stempel auch die Proben in einem Probenhalter mit SiC- Schleifpapier P1200 planparallel geschliffen. Die zur Prüfmaschine gehörende digitale Steuereinrichtung der Fa. Instron (Serie 8500 Plus) ermöglicht die Regelung der Relativbewegung des Querhauptes (Position), der Dehnung der Probe oder der anliegenden Kraft bzw. Spannung. Fast alle Versuche wurden dehnungskontrolliert durchgeführt. Die Messwerte Zeit, Kraft, Stauchung und Position wurden mit einer Datenerfassungssoftware der Fa. Fiedler - Optoelektronik während des Versuchs kontinuierlich aufgezeichnet. In den σ - ϵ - Diagrammen wurde anschließend die wahre Spannung über die wahre plastische Stauchung aufgetragen. Die bei den CERT – Versuchen konstant gehaltene Querhauptgeschwindigkeit entsprach der jeweilig vorgegebenen wahren Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}$ der Probe. Diese lag im Bereich zwischen 10^{-2} s^{-1} und 10^{-6} s^{-1} .

3.5. Röntgenographische Untersuchungen

Die Röntgenfeinstrukturanalyse dient in der Werkstoffkunde zur Strukturaufklärung, zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse, zur Ermittlung von Texturen und Korngrößen, zur Untersuchung der Art, Anzahl und Verteilung von Gitterbaufehlern und zum Nachweis von mechanischen Spannungen. Es können alle Festkörper – sowohl als Kompaktproben als auch in Pulverform – untersucht werden. Die Röntgenuntersuchungen basieren auf der Beugung der verwendeten Röntgenstrahlung am Kristallgitter des untersuchten Werkstoffs, wenn die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung vergleichbar oder kleiner als die Gitterkonstante des Werkstoffs ist und die Atome ferngeordnet sind. Die diskreten Beugungsmaxima treten bei der Erfüllung der Bragg'schen Gleichung (3.6) auf.

$$2d_{hkl} \sin \vartheta_{hkl} = n\lambda \quad (3.6)$$

Durch die Bestimmung des Bragg-Winkels ϑ_{hkl} , bei dem die Interferenzmaxima auftreten, werden die Netzebenenabstände d_{hkl} ermittelt, die mit dem Gitterparameter gesetzmäßig verbunden sind. Damit erfolgt die qualitative Phasenbestimmung. Die röntgenographische Phasenanalyse wurde am Diffraktometer URD 63 der Fa. Seifert durchgeführt.

Die Linienverbreiterung um die ideale Position wird durch geometrische, d.h. instrumentelle Bedingungen und durch die physikalische Besonderheiten der Struktur, z.B. durch eine hohe Versetzungsdichte bzw. mechanische oder thermische Spannungen oder kleinen Kristallitgrößen verursacht. Es ist daher möglich, mittels geeigneter Berechnungsmethoden, durch die Trennung beider Verbreiterungsursachen die Versetzungsdichte (N) zu bestimmen (3.7),

$$N = kb_0^2 \cot^2 \vartheta \quad (3.7)$$

wo k - ein Proportionalitätsfaktor und b_0 - die physikalische Breite des Interferenzlinienprofils [Hun95] ist.

3.6. Chemische Analyse

In Abhängigkeit von der Mahlatmosphäre, Mahldauer sowie Kontaminationen auf der Pulveroberfläche erhöht sich der Gasgehalt im Pulver während des mechanischen Legierens. Da dieser die nachfolgende Verdichtung stark beeinflusst, ist die Kontrolle des Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehaltes unbedingt erforderlich. Im Fall der Anwendung von ODS-Kupfer als Kontaktwerkstoff ist aber eine gute elektrische Leitfähigkeit und somit auch niedriger Gehalt an metallischen Verunreinigungen erforderlich; insbesondere Eisen wirkt sich nachteilig aus. Die gemahlene und die Ausgangspulver wurden durch die nachfolgenden Methoden untersucht.

3.6.1. Chemische Nassanalyse

Zur quantitativen Einzelementanalyse von Nebenkomponenten sind die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS, Fa. Carl Zeiss) und die optische ICP – Atomemissionsspektroskopie (Typ Plasmaquant 110, Fa. Carl Zeiss) geeignet. Diese Verfahren konnten somit zur Bestimmung des Gehaltes der kationischen Oxidkomponente und des Fe- und W- Abriebs angewendet werden. Bei Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (Eisenbestimmung) wird die Analytlösung als Aero-

sol in eine Flamme (Luft-Acetylen, Lachgas-Acetylen) eingesprüht, in der alle Teilchen atomisiert werden. In diese Flamme wird aus einer elementspezifischen Lichtquelle (Hohlkathodenlampe) eine für das Analyseelement resonante Strahlung eingebracht, die vom Analyseelement absorbiert wird. Im Konzentrationsbereich von 10 bis 0,01 ma.% liegt der relative Fehler bei 2 %. Bei ICP-Atomemissionsspektrometrie (Wolframanalyse) wird die Analytlösung als Aerosol in eine Argon-Plasma-Fackel eingesprüht, in der alle Teilchen atomisiert, teilweise ionisiert und zur Lichtemission angeregt werden. Es entsteht ein sehr linienreiches optisches Emissionsspektrum, das in einem Echelle-Polychromator nach elementselektiven Wellenlängen getrennt wird. Detektoren wandeln das emittierte Licht (UV- bis sichtbarer Bereich) in elektrische Signale um, die der Analytkonzentration proportional sind.

3.6.2. Nicht-Metall Analyse

Das Trägerheißgasextraktionsverfahren, das an dem Gerät TC 436 der Fa. Leco durchgeführt wurde, dient der quantitativen Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoff im Pulver. Dazu wird kleine Menge an Pulver unter Argonatmosphäre abgewogen und in Ni-Hülse eingekapselt, um erneute Gaskontamination auf reaktiven Pulveroberflächen zu vermeiden. Während des Aufheizens bis zu 2500 °C schmilzt die Ni-Hülse und bewirkt indirekt die Absenkung des Schmelzpunktes der zu untersuchenden Legierungen. Der aus der Probe entweichende Sauerstoff, auch derjenige durch Aufschmelzen des Oxides, reagiert mit dem Graphittiegelmaterial zu CO und CO₂. Ein CO₂ und ein CO IR- selektiv Detektor bestimmen die entsprechende Spezies in den unterschiedlichen Kombinationen. Darüber hinaus wird auch Stickstoffgehalt der Probe bestimmt, indem nach Absorption des CO₂-Gases die Wärmeleitfähigkeit des restlichen Gases gemessen wird. Eine Quantifizierung ist möglich, da sich die Leitfähigkeit von Stickstoff stark von der des Heliums unterscheidet. Mit den Geräten lassen sich Stickstoff- und Sauerstoffgehalte zwischen ab 0,1 µm g⁻¹ und 5mg g⁻¹ nachweisen.

Der Gehalt an atomar/ molekular gebundenem Wasserstoff wurde auf ähnliche Weise wie des Stickstoffs durch Änderung der Wärmeleitfähigkeit ermittelt.

4 Herstellung von ODS Kupfer

4.1. Mechanisches Legieren

4.1.1. Einleitung

Das mechanische Legieren (MA) wurde als Herstellungstechnologie ausgewählt, da mittels des MA eine homogene und kontrollierbare Verteilung von schmelzmetallurgisch nicht mischbaren Phasen in der Matrix erzielt werden kann. In Anhang A.II sind alle in der Arbeit verwendeten Pulverqualitäten aufgeführt.

Das Mahlergebnis wird nicht nur von den Eigenschaften des Mahlgutes, sondern auch von den gewählten Mahlparametern stark beeinflusst. Außerdem existieren für jede Mühlenart besondere Parameter, die den Energieeintrag beeinflussen.

Zum Beispiel wird die Mechanik einer Planetenkugelmühle (vgl. Abb.4.1), die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, durch die Umdrehungsgeschwindigkeit der Trägerplatte (Ω), die Behälterumdrehungsgeschwindigkeit relativ zum Disk (ω), die Masse, die Größe und die Zahl der Kugeln (Kugel/Pulver - Verhältnis(K/P)), dem Trägerplattenradius (R) und dem Behälterradius (r) charakterisiert. In Abhängigkeit von den Verhältnissen ω/Ω und r/R können zwei extrem unterschiedliche Legierungsmechanismen und verschiedene Endgefüge erreicht werden [Pet88].

Eine sehr kleine Umdrehungsgeschwindigkeit führt zu langen Mahldauern, was besonders wichtig ist, da man keine gleichmäßige Verteilung der Legierenskomponenten erreicht, weil nicht genug Energie eingetragen wird. Auf der anderen Seite kann eine sehr hohe Umdrehungsgeschwindigkeit eine überschüssige Aufheizung des Mahlgutes und einen beträchtlichen Verschleiß der Mahlkugeln hervorrufen. Änderungen des K/P-Verhältnisses können das Mahlergebnis durch die Häufigkeit der Kugelstöße und des Energieeintrages beeinflussen. Mit der Erhöhung des K/P - Verhältnisses nimmt die Häufigkeit der Kugelstöße zu, aber die mittlere kinetische Energie pro Stoß nimmt wegen der Verringerung des freien Laufweges der Kugeln zwischen den Stößen ab. Als optimales K/P - Verhältnis wurde ein Wert zwischen 5 und 30 ermittelt [Son00], wobei zu den anderen Einflussfaktoren die Größe (Durchmesser zwischen 1 und 25 mm) und das Material der Mahlkugeln (Stahl, Achat, WC, ZrO₂) gehören.

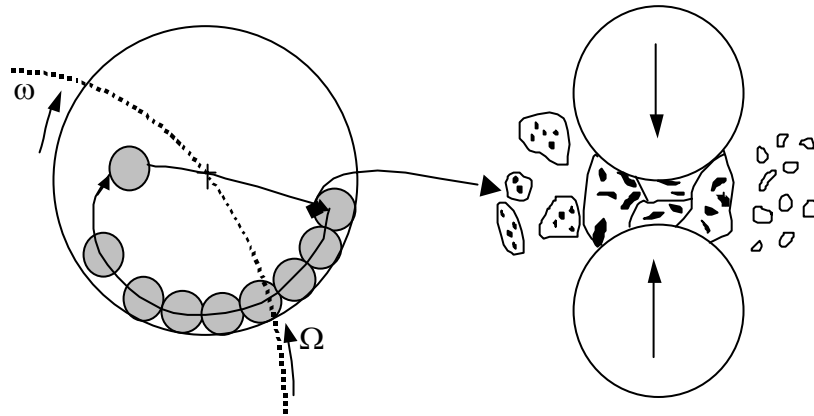


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der in einer Planetenkugelmühle ablaufenden Prozesse

Einen starken Einfluss können weiterhin die Mahlatmosphäre und das Mahlhilfsmittel ausüben. Mahlhilfsmittel werden eingesetzt, um eine stärkere Verschleißung der Pulvern untereinander und der Kugeln zu vermeiden. Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Pulverteilchen muss die Anwendung des Mahlhilfsmittels oder der Luftatmosphäre wegen Kontaminationen durch C, H, N und O ausgeschlossen werden. In diesen Fällen wird eine Schutzgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) eingesetzt. Zu den weiteren Kontaminationsquellen zählt der Materialabrieb der Kugeln und der Becher [Mor98].

Der Einfluss verschiedener Mahlparameter auf den Mahlprozess soll in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

4.1.2. Übersicht der verschiedenen Mahlbedingungen

Das Problem bei der Herstellung von dispersionsverstärktem Kupfer bestand in der Entwicklung einer geeigneten Technologie zur gleichmäßigen, homogenen Einlagerung der in Abschnitt 2.2 ausgewählten Oxide in die Kupfermatrix, wobei der Dispersionsdurchmesser unter 50 nm liegen sollte. Der wichtigste Technologieschritt bei der Herstellung von dispersionsverfestigten Werkstoffen mittels des mechanischen Legierens (MA) ist die Bearbeitung der Ausgangspulver in einer hochenergetischen Mühle. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Planetenmühlen eingesetzt. Zum einen die Planetenkugelmühle PM 4000 (Fa. Retsch) und zum anderen die Planetenmühle „Gefest 11-3“ mit einem quasizylindrischen Mahlkörper und intensiver Wasserkühlung während des Mahlens.

In Abbildung 4.2 sind die verschiedenen Parameter sämtlicher Mahlversuche in einer Übersicht zusammengefasst. Der Einfluss von Mahldauer und Umdrehungsgeschwindigkeit der Mühle auf den Mahlfortschritt (Güte der Oxidverteilung) wurde exemplarisch anhand der Legierung Kupfer mit 3 vol.% Y_2O_3 bestimmt. Die dadurch ermittelten, optimalen Mahlparameter wurden auf die anderen Cu-Oxid-Systeme übertragen, somit konnte das Mahlverhalten der verschiedenen Oxide miteinander verglichen werden.

Die hohe Duktilität des sauerstoffarmen Kupfers (99,98%) bei der sich im Mahlbecher aufgrund der Kugelstöße einstellenden erhöhten Temperatur, erschwerten den Mahlprozess erheblich. Beim Mahlen in gehärteten Stahlbehältern und mit CrNi - Stahlkugeln kam es dann schon nach 10 Stunden Bearbeitung zum Verkleben des Kupfer-Pulvers an den Mahlkugeln und der Becherwand. Dieses Verkleben trat sogar bei der Reduzierung der Umdrehungsgeschwindigkeit von 200 auf 100 U/min auf.

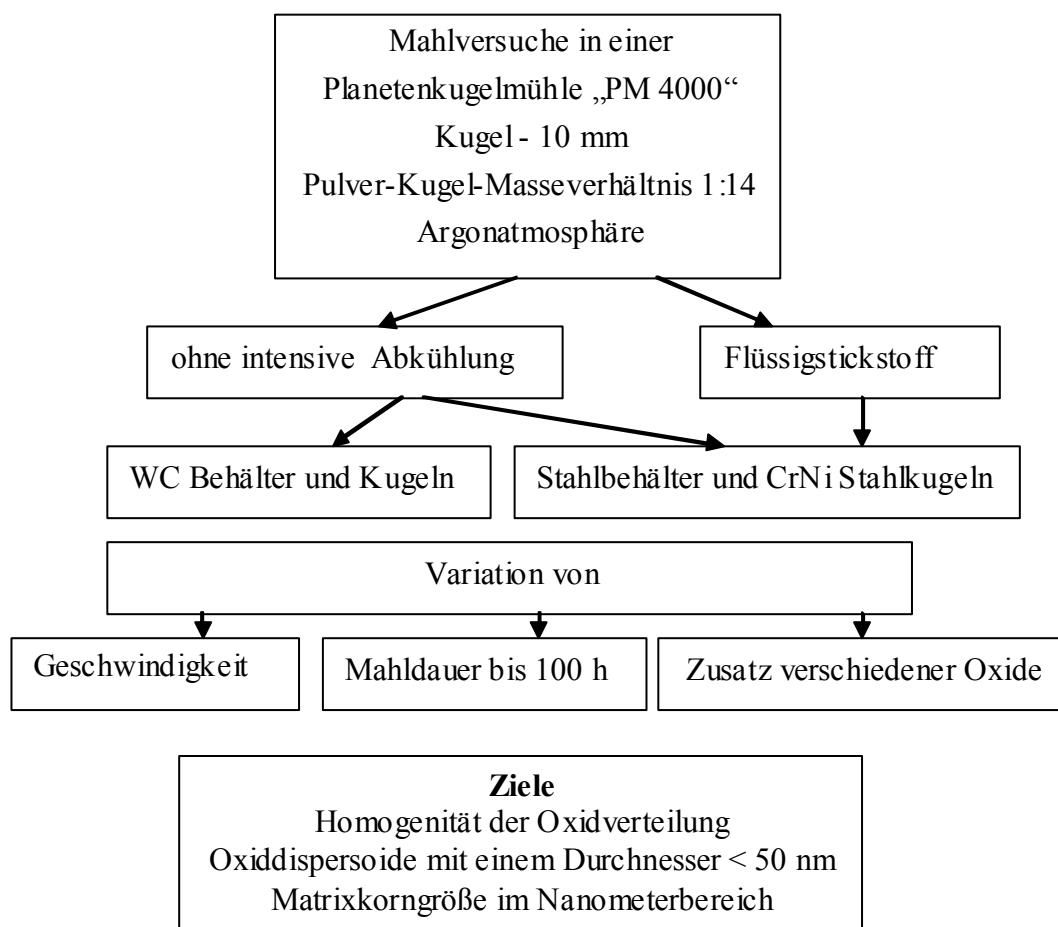


Abb. 4.2: Übersicht der verschiedenen Mahlparameter beim mechanischen Legieren zur Herstellung von ODS-Kupfer

Ein Wiederablösen des verklebten Pulvers nach längerem Mahlen war nicht möglich. Im Fall von WC-Behälter und -Kugeln führten die am Anfangsstadium des Mahlens dominierenden Verformungs- und Verschweißungsprozesse zur Ausbildung von Kupfer-Oxid-Kügelchen und manchmal zur Bildung von Hohlkugeln mit einer Größe bis zu 3 mm. In den Hohlkugeln sind noch nicht zerkleinerte Oxide inhomogen in der Mitte von den Kugeln und manchmal relativ homogen am Kugelrand verteilt (vgl. Abb. 4.3). In diesem Fall klebt das Pulver nicht an den Mahlkugeln und der Becherwand an. Eine mögliche Ursache dafür kann z.B. die kleinere Wärmeleitfähigkeit von Wolframkarbid im Vergleich zum CrNi - Stahl sein. Deshalb erwärmen sich diese Kugeln und der Mahlbehälter während des Mahlens nicht und das Verschweißen des Pulvers an den Kugeln bzw. der Behälterwand wird dadurch erschwert. Die Diffusionsgeschwindigkeit könnte unter Wirkung des hohen Druckes bei den Kugelzusammenstößen ev. erheblich zunehmen. Außerdem könnte Interdiffusion selbst bei geringer Löslichkeit von Cu in Eisen bzw. umgekehrt zu einer Haftung der Pulverteilchen an den Mahlkugeln führen. Zu dieser Vermutung wurden keine Anhaltspunkte im quasibinären Zustandsdiagramm Cu-WC gefunden, deshalb konnte die Vermutung nicht näher überprüft werden.

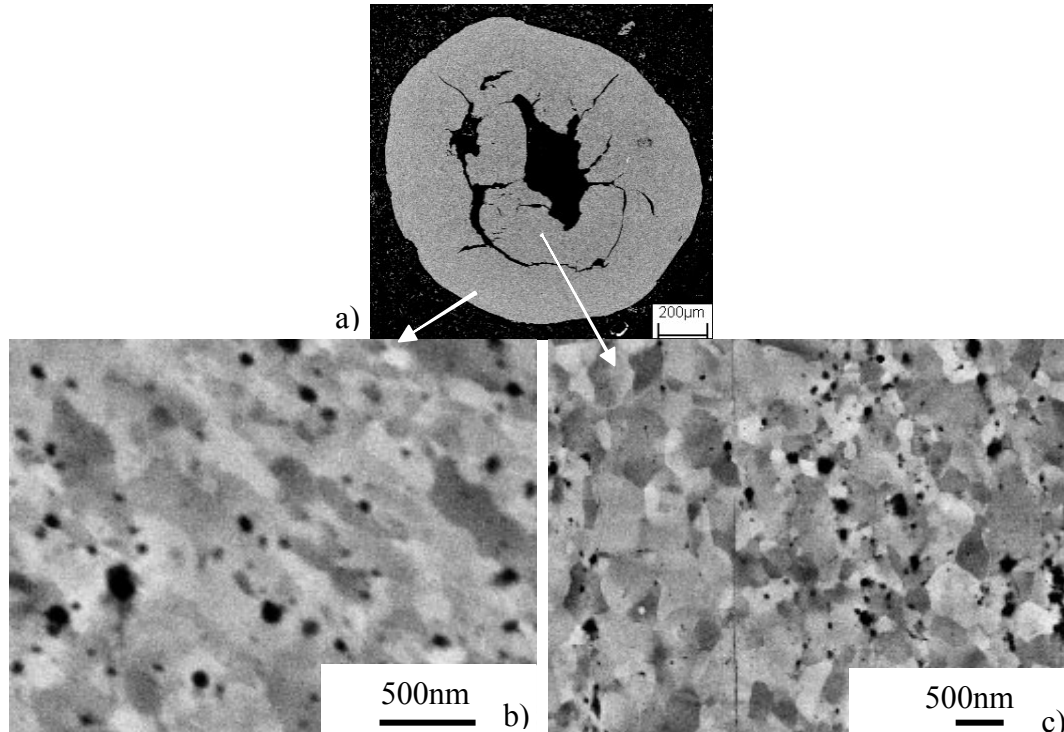


Abb. 4.3: REM-Aufnahmen von Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Pulver nach 40 Stunden Mahldauer, a) Kugelteilchen; b) Mikrostruktur am Rand des Teilchens, c) Mikrostruktur in der Mitte des Teilchens

In Kapitel 2 wurde darauf hingewiesen, dass die dominierenden Verschleißprozesse bei der Verlängerung des Mahlens durch Bruchvorgänge ersetzt werden sollen. Wegen der groben Pulvergröße war ein Übergang zu Bruchmechanismen ausgeschlossen und daher blieb sogar nach 100 Stunden Mahldauer die Oxidverteilung inhomogen, so dass eine Homogenisierung der Oxidpartikelverteilung nach noch längerer Mahldauer nicht mehr zu erwarten war.

Das Mahlen in der Planetenmühle „Gefest 11-3“ führte zur Ausbildung eines ähnlichen Gefüges, welches durch kugelförmige ODS-Teilchen mit inhomogener Verteilung von Oxiden charakterisiert werden kann.

Um Verschleißprozesse zu vermeiden und Bruchvorgänge zu aktivieren, kann entweder ein grenzflächenaktives organisches Mahlhilfsmittel [Gil81] oder eine intensive Abkühlung des Mahlbehälters während des Mahlens [Hei99] eingesetzt werden. Die Verwendung von grenzflächenaktiven Mahlhilfsmitteln ist beim mechanischen Legieren von Kupfer unerwünscht, da hierbei das Pulver nach dem Mahlen mit Sauerstoff und Kohlenstoff verunreinigt wird [Gil81, Fau93]. Die außerordentlich schädliche Wirkung von Sauerstoff auf das Kupfer wird in Kapitel 4.2.4 diskutiert. In der Arbeit von Harris [Har93] wurde $C_{12}H_{26}$ als organisches Mahlhilfsmittel bei mechanischem Legieren verwendet. Der Einsatz solcher Mahlhilfsmittel ist nur dann sinnvoll, wenn im Ausgangskupferpulver schon Sauerstoff vorhanden ist, denn Größe und Form des mechanisch legierten Pulvers hängen stark vom Sauerstoff/Kohlenstoff Verhältnis im Mahlhilfsmittel ab [Web90].

Die Abkühlung des Mahlbehälters z.B. mit flüssigem Stickstoff stellt eine zweite Möglichkeit dar, um die Sprödigkeit des Kupfers zu erhöhen. Aus der Literatur sind zwei Verfahren dieses „Cryomahlens“ bekannt. In dem einen Fall werden die Mahlbehälter mit flüssigem Stickstoff beschickt [Ben74a], was für Aluminium- und Nickelbasissuperlegierungen erfolgreich angewendet wurde [Lut87, Lut95]. Da außerdem die Verunreinigung von Kupfer durch Gase unerwünscht ist, weil Gase die mechanischen Eigenschaften und die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen, scheint die zweite Variante des „Cryomilling“ [Hei99] attraktiver. Die mit der Ausgangspulvermischung beschickten Mahlbecher werden dabei in flüssigem Stickstoff (LN_2) abgekühlt. Zum Mahlen wurden gehärtete Stahlbehälter und CrNi Stahlkugeln benutzt, da sich die Verwendung von WC Behältern und Kugeln wegen der erhöhten Sprödigkeit von Wolframkarbid bei tiefen Temperaturen ausschließen. Die detaillierte Beschreibung der Technologie des „Cryomahlens“ wurde in Patent

[Hei99] gegeben. In der vorliegenden Arbeit wurde die maximale Intervalldauer für einen ODS-Kupferwerkstoff experimentell ermittelt und betrug 30min bei der Umdrehungsgeschwindigkeit 200 U/min. Bei längerem Mahlen begann eine Vergrößerung des Pulvers. Anschließend mussten die Becher erneut gekühlt werden, allerdings reichten dafür 20 min aus. 20 h Mahldauer mit dieser Technologie wurde als notwendig zur Erzielung einer homogenen Verteilung des Oxides in Kupfermatrix ermittelt. Die Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit bis zu 250 U/min führte zur Vergrößerung des Pulvers. Dadurch wurde die Erzielung einer homogenen Oxidpartikelverteilung in Kupfermatrix verhindert. Die Verringerung der Umdrehungsgeschwindigkeit auf 150 U/min ruft eine erhebliche Erhöhung der Mahldauer hervor. Diese Erhöhung der Mahldauer erscheint wegen des hohen Aufwand/Nutzen-Verhältnisses nicht sinnvoll.

4.1.3. Strukturentwicklung beim mechanischen Legieren

Bei der Bearbeitung der Ausgangspulver in einer hochenergetischen Mühle sind Kenntnisse der Strukturentwicklung für das Verständnis des Zusammenhanges zwischen Struktur und Eigenschaften sehr hilfreich. Hierzu wurde der Mahlprozess nach verschiedenen Mahldauern zur Charakterisierung der Strukturentwicklung unterbrochen. In der vorliegenden Arbeit wurde der Strukturbildungsprozess des ODS-Pulvers während des Mahlens in einer energieintensiven Mühle „PM4000“ mittels quantitativer Gefügeanalyse am Beispiel des ODS-Werkstoffes $\text{Cu-3(vol.)\%Y}_2\text{O}_3$ untersucht. Die Entwicklung der Pulverstruktur während des Mahlprozesses in einer energieintensiven Mühle wurde schon in der Arbeit von Koch et al. [Koch93] beschrieben und in der Literaturübersicht in Kapitel 2 mit dem Schema (Abb.2.2) dargestellt. In der vorliegenden Arbeit sollen die einzelnen Schritte der Strukturentwicklung kurz charakterisiert und mit experimentellen Bildern illustriert werden (Abb.4.4)

Das Gefüge in Abbildung 4.4a liefert eine gute Illustration des Schemas zur Abb.2.2d und erklärt gut die Ausbildung der Lamellenstruktur. Im Bild 4.4a ist ein Agglomerat (A) von lamellenförmigen Kupferteilchen dargestellt. Durch das Verschweißen solcher Agglomerate bilden sich grobe Lamellen. Daher wird das Anfangsstadium des Mahlprozesses durch die Bildung einer groben Lamellenstruktur in den ODS-Teilchen, die eine bestimmte Ausrichtung aufweisen, charakterisiert (Abb.4.4b).

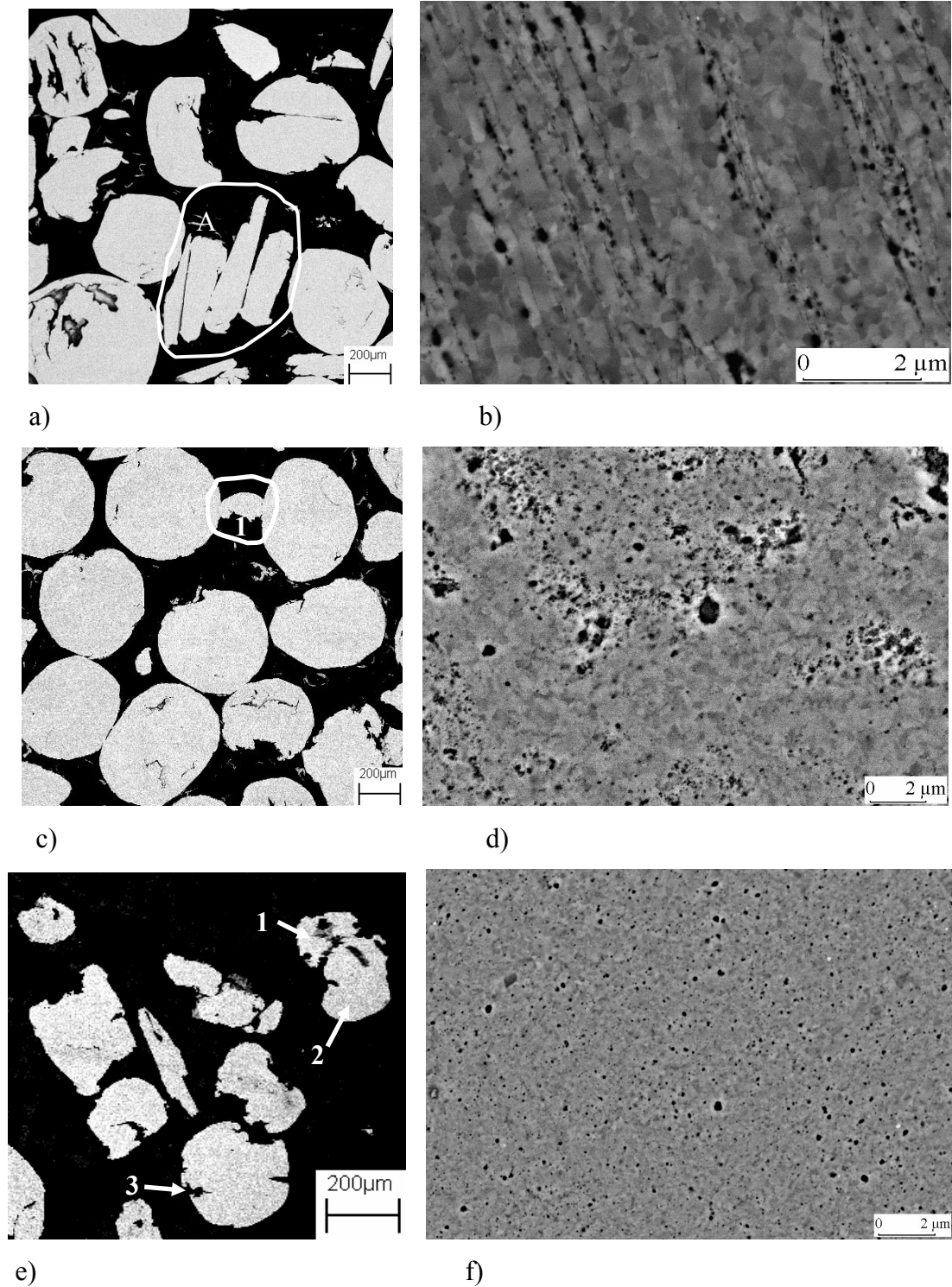


Abb. 4.4: REM-Aufnahmen des mechanisch legierten Pulvers von Cu-3(vol.%) Y_2O_3 a, c, e; und zugehörige Mikrostruktur der ODS-Teilchen, siehe Bilder -b, d, f. -

nach MA a), b) 1 h Mahldauer, c), d) 4 h Mahldauer, e), f) 19 h Mahldauer

a) A - ein Agglomerat von lamellenförmigen Kupferteilchen

c) 1 - zerbrochene ODS-Teilchen

e) 1,2 - Zustand eines möglichen Verschweißens

3 - tiefe Risse am Teilchenrand

Die Grenzen der Lamellen sind mit Oxidteilchen markiert, die in die lamellenförmigen Kupferteilchen beim Mahlen eingedrückt wurden. In der Abb.4.4c ist deutlich zu sehen, dass schon nach 4 Stunden Mahldauer ganz wenig lamellenförmige ODS-Teilchen vorhanden sind und man kann bereits zerbrochene ODS-Teilchen (1) beobachten. In den kugelförmigen ODS-Teilchen geht die Lamellenorientierung durch weiteres Mahlen verloren (Abb.4.4d). Nach 19 Stunden Mahldauer nimmt die Größe der ODS-Teilchen wesentlich ab. Dieses Stadium des Mahlens ist mit einem Gleichgewicht zwischen Verschweißungs- und Bruchvorgänge verbunden und durch eine relativ konstante Pulvergröße charakterisiert. Zum Beispiel können die Teilchen 1 und 2 auf der Abb. 4.4e bei der nächsten Kollision mit der Kugel wieder miteinander verschweißen. Im Teilchen 3 sieht man am Teilchenrand tiefe Risse, die den Bruch der ODS-Teilchen bei der nächsten Kollision mit den Kugeln hervorrufen können. Während dieses Mahlstadiums wird letztendlich die gleichmäßige Verteilung der spröden, zerkleinerten Oxidteilchen in der duktilen Kupfermatrix erreicht (Abb.4.4f).

4.1.4. Quantitative Gefügeanalyse der Oxidpartikelverteilung und Entwicklung der Kupferkornstruktur

Beim mechanischen Legieren ist es nicht erforderlich, dass das gesamte sich bildende Gefüge in seiner Komplexität modelliert bzw. analysiert wird, sondern es reicht für eine erste Auswertung aus, dass die Homogenität der Oxidverteilung ermittelt wird. Für die Herstellung und die Eigenschaften von kompakten Proben aus mechanisch legiertem ODS-Pulver spielt die Verteilung der Oxide in der Matrix sowie in den daraus angefertigten Presskörpern eine wesentliche Rolle. Die beste Güte weist die Pulvermischung auf, deren Komponenten statistisch verteilt und frei von Agglomeraten sind.

In der letzten Zeit werden noch andere Kenngrößen für die Charakterisierung von Teilchenkonfiguration mittels quantitativer Gefügeanalyse verwendet. Zum Beispiel wurde in der Arbeit von Olszowka-Myalska [Ols01] die Paarkorrelationsfunktion (PCF) $g(r)$ und die Korrelationsfunktion $K(r)$ zur Charakterisierung der Aluminiumoxidverteilung in einer Al-Matrix verwendet und gezeigt, dass mit Hilfe dieser Analysenmethode sowohl die Clusterung als auch die Mikrostrukturanisotropie präzise beschrieben werden kann.

Die K - Funktion erlaubt Aussagen über die lokale Punktdichte speziell in der Umgebung eines Punktfeldes [Ohs94]. Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ ist von zentra-

ler Bedeutung für die statistische Analyse der Anordnung von Punkten in der Ebene bzw. im Raum. Sie erlaubt Aussagen über die Art und den Grad der Ausprägung einer gewissen Nahordnung in einer Punktconfiguration [Ohs94].

Die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ geht durch Differentiation aus der K-Funktion hervor:

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{dK(r)}{dr}, \quad r > 0, \text{ für zweidimensionale Umgebung} \quad (4.1)$$

und beinhaltet somit prinzipiell dieselbe Information wie die K-Funktion, ist aber als eine Art Dichtefunktion zumeist leichter interpretierbar. Da sich Unterschiede zwischen Verteilungen in der Regel besser an Dichtefunktionen als an Verteilungsfunktionen erkennen lassen, ist die Paarkorrelationsfunktion bei vergleichenden Untersuchungen von Punktconfigurationen der K-Funktion vorzuziehen.

Die Paarkorrelationsfunktion erlaubt damit Aussagen über die relative Häufigkeit von Punktabständen. Sie hängt nicht von der Punktdichte ab und ist daher für vergleichende Auswertung von Punktconfigurationen mit unterschiedlicher Punktdichte besonders geeignet.

Werte von $g(r)$, die größer als Eins sind, deuten auf überdurchschnittlich viele Punktpaare mit einem Abstand r hin. Umgekehrt weist ein Wert $g(r) < 1$ darauf hin, dass relativ wenige Punktpaare mit dem Abstand r in der Punktconfiguration auftreten. Daher ist die Untersuchung von $g(r)$ für kleine Abstände von besonderer Bedeutung, da sie Aussagen über die Nahordnung in einer Punktconfiguration erlaubt. Für die Interpretation der Gestalt einer Paarkorrelationsfunktion sind folgenden Abstände besonders wichtig, vgl. Abbildung 4.5 und 4.6

- r_0 der Hard-Core-Abstand. Für $r < r_0$ ist $g(r) = 0$.
- r_1 der häufigste Punktabstand zu Nachbarpunkten erster Ordnung.
- r_2 der häufigste Abstand der Lücken zwischen den Nachbarpunkten erster und zweiter Ordnung.
- r_3 der häufigste Punktabstand zu Nachbarpunkten zweiter Ordnung.
- r_4 die Korrelationsweite. Für $r > r_4$ ist $g(r) \sim 1$

In dieser Arbeit wurde versucht, die in verschiedenen Mahlstadien entstandene Oxidpartikelverteilung mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion zu beschreiben. Die Abbildungen 4.7a, c, e zeigen die gemessenen Paarkorrelationsfunktionen für die Punktconfigurationen der Oxidpartikel in den Bildern 4.7b, d, f.

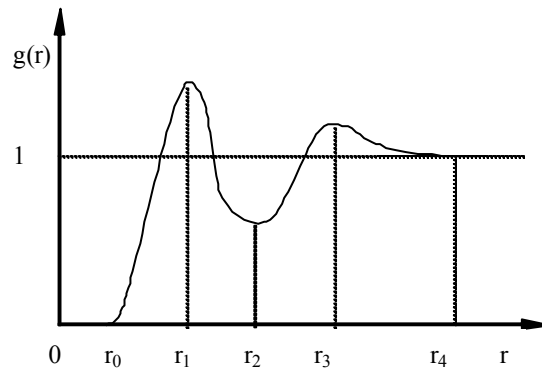
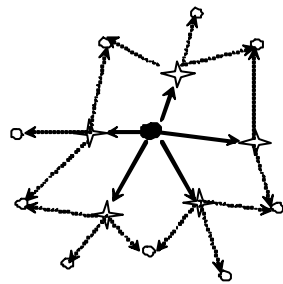


Abb. 4.5: Die Paarkorrelationsfunktion beschreibt die Nachbarschaftsbeziehungen in einer Punktkonfiguration. Die Nachbarpunkte erster bzw. zweiter Ordnung des mit \bullet bezeichneten Punktes sind mit Sternchen $*$ bzw. o markiert

Abb. 4.6: Eine Paarkorrelationsfunktion mit den Abständen $r_i, i=0, \dots, 4$

Die Paarkorrelationsfunktion für die Oxidteilchenkonfiguration in der Abbildung 4.7a weist die für ein Cluster-Punktfeld typische Gestalt auf. Die Abbildung 4.7b entspricht der Teilchenverteilung nach 4 Stunde Mahldauer und zeigt eine sehr ausgeprägte Clusterkonfiguration der Oxide. Die Clusterbildung der Oxidteilchen kann ursächlich durch die intensive Zerkleinerung der Oxidteilchen während des Mahlens erklärt werden. Als weitere Ursache für die Bildung von Clustern ist der Lamellenbildungsprozess vorstellbar. Die an der Grenze der Lamellen liegende Oxidteilchen können auch als Clustern betrachtet werden. Durch ständige Verfeinerung der Lamellen werden die Teilchen immer gleichmäßiger in der Kupfermatrix verteilt.

Mittels quantitativer Gefügeanalyse (Metallographie, REM) wurde festgestellt, dass eine wesentliche Zerkleinerung von Dispersoiden zu Beginn des Mahlvorganges auftritt. Zum Beispiel verringerte sich die Dispersoidgröße durch ein vierstündiges Mahlen von $1 \mu\text{m}$ auf ca. 70 nm . Diese intensive Oxidteilchenzerkleinerung kann durch die Zerkleinerung von Oxidteilchen, die noch nicht mit der weichen Kupfermatrix verbundenen sind, erklärt werden. Im folgenden Mahlprozess werden immer mehr Dispersoide in die Kupfermatrix eingemahlen, wobei eine weitere Zerkleinerung durch die weiche Cu - Matrix erschwert wird. Bei einer weiteren 16 stündigen Bearbeitung in der Mühle ändert sich die Dispersoidgröße nur noch unwesentlich und nach 20 Stunden Mahldauer beträgt die mittlere Teilchengröße dann 50 nm .

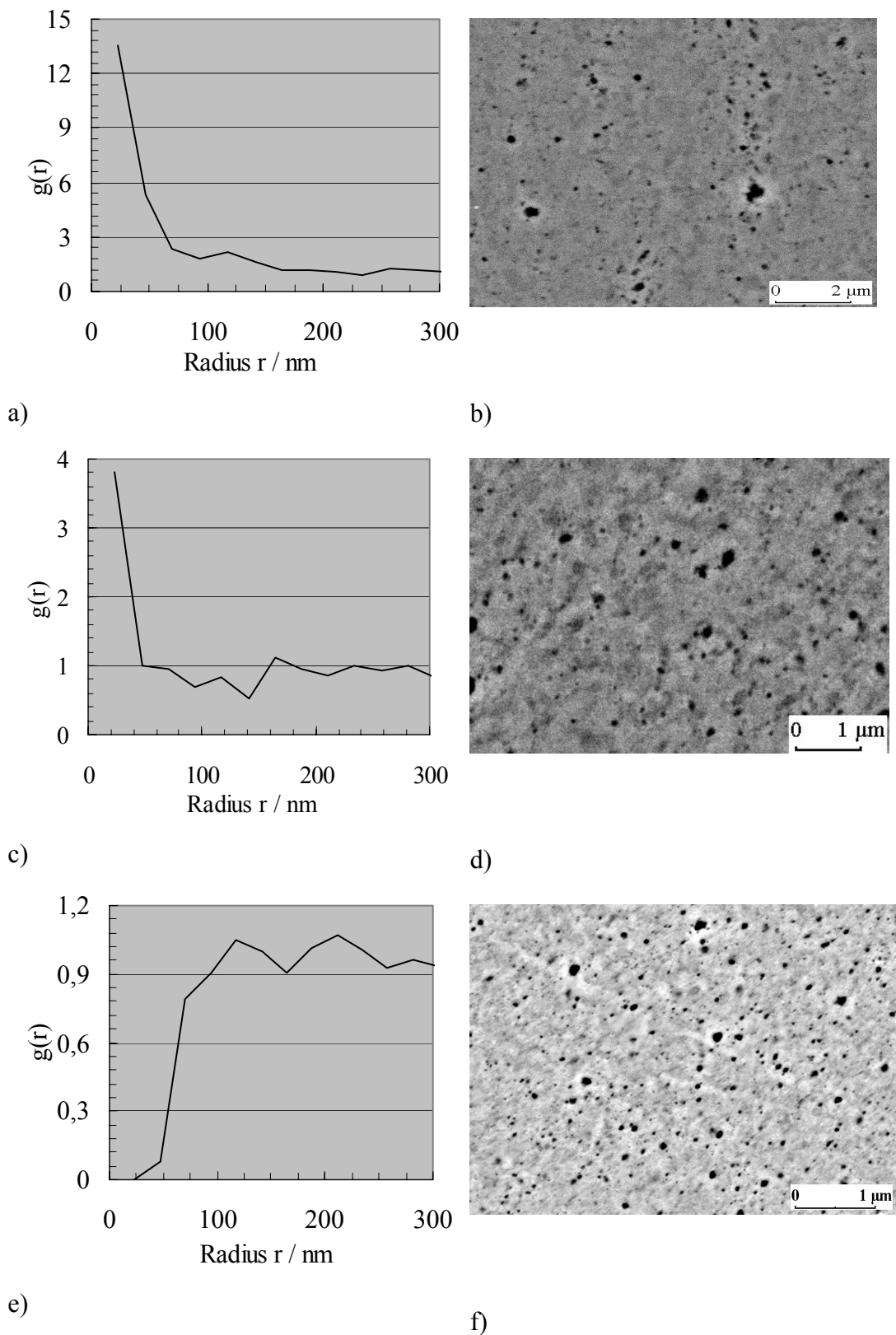


Abb. 4.7: Mikrostruktur von ODS Cu-3(vol.%) Y_2O_3 Pulver nach verschiedenen Mahldauern b) 4 h, d) 10 h, f) 19 h;

a, c, e - zugehörige Paarkorrelationsfunktionen (PCF) $g(r)$

Am Anfang des Mahlens werden einige schon zerkleinerte und einige noch nicht zerkleinerte Oxidteilchen in die Kupfermatrix eingedrückt. Die eingedrückten Teilchen können beim weiteren Mahlprozess wieder zerbrochen werden. Diese zerbrochenen Oxidteilchen liegen noch nahe beieinander und bilden Teilchenanhäufungen. Durch den weiteren Verformungsprozess beim Mahlen werden die zerkleinerten Teilchen voneinander entfernt. Aufgrund der langsameren Zerkleinerung und der Entfernung der zerkleinerten Oxidteilchen voneinander treten Cluster mit kleineren Partikelabständen bei längeren Mahldauern mit geringerer Häufigkeit auf (vgl. Abbildung 4.7a, c).

Die Anwesenheit von Partikelclustern in der Struktur beeinflusst die mechanischen Eigenschaften von ODS-Werkstoffen oder Metallmatrixkompositen. Wie Prangnell et al. [Pra96] bei der Untersuchung des Verformungsverhalten eines Al-Si/SiC Verbundwerkstoffes zeigen konnten, bildet sich während des Zugversuches in den Probenzonen mit Partikelclustern eine höhere Porosität aus. Murphy and Clyne [Mur95] haben ebenfalls festgestellt, dass das Porositätswachstum und der Teilchenbruch vorzugsweise in partikelreichen Zonen erfolgen. Yoshimura [Yos96] fand außerdem, dass sich durch die Partikelclusterung die Duktilität und die Streckgrenze von partikelverstärkten Werkstoffen verringern.

Nach 19 Stunden Mahldauer wird in den untersuchten ODS Kupferwerkstoffen eine Partikelverteilung erzielt, die keine Clusterkonfigurationen mehr aufweist. Das weist darauf hin, dass die wichtigste Aufgabe des mechanischen Legierens erfüllt und eine gleichmäßige Oxidpartikelverteilung in der Kupfermatrix erreicht wurde. Diese optimale Teilchen- bzw. Punktkonfiguration (Abbildung 4.7e, f) wird durch einen Hard-Core-Abstand von 23 nm und einen häufigsten Punktabstand zu den Nachbarpunkten (Teilchen) erster Ordnung von ca. 120 nm (entspricht erstem Maximum der Paarkorrelationsfunktion) charakterisiert. Der Hard-Core-Abstand und der häufigste Punktabstand können dementsprechend als mittlerer Teilchenradius und als häufigster Abstand zwischen den Teilchenzentren interpretiert werden.

Die über die Paarkorrelationsfunktion ermittelte mittlere Oxidpartikelgröße stimmt gut mit der durch quantitative Gefügeanalyse (Metallographie, REM) bestimmten Partikelgröße überein und beträgt entsprechend 46 nm bzw. 50 nm. Die durchgeführten Versuche belegen, dass die Benutzung der Paarkorrelationsfunktion für die Verfolgung der Strukturentwicklung beim mechanischen Legieren sinnvoll ist und ausreichende Informationen nicht nur über die Partikelverteilung, sondern auch über

die Partikelabstände und mittleren Partikelgrößen liefern kann. Die Abwesenheit von Clustern nach 19 Stunden Mahldauer deutet darauf hin, dass eine Verlängerung des Mahlprozesses keine wesentliche Zerkleinerung des Oxides mehr hervorrufen wird.

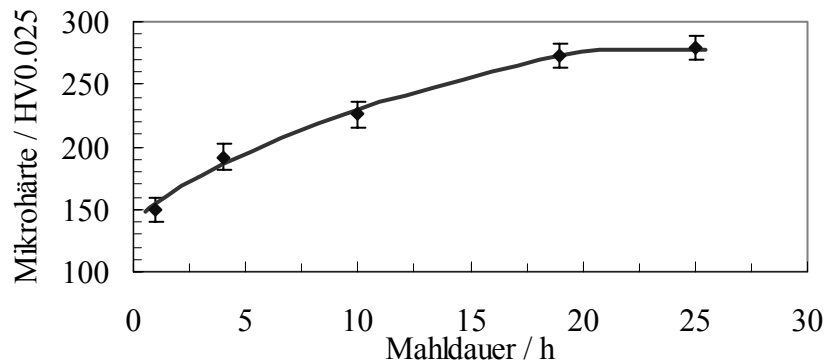


Abb.4.8: Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von der Mahldauer in einem ODS Cu-3(vol)%Y₂O₃ Pulver

Eine deutliche Verlangsamung des Zuwachses der Pulverhärtigkeit bei der Verlängerung des Mahlens von 20 auf 25 Stunden bestätigt diese Annahme (siehe Abb.4.8). Es ist ersichtlich, dass sich die Härte der Pulver am Anfang des MA mit wachsender Bearbeitungszeit stark erhöht. Die Zerkleinerung der Kupferkörner innerhalb der Partikel und der Dispersoide kann eine Verfestigung der Pulver hervorrufen, da die Korngrenzen und die feinen Dispersoide die Versetzungsgleitung stark behindern. Wie in der Literatur bereits mehrfach ausgeführt, ist die Verringerung der Korngröße mit zunehmender Mahldauer bzw. die Konstanz der Korngröße nach Überschreiten einer bestimmten Mahldauer charakteristisch für das mechanische Legieren ver-

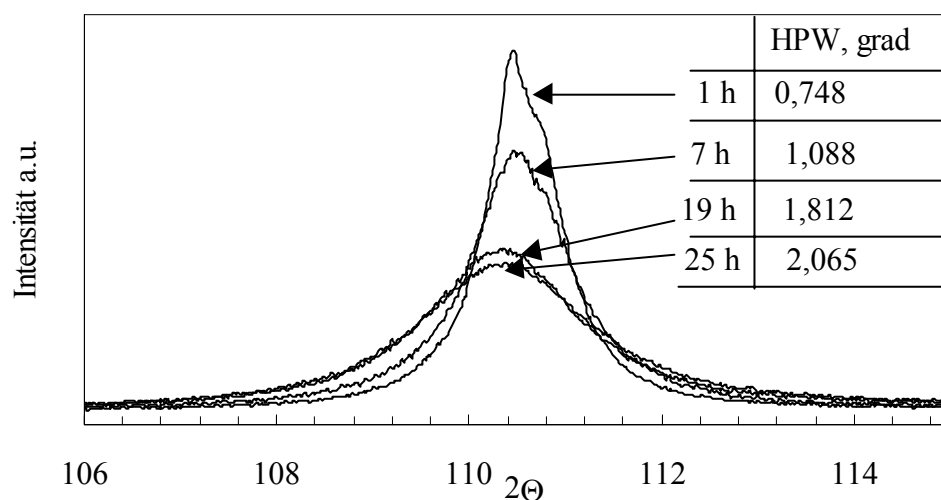


Abb. 4.9: Röntgenographische Profile der 311 Reflexe und die daraus berechneten Halbwertsbreiten von ODS Cu-3(vol)%Y₂O₃ Pulver nach verschiedenen Mahldauern

schiedener Metalle und Elementpulvermischungen (z.B. Cu [Har93], [Fec90]). In der Abbildung 4.9 ist neben der Peakverbreiterung auch eine Peakverschiebung zu erkennen. Die Peakverschiebung in Richtung kleinerer 2θ Winkel deutet auf eine Vergrößerung des Gitterparameters hin. Diese Änderung des Gitterparameters kann anhand der Ausbildung eines übersättigten Mischkristalles beim mechanischen Legieren erklärt werden [Sur01]. Prinzipbedingt können Eisen und Sauerstoff, die durch das Mahlen in Pulver eingebracht werden, übersättigte Mischkristalle mit dem Kupfer bilden. Zum Beispiel wurde in der Arbeit von Gaffet et al. [Gaf93] gezeigt, dass sich die Löslichkeit des Eisens als Substitutionsatom im Kupfer beim MA bis 65 at. % erhöhen kann. Geht man von den Atomradien beider Elemente aus, so müsste sich allerdings in diesem Fall eine leichte Kontraktion des Matrixgitters ergeben. Hingegen wird Sauerstoff in der Regel interstitiell im Matrixgitter eingelagert und führt demzufolge zu einer Dilatation des Gitters. Zusätzlich wurde beim MA von Fe-Cu-Legierungen beobachtet, dass die Bildung eines übersättigten Mischkristalls durch die Anwesenheit von Sauerstoff noch gefördert wird [Kal97]. Neben den beschriebenen Legierungseffekten kann in Metallen mit niedriger Stapelfehlerenergie beim mechanischen Legieren eine hohe Stapelfehlerdichte erwartet werden. Die hohe Stapelfehlerdichte kann ebenfalls die beobachtete Peakverschiebung verursachen [Sur01]. Die komplexe Überlagerung bzw. das Zusammenspiel all dieser Effekte erschwert daher die genaue Bestimmung des Gitterparameters. Mittels der Röntgenprofilanalyse wurde festgestellt, dass sich die Kupferlinien bei der Verlängerung des Mahlens von 20 auf 25 Stunden viel langsamer als am Anfang des MA verbreitern (siehe Abb.4.9). Dieser Effekt kann als ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Kornfeinungs- und Erholungsrate interpretiert werden. Eine weitere leichte Linienverbreiterung kann analog zur Arbeit von Grundmann [Gru00] durch die Erhöhung von Gitterverzerrungen erklärt werden. Aus der Literatur sind einige Methoden zur genauen Bestimmung der Korngröße und der Gitterverzerrungen von gemahlene Pulvern aus der Linienverbreiterung bekannt [Will53, Ben94]. In der vorliegenden Arbeit werden diese Methoden nicht verwendet, da mittels hochauflösender REM die Kupferkornstruktur in den Pulverteilchen direkt erkennbar war. Abb.4.10 illustriert, dass schon nach 7 Stunden der Bearbeitung in der Mühle im Kupfer ODS-Werkstoff eine nanokristalline Struktur gebildet wurde. In Abbildungen 4.10 und 4.3 ist deutlich zu sehen, dass die Bereiche mit größerer Oxidteilchendichte eine feinere Kornstruktur aufweisen und eine gröbere Kornstruktur in den dispersoidar-

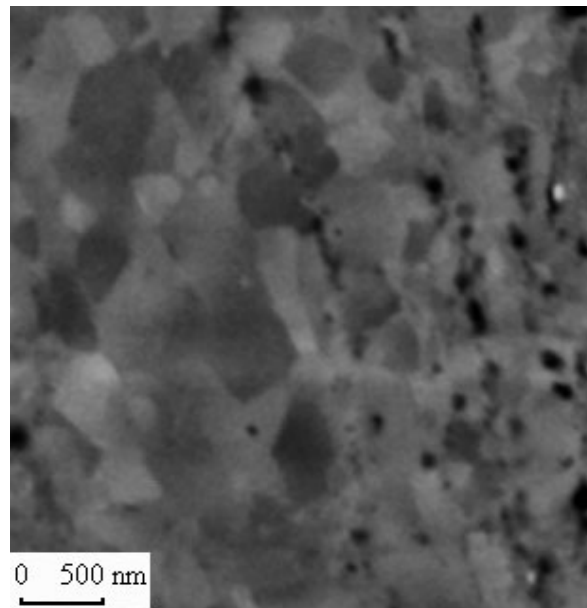


Abb. 4.10: REM-Aufnahme von ODS Cu-3(vol)%Y₂O₃ Pulver nach 7h MA

men Bereichen vorhanden ist. Aus diesen Betrachtungen kann geschlussfolgert werden, dass bei einer ungleichmäßigen Oxidpartikelverteilung eine bimodale Kupferkorngrößenverteilung auftritt. Deshalb sollte die Ermittlung der mittleren Korngröße aus der Linienverbreiterung nicht korrekt sein. Die Ermittlung von Kupferkorngrößen wurde außerdem nicht vorgenommen, weil die durch das Mahlen eingestellte nanokristalline Kornstruktur instabil ist und sich bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung entweder durch Rekristallisation oder durch Kornwachstum ändert. Das Kupferkornwachstum in den kompakten Proben wird im wesentlichen durch die Dispersoide bestimmt.

4.1.5. Weitere durch die ausgearbeitete Methode hergestellte ODS-Werkstoffe

In dieser Arbeit wurden zusätzlich ODS-Kupferwerkstoffe mit 3(vol.)%CaO und 3(vol.)%CeO₂ hergestellt. Eine Mahldauer von 20 h, als optimal für das MA des ODS Werkstoffs Cu-3(vol)%Y₂O₃ ermittelt, wurde für die Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung von CaO- und CeO₂ – Dispersoiden in der Kupfermatrix als ausreichend angenommen. In der Abbildung 4.11 ist die Struktur des Cu-3(vol.)%CaO ODS-Pulvers mit gleichmäßiger Calciumoxidverteilung dargestellt. Diese homogene Dispersoidverteilung wurde nach 20 Stunden MA erreicht. Härtemessungen an den Cu-3(vol.)% CeO₂ Pulvern bei verschiedener Mahldauer weisen eine ähnliche Härteänderung auf wie am Cu-3(vol.)%Y₂O₃ ODS-Werkstoff (siehe Abb.4.12) bestimmt.

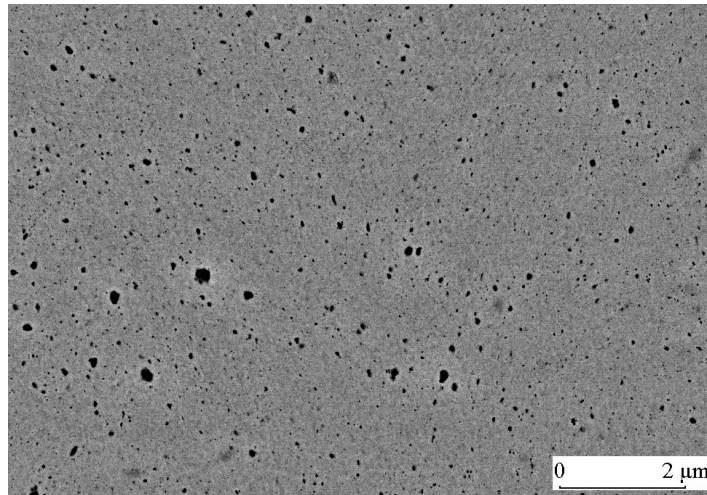


Abb. 4.11: REM-Aufnahme des Cu-3(vol.)%CaO Werkstoffes nach 20 h MA

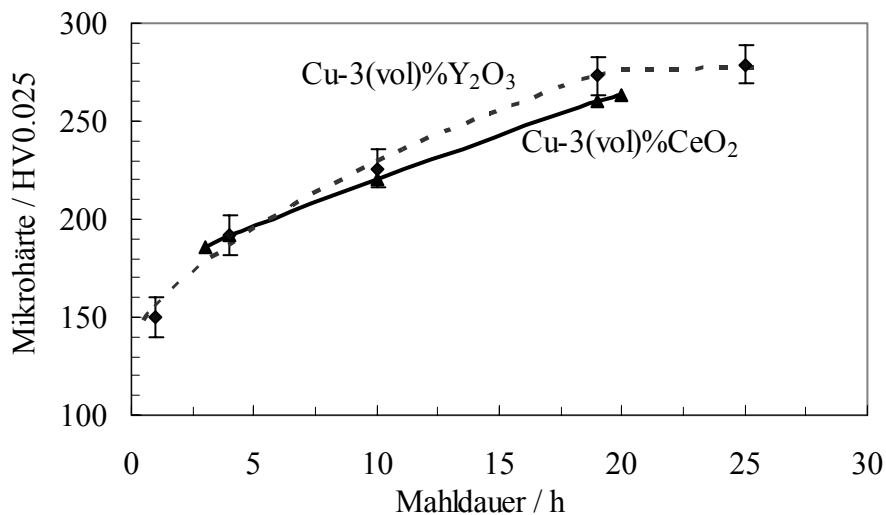


Abb. 4.12: Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit der Pulver von der Mahldauer

4.1.6. Verunreinigung der ODS-Kupferpulver während des Mahlens

Ein höherer Energieeintrag beim Mahlen führt zum Abrieb des Mahlbehälters und der Mahlkugeln. Die Verunreinigungen durch das Material des Mahlbehälters wie Eisen- oder Wolframkarbidteilchen führen zur Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit. Außerdem werden beim Zerkleinerungsprozess des Pulvers immer neue Metalloberflächen freigelegt. Diese Oberflächen sind sehr reaktiv, wodurch es fortlaufend zur Adsorption von Gasen aus der umgebenden Mahlatmosphäre kommt. In der Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse des Cu-3(vol.)%Y₂O₃ Pulvers aufgelistet. Das durch Abrieb von Mahlkugeln eingemahlene Eisen ist meistens in Form von groben eisenchromhaltigen Teilchen existent (vgl. Abb.4.13). Trotz Bearbeitung in einer Argonschutzgasatmosphäre wird das Kupferpulver mit

Sauerstoff verunreinigt. Das bedeutet, dass die Verwendung von sauerstoffarmen Kupferausgangspulvern für die ausgewählte Herstellungstechnologie nicht erforderlich ist. Im folgenden Abschnitt werden die Mahlversuche mit dem Kupferpulver dargestellt, welches im Ausgangszustand einen Sauerstoffgehalt von 0,2 ma. % aufwies.

Tabelle 4.1: Ermittelte Gehalte an Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Eisen im Cu-3(vol.)%Y₂O₃ Pulver nach 20 h MA

Pulver	O*, ma. %	N, ma. %	H**, ma. %	Fe, ma. %
Cu-3(vol.)%Y ₂ O ₃	0,72	0,0005	0,0009	0,05

*) Die Angabe des Sauerstoffgehaltes bezieht sich auf dem gesamten Sauerstoffgehalt einschließlich als Y₂O₃ gebundenen Sauerstoff

**) Hier wird nur der Wasserstoffgehalt, der auf Entweichen von atomar „getrapptem“ H oder H₂-Molekülen und nicht auf wässrige oder andere Verunreinigungen zurückzuführen ist, angegeben.

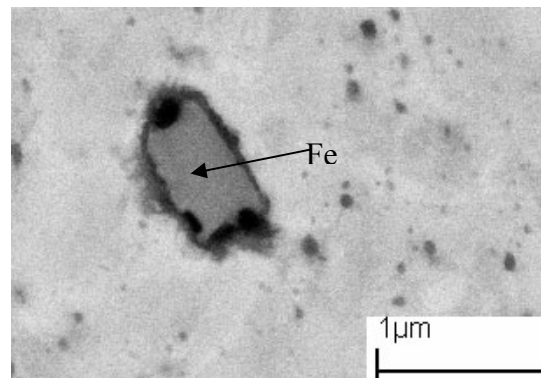


Abb. 4.13: REM-Aufnahme von Cu-3(vol. %) Y₂O₃ mit Eisenteilchen

4.1.7. Ergebnisse des mechanischen Legierens mit sauerstoffreichem Kupferausgangspulver

Durch das mechanische Legieren von sauerstoffreichem Kupfer (SV-Cu) mit Yttriumoxidzusatz wurde eine homogene Dispersoidverteilung bei den Mahlbedingungen, die für sauerstoffarmes Kupfer als nicht verwendbar bezeichnet wurden, erreicht. In der Abbildung 4.14 sind diese Mahlversuche dargestellt.

Beim Mahlen ohne zusätzliche Abkühlung in einem Stahlbehälter wird eine homogene Oxidteilchenverteilung nach 80 Stunden MA erzielt. Durch diese lange Mahldauer werden die ODS-Pulver stark mit Sauerstoff verunreinigt. Der Sauerstoffgehalt steigt während des Mahlens bis auf 1,5 ma. % an.

Das Mahlen in einem Wolframkarbidbehälter führte gleichfalls zur Erzielung einer homogenen Oxidverteilung. Die homogene Oxidverteilung wurde nach 30 h MA

erreicht. Beim Mahlen in einem WC-Behälter wird das Pulver stark durch Wolframkarbid verunreinigt (siehe Abb.4.15). Der durch chemische Analyse ermittelte Massenanteil von Wolfram beträgt dann ca. 1,5 ma. %.

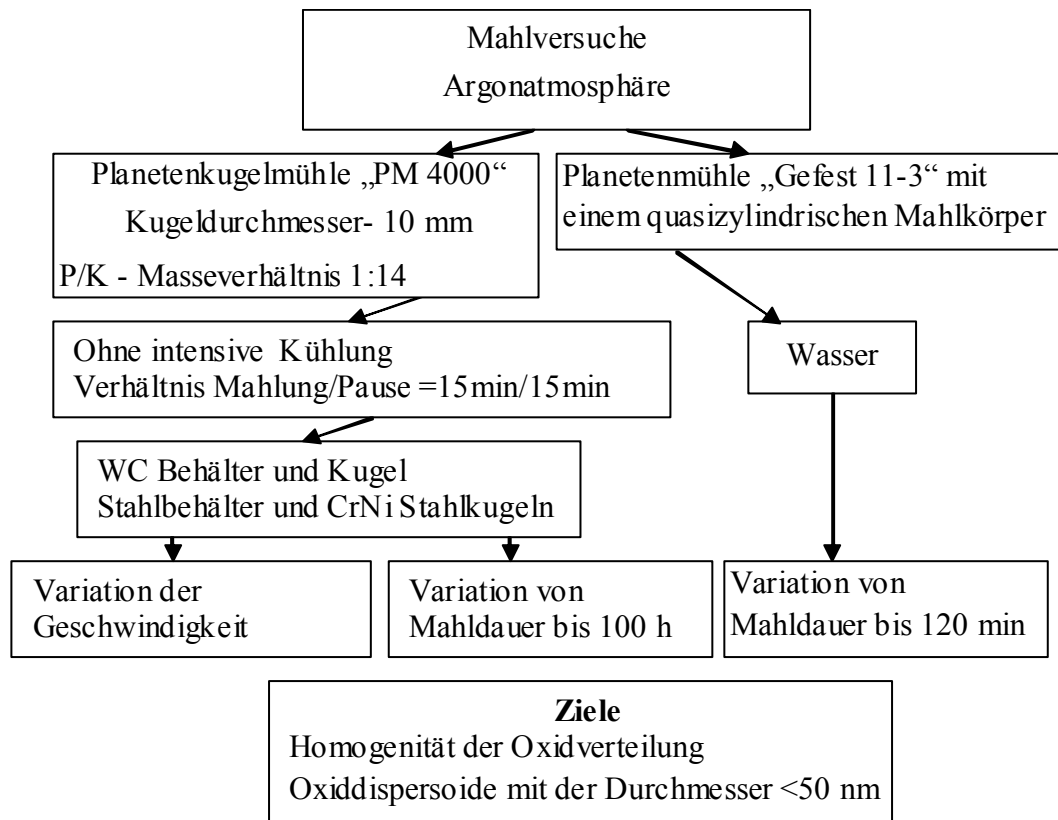


Abb.4.14: Übersicht von Mahlversuchen mit durch Sauerstoff verunreinigtem Kupferpulver (SV-Cu)

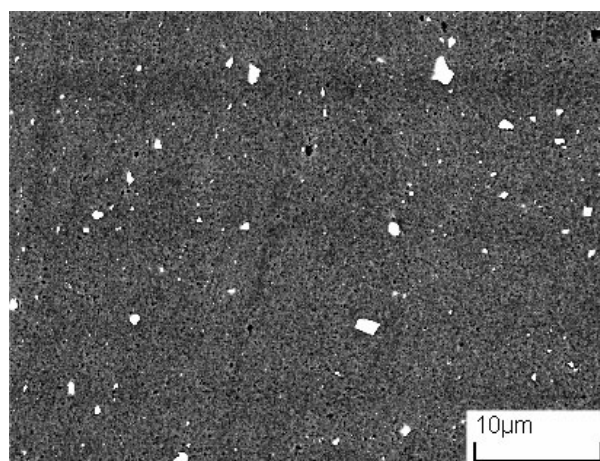


Abb. 4.15: REM-Aufnahme von 3(vol.%)Y₂O₃ Kupferwerkstoff nach 30 Stunden MA in Wolframkarbidmahlbehälter (weiße Teilchen - Wolframkarbid)

In der Abbildung 4.16 wird die Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von der Mahldauer in zwei unterschiedlichen Mühlen verglichen. Bei der Bearbeitung in der Planetenmühle „Gefest 11-3“ wurde eine Mikrohärtigkeit von ca. 270 HV0.025 schon nach 90 min. MA (siehe Abb.4.16) erreicht. Zum Vergleich, dieses Härteniveau wird beim mechanischen Legieren in der Kugelmühle „PM 4000“ nur nach 20 h MA bei Stickstoffabkühlung erzielt.

Die Abbildung 4.17 zeigt die durch diese Mahlung entstandene Dispersoidverteilung. Es ist zu erkennen, dass nach 90 min MA in der Planetenmühle „Gefest 11-3“ eine homogene Dispersoidverteilung erzielt wurde.

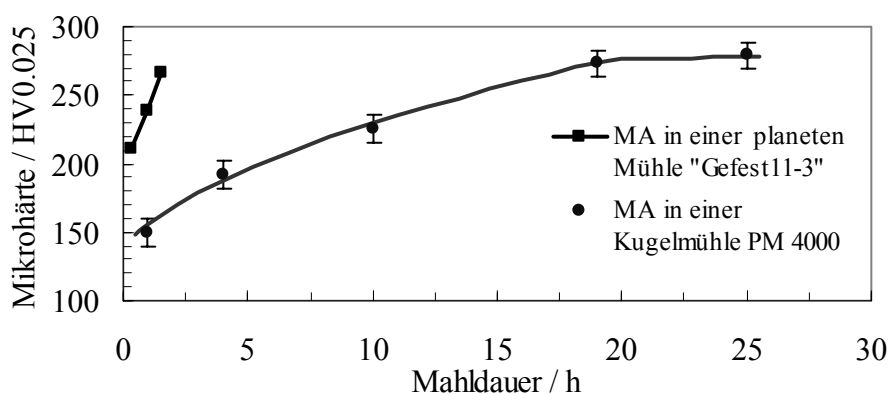


Abb. 4.16: Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit der Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Pulver von der Mahldauer

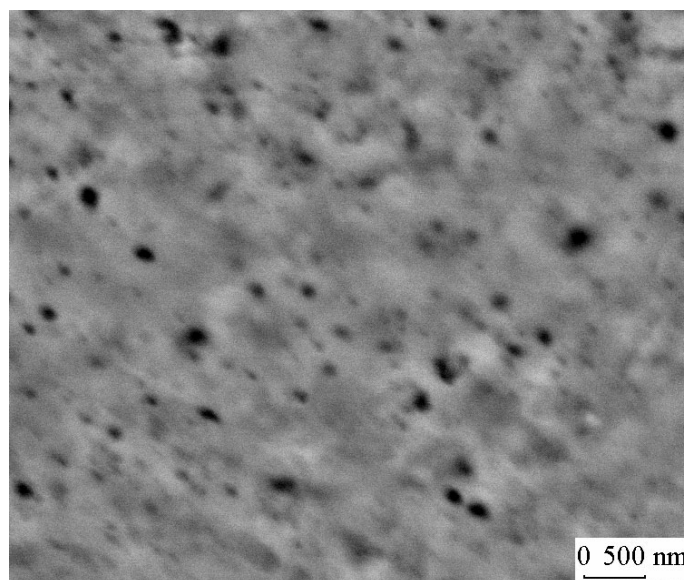


Abb. 4.17: REM-Aufnahme von 3(vol.%)Y₂O₃ Kupferwerkstoff nach 90 min. MA in einer Planetenmühle „Gefest 11-3“

Die Abbildung 4.17 zeigt die durch diese Mahlung entstandene Dispersoidverteilung. Es ist zu erkennen, dass nach 90 min MA in der Planetenmühle „Gefest 11-3“ eine homogene Dispersoidverteilung erzielt wurde. In der Arbeit von Kudashov [Kud00] wurde eine homogene SiC-Partikelverteilung in einem Kupfermatrixverbundwerkstoff schon nach 20 min MA in der Planetenmühle „Gefest 11-3“ erreicht. Die hohe Zerkleinerungs- und Vermischungsgeschwindigkeit ist auf die Verwendung eines schweren quasizylindrischen Mahlkörpers und auf eine hohe Umdrehungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Die hohe Umdrehungsgeschwindigkeit gewährleistet eine gleichmäßige Pulververteilung auf der Gefäßwand und die spezifische Geometrieform des Mahlkörpers führt dazu, dass bei jeder Umdrehung alle Pulverteilchen verformt werden. Außerdem wird die Zerkleinerung sowohl durch den Stoß als auch durch die Reibung vollzogen. Die Verwendung dieser Mühle kann eine sehr hohe wirtschaftliche Bedeutung haben, weil die Produktivität durch eine zehnfache Abnahme der Mahldauer stark ansteigt. Eine kurze Mahldauer führt auch zu einer geringeren Sauerstoffverunreinigung des Pulvers. Der Sauerstoffgehalt stieg nach 90 min. MA nur auf 0,08 ma. % an.

4.2. Kompaktierung von ODS Kupferpulver

4.2.1. Einführung

Die Konsolidierung des mechanisch legierten Pulvers ist der zweite wichtige Schritt der Herstellung von ODS Kupfer. Die Konsolidierung hat zum einen zum Ziel eine vollständige Verdichtung des Pulvers zu erreichen, und zum anderen eine homogene und feine Dispersoidverteilung zu erhalten. Das Kupfergefüge soll nach der Konsolidierung feinkristallin bleiben. Kompaktierung und Gefügeeinstellung sind eng miteinander verknüpft, da sich mit geeigneten Kompaktierungsparametern sich gezielt Keime für eine anschließende Rekristallisation bilden lassen, bzw. sich direkt das gewünschte Gefüge einstellen lässt.

4.2.2. Auswahl der Herstellungstechnologie und Optimierung von Herstellungsparametern

Strangpressen und Warmpressen sind oft verwendete Methoden zur Herstellung von kompakten Proben aus ODS-Werkstoffen. Strangpressen und Warmpressen werden verwendet, um die kompakte Probe mit der relativen Dichte von etwa 1 und mit kontrollierbarem Mikrogefüge herzustellen [Upa97]. Die stranggepressten, dispersionsverfestigten Werkstoffe weisen eine signifikante Kornstreckung in der Strangpressrichtung auf, z.B. dispersionsverfestigte Aluminiumlegierungen [Rös92]. Obwohl es schon lange bekannt ist, dass die Kriechfestigkeit durch die Erzeugung von in der Spannungsrichtung korngestrecktem grobkristallinem Gefüge in den ODS-Werkstoffen verbessert wird [Wil72] und sogar ein Modell zur Auswirkung des GAR (GAR *engl* Grain Aspect Ratio) auf die Festigkeit entwickelt wurde [Fra68], kann die korngestreckte Struktur eine modellgemäße Beschreibung der Hochtemperatureigenschaften im submikrokristallinen Zustand erschweren. Aus diesen Gründen wurde das Warmpressen als Herstellungsmethode ausgewählt. Diese Technik kombiniert die Kompaktierung und Sinterung in einem Herstellungsschritt. Ein weiterer großer Vorteil des Warmpressens ist eine relative Unabhängigkeit des Verdichtungsprozesses von der Pulvergröße bzw. von der Pulvergrößenverteilung, die sehr wichtig bei der Kaltkompaktierung und beim nachfolgenden Sintern ist. Die Eigenschaften von kompakten Proben sind im Wesentlichen von der Presskraft, der Temperatur und der Kompaktierungszeit abhängig. In der vorliegenden Arbeit wurde die

relative Dichte der kompakten Proben als wichtigstes Kriterium bei der Optimierung der Herstellungstechnologie betrachtet. Der Einfluss von Warmpressparametern auf die Dichte wurde exemplarisch anhand der Legierung Kupfer mit 3(vol.%) Y_2O_3 bestimmt. Die dadurch ermittelten optimalen Pressbedingungen wurden auf die anderen Cu-Oxid-Systeme übertragen. Die Presskraft wurde aus folgenden Überlegungen ausgewählt. Das Pulver wird schnell und homogen verdichtet, wenn die Presskraft größer als die Fließspannung des Materials bei der Presstemperatur ist, da in diesem Fall die Dichteerhöhung nicht durch diffusionskontrollierte Massenübertragung an der Kontaktfläche von gepressten Pulverteilchen, sondern durch plastisches Fließen von Pulverteilchen hervorgerufen wird (siehe Abb. 4.18d). Bei diesem Vorgang ist eine Matrixatomdiffusion für die Verschweißung der verformten Pulverteilchen untereinander notwendig.

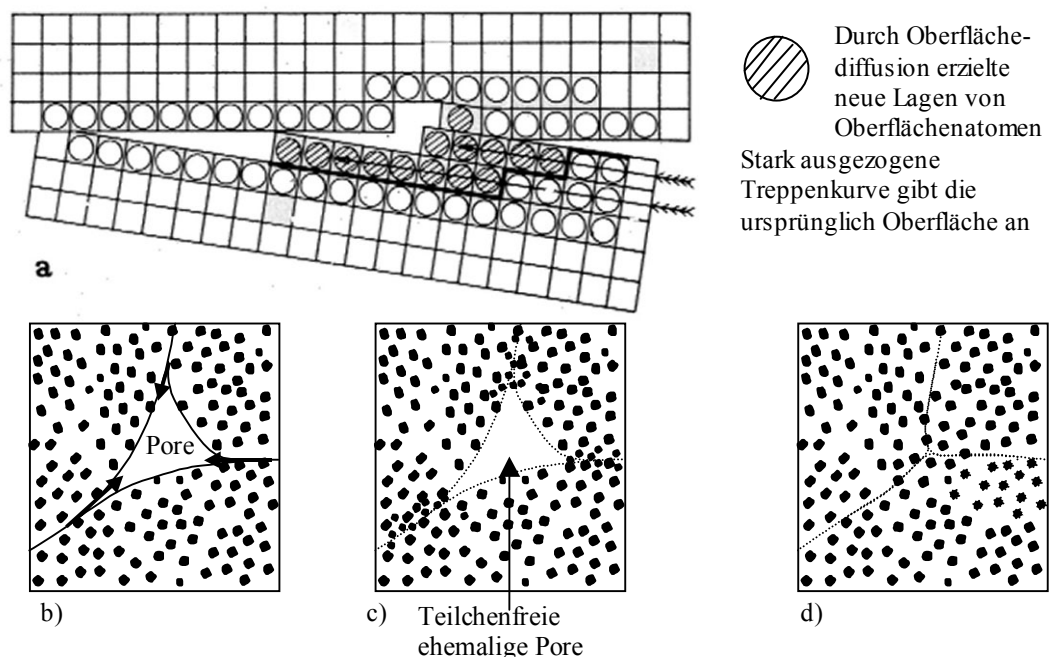


Abb.4.18: Prozesse bei dem Warmpressen oder bei der Sinterung

- a) Wanderung von Oberflächenatome (nach Sauerwald) [Die67]
- b) Pore vor Verdichtung c) durch Sintern ausgeheilte Pore (teilchenfrei)
- d) durch Warmverformung der Pulverteilchen ausgeheilte Pore

Wenn sich Pulverteilchen während des Pressens langsam beziehungsweise gar nicht verformen, entsteht eine Inhomogenität in der Oxidteilchenverteilung und die Rekristallisation kann ausgelöst werden. Es ist bekannt, dass die Oberflächenatome besonders an Kanten, Ecken oder spitzen Vorsprüngen schlecht gebunden sind und deshalb

auch leicht aus dem Atomverbund herausgelöst werden können. Der Sintervorgang verläuft über die Oberflächendiffusion, die an den Berührungspunkten entsprechend Abbildung 4.18a beginnt. Die Kupferatome an der Kontaktfläche von ODS-Teilchen wandern zu den Poren und bilden Bereiche aus reinem Kupfer. Die Oxidteilchen können dabei nicht mitwandern und bleiben an Kontaktpunkten, wo es aufgrund des Auswanderns von Kupferatomen zu einer Anhäufung von Oxidteilchen kommt. (vgl. Abb. 4.18c).

In der Arbeit von [Bot00] wurden beispielweise kupfer- und niobreiche Bereiche im Cu - 20 % Nb Verbundwerkstoff nach dem Warmpressen beobachtet (Abb. 4.19). Die dunkleren kupferreichen Bereiche werden als frühere Poren betrachtet.

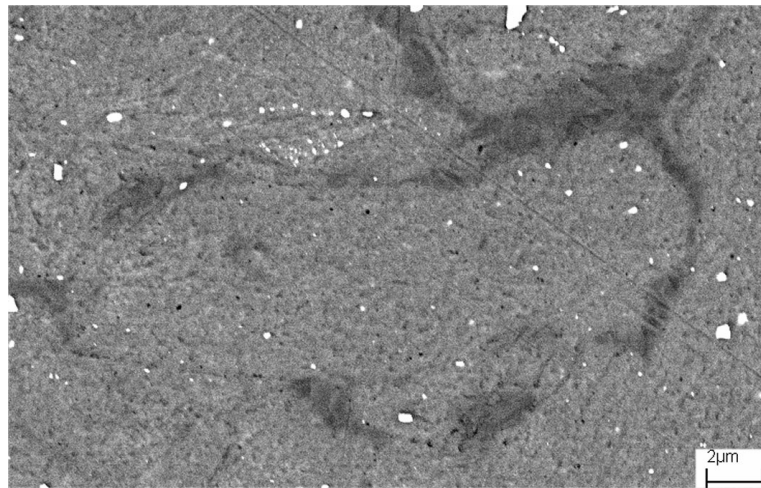


Abb. 4.19: Mikrostruktur der bei 700°C kompaktierten Probe der Cu - 20 % Nb Legierung [Bot00]

Obwohl die Hochtemperatureigenschaften der in der vorliegenden Arbeit hergestellten ODS-Kupferwerkstoffe zunächst nicht bekannt war, kann die Festigkeit des Pulvers bei Raumtemperatur näherungsweise aus der Pulverhärte abgeschätzt werden. (Festigkeit \approx ca. 3HV [Scha96]). Die Pulvermikrohärte 0.025HV beträgt 270, das entspricht einer Festigkeit von etwa 810 MPa. Unter Berücksichtigung der Festigkeitsabnahme bei erhöhter Temperatur wurde die Presskraft auf 500 MPa reduziert. Bei der Auswahl des Temperaturbereiches der Kompaktierung wurde darauf geachtet, dass eine hohe Temperatur zur Rekristallisation oder zu schnellem Kornwachstum und zu den obengenannten Entmischungsprozessen führen kann. Auf der anderen Seite ist bei niedrigeren Temperaturen eine lange Presszeit für die Erzielung einer

hohen Dichte notwendig. In der Tabelle 4.2 wurden die Ergebnisse der Optimierung der Kompaktierungstechnologie zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Übersicht zu den Warmpressparametern

Probennummer	Temperatur, °C	Presszeit, min	Relative Dichte, % der theoretischen Dichte
1	500	20	90
2	500	30	92
3	600	10	95
4	600	20	98,5
5	600	30	98,5
6	700	20	96
7	700	30	96

Durch die Kompaktierung bei 500 °C wurde die vollständige Verdichtung nicht erreicht. Die Abnahme der relativen Dichte bei der Kompaktierung bei 700 °C im Vergleich zur Kompaktierung bei 600 °C wird in Abschnitt 4.2.3 diskutiert. Die höchste Dichte der kompakten Proben wurde nach dem Warmpressen bei 600 °C erzielt. Dabei wurde festgestellt, dass nach der Kompaktierung schon innerhalb von 10 Minuten eine relative Dichte von 95 % erreicht wird und die Verlängerung der Presszeit von 10 auf 20 Minuten zu einer weiteren Verdichtung führt.

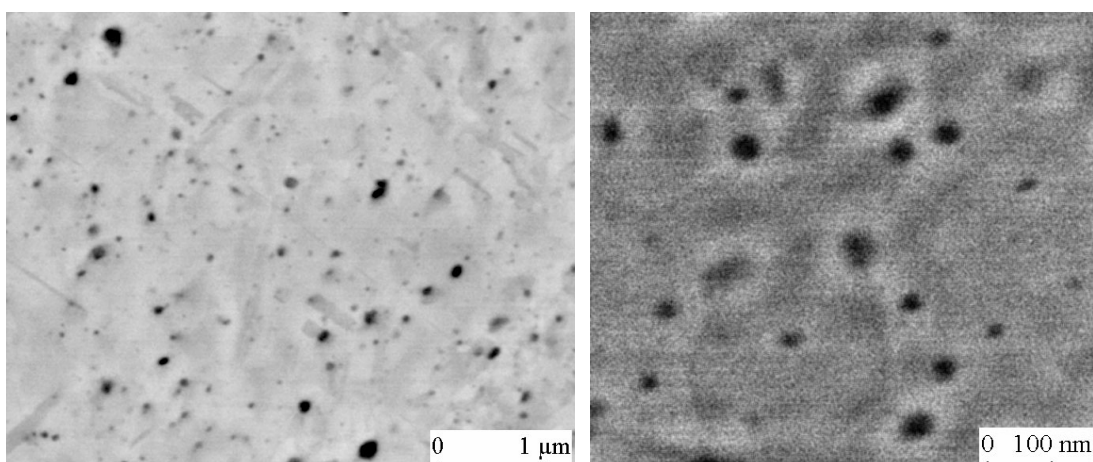


Abb. 4.20: REM-Aufnahmen von Cu-3(vol)% Y_2O_3 ODS- Kupferlegierungen
a) im Mikrobereich b) im Nanometerbereich

Die maximal erzielbare relative Dichte beträgt 98,5 % und wurde nach dem Warmpressen bei 600 °C für 20 bzw. 30 min. erhalten. Die Strukturanalyse von kompakten Proben zeigte, dass die homogene Oxidpartikelverteilung sowohl im Mikro- als auch im Nanometerbereich (vgl. Abb. 4.20a, b) erhalten bleibt und die Kompaktierung keine sichtbare Oxidvergrößerung verursachte.

4.2.3. Stabilität von kompakten Proben nach thermischer Auslagerung

Für die Beurteilung der thermischen Stabilität des Gefüges und damit der Eigenschaften nach thermischer Beanspruchung wurde eine Legierung Cu-3(vol.)%Y₂O₃ im Temperaturbereich von 500 °C – 1000 °C eine Stunde wärmebehandelt. Als erstes Kriterium der Strukturänderungen dienen Härtemessungen (HV). Die Härte bei Raumtemperatur nach thermischer Auslagerung bei Temperaturen bis zu 800 °C (eine Stunde Glühzeit) ist in Abbildung 4.21 dargestellt.

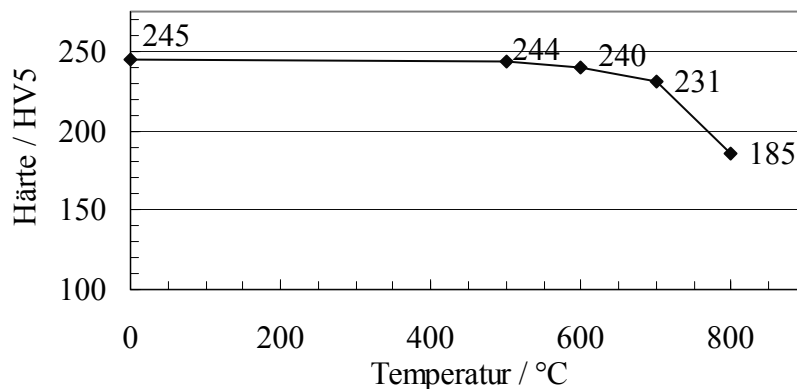


Abb. 4.21: Härte bei Raumtemperatur nach thermischer Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen für 1 h Glühzeit, gemessen an Cu-3(vol.)% Y₂O₃

An der untersuchten Legierung konnte kein signifikanter Härteabfall bis zu einer Wärmebehandlungstemperatur von 700 °C (ca. 0,71 T_m) festgestellt werden. Erst bei einer Glühtemperatur > 700 °C nimmt die Härte signifikant ab. Ein Härteabfall nach der Glühung bei 800 °C kann nicht durch Oxidvergrößerung hervorgerufen werden, da die Oxidteilchen sogar nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C stabil sind (siehe Abschnitt „Gefügecharakterisierung“). Um den Härteabfall bei 800 °C zu erklären, wurde das Modell des thermisch aktivierten Losreißen der Korngrenzen von kleineren Teilchen in Betracht gezogen. Nach Gore [Gor89] kann ein Kornwachstum für den Fall des thermisch aktivierten Losreißen von den Korngrenzen möglich sein. Die für diesen Prozess notwendigen Parameter (hohe Temperatur: 0,7 T_m; geringe

Teilchengröße: $r < 10$ nm) sind mit denen der hier vorliegenden Legierung vergleichbar. Der Prozess des Kornwachstums auf Basis des thermisch aktivierten Losreißen der Korngrenzen von Teilchen wird mit einer Arrhenius-Gleichung beschrieben. Für Cu-3(vol.%)Y₂O₃ bedeutet dies, dass das thermisch aktivierte Losreißen der Korngrenzen von den Dispersoiden schon ab 700 °C möglich wird. Die metallographische Linearanalyse bestätigt das Kupferkornwachstum. Die Kupferkorngröße wächst durch die Wärmebehandlung bei 800 °C von 120 bis auf 200 nm an. Das in [Gor98] dargestellte Modell zeigt, dass bei konstanter Temperatur und konstantem Dispersoiddurchmesser die Korngröße stark vom Volumenanteil abhängig ist. Ein hoher Volumenanteil an Yttriumoxid ist notwendig, um die Korngrößen bis zu höhere Temperatur zu erhalten.

Die Härtemessungen an den bei 900 °C und 1000 °C geglühten Proben wurden nicht durchgeführt, weil die Proben während der thermischen Beanspruchung sich aufblähen. In Abb. 4.22a werden Proben nach dem Warmpressen und nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C im Wasserstoff und im Vakuum dargestellt. Es ist eine Formänderung der Proben deutlich zu erkennen. Die innere Struktur der aufgeblähten Probe weist auf die Anwesenheit von Makro- und Mikroporen hin (vgl. Abb. 4.22b). Zur Klärung der Blasen- oder Porenbildung nach der Wärmebehandlung war es demzufolge notwendig, die Gasgehalte verschieden gemahlener und wärmebehandelter Pulver genauer zu analysieren (Abschnitt 4.2.4).

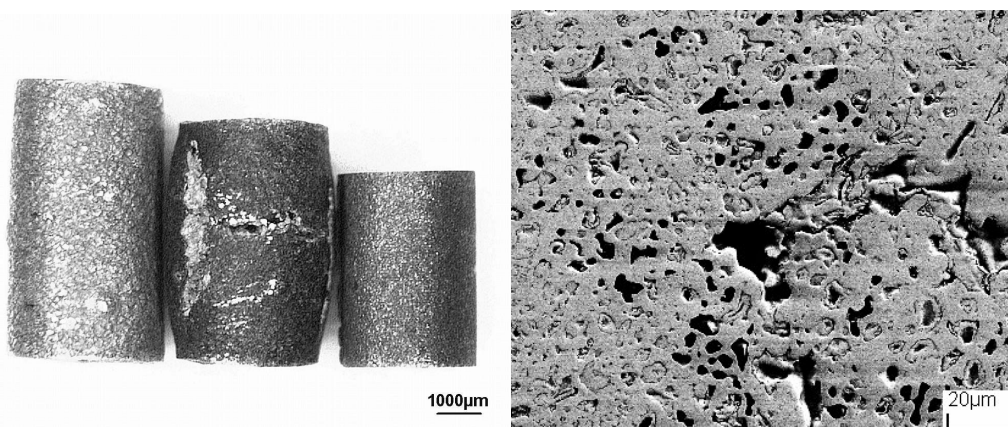


Abb. 4.22: a) Kompakte Proben nach Warmpressen und nach anschließender Glühung im Wasserstoff bzw. im Vakuum (von rechts nach links) b) innere Struktur der aufgeblähten Probe mit Makro- und Mikroporen

4.2.4. Herabsetzung des Verunreinigungsgehaltes von ODS-Kupferpulver

Beim Zerkleinerungsprozess des Pulvers werden fortwährend neue Metalloberflächen freigelegt. Diese Oberflächen sind sehr reaktiv, wodurch es während des Mahlens laufend zur Adsorption von Gasen aus der umgebenden Atmosphäre kommt. Für Kupfer ist die Verunreinigung durch Sauerstoff und Wasserstoff besonders schädlich. Aufgrund eines erhöhten Gehaltes an Wasserstoff und Sauerstoff kann die sogenannte „Wasserstoffkrankheit“ [Die67] bei der Rekrystallisationsglühung oder bei einer Hochtemperaturbeanspruchung auftreten. Bei der Hochtemperaturbeanspruchung reagiert der Wasserstoff mit dem Kupferoxid und/oder mit dem atomaren Sauerstoff. Durch diese Reaktion bildet sich Wasserdampf. Da der Wasserdampf im Kupfer jedoch nicht löslich ist und ein erhebliches Volumen einnimmt, kommt es an den Reaktionsstellen infolge der hohen Gasdrücke zu Trennungen - meist an den Korngrenzen - und zu Gefügelockerungen, die das Kupfer brüchig und für technische Anwendungen völlig wertlos machen können.

In der Abbildung 4.23 ist zu erkennen dass der Sauerstoffgehalt im Pulver mit der Mahldauer linear zunimmt. In einigen Versuchen stieg der Sauerstoffgehalt nach 25 h Mahldauer bis ca. 1,2 ma. % an. Bei Mahlversuchen mit verschiedenen Dichtungen zwischen dem Mahlbehälter und der Deckel wird das Pulver durch Sauerstoff unterschiedlich verunreinigt. Der geringste Verunreinigungsgrad wird erreicht, wenn Gummi- und Bleidichtungen in Kombination verwendet werden. In diesem Fall beträgt der Sauerstoffgehalt 0.2 ma. %. Die Angabe des Sauerstoffgehaltes bezieht sich auf dem gesamten Sauerstoffgehalt einschließlich Sauerstoff, der als Y_2O_3 gebunden ist.

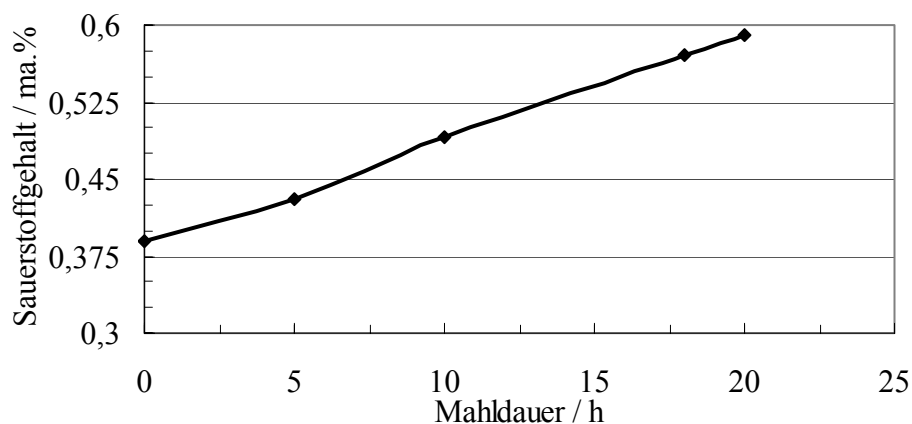


Abb. 4.23: Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes von der Mahldauer gesamter Sauerstoffgehalt einschließlich als Y_2O_3 gebundenen Sauerstoff

Durch das Mahlen wird das Pulver auch durch Wasserstoff verunreinigt. Der Wasserstoffmassenanteil beträgt nach 20 h MA ca. 10^{-5} ma. %. Schon diese geringe Verunreinigung durch Wasserstoff verursacht die „Wasserstoffkrankheit“ in den ODS-Kupferwerkstoffen bei der Wärmebehandlung und führt zum Aufblähen der Probe, sogar bei Glühung im Vakuum (vgl. Abb. 4.22a, rechts).

Damit die „Wasserstoffkrankheit“ vermieden wird, ist es notwendig den Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalt zu reduzieren. Das Pulver kann z.B. in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht werden, um den Sauerstoffgehalt zu senken. Um den Wasserstoffgehalt zu reduzieren, muss die Glühung im Vakuum durchgeführt werden. Durch die Vakuumglühungen wurde eine Verringerung des Wasserstoffgehaltes im Pulver festgestellt, so z.B. nach einstündiger Glühung bei 700 °C um den Faktor 12. Trotzdem wird die Verringerung des Sauerstoffgehaltes der Wasserstoffgehaltsreduzierung vorgezogen. Infolge seines geringen Atomvolumens ist die Diffusionskonstante des Wasserstoffes im Kupfer sehr hoch, so dass der Wasserstoff aus der umgebenden Atmosphäre schneller als der Sauerstoff in das Kupfer bei Hochtemperaturbeanspruchung eindringen kann. Dies führt wiederum zur gefürchteten Wasserstoffkrankheit.

Die in der Literatur empfohlene vierstündige Glühung unter Wasserstoffatmosphäre (unterhalb 400 °C [Zwi61]) führt nicht zu einer wesentlichen Reduzierung des Sauerstoffgehaltes. Diese Glühparameter wurden für Kupferwerkstoffe, die mit keramischen Partikeln gemischt waren, verwendet. In diesem Fall liegt der Sauerstoff auf der Oberfläche der Pulvern entweder als Oxid oder als Hydroxylgruppe bzw. als atomarer Sauerstoff vor. Es ist zu vermerken, dass nach dem mechanischen Legieren der Sauerstoff nicht nur auf der Oberfläche des Pulvers eingelagert wird, sondern durch das ständige Zerkleinern und Verschweißen, sind die Sauerstoffatome auch in die Pulverteilchen eingemahlen worden. Mittels der röntgenographischen Phasenanalyse wurde ermittelt, dass sich die Cu_2O -Phase beim MA nur nach 25h Mahldauer in den Cu-3(vol.)% Y_2O_3 DS-Pulvern bildet. Nach kürzeren Mahlzeiten konnte Kupferoxydul röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass der Sauerstoff entweder sehr feine Oxidteilchen bildet, die röntgenographisch nicht detektiert werden können, oder in der Kupfermatrix gelöst wird. Durch das mechanische Legieren kann also im Kupfer eine große Menge (in Bezug zum Gleichgewichtszustand) Sauerstoff gelöst werden.

Aus diesen Überlegungen heraus sollten die Parameter der Reduzierungsglühung so ausgewählt werden, dass der Wasserstoff bei der gegebenen Temperatur in das gesamte Pulvervolumen eindringen kann. In der Literatur [Die67] wurde die Abhängigkeit der Eindringtiefe des Wasserstoffes in reines Kupfer bei verschiedenen Temperaturen und Glühdauern ermittelt. Dieser Befund ist in Abb. 4.24 dargestellt. Gemäß der Abbildung 4.24 und dem metallographisch ermittelten Radius der größten Pulverpartikel (ca. 300 μm) kann abgeschätzt werden, dass eine einstündige Glühung bei Temperaturen oberhalb 600 °C ausreichend ist, damit der Wasserstoff vollständig durch die größten Pulverpartikel diffundieren kann. Der Sauerstoffgehalt wird durch das nachfolgende Entweichen von Wasserdampf aus den Pulverpartikeln erheblich reduziert.

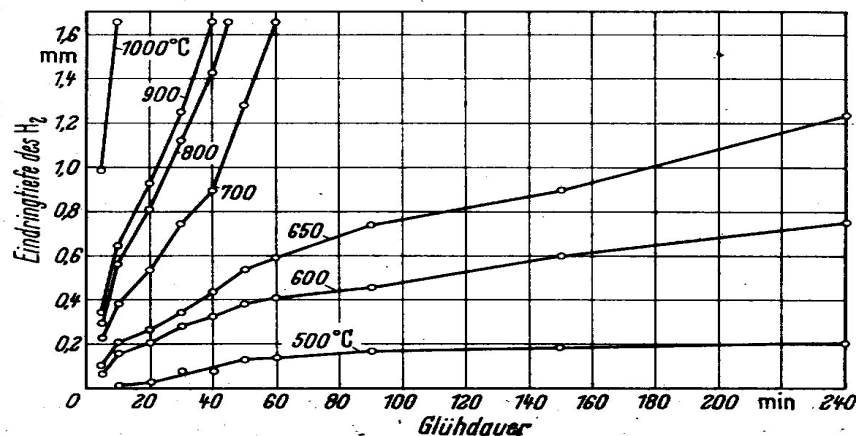


Abb. 4.24: Tiefe der „wasserstoffkranken Zone“ von Kupfer mit 0,06 % Sauerstoff nach einer Wasserstoffglühung bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten, (nach Dies [Die67])

Tabelle 4.3: Einfluss der Wasserstoffglühung bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten auf den Sauerstoffgehalt der Kupferpulver

	Ohne Wärmebehandlung	600 °C	700 °C		800 °C		900 °C
			60 min	120 min	60 min.	90 min	
1)	0,66	0,53	0,53	0,54	0,47	0,47	gesintert
2)	0,27	0,14	0,14	0,15	0,08	0,08	

- 1) Die Angabe des Sauerstoffgehaltes bezieht sich auf dem gesamten Sauerstoffgehalt einschließlich Sauerstoff, der als Y_2O_3 gebunden ist
- 2) Die Angabe der Sauerstoffverunreinigung durch das Mahlen

Die Ergebnisse der Reduktionsglühungen sind in der Tabelle 4.3 zusammengefasst und zeigen eine deutliche Reduzierung des Sauerstoffgehaltes nach der Glühung bei allen Temperaturen, wobei aber keine vollständige Reduktion des Sauerstoffes erreicht wurde. Der Sauerstoffgehalt nach der Glühung bei 900 °C wurde nicht ermittelt, weil diese Glühung zum Sintern der Pulver führt. Wie schon erwähnt wurde, führt das Sintern zum Entmischen und zur Entstehung von oxidfreien Bereichen. Deshalb kann eine Glühung bei 900 °C zur Reduktion des Sauerstoffes nicht eingesetzt werden. Die Erhöhung der Glühtemperatur von 600 °C auf 700 °C führt nicht zu einer weiteren Reduzierung des Sauerstoffgehaltes. Der Sauerstoffgehalt nimmt um 50 % auf 0,14 ma. % ab. Durch die Glühung bei 800 °C wird der Sauerstoffgehalt um fast 80 % auf 0,07 ma. % reduziert. Diese auf den ersten Blick erstaunlichen Ergebnisse lassen sich gut mit der Hilfe der Abbildung 4.21 und der Strukturuntersuchungen von wärmebehandelten ODS-Pulvern erklären. Bei diesen Glühbehandlungen werden die Pulverteilchen (Abb. 4.25a) aufgebläht und der restliche Sauerstoff befindet sich, teilweise in Verbindung mit Wasserstoff, in den Poren bzw. liegt

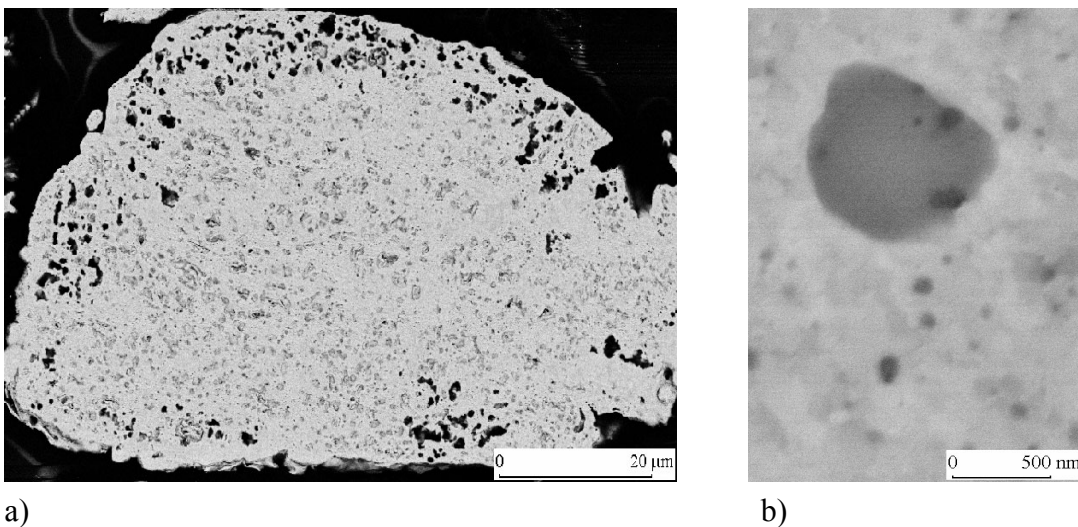


Abb. 4.25: REM-Aufnahme von geglühtem Cu-3(vol.)%Y₂O₃ Pulver (700°C, 0.5 Stunden), a) hochporöses Pulverteilchen, b) innere Struktur der hochporösen Teilchen

zum Teil als Kupferoxydul vor. Grobe Partikel mit einer Größe von ca. 0,5 μm wurden mittels EDX als Kupferoxide detektiert. (vgl. Abb. 4.25b). Bei kompakten Proben, die bis zu einer Temperatur von 700°C geglüht worden sind, ist kein wesentlicher Härteabfall erkennbar. Dieses Festigkeitsverhalten kann auf das Pulver übertragen werden, und es kann davon ausgegangen werden, dass der bei der Wärmebehandlung gebildete Wasserdampf in gleicher Form wie bei 600 °C bzw. bei

700 °C entweicht. Nach einer Glühung bei 800 °C fällt die Festigkeit erheblich ab und der Wasserdampf entweicht aus weiter innen liegenden Volumina des ODS-Pulvers. Die Glühung bei 700 °C und 800 °C innerhalb von 90 und 120 min. bringt keine weitere Senkung des Sauerstoffgehaltes.

Um die Wirkung des Sauerstoffgehaltes auf die Porositätserhöhung bei thermischer Beanspruchung zu überprüfen, wurden kompakte Proben aus Pulvern mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten hergestellt und danach bei verschiedenen Temperaturen wärmebehandelt. Die Ergebnisse der Dichtemessungen an diesen Proben sind in Abbildung 4.26 aufgetragen.

Die Abb.4.26 liefert eine Erklärung zur Frage, warum die Dichte der bei 700 °C kompaktierten Proben im Vergleich zur Kompaktierung bei 600 °C kleiner ist. Die Porosität nach der Kompaktierung bei 600 und 700 °C hängt vom Sauerstoffgehalt ab. Man kann annehmen, dass nach der Kompaktierung bei 600 °C und 700 °C die Dichte nahe bei 100 % ist und nur durch die Abkühlung von höheren Temperaturen bis Raumtemperatur die Porosität wesentlich zunimmt. Die Abhängigkeit der relativen Dichte vom Sauerstoffgehalt ist bei Temperaturen oberhalb 800 °C deutlich zu erkennen. Die Abhängigkeit der relativen Dichte vom Sauerstoffgehalt nach der Wärmebehandlung wird in einem Patententwurf „Herstellung von hochporösen ODS-Kupferwerkstoffen“ beschrieben [Mar02]. Der Sauerstoffgehalt beeinflusst auch die elektrische Leitfähigkeit von kompakten Proben. Zum Beispiel steigt die elektrische Leitfähigkeit um 10 % durch die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes von 0,2 bis auf 0,08 ma. % O₂ sie beträgt dann ca. 75 % IACS. Die Dispersoide wirken auch auf die elektrische Leitfähigkeit. Für die elektrische Leitfähigkeit χ eines Verbundwerkstoffes mit eingelagerten Teilchen wurde folgende theoretische Abschätzung getroffen [McI90]:

$$\chi = \chi_m \left(1 - \frac{3}{2} f\right) \quad (4.2)$$

Hierin bedeuten χ die elektrische Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes, χ_m die der Matrix und f der Volumenanteil der dispersen Phase. Bei 3(vol.)% des Oxides sollte die elektrische Leitfähigkeit nach Gleichung 4.3 bei ca. 95 % IACS liegen. Beim mechanischen Legieren stellen die eingebrachten Gitterverzerrungen und der aufgrund der Feinkörnigkeit erhöhte Korngrenzenanteil wesentliche Einflussfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit dar. Es wurde schon anhand der Röntgenprofilanaly-

se (Peakverschiebung) gezeigt, dass eine Mischkristallbildung des Eisens mit der Kupfermatrix beim mechanischen Legieren nicht auszuschließen ist.

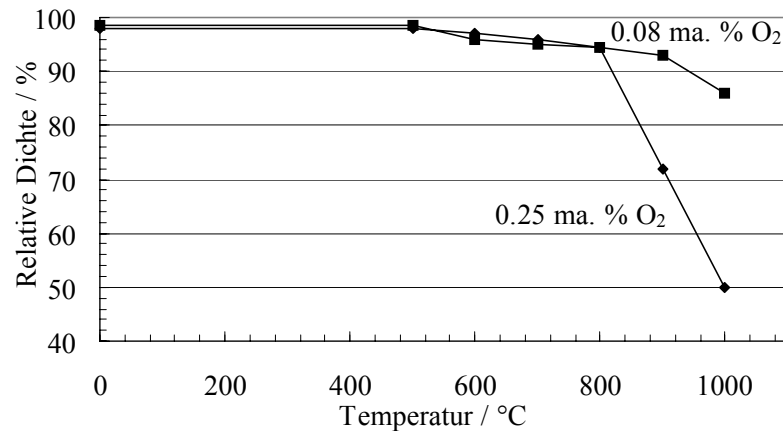


Abb. 4.26: Einfluss einer einstündigen Glühung von Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Pulvern mit verschiedenen Sauerstoffgehalten auf die relative Dichte

Um das Aufblähen der kompakten Probe bei der Durchführung von Hochtemperaturverformungsversuchen zu minimieren, wurde das Cu-3(vol.%)Y₂O₃, Cu-3(vol.%)CaO und Cu-3(vol.%)CeO₂ ODS-Pulver vor dem Warmpressen bei 600°C 1 Stunde in einer Wasserstoffatmosphäre geblüht. Nach dem Warmpressen beträgt die Härte 180 HV. Um einen noch größeren Festigkeitsabfall zu vermeiden, wurden bei der Reduzierungsglühungen der Pulver keine höheren Temperaturen angewendet.

4.3. Zusammenfassung der Herstellungstechnologie

Die entwickelte Herstellungstechnologie der nanokristallinen oxiddispersionsverfestigten Kupferlegierungen ist in Abb. 4.27 zusammengefasst.

Durch die ausgearbeitete Technologie wurde es möglich nanokristalline oxiddispersionsverfestigte Kupferlegierungen mit einer relativen Dichte von etwa 98% herzustellen. Die durch diese Technologie hergestellten Werkstoffe weisen eine homogene Dispersoidverteilung in der nanokristallinen Kupfermatrix auf.

Das Gefüge und die mechanische Eigenschaften der auf diese Art hergestellten Legierungen werden in den nächsten Abschnitten charakterisiert.

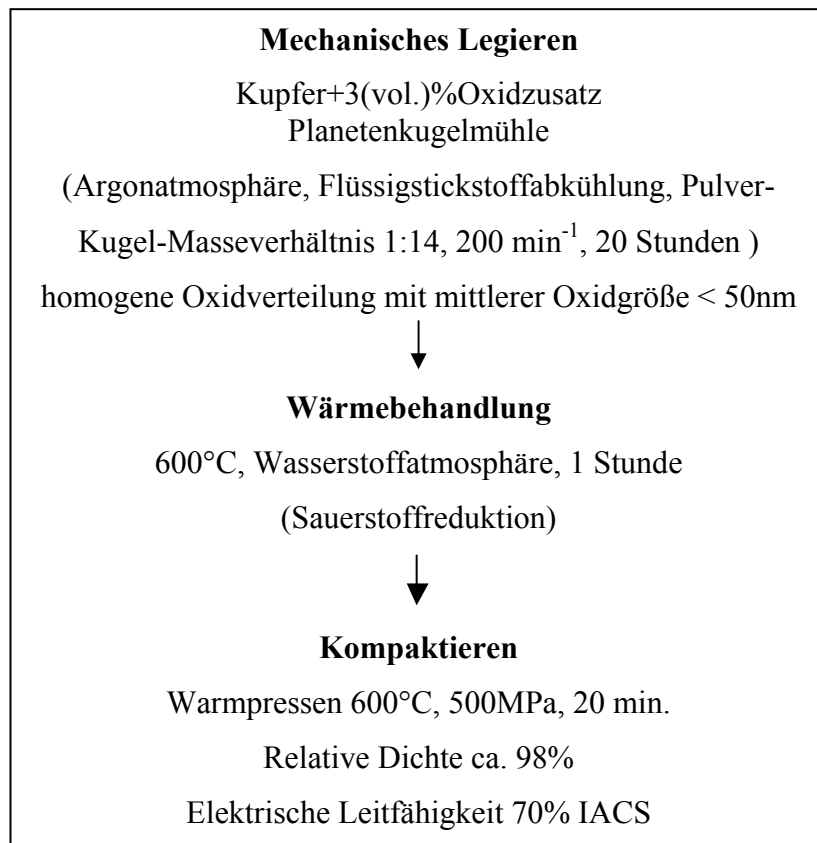


Abb. 4.27: Herstellungstechnologie oxiddispersionsverfestigter Kupferlegierungen

5 Gefügecharakterisierung von ODS Kupferwerkstoffen im kompakten Zustand

5.1. Grundlage zum Kornwachstum

Kornwachstum ist ein Prozess, dessen Triebkraft in der Reduktion der in den Korngrenzen gespeicherten Grenzflächenenergie liegt. Beim Kornwachstum unterscheidet man zwischen kontinuierlichem und diskontinuierlichem Kornwachstum. Bei kontinuierlichem Kornwachstum verschiebt sich die Größenverteilung der Körner zu größeren Werten, bei diskontinuierlichem Kornwachstum hingegen (sekundäre Rekristallisation) wachsen einige wenige Körner sehr schnell. Die Korngröße kann im Fall diskontinuierlichen Kornwachstums mehrere Millimeter erreichen. Bei kontinuierlichem Kornwachstum ist die Zunahme der Korngröße wesentlich geringer.

Korngrenzen sind mit einer Grenzflächenenergie verbunden. Im Streben nach Energieminimierung wird das System die Korngrenzenfläche möglichst zu verkleinern versuchen. Auf gewölbte Korngrenzenflächen wirkt ein in Richtung des Krümmungsmittelpunktes wirkender Druck

$$p_t = 2\gamma_k / R_k \quad (5.1)$$

γ_k - spezifische Korngrenzenenergie;

R_k - Krümmungsradius der Korngrenze [Scha96].

Die an einer gemeinsamen Kornkante angreifenden Korngrenzenergien $\gamma_{AB}, \gamma_{BC}, \gamma_{AC}$ stehen unter der Bedingung

$$\gamma_{AB} / \sin \gamma = \gamma_{BC} / \sin \alpha = \gamma_{AC} / \sin \beta \quad (5.2)$$

im Gleichgewicht (Abb.5.1)[Scha96]. In einphasigen Metallen sind die spezifischen Korngrenzenenergien sehr ähnlich, d.h. die Gleichgewichtskonfiguration ist durch ebene Korngrenzenflächen, die unter einem Winkel $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$ zusammenstoßen, gekennzeichnet („Bienenwabenstruktur“). In mehrphasigen Legierungen kann durch unterschiedliche Phasengrenzspannungen die Abweichung von 120° unter Umständen beträchtlich sein. Da das Gleichgewicht nach der Rekristallisation i.d. Regel nicht verwirklicht ist, ist der vielkristalline Werkstoff bestrebt, den Korngrenzen

zengleichgewichtswinkel und ebene Korngrenzen einzustellen. Das Streben nach Idealwinkeln ist die Triebkraft für kontinuierliche Kornvergrößerung. Wenn im zweidimensionalen Fall Sechsecke die Forderung nach einem Winkel von 120° bei gleichzeitiger vollständiger Raumfüllung einer Fläche erfüllen, so existiert keine dreidimensionale Figur die zur Kompensation der Grenzflächenspannungen bei gleichzeitiger Raumerfüllung führt. Bei dreidimensionaler Betrachtung ist die Realisierung des Gleichgewichtes nicht möglich, so dass immer eine Tendenz zur Korngrenzenbewegung existiert. Das Streben, dem Kräftegleichgewicht möglichst nahe zu kommen, führt zum Wachsen von Kristalliten mit konkav gekrümmten Kornflächen (Abb.5.2).

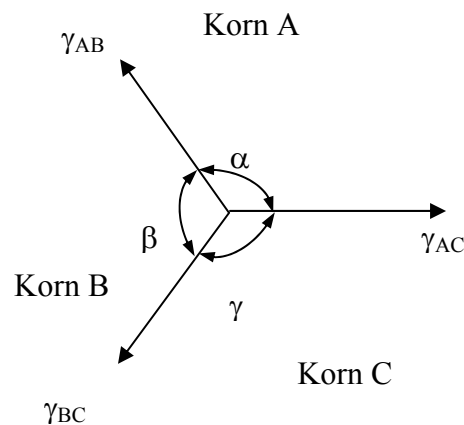


Abb.5.1: Aus drei Korngrenzen mit annähernd gleicher spezifischer Korngrenzenergie gebildete Kornkante (schematisch) (aus [Scha96])

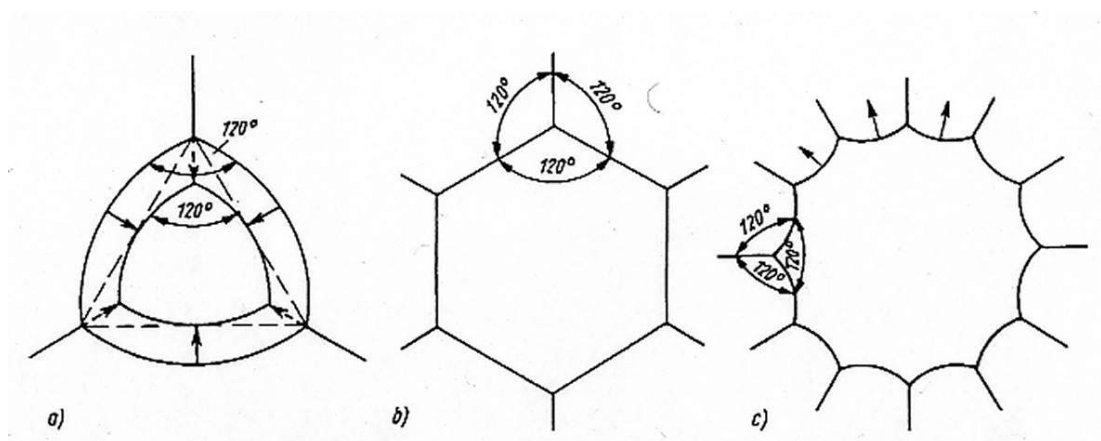


Abb.5.2: Schematische Darstellung der kontinuierlichen Kornvergrößerung (aus [Scha96]); a) sich verkleinerndes Korn; b) stabile Korngrenzenlage; c) wachsendes Korn

5.2. Einfluss von Zweitphasenteilchen auf Rekristallisation und Kornwachstum

Die Primärrekristallisation teilchengehärteter Legierungen kann im Vergleich zur teilchenfreien Matrix in Abhängigkeit des Teilchenradius und des -abstandes verzögert oder beschleunigt ablaufen, siehe Abbildung 5.3 [Hor78].

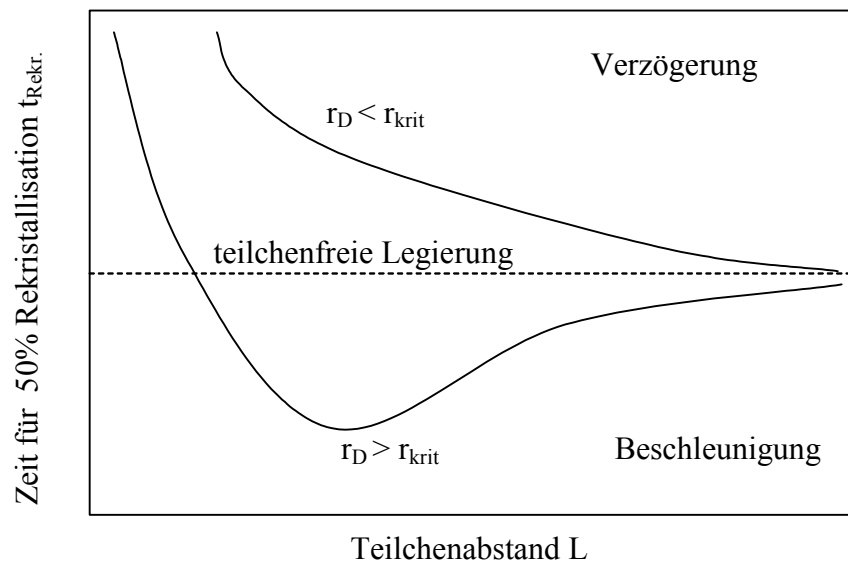


Abb. 5.3: Einfluss von Zweitphasenteilchen auf die Primärrekristallisation. Die Grenze zwischen „kleinen“ und „großen“ Teilchen liegt zwischen 0.1 und 0.15 μm [Hor78]

Unabhängig vom Legierungssystem wird dabei für große Partikel eine beschleunigte und für kleine Dispersoidteilchen eine verzögerte Rekristallisation beobachtet, wobei die Grenze bei einem Teilchenradius von 0.1 – 0.15 μm zu ziehen ist. In der Nähe von Zweitphasenteilchen nimmt generell die Versetzungsdichte zu und damit auch die Triebkraft für die Rekristallisation dieser Kristallite. Große Teilchen verursachen hohe Gitterkrümmungen und führen durch teilcheninduzierte Keimbildung zur Beschleunigung des Rekristallisationsprozesses. Kleine (in-/teil- und kohärente) Teilchen erhöhen zwar die Versetzungsdichte am stärksten, aber sie behindern wirksam die Versetzungsumlagerung, wodurch die Bewegung der Großwinkelkorngrenzen erheblich eingeschränkt und die Rekristallisation verzögert wird.

In ähnlicher Weise wird auch das Kornwachstum und damit die Korngrenzbeweglichkeit durch disperse Teilchen einer zweiten Phase erschwert. Beim Ablösen der Korngrenze von den in ihr befindlichen Teilchen muss für die Vergrößerung der Korngrenzfläche eine zusätzliche Energie aufgebracht werden. Dadurch erfährt die Korngrenze in Abhängigkeit vom Volumenanteil f_D und Radius r_D sphärischer, gleichgroßer und gleichmäßig verteilter Teilchen eine rückhaltende Kraft p_r [Haa94] mit

$$p_r = \frac{2}{3} \cdot \frac{f_D \cdot \gamma_k}{r_D} \quad (5.3)$$

Normales Kornwachstum ist nur dann möglich, solange die treibende Kraft p_t für Kornvergrößerung (Gleichung 5.1) größer als p_r ist. p_t wird allerdings wegen der Zunahme des Krümmungsradiuses R bei wachsenden Körnern kleiner. Wenn sich schließlich p_t und p_r kompensieren, erhält man in Abhängigkeit des Dispersoidsgrades einer feiner, thermisch stabiler Teilchen die Gleichgewichtskorngröße d_{krit} (auch „Zener-Korngröße“ genannt):

$$d_{\text{krit}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{r_D}{f_D} \quad (5.4)$$

5.3. Kupferkorngröße und Dispersoidgröße im kompaktierten Cu-3(vol)% Y₂O₃ ODS- Material

Nach dem Warmpressen von Cu-3(vol)% Y₂O₃ ODS- Pulver liegt mit einer relativen Dichte von $\rho_{\text{rel}} > 0,97 \rho_{\text{theoret}}$ ein weitestgehend porenfreier Werkstoff vor, dessen Gefüge lichtmikroskopisch nicht darstellbar ist. Anhand von hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopbildern ist es möglich, Aussagen über die Dispersoidgröße und -verteilung sowie über die Cu- Korngröße zu treffen. In Abbildung 5.4a ist das Gefüge der mit Yttriumoxid gehärteten Kupferlegierung dargestellt.

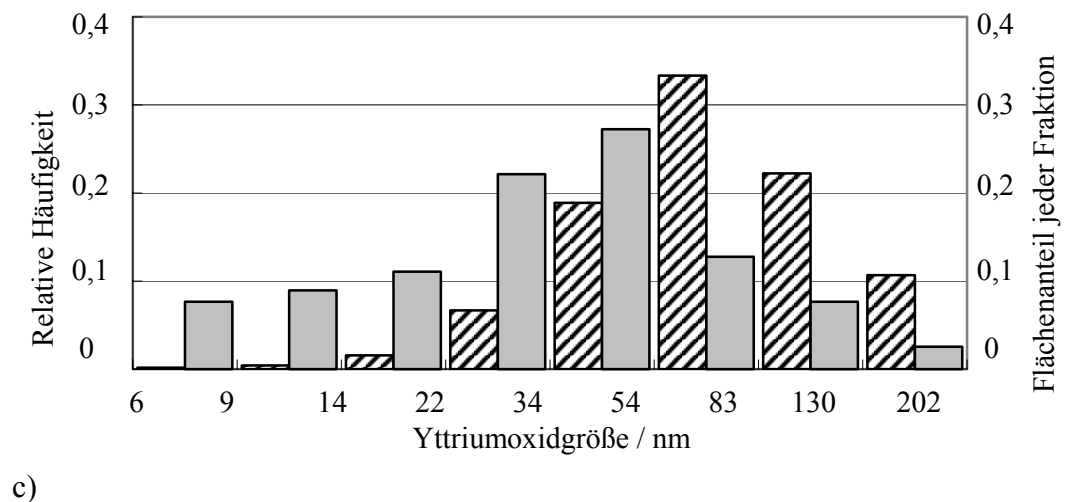
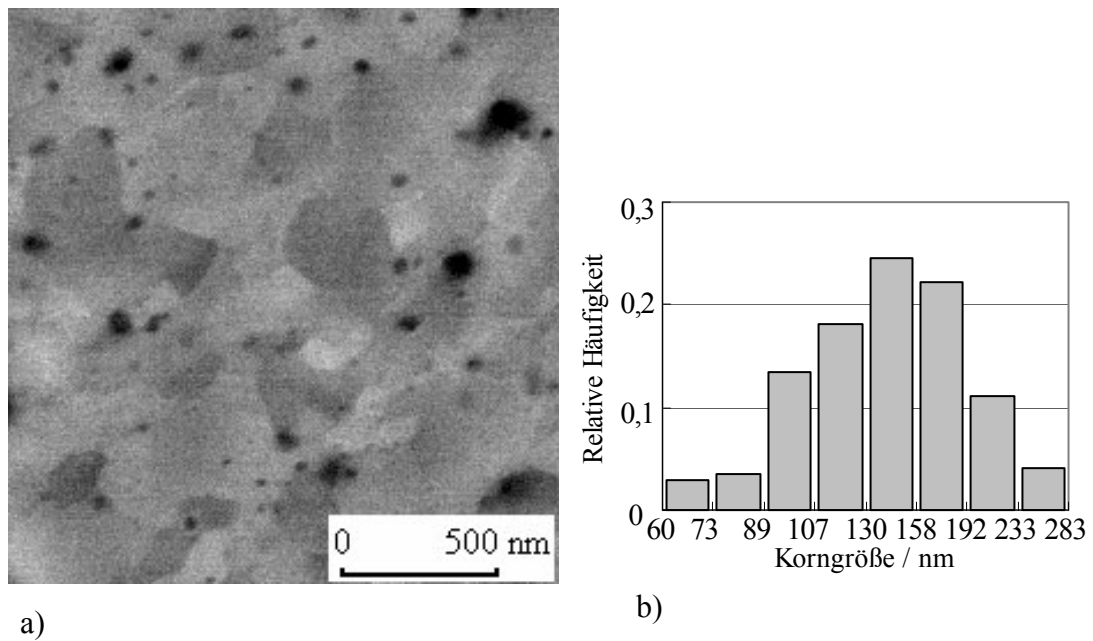


Abb. 5.4: a) REM-Aufnahme, b) Kupferkorngrößenverteilung, c) Häufigkeitsverteilung von Oxiden und Flächenanteil jeder Größenfraktion (gestrichelte Balken) der ODS-Kupferlegierung Cu-3(vol)% Y_2O_3 , logarithmische Klasseneinteilung

Die mit der Linearanalyse ermittelte mittlere Kupferkorngröße beträgt ca. 150 nm. In den Aufnahmen sind homogen verteilte Dispersoide zu erkennen, die vorwiegend an den Korngrenzen lokalisiert sind, obwohl im Korninneren die feinsten Dispersoide vorhanden sind. Die mittlere Oxidgröße liegt bei etwa 40 nm. Die Oxidteilchen sind nach der Glühung und nachfolgender Kompaktierung bei 600 °C nicht gewachsen. Dies bestätigt die hohe thermische Stabilität von Yttriumoxid im Kupfer bei erhöhten Temperaturen. In Abbildung 5.4c sind neben der herkömmlichen Dispersoidgrößenverteilung auch der ermittelte Flächenanteil jeder Größenfraktion dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass der Flächenanteil von groben Dispersoiden relativ groß im

Vergleich zur Fraktion der feinsten Dispersoiden ist. Der Flächenanteil jeder Größenfraktion ist ein wichtiges Charakteristikum für nanokristalline ODS Werkstoffe. Da die groben Dispersoide mit der Kupferkorngröße vergleichbar sind, können diese Teilchen nicht nach dem Orowanmechanismus mit den Versetzungen wechselwirken und tragen nur indirekt zur Härtung über z.B. den Hall-Petch Mechanismus bei. Das bedeutet, dass der effektiv wirksame Anteil der Oxidteilchen zur Wechselwirkung mit den Versetzungen kleiner als der gesamte Volumenanteil von Dispersoiden ist. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Berücksichtigung der in Abbildung 5.4c gezeigten Flächenverteilung bei der Modellierung der mechanischen Eigenschaften für das Verständnis von Härtungsbeiträgen hilfreich sein wird.

Bei der Auswahl der Herstellungstechnologie wurde darauf hingewiesen, dass die kompakte Probe nach dem Warmpressen keine Vorzugsorientierung aufweisen soll. Die röntgendiffraktometrisch bestimmten Intensitätsverhältnisse von verschiedenen Reflexen, dargestellt am Beispiel einer Cu-3(vol.)% Y_2O_3 Legierung, weichen nur unwesentlich von den theoretischen Werten ab (Abb. 5.5). Die in dispersionsverfestigten Werkstoffen häufig beobachtete Textur tritt in den mit dieser Technologie hergestellten dispersionsverfestigten Kupferlegierungen offensichtlich nicht auf. Nach dem Kompaktieren liegt annähernd isotropes Material vor.

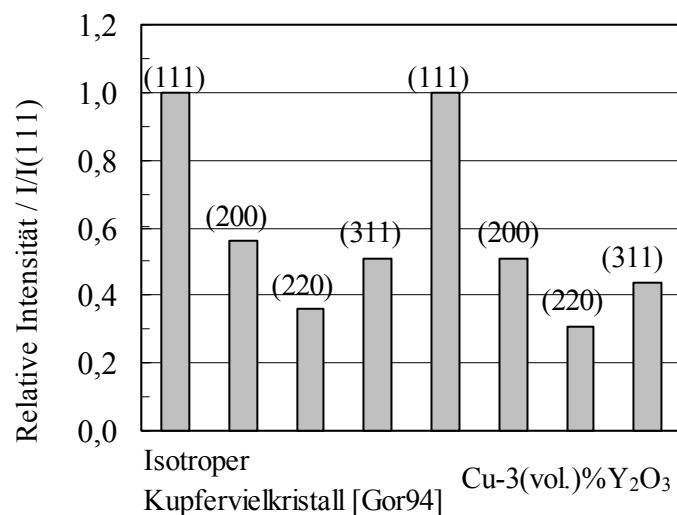


Abb. 5.5: Intensitätsverhältnisse der Röntgenpeaks. Der Vergleich von regellos orientiertem reinen Kupfer [Gor94] mit einer dispersionsverfestigten Kupferlegierung nach dem Kompaktieren lässt keine Vorzugsorientierung in letzterer erkennen.

Um die Stabilität des Yttriumoxides nach der Glühung bei hoher Temperatur zu überprüfen, wurde eine Probe mit einer anderen Technologie hergestellt. Die Probe wurde zuerst kalt kompaktiert, dann bei 1000 °C 1 Stunde gegläht und letztendlich bei 600 °C und 500 MPa warmgepresst; dabei wurde eine relative Dichte von ca. 98% erreicht. Das dadurch entstandene Gefüge ist in der Abbildung 5.6 dargestellt. Kupferkorn Grenzen sind hier schlecht identifizierbar, weil durch die Glühung die Rekristallisation ausgelöst wurde. Die Oxidteilchen sind hingegen gut erkennbar. Die Linearanalyse belegt, dass durch Glühung bei 1000 °C keine Oxidteilchenvergrößerung hervorgerufen wurde.

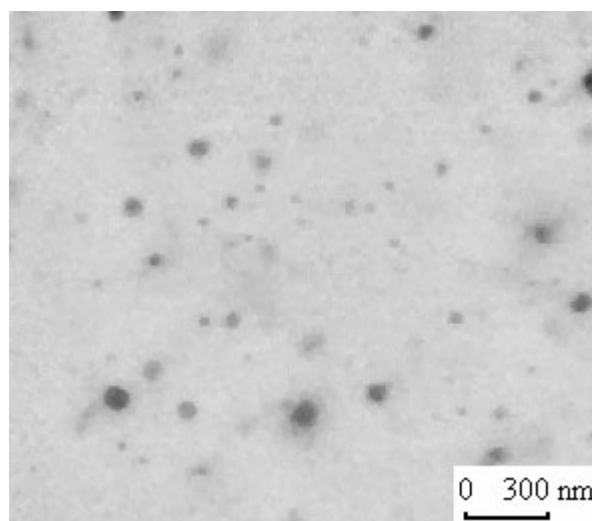


Abb. 5.6: REM Aufnahme eines durch eine alternative Technologie hergestellten Cu-3(vol)%Y₂O₃ ODS-Werkstoffes (siehe Text)

5.4. Kupferkorngröße und Dispersoidgröße in kompaktierten ODS-Werkstoffen mit alternativen Oxiden

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind charakteristische Gefüge von Cu-3(vol)%CaO und Cu-3(vol)%CeO₂ ODS-Werkstoffen und deren Kupferkorn- und Oxidteilchengrößenverteilung dargestellt. Die genaue Bestimmung der Ceroxidgröße wurde durch den schwachen Kontrastunterschied zwischen CeO₂ und Cu erschwert und deshalb nicht wiedergegeben.

Obwohl die mit der Linearanalyse ermittelte mittlere Calciumoxidgröße (34 nm) kleiner ist als die Yttriumoxidgröße (40 nm), weisen beide ODS - Kupferlegierungen eine erstaunlich ähnliche Kupferkorngröße (ca. 150 nm) auf. Die Flächenanteilverteilung der verschiedenen Größenfraktionen von CaO-Dispersoiden zeigt eine andere

Gestalt im Vergleich zu Y_2O_3 . In der Abbildung 5.7 c ist deutlich zu sehen, dass der Flächenanteil von groben Dispersoiden (oberhalb 80 nm) fast 50% beträgt.

Um die Stabilität des Calciumoxides nach der Glühung bei hoher Temperatur zu überprüfen, wurde eine Probe mit der oben beschriebenen alternativen Technologie hergestellt. Die dadurch entstandene Struktur ist in der Abbildung 5.9 dargestellt. Die Linearanalyse belegt wiederum, dass durch Glühung bei 1000 °C keine Oxidteilchenvergrößerung hervorgerufen wurde.

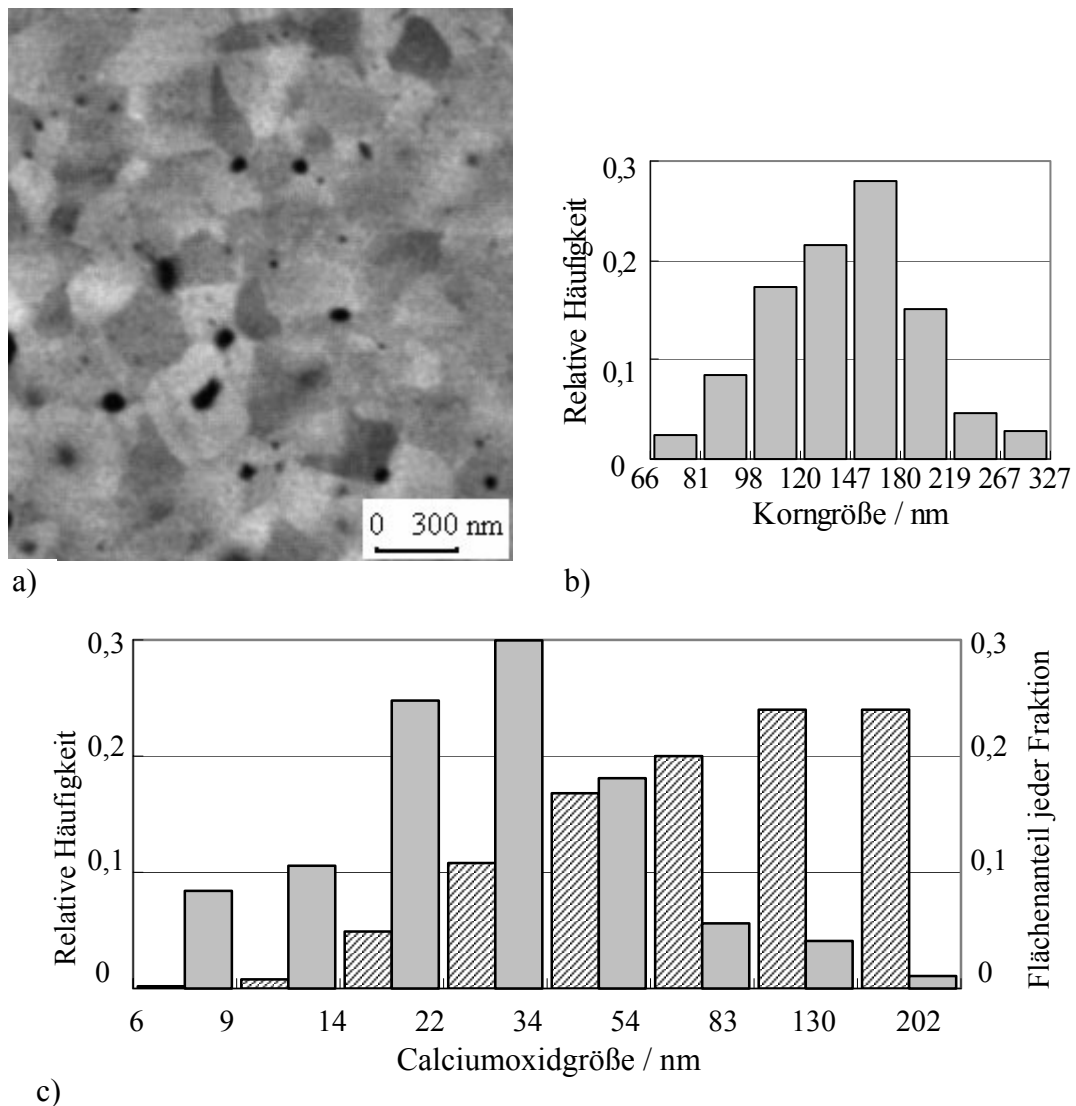


Abb. 5.7: a) REM-Aufnahme, b) die Kupferkorngrößenverteilung, c) die Oxidteilchengrößenverteilung und der Flächenanteil jeder Größenfraktion (gestrichelte Balken) der ODS-Kupferlegierung Cu-3(vol)% CaO, logarithmische Klasseneinteilung.

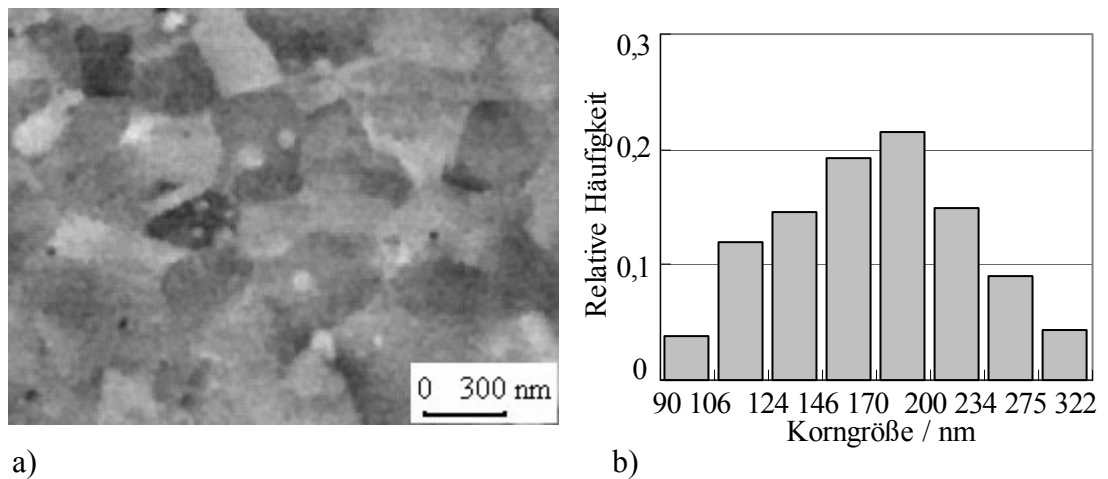


Abb. 5.8: a) REM-Aufnahme und b) Kupferkorngrößenverteilung (logarithmische Auftragung) der ODS-Kupferlegierung Cu-3(vol)% CeO₂

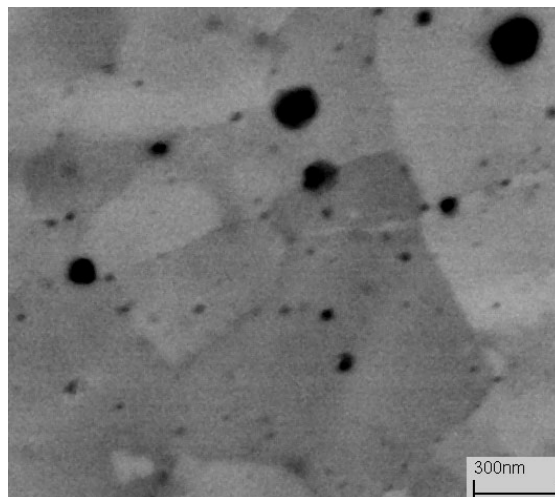


Abb. 5.9: REM Aufnahme eines durch eine alternative Technologie hergestellten Cu-3(vol)%CaO ODS-Werkstoffes (siehe Text).

Anhand von durchgeführten Gefügeanalysen wird im folgenden versucht, die Entstehung der identischen Kornstruktur in den mit CaO und Y₂O₃ gehärteten Kupferlegierungen zu erklären.

5.5. Diskussion der Ergebnisse

Nach dem Kompaktieren zeigt das Gefüge der ODS Kupferlegierungen eine Kupferkorngröße, die vom Dispersoidgehalt und der Dispersoidgröße abhängig ist [Haa94]. Bei einem vorgegebenen Dispersoidvolumenanteil sollte nach Gl. 5.4 die Kupferkorngröße einen von der Dispersoidgröße abhängigen bestimmten Wert nicht über-

schreiten, sofern nicht abnormales Kornwachstum auftritt. Die beobachteten Werte stimmen allerdings schlecht mit den aus sogenannten der Zenergleichung berechneten Werten überein (Tabelle 5.1). Werden bei der Berechnung auch ungleichmäßige Korngrößenverteilungen berücksichtigt, ändert sich nach Gladman [Gla66] Gl. 5.4 zu:

$$d_{\text{krit}} = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{r_D}{f_D} \cdot \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{d/d_0} \right) \quad (5.5)$$

Ob ein Korn vom Durchmesser d dabei seine Gleichgewichtskorngröße d_{krit} erreicht, hängt von der durchschnittlichen Größe d_0 seiner Nachbarkörner ab. Das Verhältnis von d/d_0 dabei liegt zwischen $\sqrt{2}$ und 2 [Gla66]. Der Zener-Theorie folgend würde eine weitere Gefügevergrößerung nach Erreichen von d_{krit} (Gleichung 5.4 bzw. 5.5) ausgeschlossen sein.

Die Einstellung des gleichen Kupferkorngefüges in mit Yttrium- und Calciumoxid dispersionsverfestigten Werkstoffen kann durch verschiedene Oxidgrößenverteilungen der Dispersoide erklärt werden. In beiden untersuchten Werkstoffen liegen Oxidteilchen der Größe 100 bis 200 nm vor, aber ihr Volumenanteil ist stark unterschiedlich. In der Cu-3(vol.)%CaO Legierung sind ca. 1,4 % der Oxidteilchen größer als 100 nm. Im Cu-3(vol.)%Y₂O₃ Werkstoff beträgt ihr Volumenanteil nur ~ 0,5 %. Im Abschnitt 5.2 wurde erwähnt, dass durch Dispersoide mit kritischen Größen von ca. 0,1-0,15 µm (Abb.5.3) die Primärrekristallisation beschleunigt werden kann, was bedeutet, dass in der Umgebung von diesen groben Dispersoiden Keimbildung möglich ist. Die aus diesen Keimen gebildeten Körner können in die Matrix wachsen und dieses Wachstum kann durch die andere Dispersoide behindert werden. Aus diesem Grund sollen Teilchen mit einer Größe oberhalb 100 nm bei der Berechnung der Kupferkorngröße mit der Zener- und Gladmangleichung nicht berücksichtigt werden. Bei der Berücksichtigung von effektiven Volumenanteilen und reduzierten Größen der Oxide wurde der Term d/d_0 für die Cu-3(vol.)%Y₂O₃ und Cu-3(vol.)%CaO Werkstoffe berechnet. Diese sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Größe von d/d_0 liegt bei ca 1.55 und stimmt gut mit dem in der Arbeit von Gladman [Gla66] abgeschätzten Wert (von $\sqrt{2}$ bis zu 2) überein. Obwohl die Bestimmung der Ceroxidgröße durch den schwachen Kontrastunterschied zwischen CeO₂ und Cu er-

schwert war, wurde der Ceroxidradius aus der Gladmangleichung unter der Annahme, dass der d/d_0 - Wert von der Oxidart unabhängig ist, abgeschätzt wird. Die geschätzte Ceroxidgröße liegt bei ca.26nm, was etwas größer als der Wert von Yttrium und Calciumoxid ist. Dieser größere Durchmesser kann durch die Vergrößerung der Oxidteilchen während der Warmkompaktierung oder durch eine schlechtere Zerkleinerungsfähigkeit von CeO_2 beim Mahlen erklärt werden. Die Vergrößerung der Oxidteilchen ist wenig wahrscheinlich, da entsprechend [Gro93] Ceroxid eine hohe negative Bildungsenthalpie aufweist. Außerdem ist die Zeit des Warmpressens relativ kurz und es kann daher keine wesentliche Partikelvergrößerung stattfinden.

Tabelle 5.1: Metallographisch gemessene und nach der Zener- und Gladmangleichungen berechnete Kupferkorngröße

ODS-Material	Kupferkorngröße, nm	Oxidteilchen-radius, nm	Volumenanteil der Teilchen	Korngröße nach Zennergleichung, nm	Korngröße und d/d_0 Wert nach Gladmangleichung	
Cu-3(vol.)% Y_2O_3	150	18	0,025	960	150	1,55
Cu-3(vol.)%CaO	150	12	0,017	1100	150	1,55
Cu-3(vol.)% CeO_2	180	26*	0,025	1100	180	1,55

*Berechnet aus Gladmangleichung unter der Annahme, dass d/d_0 für alle dargestellte Kupferwerkstoffe gleich ist

Mit Hilfe der Hochtemperaturwärmebehandlung wurde gezeigt, dass Y- und Ca-Oxide im Kupfer thermisch stabil sind und die unterschiedliche Dispersoidgrößenverteilung und mittlere Größe nicht durch das Warmpressen bedingt wird. Diese Teilchengrößenverteilung wurde beim mechanischen Legieren unter gleichen Mahlbedingungen erzeugt, so dass ein unterschiedliches Zerkleinerungsverhalten der beiden Oxide während des Mahlens als Ursache angenommen wird. In der Arbeit von Grundmann [Gru00] wurden ebendieses unterschiedliche Zerkleinerungsverhalten von Ca- und Y- Oxiden im Silber bemerkt und mit der Härte der eingesetzten Oxide korreliert.

6 Mechanische Eigenschaften

6.1. Mechanische Festigkeit bei Raumtemperatur

Für die Anwendung von ODS Kupfer als Kontaktwerkstoff ist die mechanische Festigkeit bei Raumtemperatur ein wichtiges Kriterium. Außerdem ist von Interesse, inwiefern die Oxiddispersoide zur Fließspannungserhöhung gegenüber der reinen Matrix beitragen. Deshalb wurde von den in dieser Arbeit entwickelten nanokristallinen ODS Kupfer - Legierungen der Spannungsstauchungsverlauf im CERT - Druckversuch ermittelt und die $\sigma_{0,2\%}$ - Stauchgrenze ausgewertet.

6.1.1. Spannungs-Stauchungs-Diagramme

In Abbildung 6.1 ist die Spannung σ über der plastischen Stauchung ϵ_{pl} von verschiedenen ODS Kupferlegierungen aufgetragen.

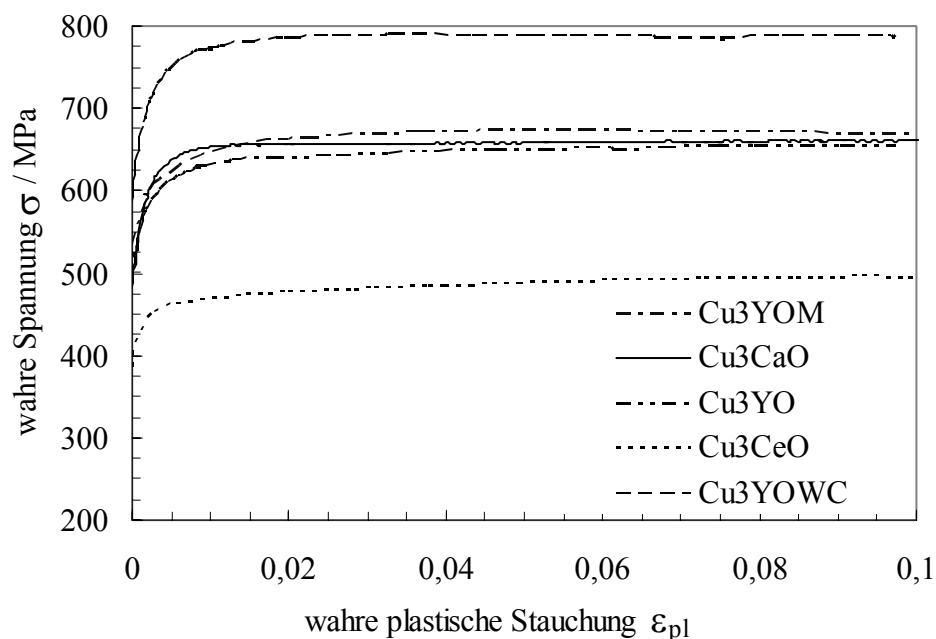


Abb. 6.1: Auftragung der Spannung σ über der plastische Stauchung ϵ_{pl} für verschiedene nanokristalline ODS Kupferlegierungen mit 3(vol.)% Oxidzusatz: Cu3YOM aus in der Planetenmühle „Gefest 11-3“ gemahlenem Pulver hergestellt; Cu3YOWC aus in Wolframkarbidbehälter gemahlenem Pulver hergestellt; Cu3YO , Cu3CeO und Cu3CaO nach der in Abb. 4.27 dargestellten Methode hergestellt

In ODS Legierungen treten der Versetzungsbewegung von Beginn an viele Hindernisse aufgrund der fein verteilten Teilchen entgegen, weshalb schon frühzeitig hohe Spannungen zu Weiterbewegung von Versetzungen erforderlich sind. Die Cu3YOWC – ODS - Legierung weist die höchste $\sigma_{0,2}$ % Stauchgrenze auf. Aufgrund des erhöhten Verschleißes des Wolframkarbidbehälters wird das Pulver mit Wolframkarbidteilchen verunreinigt, deren Volumenanteil mit dem Volumenanteil der Oxidteilchen vergleichbar ist. Der Versetzungsbewegung stehen einerseits mehr Hindernisse entgegen, da sich ein kleinerer Teilchenabstand ergibt. Andererseits kann die Ursache auch in der durch den steigenden Teilchengehalt ($Y_2O_3 + WC$) entsprechend der Zener – Gladman Beziehung kleineren Korngröße liegen. Die Legierung Cu-3(vol.)%CeO₂ weist aufgrund größerer Dispersoide und Korngröße die kleinste $\sigma_{0,2}$ % - Stauchgrenze auf.

6.1.2. Diskussion der Raumtemperaturfestigkeit von ODS Kupferlegierungen

Im Folgenden wird anhand von Raumtemperaturdaten versucht, die Gesamtfestigkeit mit den in der Literatur vorhandenen Modellen zu erklären. Da die vorliegenden Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und die Dispersoide inkohärent zur metallischen Matrix sind, verbleibt der Härtungsbeitrag nach Orowan als einzig möglicher Teilchenhärtungsmechanismus. In nanokristallinen teilchengehärteten Werkstoffen wurde der Orowanprozeß elektronenmikroskopisch [Mor91, Hay01] in Körnern mit Durchmessern >100 nm nachgewiesen. Der Effekt der Korngrenzenhärtung kann klassisch über den Versetzungsaufstau an der Korngrenze nach Hall-Petch beschrieben werden.

Im einfachsten Fall kann man nun versuchen, die $\sigma_{0,2}$ % - Stauchgrenze aus einer linearen Überlagerung der beiden Mechanismen analog Gl. 6.1 zu bestimmen:

$$\sigma_{0,2} \% = \sigma_0 + k_{HP} \cdot d_{KG}^{-1/2} + \sigma_{OR} \quad (6.1)$$

σ_0 -Peierls-Spannung, k_{HP} - Hall-Petch-Konstante, d_{KG} - Korngröße, σ_{OR} – Orowanspannung

Die Peierls-Spannung σ_0 ist in kfz-Materialien vernachlässigbar [Haa94].

Zur Berechnung der Orowan-Spannung wurde die modifizierte Gleichung nach Kocks [Kock77]:

$$\sigma_{\text{OR}} = 0,9 \cdot M \cdot \frac{K_{\text{EDGE}}}{b(L_p - 2r_s)} \cdot \frac{\left[\ln\left(\frac{8r_s}{b}\right) \right]^{3/2}}{\left[\ln\left(\frac{L_p}{b}\right) \right]^{1/2}} \quad (6.2)$$

angewendet. M entspricht dem Taylor-Faktor ($M = 3,06$). K_{EDGE} ist der logarithmische Vorfaktor der Linienspannung einer Stufenversetzung, die als kritische Konfiguration einer Schraubenversetzung beim Orowan-Mechanismus entsteht. Schnittkreisradius und Teilchenabstand werden durch folgende Gleichungen berechnet [Und70]:

$$r_s = (\pi/4) \cdot r \quad (6.3)$$

$$L_p = \left(\frac{2\pi}{3f} \right)^{1/2} \cdot r \quad (6.4)$$

r -wahrer Teilchenradius, f - Dispersoidvolumenanteil

Die bildanalytische Auswertung von REM - Aufnahmen hat ergeben, dass ein Teil der Dispersoide eine mit dem Matrixkorn vergleichbare Größe aufweist. Diese groben Oxide können nicht entsprechend dem Orowanmechanismus umgangen werden. Damit wird der für den Orowanmechanismus „wirksame“ Dispersoidvolumenanteil und dementsprechend der mittlere Teilchenradius verringert.

Gleichung 6.2 lässt sich unter Einbeziehung der materialabhängigen Konstanten für Kupfer zu folgendem Ausdruck zusammenfassen:

$$\sigma_{\text{OR}} = 4.16 \text{GPa} \cdot \text{nm} \frac{\left[\ln\left(\frac{8r_s}{b}\right) \right]^{3/2}}{(L_p - 2r_s) \cdot \left[\ln\left(\frac{L_p}{b}\right) \right]^{1/2}} \quad (6.5)$$

Für die Berechnung des Korngrenzenhärtungsbeitrages gemäß der Hall-Petch-Beziehung ist es notwendig, die Hall-Petch Konstante k_{HP} nach Gl.6.6 zu berechnen.

$$\Delta\sigma_{0,2\%} = \sigma_{0,2\%}(\text{FK}) - \sigma_{0,2\%}(\text{GK}) = k_{\text{HP}} \left((d_{\text{KG}}(\text{FK}))^{-1/2} - (d_{\text{KG}}(\text{GK}))^{-1/2} \right) \quad (6.6)$$

GK - Grobkorn; FK - Feinkorn

Diese Berechnungsmethode setzt aber $\sigma_{0,2\%}$ - Stauchgrenzenwerte eines feinkörnigen und eines grobkörnigen Materials mit gleichem Dispersoidvolumenanteil und mit gleicher Größe der Dispersoide voraus. Da in der vorliegenden Arbeit nur die feinkristallinen Zustände untersucht wurden, kann die Differenz der $\sigma_{0,2\%}$ - Stauchgrenzen zwischen grob- und feinkörnigen Material, wie z.B. für ODS-Aluminiumlegierungen [Rös88] oder ODS-Silberlegierungen [Gru00] bereits angewandt wurden, für die Berechnung von k_{HP} genutzt werden.

Da die Hall-Petch Konstante nicht aus den experimentellen Ergebnissen bestimmt werden konnte, wurde der in der Literatur angegebene Wert von $k_{\text{HP}} = 4,5 \text{ Mpa} \cdot \text{mm}^{1/2}$ [Arm79] zur Berechnung des Korngrenzhärtungsbeitrages verwendet.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in der Abbildung 6.2 zusammengefasst.

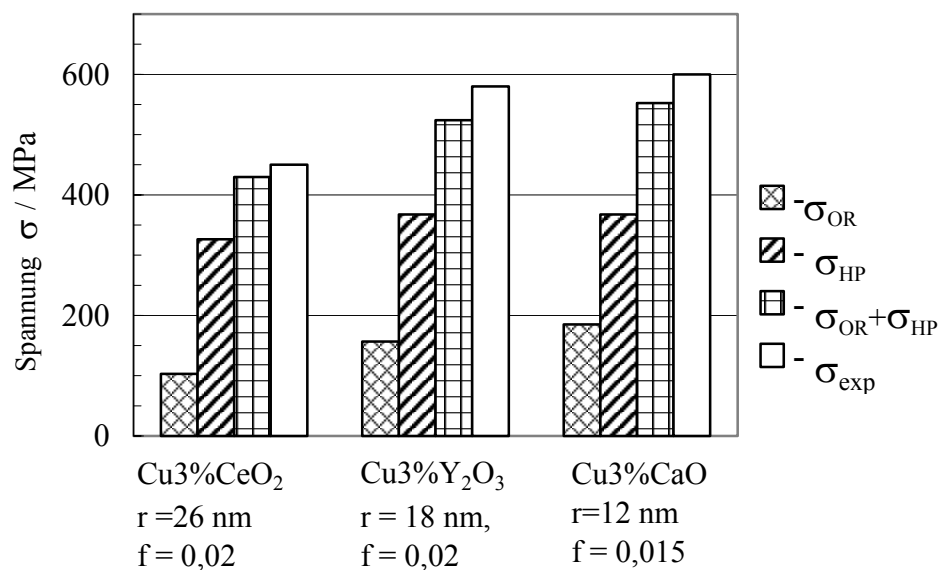


Abb. 6.2: Vergleich der experimentell ermittelten und der berechneten $\sigma_{0,2\%}$ - Stauchgrenze für die neu entwickelten ODS- Legierungen

Für alle berechneten Fälle ist die experimentell ermittelte $\sigma_{0,2\%}$ - Stauchgrenze größer als die Summe der Beiträge aus dem Hall-Petch- und dem Orowanhärtungsmechanismus. Für einige dispersionsgehärtete Werkstoffe mit einem mikro-

kristallinen Gefüge wurde eine höhere Hall-Petch Konstante im Vergleich zur reinen Matrix ermittelt [Ger94, Jon02, Son00]. Die an der Korngrenze lokalisierte grobe Dispersoide können die Erhöhung der Hall-Petch Konstante hervorrufen, womit diese Dispersoide einen Beitrag zur Korngrenzenhärtung liefern. Mit dieser Annahme kann die Differenz zwischen Experiment und Berechnung ausgeglichen werden.

Die durchgeführte Analyse der Härtungsbeiträge deutet darauf hin, dass die Korngrenzen den größten Härtungsbeitrag erbringen und nur ca. 30 % der gesamten Festigkeit durch die Dispersoide bedingt ist.

6.2. Mechanische Eigenschaften bei hoher Temperatur

6.2.1. Einführung

Alle in dieser Arbeit hergestellten dispersionsverfestigten Kupferlegierungen sind durch eine sehr geringe Kupferkorngröße im kompakten Zustand charakterisiert.

Bei hohen Temperaturen und geringen Verformungsgeschwindigkeiten sollte sich die geringe Korngröße aufgrund möglicher Diffusionsprozesse (Korngrenzgleiten) negativ auf die Kriechfestigkeit dieser Legierungen auswirken. So konnte beispielweise in [Wil72] durch Untersuchungen des Einflusses von Korngröße und Kornform in dispersionsverfestigten Nickellegierungen gezeigt werden, dass grobkörniges Material mit in Belastungsrichtung gestreckten Körnern (hohes Kornstreckungsverhältnis) eine optimale Kriechfestigkeit aufweist. Demgegenüber wurde für feinkristalline ODS-Aluminiumlegierungen eine hohe und im Vergleich zum grobkornrekristallisierten Material nur unwesentlich schlechtere Kriechfestigkeit gemessen [Rös88, Rös92]. In dem Cu-3%TiC DS - Material mit nanokristallinem Kupferkorngefüge [Wei98] wurde eine gute Kombination der hohen Raumtemperaturfestigkeit und mit einer relativ hohen Kriechfestigkeit gefunden. Eine Reihe möglicher Anwendungsgebiete erfordert Legierungen mit hoher Raumtemperaturfestigkeit und verbesserter (im Vergleich zu Kupfer oder ausscheidungsgehärteten Kupferlegierungen) Hochtemperaturfestigkeit.

Deshalb soll mit diesen Untersuchungen ein Beitrag zum Verständnis des Hochtemperaturverformungsverhaltens nanokristalliner dispersionsverfestigter Legierungen erbracht werden.

Die an den Legierungen Cu-3(vol.%)Y₂O₃ und Cu-3(vol.%)CaO durchgeführten Kriechversuche werden in nächstem Abschnitt vorgestellt und diskutiert. Für die Kriechversuche wurden nur die Werkstoffe ausgewählt, die durch das Cryomahlen hergestellt wurden und deren Struktur mit sorgfältiger elektronenmikroskopischen Untersuchungen ermittelt wurde.

Die Kriechversuche wurden dabei im Temperaturbereich von 500 bis 700 °C durchgeführt. Bei höheren Temperaturen erfolgten aufgrund der erhöhten Wahrscheinlichkeit des Aufblähens der Proben keine Kriechversuche, da das unterschiedliche Porenvolumen bei verschiedenen Temperaturen die Fließspannung stark beeinflussen und eine modellgemäße Beschreibung des Kriechverhaltens erschweren kann.

6.2.2. Ergebnisse der Verformungsversuche

Die CERT (Constant Rate Test)-Versuche wurden im Druckmodus bei 500°C, 600°C und 700 °C durchgeführt. In den Abbildungen 6.3 und 6.4 ist der Verlauf der wahren Spannung in Abhängigkeit von der wahren plastischen Stauchung für verschiedene Temperaturen und bei unterschiedlichen Verformungsgeschwindigkeiten für die nanokristallinen Legierungen Cu-3(vol.%)Y₂O₃ und Cu-3(vol.%)CaO dargestellt.

Der Kurvenverlauf ist für verschiedene Temperaturen ähnlich, nach der kurzen Verfestigung bleibt das Spannungsniveau im großen Verformungsbereich unverändert. In diesem stationären Bereich halten sich Verfestigungs- und Entfestigungsvorgänge wie z.B. dynamische Erholung ein dynamisches Gleichgewicht.

Je höher die Temperatur und je geringer die Verformungsgeschwindigkeit ist, desto kleiner ist die Fließspannung. Der Einfluss von Temperatur und Dehnrates auf das Verformungsverhalten wird in einer phänomenologischen Beschreibung durch den Zener-Hollomon Parameter Z_H berücksichtigt [Zen44], wobei Q die Aktivierungsenergie des jeweilig dominanten Mechanismus ist.

$$Z_H = \frac{\dot{\epsilon}}{\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (6.7)$$

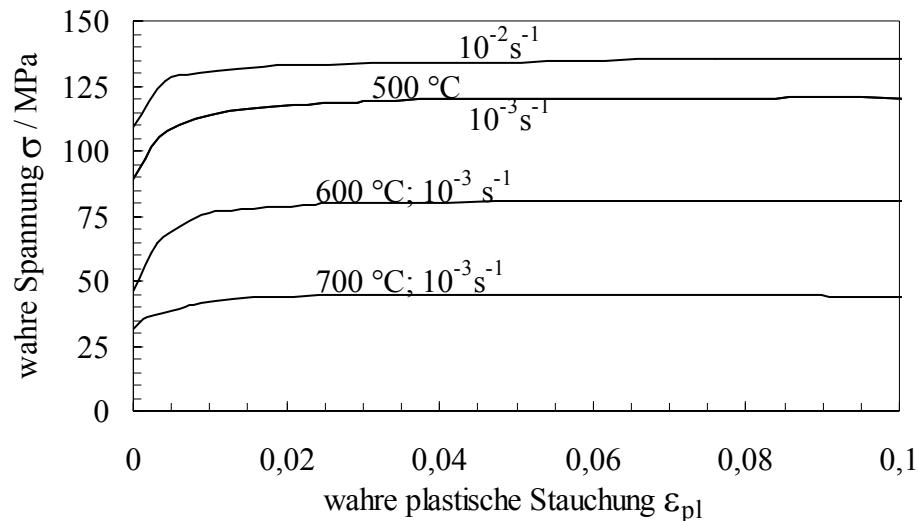


Abb. 6.3: Wahre Spannung - wahre Stauchung Kurven von nanokristallinen Cu-3(vol.%)Y₂O₃ bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlicher Kriechgeschwindigkeit

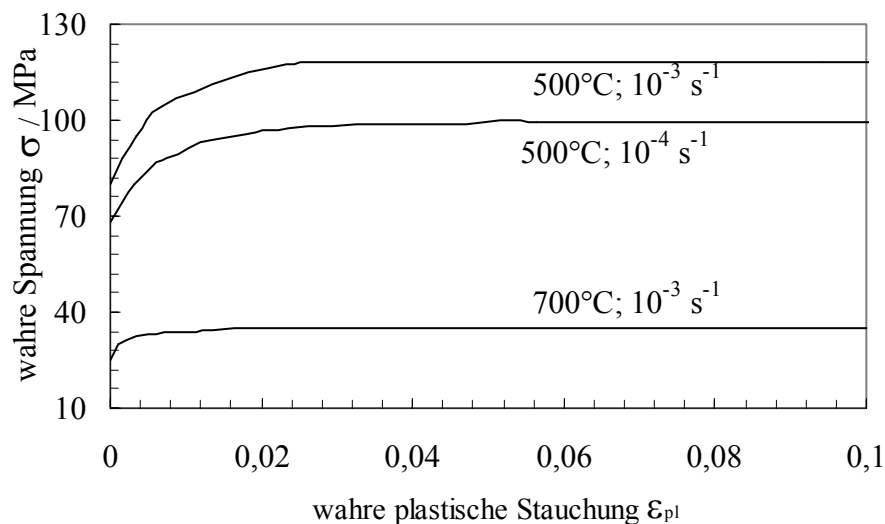


Abb. 6.4: Wahre Spannungs- wahre Stauchungs Kurven von nanokristallinen Cu-3(vol.%)CaO bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlicher Kriechgeschwindigkeit

Mit steigender Temperatur und mit fallender Dehnrage verkleinert sich der Zener-Hollomon-Parameter und dementsprechend nimmt die Fließspannung ab.

Um zu überprüfen, ob die Ergebnisse vom Testverfahren (CERT bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit und CREEP bei konstanter (wahrer) Spannung) abhängig sind, wurde ein Versuch bei konstanter Spannung bei 500 °C durchgeführt (vgl. Abb. 6.5). Der Kurvenverlauf von beiden Testverfahren ist ähnlich. Nach kurzer Verfestigung (2 - 4 %) wird ein stationärer Fließbereich erreicht und

weitere Deformation in einem großen Intervall ist durch Gleichgewicht zwischen Verfestigungs- und Entfestigungsprozesse charakterisiert. Die aus dem CREEP Versuch ermittelte Dehnrates wurde in der Abbildung 5.6 mit Ergebnissen von CERT-Versuchen verglichen. Alle experimentelle Punkte liegen auf einer Geraden und deuten auf eine gute Übereinstimmung von beiden Testverfahren hin.

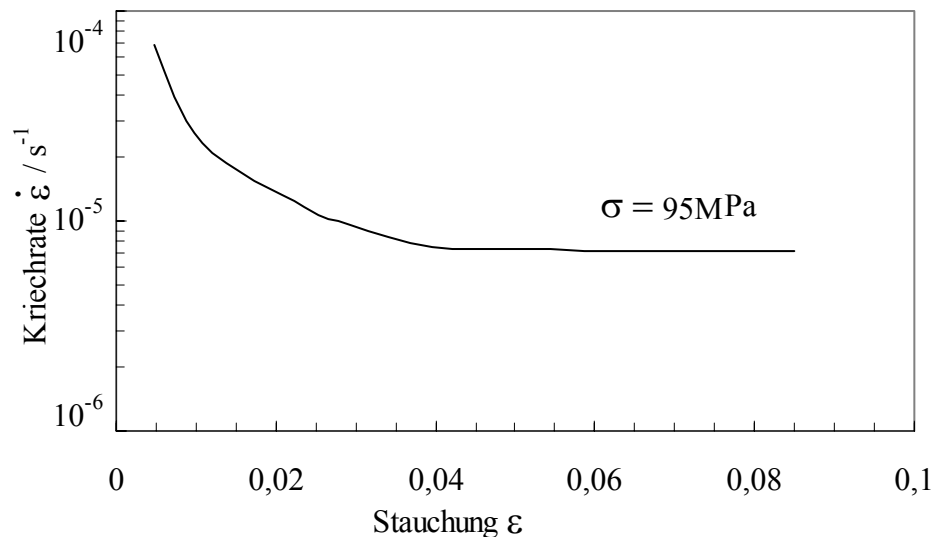


Abb. 6.5: Kriechkurve von nanokristallinen Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Werkstoff in $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ Darstellung. Der Versuch wurde mit konstanter Spannung (95 MPa) bei 500°C durchgeführt

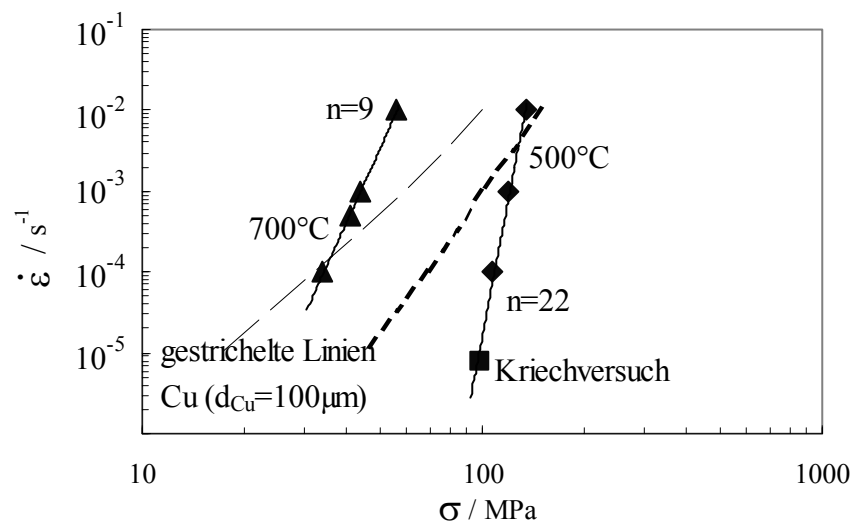


Abb. 6.6: Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Spannung, aufgetragen für 500 °C und 700 °C am Beispiel des Cu- 3(vol.%) Y₂O₃ Werkstoffes und des reinen Kupfers

Aus dieser doppeltlogarithmischen Auftragung kann der Spannungsexponent ermittelt werden. Der Vergleich der Kriechdaten mit denen von grobkörnigem Kupfer bei 500°C und 700°C verdeutlicht (Daten aus [Fro82]), dass die entwickelte ODS – Legierung einen höheren Spannungsexponent ($n_{500} = 22$ und $n_{700} = 9$) als reines Kupfer ($n \approx 3$) aufweist. Veränderung in der Spannungsempfindlichkeit der Kriechrate (bei $T = \text{const.}$) wurden im untersuchten Kriechgeschwindigkeitsbereich nicht festgestellt (konstanter Spannungsexponent), d.h. das Verformungsverhalten der Legierung ist im untersuchten Dehnratenbereich durch einen einzigen Verformungsmechanismus charakterisiert

6.2.3. Modellmäßige Beschreibung des Verformungsverhaltens bei hoher Temperatur

Als Mechanismen der Hochtemperaturverformung in einem nanokristallinen dispersionverfestigten Werkstoff sind zwei Prozessen vorstellbar:

1. Versetzungskriechen
2. Diffusionskriechen

Im Gegensatz zu den grobkristallinen ODS-Werkstoffen, wo Diffusionskriechen nur bei sehr niedrigen Dehngeschwindigkeiten dominieren kann (vgl. Abb. 2.7), kann Diffusionskriechen in nanokristallinen ODS Werkstoffen bei der Hochtemperaturverformung im Bereich höherer Verformungsgeschwindigkeit auftreten. Dabei wird der langsamste Mechanismus des Kriechens für die modellmäßige Beschreibung des Verformungsverhaltens eingesetzt. In zwei weiteren Abschnitten werden verschiedene Ansätze des Versetzungs- und Diffusionskriechens für die untersuchten ODS - Werkstoffe miteinander verglichen.

6.2.3.1. Versetzungskriechen

Zunächst wurde angenommen, dass die Überwindung der inkohärenten, feinen Dispersoide durch Überklettern und nachfolgendes, thermisch aktiviertes Ablösen der Versetzungen erfolgt. Die Kletterspannung, die nach Gleichung 2.6 ermittelt wurde, beträgt für Cu-3(vol.)%Y₂O₃ (500 °C) $\sigma_c = 5$ MPa und liegt damit weit unter der Fließspannung. Das Klettern ist demzufolge nicht der verformungskontrollierende Schritt.

Aus diesem Grund wurde die Verformungsgleichung nach Rösler und Arzt [Rös90] auf das Regime des thermisch aktivierten Ablösens angewendet:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp \left(- \frac{G b^2 r \left[(1-k) \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d} \right) \right]^{3/2}}{k_b T} \right) \quad (6.8)$$

Die Referenzdehnrate beträgt hier:

$$\dot{\varepsilon}_0 = \frac{3D_v L \rho_v}{M b} \quad (6.9)$$

Die Ablösespannung σ_d wird nach Arzt und Wilkinson [Arz86] nach

$$\sigma_d = \sigma_{OR} \cdot \sqrt{(1-k^2)} \quad (6.10)$$

bestimmt. Die Orowanspannung σ_{OR} wird entsprechend der Vorgehensweise bei Raumtemperatur für hohen Temperaturen berechnet.

Gleichungen 6.8 und 6.9 wurden in zwei wesentlichen Punkten modifiziert:

1. Anstelle der Gesamtspannung σ in der Originalliteratur wurde lediglich die für die Überwindung der Teilchen notwendige Spannung $\sigma_p = \sigma - \sigma_\rho$ verwendet [Hei93]. Aufgrund der langreichweitigen Verzerrungsfelder der Versetzungen ergibt sich die athermische Rückspannung σ_ρ nach der klassischen Taylor-Theorie [Tay77] zu:

$$\sigma_\rho = \alpha M G b \sqrt{\rho_v} \quad (6.11)$$

α - elastische Wechselwirkungskonstante zwischen den Versetzungen. Die Versetzungsdichte ρ_v , die sich im stationären Zustand einstellt, lässt sich entsprechend der empirischen gefundenen indirekten Proportionalität zur Gesamtspannung σ [Vol89] wie folgt berechnen:

$$\rho_v^{-1/2} = \frac{\beta G b}{\sigma} \quad (6.12)$$

Der dimensionslose Vorfaktor β liegt für einphasige Materialien bei etwa 1.

2. Anstelle des Volumendiffusionskoeffizienten D_v wurde ein effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} verwendet, um die Abhängigkeit der Dehngeschwindigkeit von der Korngröße zu berücksichtigen.

In nanokristallinen Werkstoffen werden Korngrenzen als Versetzungsquellen und -senken sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen betrachtet. Für die Versetzungserzeugung an der Korngrenze und für das Ablösen der Versetzung von der Korngrenze und/oder von an der Korngrenze liegenden Dispersoiden soll der Leerstellentransport in der Korngrenze berücksichtigt werden. Für die weitere Versetzungsbewegung im Korninneren und für die Teilchenüberwindung ist ein Massentransport im Volumen notwendig. Diese zwei Gründe dienen als Voraussetzungen für die Anwendung von D_{eff} anstatt D_v .

Nach Arzt [Arz83] kann D_{eff} wie folgt berechnet werden:

$$D_{\text{eff}} = D_v \left(1 + \frac{\pi \delta D_b}{d D_v} \right) \quad (6.13)$$

$$\text{wobei } D_v = D_{0v} \exp\left(\frac{Q_v}{R T}\right) \quad (6.14)$$

$$\delta D_b = \delta D_{0b} \exp\left(-\frac{Q_b}{R T}\right) \quad (6.15)$$

und d die Korngröße ist.

Die Gleichung 6.8 ergibt sich nach dieser Modifizierung zu:

$$\dot{\epsilon} = \frac{3 D_{\text{eff}} L \rho_v}{M b} \exp\left(-\frac{G b^2 r \left[(1-k) \cdot \left(1 - \frac{\sigma - \sigma_p}{\sigma_d} \right) \right]^{\frac{3}{2}}}{k_b T} \right) \quad (6.16)$$

Bei der Modellierung grobkristalliner Legierungen wird der gesamte Volumenanteil an Dispersoiden für die Berechnung des Teilchenabstandes verwendet. Für nanokristalline Werkstoffe soll folgende Einschränkung eingeführt werden. Angenommen wird, dass die Versetzung gröbere Dispersoide, deren Größe mit der Matrixkorngröße vergleichbar ist, nicht überklettern kann. Anhand der Abb.5.4 beträgt der Volumenanteil f von feinen Dispersoiden mit einem Radius

unter 40 nm $f = 0,02$. Der Modellierungsversuch (vgl. Abb. 6.7) weist keine gute Übereinstimmung mit dem Experiment auf. Die metallographische Analyse zeigt, dass viele der feinen Dispersoide vorwiegend an der Korngrenze vorliegen und mit der Gitterversetzung nach dem Prinzip des „Interfacial Pinning“ nicht zusammenwirken können. Bei der Berechnung nach dem Versetzungskriechmodell soll nur der Bruchteil der im Korninneren liegenden Teilchen und dementsprechender Teilchengröße berücksichtigt werden. Die Strukturuntersuchung deutet darauf hin, dass nur die feinsten Dispersoide mit dem Radius unter 12 nm im Korninneren liegen. Der Volumenanteil dieser Dispersoide beträgt ca. $0,0008$. Das Modell nach Gleichung 6.16 führt unter Verwendung eines angepassten Relaxationsparameters von $k = 0,92$ bei 500 °C und bei 700 °C für $\text{Cu-3(vol.)\%Y}_2\text{O}_3$ zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (Punkte in Abb. 6.8) in dem Kurvenanstieg (Linien in Abb. 6.8). Unter Annahme der Temperaturabhängigkeit des Relaxationsparameters k wurde eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielt (vgl. Abb. 6.9).

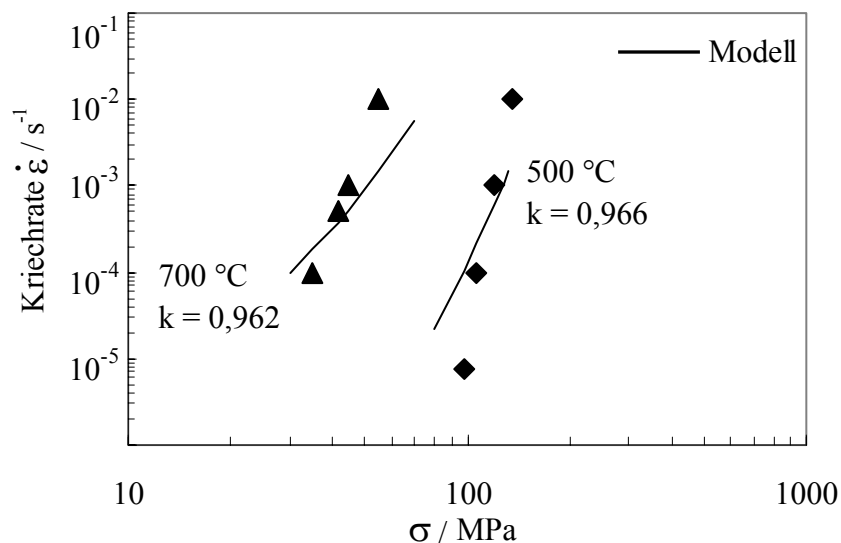


Abb. 6.7: Darstellung der Druckkriechdaten für $\text{Cu-3(vol.)\%Y}_2\text{O}_3$ und Vergleich mit der berechneten Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung entsprechend Gl. 6.16.

Parameter: $M = 3$; $k_{500^\circ\text{C}} = 0,966$; $k_{700^\circ\text{C}} = 0,962$; $\alpha = 0,28$; $f = 0,02$; $r = 17 \text{ nm}$

$$D_{\text{eff}500^\circ\text{C}} = 9,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}; D_{\text{eff}700^\circ\text{C}} = 2,57 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s};$$

$$\sigma_{\text{OR}500^\circ\text{C}} = 171 \text{ MPa}; \sigma_{\text{OR}700^\circ\text{C}} = 155 \text{ MPa}$$

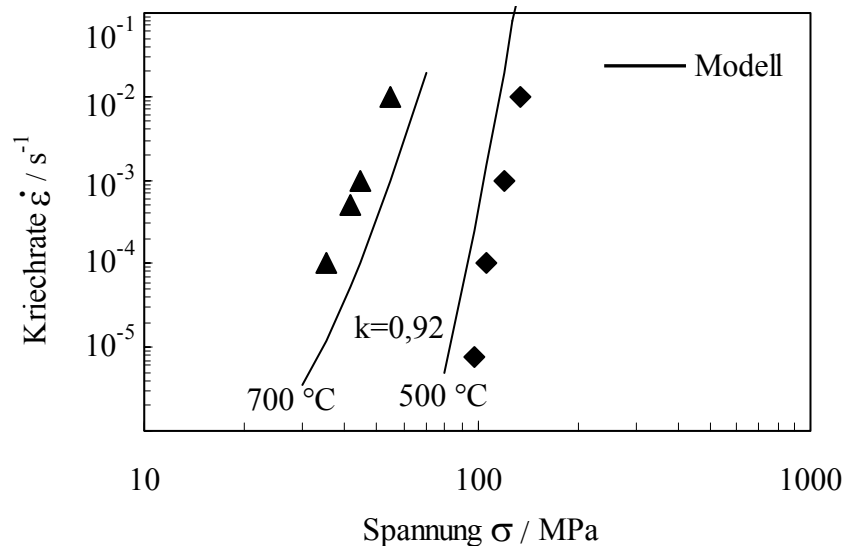


Abb. 6.8: Darstellung der Druckkriechdaten für Cu-3(vol.%)Y₂O₃ und Vergleich mit der berechneten Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung entsprechend Gl.6.16 unter der Berücksichtigung nur der im Korninneren liegenden Dispersoide
 Parameter: $k = 0,92$; $\alpha = 0,28$; $D_{\text{eff}500^\circ\text{C}} = 9,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{\text{eff}700^\circ\text{C}} = 2,57 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$;
 $\sigma_{\text{OR}500^\circ\text{C}} = 171 \text{ MPa}$; $\sigma_{\text{OR}700^\circ\text{C}} = 155 \text{ MPa}$; $M = 3$; $f = 0,0008$, $r = 8 \text{ nm}$

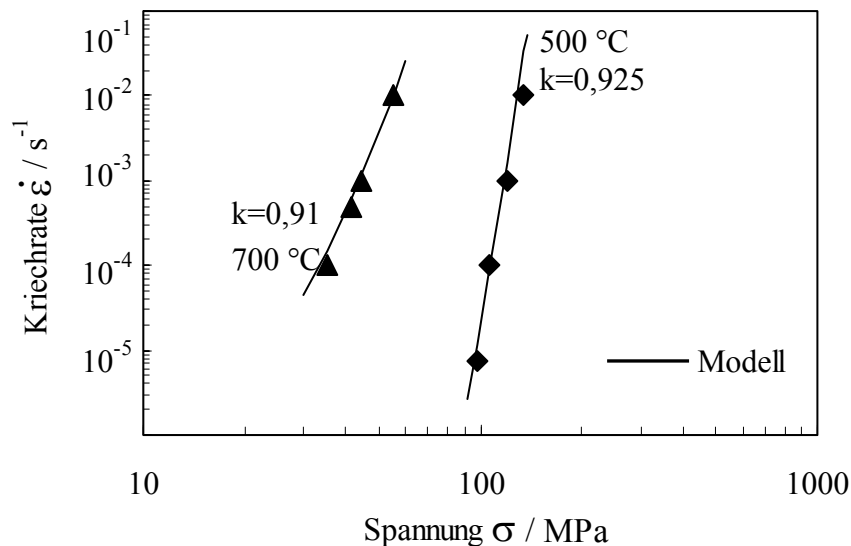


Abb. 6.9: Darstellung der Druckkriechdaten für Cu-3(vol.%)Y₂O₃ und Vergleich mit der berechneten Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung entsprechend Gl. 6.16 unter Annahme der Temperaturabhängigkeit des Relaxationsparametrs k .

Parameter: $k_{500^\circ\text{C}} = 0,91$; $k_{700^\circ\text{C}} = 0,925$; $\alpha = 0,28$; $M = 3$; $f = 0,0008$; $r = 8 \text{ nm}$;

$$D_{\text{eff}500^\circ\text{C}} = 9,2 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}; D_{\text{eff}700^\circ\text{C}} = 2,57 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s};$$

$$\sigma_{\text{OR}500^\circ\text{C}} = 171 \text{ MPa}; \sigma_{\text{OR}700^\circ\text{C}} = 155 \text{ MPa}$$

6.2.3.2. Diffusionskriechen

Das Kriechverhalten nanokristalliner, dispersionsverfestigter Kupferlegierungen kann mit den klassischen Modellgleichungen von Nabarro-Herring (zitiert in [Scha92]) für Volumendiffusion, von Coble (zitiert in [Scha92]) für Korngrenzen-diffusion oder von Raj und Ashby [Raj71] für Kombination der Beiträge der Volumen- und Korngrenzdifffusion nicht beschrieben werden. Alle diese Modelle liefern einen sehr niedrigen Spannungsexponenten, der in der Regel gleich 1 ist. In den untersuchten ODS - Kupferwerkstoffen ist der Spannungsexponent jedoch wesentlich höher.

Weitere in der Vergangenheit entwickelte Modelle berücksichtigen, dass Korngrenzen nicht, wie in den klassischen Modellen angenommen, notwendigerweise perfekte Quellen und Senken für Leerstellen darstellen. So ist nach [Har77] nur die Leerstellenkondensation entlang der Korngrenze, nicht aber in der Dispersoid/Matrix Grenzfläche möglich. Die resultierenden Spannungen am Dispersoid müssen durch Emission prismatischen Versetzungsringe abgebaut werden. Dieser Prozess, für den eine zusätzliche Versetzungslinienlänge aufzubringen ist, führt auf eine Schwellenspannung

$$\tau_{\text{th}} = \frac{1}{3} \tau_0 f^{1/2} \quad (6.17)$$

Unterhalb dieser Spannung sollte in dispersionsverfestigten Werkstoffen Diffusionskriechen behindert sein. In ähnlicher Art und Weise diskutiert Burton [Bur72, Bur73], der die Bildung und das Wachstum von Versetzungsringen in der Dispersoid/Matrix Grenzfläche betrachtet. Seine Betrachtungsweise führt auch zu einer Schwellenspannung, die ebenso wie die nach Gl. 6.17 sehr klein ist und deutlich unterhalb der für den Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Werkstoff gemessenen Spannungen liegt.

Arzt, Ashby und Verall [Arz83] betrachten die Korngrenzen als nicht perfekte Quellen und Senken für Leerstellen. Leerstellenkondensation ist nur an Korngrenzenversetzungen unter nichtkonservativer Versetzungsbewegung möglich. Ist die Mobilität der Korngrenzenversetzungen ausreichend groß, bestimmen ausschließlich Diffusionskriechprozesse die Kriechgeschwindigkeit. Segregierte Fremdatome oder Dispersoide schränken die Mobilität ein und die Kriechgeschwindigkeit

wird von der spannungsempfindlicheren Klettergeschwindigkeit der Korngrenzenversetzungen bestimmt. Diese Vorstellungen wurden bei Modellierung des Hochtemperaturverformungsverhaltens von mit Zr- und Y - Oxiden verfestigtem Kupfer verwendet [Nag95]. Die gute Übereinstimmung von Modell und Experiment wurde nur im Bereich niedriger Dehngeschwindigkeiten ab ca. 10^{-5} s^{-1} angetroffen. Die Übereinstimmung in einem großen Dehngeschwindigkeitsbereich wurde mit dem Modell erzielt, indem auch für Korngrenzenversetzungen thermisch aktiviertes Ablösen vom Dispersoid als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wird. In [Dun79] wurde auch der experimentelle Nachweis der Wechselwirkung von Korngrenzenversetzungen mit Ausscheidungen während des Hochtemperaturkriechens erbracht.

Basierend auf dieser Annahme wird in [Rös92] eine gültige Gleichung des Diffusionskriechens angegeben:

$$\dot{\epsilon} = \frac{2D_{\text{KG}}L\rho_{\text{KG}}}{db_{\text{KG}}} \exp\left(-\frac{Gb_{\text{KG}}^2 r \left[(1-k_{\text{KG}}) \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_d}\right) \right]^{3/2}}{k_b T}\right) \quad (6.18)$$

ρ_{KG} – Korngrenzenversetzungsdichte

Arzt, Ashby und Verrall [Arz83] haben die Korngrenzenversetzungsdichte bei der Modellierung des Diffusionskriechens mit

$$\rho_{\text{KG}} = \frac{\sigma}{2Gb_{\text{KG}}} \quad (6.19)$$

berechnet. Diese Formel gilt für die grobkristallinen Werkstoffe mit Korngrößen ab ca. $10 \mu\text{m}$. Grobkristalline Werkstoffe weisen eine Korngrenzenversetzungsdichte von ca. 10^7 - 10^8 m^{-1} auf. In Arbeiten von Nagorka *et. al* [Nag95] und von Weißgärber [Wei99] wurde diese Formel auch verwendet, obwohl für die Werkstoffe mit einer feinen Kornstruktur dieser Wert zu klein ist. Deshalb wurde gute Übereinstimmung des Modells mit dem Experiment unter der Annahme einer enorm hohen Aktivierungsenergie von ca. 500 kJ/mol erzielt.

In verformten Werkstoffen ordnen sich die Versetzungen in Subkorn Grenzen an. Im Inneren sind die Subkörnern relativ versetzungsarm. Die Formel 6.12 gilt für die Berechnung der Versetzungsdichte in derartig verformten metallischen Werkstoffen. Das nanokristalline Gefüge mit Großwinkelkorn Grenzen wurde beim mechanischen Legieren durch das Ersetzen von Subkörnern gebildet. Die Körnern im nanokristallinen Werkstoff sind im Inneren auch nahezu versetzungsfrei [Rig88, Muk02]. Die starken Gitterverzerrungen werden in [Naz94] durch eine hohe Dichte von Korn Grenzenversetzungen erklärt. In einer Korn Grenze werden zwei Typen der Korn Grenzenversetzungen unterschieden:

Intrinsische Korn Grenzenversetzungen sind immer in der Korn Grenze vorhanden und halten die Korn Grenze in Gleichgewichtszustand. Diese Versetzungen weisen keine weitreichenden Verzerrungsfelder auf. Der zweite Typ sind die Versetzungen, die unter den Einfluss von äußeren Prozessen entstehen. Nach Hirt und Baluffi [zitiert in Kop87] werden alle Korn Grenzenversetzungen, die durch Zusammenwirkung einer Gitterversetzung mit der Korn Grenze entstehen, als extrinsische Korn Grenzenversetzung betrachtet. Extrinsische Korn Grenzenversetzungen besitzen weitreichenden Verzerrungsfelder. Außerdem können alle Gitterversetzungen, die von einer Korn Grenze eingezogen werden, in eine ganze Anzahl von Gitterversetzungen aufspalten, wodurch die Korn Grenzenversetzungsdichte sogar größer als die Gitterversetzungsdichte werden kann.

Diese Überlegungen erlauben es, in Analogie zu Gl. 6.12 die Berechnung der Korn Grenzenversetzungsdichte in einem nanokristallinen Werkstoff konsistent mit

$$\rho_{KG}^{-1/2} = \frac{\beta G b_{KG}}{\sigma} \quad (6.20)$$

vorzunehmen, wobei lediglich der Burgersvektor der Matrix b durch den Burgersvektor der Korn Grenzenversetzung b_{KG} ersetzt wird.

Anstelle der Gesamtspannung σ wurde lediglich die für die Überwindung der Teilchen notwendige Spannung $\sigma_p = \sigma - \sigma_{\rho_{KG}}$ auch im Fall des thermisch aktivierten Ablösens der Korn Grenzenversetzung verwendet.

Für das thermisch aktivierte Ablösen von Korn Grenzenversetzungen sollen auch beide Massentransportmöglichkeiten berücksichtigt werden. Daher wird in der Gleichung 6.18 der Diffusionskoeffizient in der Korn Grenze D_b wieder durch den effektiven Diffusionskoeffizient ersetzt.

Unter Berücksichtigung der Modifizierung der Versetzungskriechgleichung nimmt die Gleichung 6.18 für das thermisch aktivierte Ablösen der Korngrenzenversetzungen vom Dispersoid folgende Form an:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{2D_{\text{eff}}L\rho_{\text{KG}}}{db_{\text{KG}}} \exp \left(- \frac{G b_{\text{KG}}^2 r \left[(1 - k_{\text{KG}}) \cdot \left(1 - \frac{\sigma - \sigma_{\text{pKG}}}{\sigma_d} \right) \right]^{3/2}}{k_b T} \right) \quad (6.21)$$

Für die Berechnung nach dem Modell des Korngrenzenversetzungskriechens wurde der Volumenanteil von an Korngrenzen vorliegenden Dispersoiden und deren mittlere Größe abgeschätzt. Die ermittelten Werte liegen bei 0,02 für den Volumenanteil und bei 20 nm für den Teilchenradius.

In diesem Modell wird der Burgersvektor von Korngrenzenversetzungen verwendet, dessen Größe nur unzureichend bekannt ist ([Arz83]: $0,3b \leq b_{\text{KG}} \leq 0,5b$). Eine kleine Veränderung des Burgersvektors wirkt sich empfindlich auf den Kurvenverlauf aus (Abb.5.10). Aus diesem Grund wurde der Burgersvektor bei der

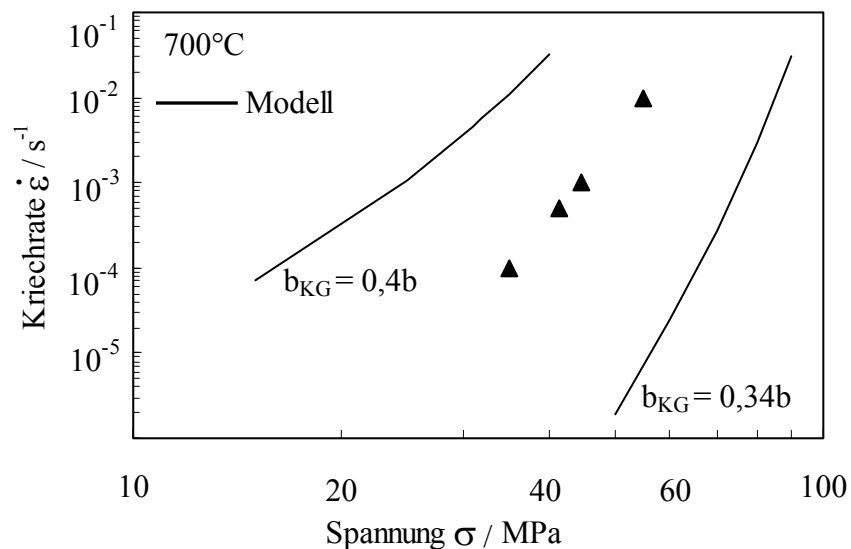


Abb. 6.10: Vergleich der Kriechdaten von Cu-3(vol.%) Y_2O_3 mit dem Korngrenzenversetzungsmodell bei Variation des Burgersvektors b_{KG} bei 700°C

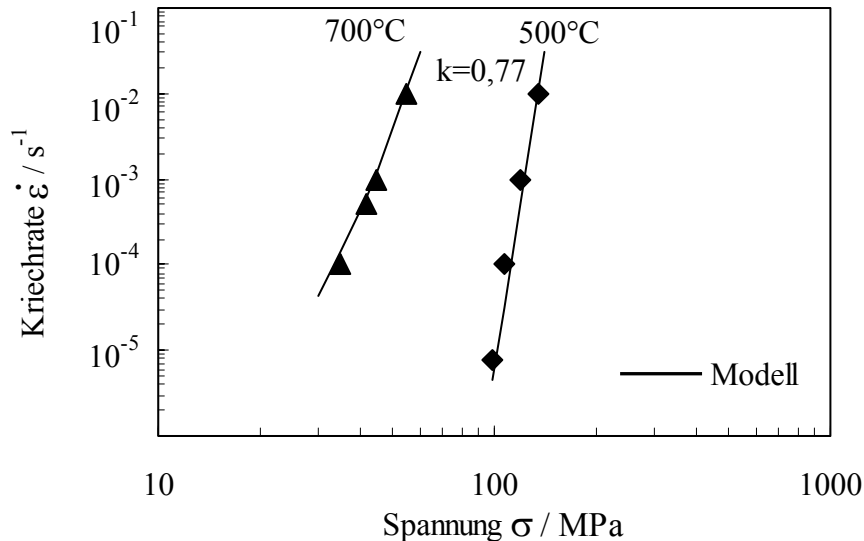


Abb. 6.11: Darstellung der Druckkriechdaten für Cu-3(vol.%)Y₂O₃ und Vergleich mit der berechneten Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung entsprechend dem Korngrenzenversetzungsmodell Gl. 6.21.

Parameter: $k_{500^{\circ}\text{C}} = 0,77$; $\alpha = 0,27$; $b_{\text{KG}} = 0,092 \text{ nm}$; $f = 0,02$; $r = 20 \text{ nm}$;

$$D_{\text{eff}500^{\circ}\text{C}} = 7,88 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}; \quad D_{\text{eff}700^{\circ}\text{C}} = 2,27 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s};$$

$$\sigma_{\text{ORKG}500^{\circ}\text{C}} = 105 \text{ MPa}; \quad \sigma_{\text{ORKG}700^{\circ}\text{C}} = 94,6 \text{ MPa}$$

Modellierung des Kriechverhaltens von Cu-3(vol.%)Y₂O₃ als Fittparameter angenommen. In Abb.6.11 sind die Kriechdaten der Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Legierung mit dem Korngrenzenversetzungsmodell verglichen. Mit dem Korngrenzenversetzungsmodell gelingt es gut, die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Spannung bei $b_{\text{KG}} = 0,36b$ und bei $k = 0,77$ zu beschreiben. Damit kann das Verformungsverhalten des Cu-3(vol.%)Y₂O₃ ODS-Werkstoffes auch auf Basis des thermisch aktivierten Ablösens von Korngrenzenversetzungen konsistent behandelt werden.

6.2.4. Zusammenfassende Diskussion des Kriechverhaltens der entwickelten ODS-Werkstoffe

Der Vergleich der experimentellen Kriechdaten des nanokristallinen Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Werkstoffes mit den Modellen des thermisch aktivierten Ablösens der Versetzungen von der Teilchenrückseite hat im untersuchten Kriechgeschwindigkeitsbereich bei Temperaturen von 500°C und 700°C gezeigt, dass das Kriechverhalten des Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Werkstoffes mit dem thermisch aktivierten Ablösen sowohl von Gitterversetzungen als auch von Korngrenzeversetzungen

von der Teilchenrückseite prinzipiell widergegeben werden kann. Die durchgeführte Modellierung zeigt die Notwendigkeit von sorgfältigen Strukturuntersuchungen insbesondere in der Bestimmung der Größenverteilung der Dispersoide, sowie der Ermittlung des Volumenanteiles jeder Größenfraktion. Bei der Modellierung des Hochtemperaturverformungsverhaltens von nanokristallinen Werkstoffen ist die Lage der Dispersoide - in der Matrix bzw. an der Korngrenze oder im Korninneren - von großer Bedeutung.

Das Modell des thermisch aktivierten Ablösens der Korngrenzenversetzungen von den Teilchen weist die höhere Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Korngröße auf und liefert eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment bei einem temperaturunabhängigen Relaxationsparameter k . Die Unabhängigkeit des Relaxationsparameters „ k “ von der Temperatur wurde von Arzt und Rößler [Rös92] für ODS-Aluminiumlegierungen und von Weißgärber [Wei98] für Kupfer mit TiC gehärtet nachgewiesen. Der ermittelte Wert des Relaxationsparameters k für das Versetzungskriechen ist relativ groß und deutet auf eine schwache attraktive Wechselwirkung der Versetzung mit der Teilchenrückseite hin.

Der Burgersvektor der Korngrenzenversetzung sowie die Wechselwirkungskonstante α werden bei der Modellierung des Kriechverhaltens von Cu-3(vol.)%Y₂O₃ ODS-Werkstoff ermittelt. Beide werden auch für die Beschreibung des Kriechverhaltens von Cu-3(vol.)%CaO ODS-Werkstoff unter Zuhilfenahme des Modells einer thermisch aktivierten Ablösung der Korngrenzenversetzungen von der Teilchenrückseite verwendet. Die Ergebnisse der Modellberechnungen sind in der Abbildung 6.12 zusammen mit den experimentellen Ergebnissen für 500 °C und 700 °C aufgetragen und weisen eine gute Übereinstimmung auf.

Die strukturellen Untersuchungen der bei 500°C verformten Probe deuten darauf hin, dass sogar bei einem Umformgrad von 0.8 die Kornstruktur erhalten bleibt. In der Mikrostruktur konnten verformte und ausgedehnte Körner nicht gefunden werden (vgl. Abb.6.13). Dies kann als struktureller Hinweis auf das Diffusionskriechen betrachtet werden.

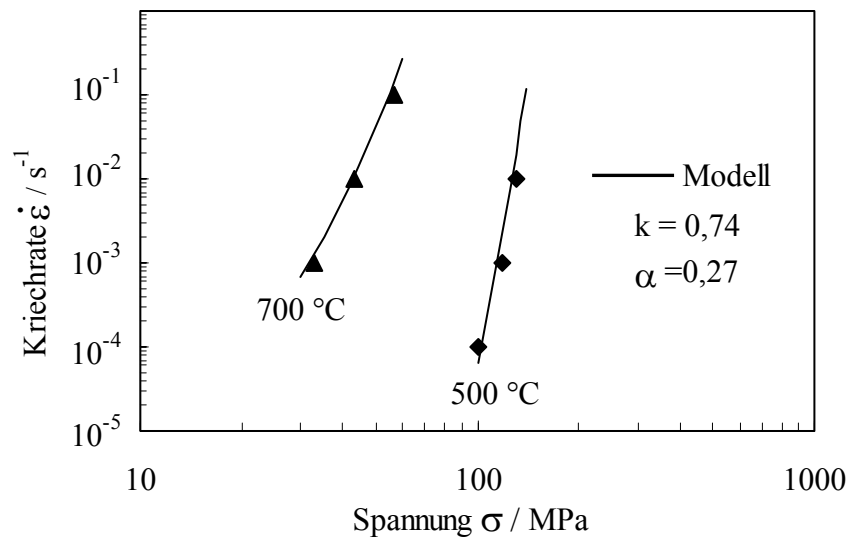


Abb. 6.12: Darstellung der Druckkriechdaten für Cu-3(vol.)%CaO und Vergleich mit der berechneten Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung entsprechend des Korngrenzenversetzungsmodells Gl. 6.21.

Parameter: $k_{500^{\circ}\text{C}} = 0,74$; $\alpha = 0,27$; $b_{\text{KG}} = 0,092 \text{ nm}$; $f = 0,015$; $r = 14 \text{ nm}$;

$$D_{\text{eff}500^{\circ}\text{C}} = 7,88 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}; \quad D_{\text{eff}700^{\circ}\text{C}} = 2,27 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s};$$

$$\sigma_{\text{ORKG}500^{\circ}\text{C}} = 105 \text{ MPa}; \quad \sigma_{\text{ORKG}700^{\circ}\text{C}} = 95 \text{ MPa}$$

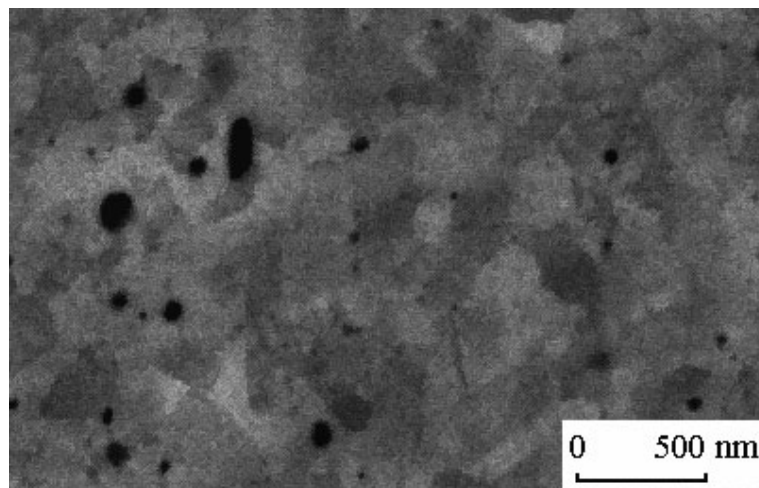


Abb. 6.13: REM-Aufnahme des Cu-3(vol.)%CaO ODS-Werkstoffes nach der Hochtemperaturverformung bei 500 °C mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 10^{-3} s^{-1} (Umformgrad 0,8)

Für den Cu-3(vol.)%Y₂O₃ ODS-Werkstoff wurde ein weiterer Modellierungsversuch für 600 °C vorgenommen. Für diese Modellierung wurden die Werte von k und α verwendet, die für die Berechnung des Kriechverhaltens für 500 °C und 700 °C ermittelt wurden. Die Modellierungskurve ist in der Abbildung 6.14 auf-

getragen und mit dem bei 600°C durchgeführten Verformungsversuch verglichen. Der durch die Modellierung ermittelte Wert des Spannungsexponenten n ist größer als der Spannungsexponent bei 700 °C und kleiner als der Spannungsexponent bei 500 °C. Das stimmt mit der Vorstellung überein, dass die Diffusionsprozesse bei höherer Temperatur und kleinerer Verformungsgeschwindigkeit stärker auf die Fließspannung wirken.

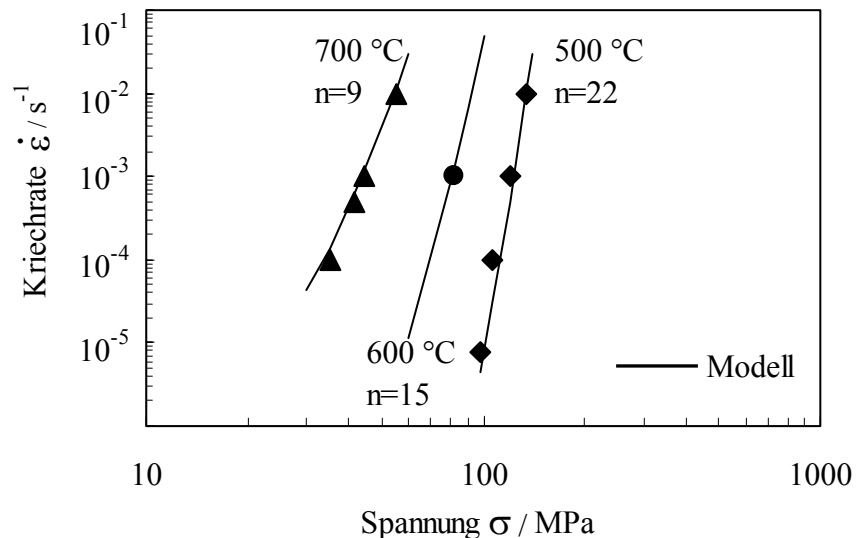


Abb. 6.14: Darstellung der Druckkriechdaten für Cu-3(vol.%)Y₂O₃ ODS - Werkstoff und Vergleich mit der berechneten Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung entsprechend des Korngrenzenversetzungsmodells Gl. 6.21.

Parameter: $k = 0,77$; $\alpha = 0,27$; $b_{KG} = 0,092 \text{ nm}$; $f = 0,02$; $r = 20 \text{ nm}$;

$D_{\text{eff}500^\circ\text{C}} = 7,88 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{\text{eff}600^\circ\text{C}} = 5,12 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{\text{eff}700^\circ\text{C}} = 2,27 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$;

$\sigma_{\text{ORKG}500^\circ\text{C}} = 105 \text{ MPa}$; $\sigma_{\text{ORKG}600^\circ\text{C}} = 99,7 \text{ MPa}$ $\sigma_{\text{ORKG}700^\circ\text{C}} = 94,6 \text{ MPa}$

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass das Kriechverhalten der entwickelten ODS-Kupferlegierungen mit dem Modell des thermisch aktivierten Ablösens der Korngrenzenversetzungen von der Teilchenrückseite im Temperaturbereich von 500 °C bis 700 °C mit konstantem Fittparameter k gut beschrieben werden können. Der ermittelte Relaxationsparameter k weist für beide Werkstoffe eine starke Wechselwirkung von Korngrenzenversetzungen mit den Dispersoiden auf und ist mit dem von Nagorka [Nag95b] ermittelten k – Wert für Yttriumoxid ($k = 0,8$) vergleichbar.

Im Gegensatz zu vielen anderen Arbeiten, wo die Aktivierungsenergie als Fittparameter betrachtet wird und für verschiedene Temperaturen enorm hohe unter-

schiedliche Werte annehmen kann [Nag95b, Bro96], wird hier unter Einbeziehung der Aktivierungsenergie des reinen Kupfers und unter Verwendung des effektiven Diffusionskoeffizienten in der Korngrenze eine gute Übereinstimmung der Modellierung mit dem Experiment erzielt.

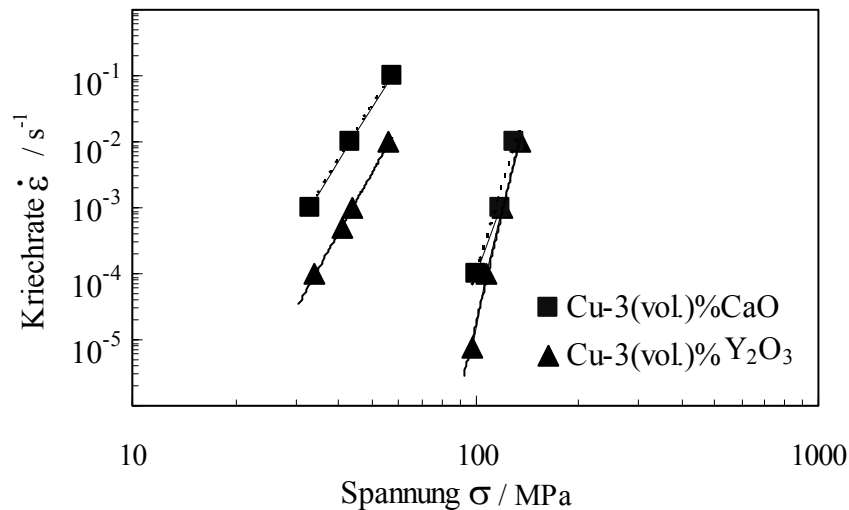


Abb. 6.15: Vergleich der Druckkriechdaten und der berechneten Abhängigkeit der Kriechrate von der Spannung für Cu-3(vol.%)Y₂O₃ und für Cu-3(vol.%)CaO entsprechend des Korngrenzenversetzungsmodells Gl. 6.21

Die quadratischen Symbole repräsentieren den Cu-3(vol.%)CaO Werkstoff, die dreieckige Symbole repräsentieren das Cu-3(vol.%)Y₂O₃ Material

In der Abbildung 6.15 sind die Ergebnisse von Modellberechnungen mit den experimentellen Daten von Cu-3(vol.%)Y₂O₃ - und Cu-3(vol.%)CaO - ODS-Werkstoffen bei Temperaturen von 500 °C und 700 °C verglichen. Aus der Abbildung kann man deutlich erkennen, dass die Fließspannung des Cu-3(vol.%)CaO – ODS - Werkstoffes bei Temperaturerhöhung stärker als die Fließspannung des Cu-3(vol.%)Y₂O₃ ODS-Werkstoffes abfällt. Der stärkere Abfall der Fließspannung im Cu-3(vol.%)CaO ODS-Werkstoff ist sehr überraschend. Der Spannungsrelaxationsfaktor k von Calciumoxid ist kleiner als der k -Wert von Yttriumoxid. Ein größerer Relaxationsfaktor wird durch eine höhere Anziehungskraft der Calciumoxidteilchen im Vergleich zum Yttriumoxid verursacht. Eine höhere Anziehungskraft des Calciumoxides und ein kleinerer Teilchenabstand führen zur höheren Fließspannung im Cu-3(vol.%)CaO ODS-Werkstoff im Vergleich zum Cu-3(vol.%)Y₂O₃ ODS-Werkstoff. Somit kann nur durch eine höhere Korngrenzenversetzungsdichte im Cu-3(vol.%)Y₂O₃ ODS-Werkstoff die

höhere Fließspannung erklärt werden. Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung der Modifizierung $\sigma_p = \sigma - \sigma_{\rho_{KG}}$. Warum allerdings der Cu-3(vol.%)Y₂O₃ - ODS-Werkstoff eine höhere Korngrenzenversetzungsdichte im Vergleich zur Cu-3(vol.%)CaO - Legierung aufweist, kann nur durch weiterführende zusätzliche Strukturuntersuchungen der Korngrenzen mit Hilfe hochauflösender TEM geklärt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellte Arbeit verfolgte das Ziel, einen dispersionsverfestigten nanokristallinen Kupferwerkstoff mit einer guten Kombination von hoher Raumtemperaturfestigkeit und mit relativ guter Kriechfestigkeit zu entwickeln, und eine Werkstoffmodellierung des mechanischen Verhaltens auf mikrostruktureller Basis vorzunehmen.

Die bisherigen Entwicklungen auf dem Gebiet der Pulvermetallurgie haben verdeutlicht, dass die Anwendung schmelzmetallurgischer Verfahren bei der Herstellung nanokristalliner ODS Kupferlegierungen, in denen nanoskalige Dispersoide homogen verteilt werden müssen, problematisch ist. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb nanokristallines ODS Kupfer über die pulvermetallurgische Route durch mechanisches Legieren von Kupfer- mit 3vol.% Oxidpulver hergestellt. Als Dispersoidphase wurden die Oxide Y_2O_3 , CeO_2 und CaO ausgewählt, da deren kationische Komponente in Kupfer keine bzw. nur eine geringe Löslichkeit, einen niedrigen Diffusionskoeffizient und deren Oxide eine hohe negative Bildungsenthalpie besitzen.

Eine feine und homogene Verteilung der Oxide in der Kupfermatrix konnten beim Mahlen vom sauerstoffarmen (0,03 ma. % O_2) Kupferpulver in einer Planetenkugelmühle nur unter wiederholter intensiver Abkühlung der Mahlbecher in flüssigem Stickstoff nach 20 h Mahldauer erzielt werden. Mit Hilfe der chemischen Analyse wurde eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im mechanisch legierten Pulver festgestellt. Die erarbeitete Glühtechnologie in einer Wasserstoffatmosphäre erlaubt, den Sauerstoffgehalt im mechanisch legierten Pulver in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur auf 50 – 80 % zu reduzieren. Die ermittelte Abhängigkeit der relativen Dichte der kompakten ODS-Legierungen vom Sauerstoffgehalt des mechanisch legierten Pulvers wurde als Grundlage für einen Patententwurf „Herstellung von hochporösen ODS-Kupferwerkstoffen“ verwendet.

In der Arbeit wurden die optimalen Parameter zur Pulverkonsolidierung über Warmpressen experimentell ermittelt. Durch das Warmpressen in Vakuum bei $600^\circ C$ unter 500 MPa Spannung (20 bzw. 30 Minuten) wurden Proben mit ≥ 98 % der theoretischen Dichte hergestellt.

Mit Hilfe von Paarkorrelationskoeffizienten konnte am Beispiel der Legierung Cu-3(vol.)% Y₂O₃ quantitativ nachgewiesen werden, dass sich die Verteilung der Oxide in der Kupfermatrix während des Mahlens von einer Clusterkonfiguration zu einer homogenen Verteilung ändert.

Das Matrixgefüge der kompaktierten ODS-Legierungen mit 3 vol.% an verschiedenen Oxidzusätzen ist durch eine Kupferkorngröße kleiner 200 nm gekennzeichnet. Strukturelle Untersuchungen von kompakten Proben der Cu-3(vol.)%Y₂O₃ und Cu-3(vol.)%CaO Legierungen belegen, dass durch das Warmpressen die Größe der Oxide nicht geändert wird und somit eine homogene Oxidverteilung in der Kupfermatrix erhalten blieb. Die mittlere Oxidteilchengröße liegt unterhalb von 50 nm. In dieser Arbeit wurde experimentell bestätigt, dass die für die Dispersionhärtung des Kupfers in [Gro93] vorgeschlagenen Y-, Ca - Oxide eine hohe thermische Stabilität in der Kupfermatrix bei erhöhten Temperaturen aufweisen und sogar nach der Wärmebehandlung bei 1000°C keine sichtbare Vergrößerung der Oxide stattfindet.

Die sehr hohe $\sigma_{0,2}$ % - Stauchgrenze (ca. 600 MPa) der neu entwickelten ODS-Kupfer-legierungen konnte auf das gleichzeitige Wirken von Feinkorn- und Teilchenhärtung zurückgeführt werden. Die $\sigma_{0,2}$ % - Stauchgrenze ließen sich am besten durch eine lineare Überlagerung der Orowanspannung für die Teilchenhärtung und des Feinkornhärtingsbeitrages nach der Hall-Petch-Beziehung anpassen.

Außerdem zeigen diese Kupferlegierungen eine gute Anlassbeständigkeit. Ein signifikanter Härteabfall wurde erst nach einer Wärmebehandlung von 1 h bei Temperaturen $T > 700$ °C festgestellt.

Die elektrische Leitfähigkeit der kompakten Proben liegt in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt im Bereich von 65 bis 75 % IACS.

Das Kriechverhalten der auf diese Art hergestellten ODS-Kupferlegierungen wurde bei 500° und 700°C bei verschiedenen Verformungsgeschwindigkeiten untersucht. Die ermittelten Spannungsexponenten der nanokristallinen ODS-Kupferlegierungen lagen bei Temperaturen von $T = 500$ °C mit $n_{500} \approx 20$ und für $T = 700$ °C mit $n_{700} \approx 10$ nahe bei denen des grobkristallinen ODS Cu-Al₂O₃ Werkstoffes (GlidCop) und über den Werten von 4 bzw. 3 für reines, grobkristallines Kupfer. Die niedrigere Fließspannung in den entwickelten ODS- Legierungen im Vergleich zum grobkristallinen ODS Cu-Al₂O₃ Werkstoff (GlidCop) bei erhöhten Temperaturen lässt sich

anhand von aufgrund der Nanokristallinität intensiv ablaufenden Diffusionskriechprozessen verstehen. Die an der Korngrenze liegenden Dispersoide verlangsamen jedoch das „klassische“ Diffusionskriechen und deshalb weisen die entwickelten ODS-Kupferlegierungen einen hohen Spannungsexponent, bzw. eine hohe Spannungsempfindlichkeit der Verformungsgeschwindigkeit auf.

Das Kriechverhalten im Temperaturbereich von 500°C bis 700°C konnte mit dem modifizierten Arzt- Rösler- Diffusionskriechmodell des thermisch aktivierten Ablösens der Korngrenzenversetzungen von der Teilchenrückseite gut wiedergegeben werden. Die in der vorliegenden Arbeit vorgenommene Modifizierung des Arzt-Rösler Modells erbringt nicht nur eine gute Übereinstimmung der Modellierungsergebnisse mit dem Experiment, sondern erlaubt auch die Vorhersage des Kriechverhaltens für einen großen Temperaturbereich, wie es am Beispiel der Cu-3(vol.)%Y₂O₃ ODS-Legierung bei 600°C bestätigt wurde. Dabei wurde herausgearbeitet, dass für die Modellierung des Hochtemperaturverformungsverhaltens von nanokristallinen ODS-Werkstoffen neben der mittleren Größe auch die Lage bzw. der Volumenanteil der an den Korngrenzen und in dem Korninneren liegenden Dispersoiden von elementarer Bedeutung ist.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Technologie bietet die Möglichkeit, nanokristalline ODS-Kupferwerkstoffe mit sehr hoher Raumtemperaturfestigkeit und Anlassbeständigkeit, aber auch mit relativ guter Kriechbeständigkeit herzustellen. Die entwickelten ODS-Legierungen können für die Anwendung als Kontaktwerkstoffe oder als Werkstoffe für Schweißelektroden vorgeschlagen werden.

In der Arbeit wurde erstmals gezeigt, dass der Sauerstoffgehalt sowohl im Ausgangskupferpulver als auch im mechanisch legierten Pulver von großer Bedeutung ist. Der erhöhte Sauerstoffgehalt im Ausgangskupferpulver erlaubt das mechanische Legieren ohne intensive Abkühlung im flüssigen Stickstoff. Zum Beispiel wurde beim Mahlen von sauerstoffreichem Kupferpulver (0,22 ma. % O₂) in der Matrix eine gleichmäßige Oxidpartikelverteilung in *derselben* Planetenkugelmühle ohne Abkühlung nach 30 h und auch beim Mahlen in einer energieintensiven Planetenkugelmühle mit der Wasserabkühlung nach 90 Minuten erreicht. In weiteren Arbeiten sollte diese Variante des mechanischen Legierens weiterentwickelt werden, da die Ver-

wendung von sauerstoffreichem Kupferpulver und der Verzicht auf die Abkühlung im flüssigen Stickstoff die Herstellungskosten erheblich reduzieren können.

In weiterführenden Arbeiten sollten die heutzutage kommerziell angebotenen Nanopulvern (10-20 nm) für die Herstellung einbezogen werden, denn dadurch könnten sich Vorteile hinsichtlich der Erzielung geringerer Dispersoidgrößen bzw. hinsichtlich erhöhter Festigkeit ergeben. Die durchgeführten Voruntersuchungen an einem Kupferwerkstoff mit 3(vol.%) von 10nm CeO₂ zeigten eine erhebliche Erhöhung der Festigkeit bei Raumtemperatur. Die $\sigma_{0,2}$ - Stauchgrenze dieses Werkstoffes betrug ca. 900 MPa. Die Verringerung des Oxidvolumenanteiles kann daher zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Festigkeiten, die mit der in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffen vergleichbar ist, führen.

Anhang I

Phasendiagramme

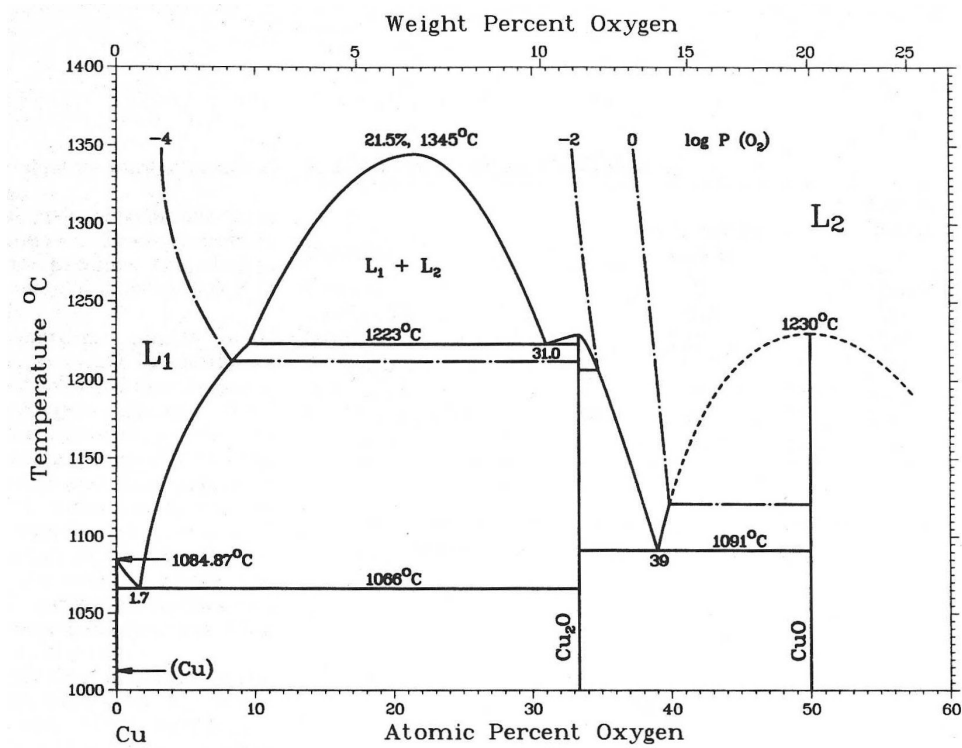


Abb. A.I.1: Binäres Zustandsdiagramm von Cu-O [Mas86]

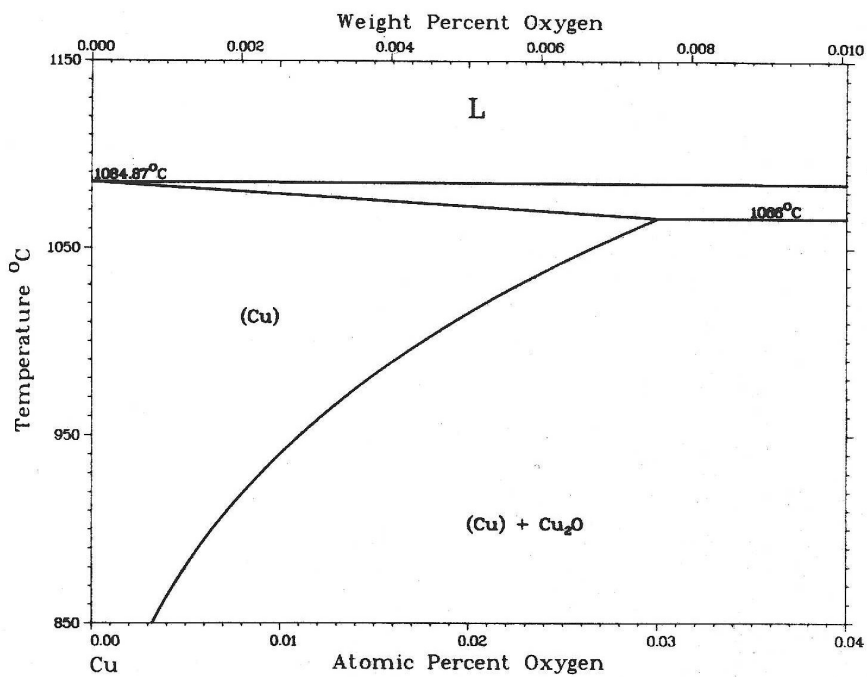


Abb. A.I.2: Binäres Zustandsdiagramm von Cu-O (Löslichkeit von Sauerstoff in Cu) [Mas86]

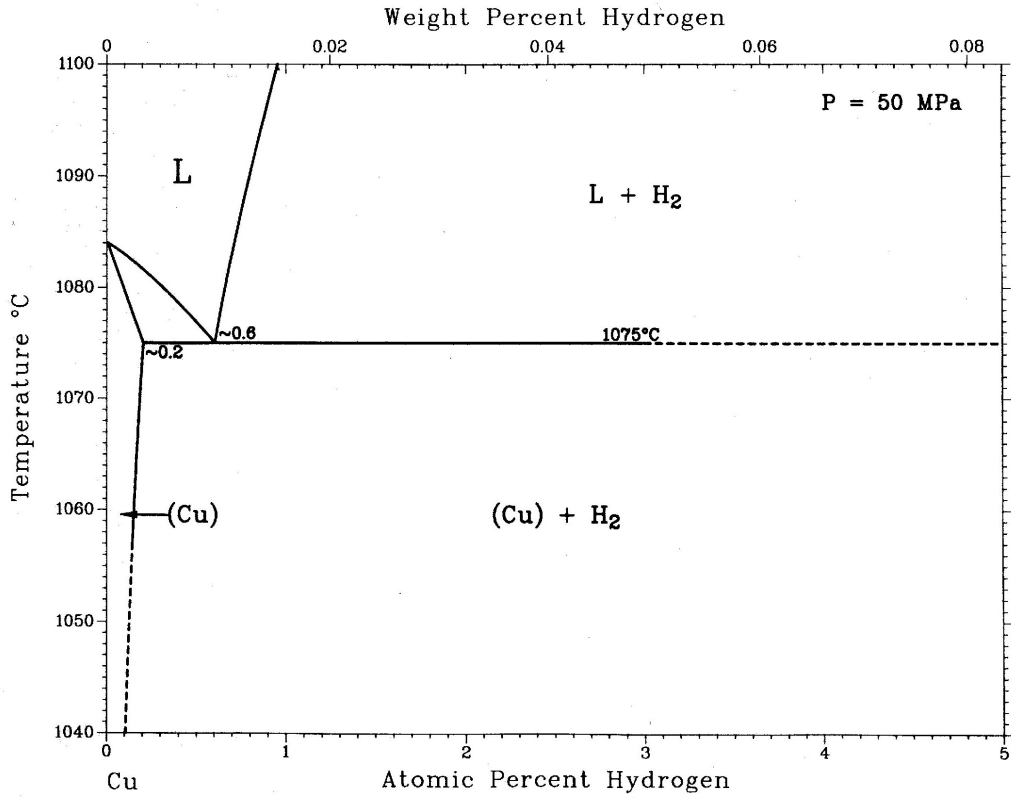


Abb. A.I.3: Binäres Zustandsdiagramm von Cu-H (P=50MPa) [Mas86]

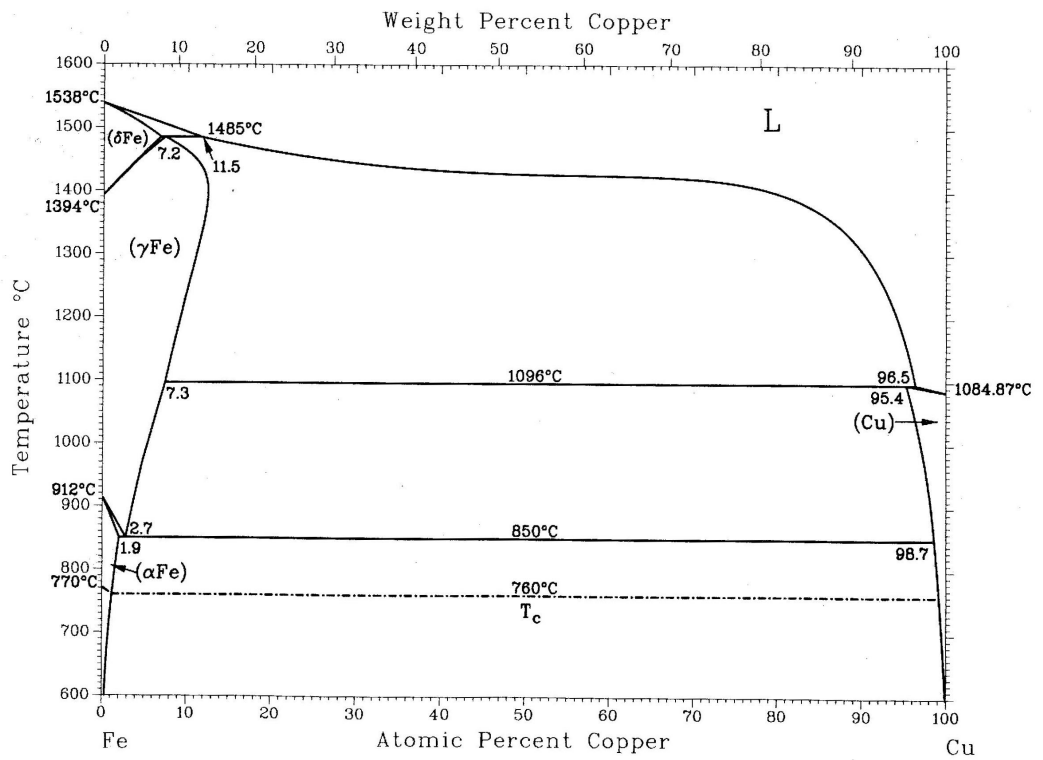


Abb. A.I.4: Binäres Zustandsdiagramm von Cu-Fe [Mas86]

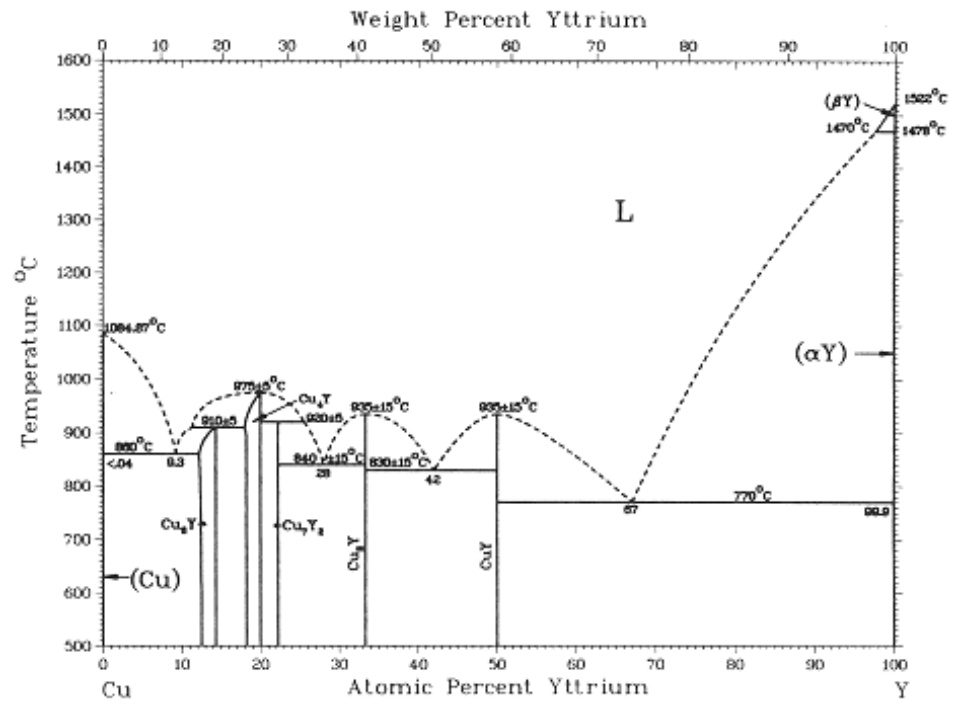


Abb. A.I.5: Binäres Zustandsdiagramm von Cu-Y [Mas86]

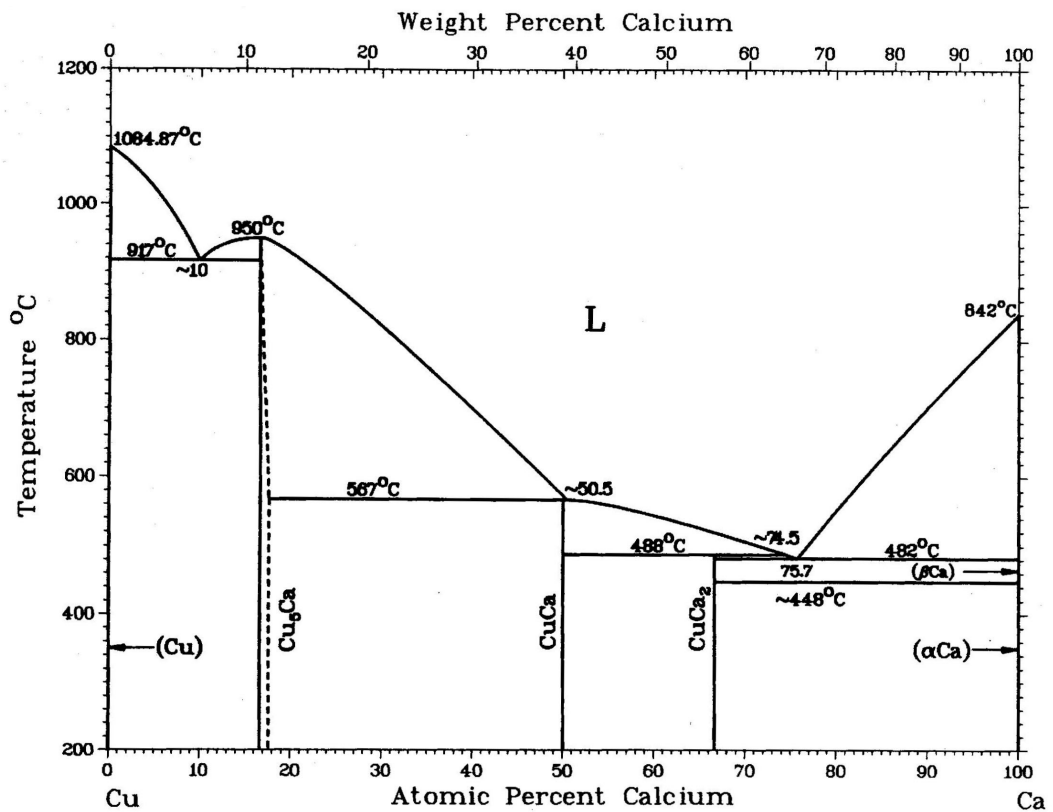


Abb. A.I.6: Binäres Zustandsdiagramm von Cu-Ca [Mas86]

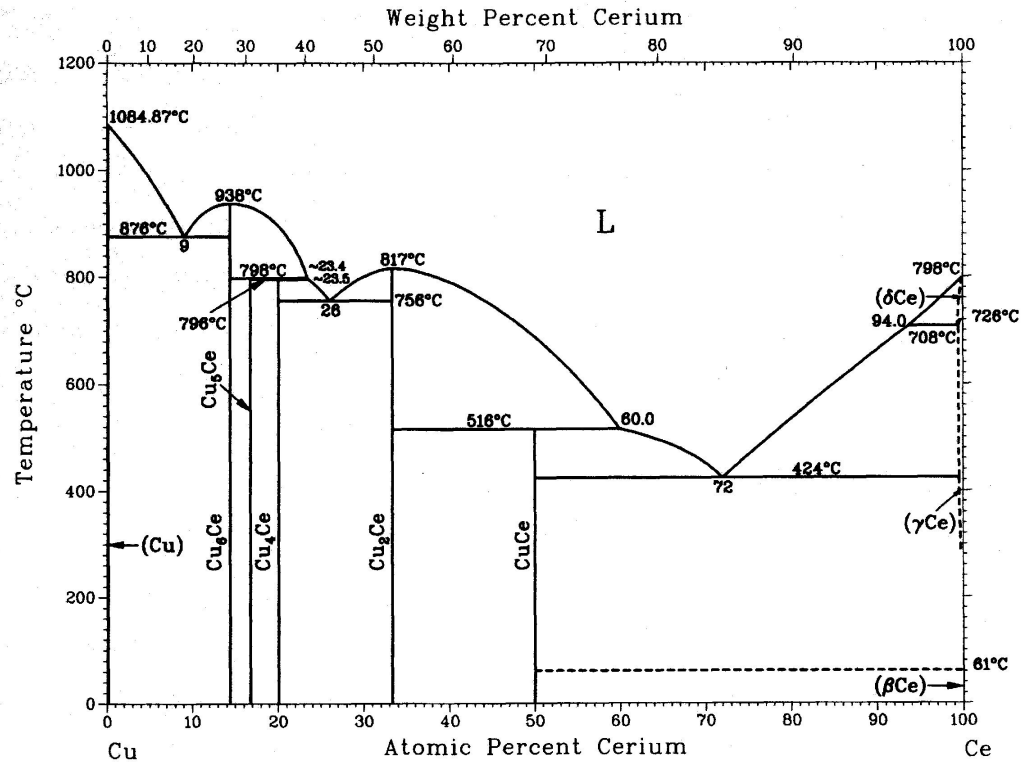


Abb. A.I.7: Binäres Zustandsdiagramm von Cu-Ce [Mas86]

Anhang II

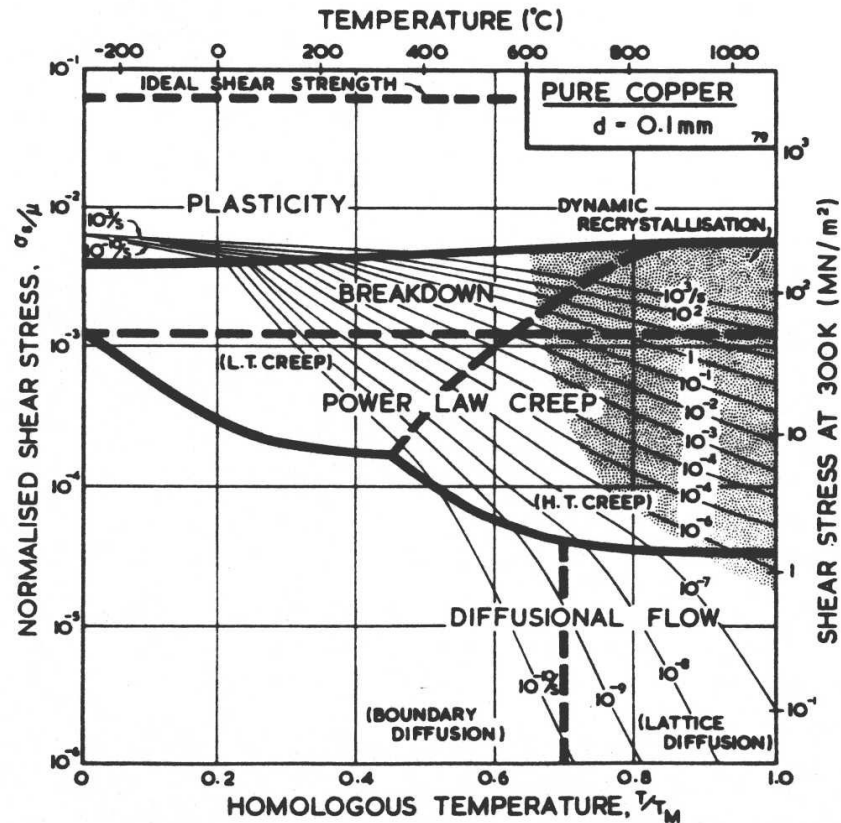
Tabelle A.II: Übersicht der zur Werkstoffherstellung verwendeten Ausgangspulver

Pulver	Hersteller	Mittlere Teilchengröße, d_{50}	Reinheit des Pulvers, %
Cu	Fa. MaTecK	37 μm	99,98
Cu	Fa. MaTecK	50 μm	99,8
Y_2O_3	Fa. Alfa	1 μm	99,99
CeO_2	Heraeus	1 μm	99,95
CaO	Fa. Alfa	1 μm	99,95

Anhang III

Mechanische Kenngröße von Kupfer

Die Kennwerte für Kupfer sind der Verformungs-Mechanismus Karte [Fro82] entnommen:



Hinweis $\mu = G$ und $\sigma_s = \tau$

Festigkeit von Kupfer mit einer Korngröße von $100\mu\text{m}$ bei 500°C und 700°C entsprechend Verformungs-Mechanismus-Karte:

$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]	$\sigma \approx 3 \cdot \tau$ [MPa] 500°C	$\sigma \approx 3 \cdot \tau$ [MPa] 700°C
10^{-2}	150	100
10^{-3}	100	59
10^{-4}	69	32
10^{-5}	45	17
10^{-6}	30	9
10^{-7}	20	5

Berechnung des Schubmoduls in Abhängigkeit von der Temperatur:

$$G = G_{RT} \left(1 + \frac{(T - 300)}{T_M} \cdot \frac{T_M d\mu}{\mu_0 dT} \right)$$

$$G_{RT} = 42,1 \text{ GPa};$$

$$\frac{T_M d\mu}{\mu_0 dT} = -0,54$$

Weitere Kennwerte von Kupfer[Fro82]:

- kfz-Gitter (a=0,3615 nm, b=0,256 nm, Atomvolumen $\Omega=1,18 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$)
- Diffusionskoeffizient:

$$\text{Volumendiffusionskoeffizient: } D_v = 2,0 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{193000}{RT}\right)$$

$$\text{Korngrenzendiffusionskoeffizient: } \delta D_b = 5,0 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(-\frac{104000}{RT}\right)$$

9. Literaturverzeichnis

- [Arm79] Armstrong,R., Effects of Micro-cracking and Intrinsic Obstacle Strength on the Hall-Petch Relation for Ultrafine Grain-Size Polycrystals, in Strength of Metals and Alloys (Hrg. P.Haasen), Vol. 2, S.795-800, Pergamon Press, 1979.
- [Arz83] Arzt,E., Ashby,M.F., Verrall,R.A., Interface Controlled Diffusional Creep, Acta metall., Vol.31, 12, 1983, 1977.
- [Arz86] Arzt,E., Wilkinson,D.S., Threshold Stresses for Dislocation Climb over Hard Particles – The Effect of an Attractive Interaction, Acta Metal., Vol. 34, 1986, 1893.
- [Ash69] Ashby,M.F., On Interface Reaktion Control of Nabarro-Herring Creep and Sintering, Scripta Met., 3, 1969, 837.
- [Ash71] Ashby,M.F., The Deformation of Plastically Non-Homogeneous Alloys in A. Kelly, R.B. Nicholson, Strengthening methods in Crystals, Applied Science Publishers Ltd., London, 1971.
- [Awa86] Awwakumov,W.G., Mehanicheskie metodi aktiwazii himicheskikh prozessow, Nowosibirsk, Nauka, 1979.
- [Ben70] Benjamin,J.S., Metallurgical Transaction, 1970, 1, 2943
- [Ben74a] Benjamin,J.S., Bomford,M.J., U.S. Patent 3, 816, 080, 1974.
- [Ben74b] Benjamin,J.S., Bomford,M.J., Effect of Y_2O_3 volume fraction and Particle size on elevated temperature strength of dispersion strengthened superalloy, Metall. Trans., Vol.5, 1974, 615.
- [Ben89] Benjamin,J.S., Mechanical Alloying- A Perspective, In: Arzt,E., Schulz,L.,(Hrsg.): New Materials by Mechanical Alloying Technique, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, 1989.
- [Ben94] Benghalem,A., Morris,D.G., Milling and Mechanical Alloying of Copper and some Solution Alloys seen as a Thermomechanical Process, Acta Metall. Mater., vol.42, 12, 1994, 4071.
- [Bha92] Bhattacharya,A.K., Arzt,E., Temperature Rise during Mechanical Alloying, Scripta Met., 27, 1992, 749.
- [Blu85] Blum,W., Reppich,B., Creep of Particle-Strengthened Alloys, In B. Wilshire, R. Evans, Creep behaviour of crystalline Solids, Vol.3 in the Series Progress in Creep and Fracture, Prineridge Press, Swansea, 1985.

- [Bot00] Botchatova,E., Diplomarbeit Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2000.
- [Bro71] Brown,L.M., Ham,R.K., Dislocation-Particle Interaction in: A. Kelly, R.B. Nicholson, Strengthening Methods in Crystals, Appl. Science Publ. Ltd., London, 1971, 9.
- [Bro96] Broyles,S.E., Anderson,K.R., Groza,J.R., Gibeling,J.G., Creep Deformation of Dispersion-Strengthened Copper, Met. and Mater. Transaction A, 27 A, 1996, 1217.
- [Bur72] Burton,B., Interface Reaction Controlled Diffusional Creep, A Consideration of Grain Boundary Dislocation Climb Sources, Mat. Sci. and Eng, 10, 1972, 9.
- [Bur73] Burton,B., On the Mechanism of the Inhibition of Diffusional Creep by second Phase Particles, Mat. Sci. and Eng. 11, 1973, 337.
- [Det78] Detert,K., in Haessner,F., Recrystallization of Metallic Materials, Dr. Riederer Verlag, Stuttgart, 1978, 97.
- [Die67] Dies,K., Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik, Springer Verlag Berlin, 1967
- [Dun79] Dunlop, G.L., Nilsson,J.O., Howell,P.R., Interaction of grain boundary Dislocations with Precipitates during High Temperature Creep, J. of Microscopy, vol. 116, 1979, 115.
- [Eck91] Eckert,J., Schulz,L., Urban,K., Formation of Quasicrystalline and Amorphous Phases in Mechanically Alloyed Al-Based and Ti-Ni-Based Alloys, Acta Metall. Mater., 39, 7, 1991, 1497.
- [Eck92] Eckert,J., Holzer,J.C., Johnson,W.L., Influence of Microstructure and Composition on the Grain Size of Nanocrystalline Fe-Cu- Alloys, Scripta Matall. Mater., 27, 1992, 1105.
- [Eck96] Eckert,J., Seidel,M., Schulz,L., Formation of Amorphous Alloys with Significant Supercooled Liquid Region by Mechanical Alloying, Journal of Non-Cryst. Solids, 205-207, 1996, 500.
- [Fau93] Faudot,F., J. Mat. Sci., 28, 1993, 2669.
- [Fec90] Fecht,H.J., Hellstern,E., Fu,Z., Johnson,W.L., Nanocrystalline Metals Prepared by High Energy Ball Milling, Metallurgical Transaction A, 21A, 1990, 2333.
- [For66] Foreman,A.J.E., Makin,M.N., Dislocation Movement through Random Arrays of Obstacles, Phil. Mag., 14.1966, 911.

- [Fra68] Fraser,R.W., Evans,D.J.I., Strengthening Mechanism in Dispersion-Strengthened Nickel, Oxide Dispersion Strengthening, Proceeding of the Second Bolton Landing, N.Y., AIME, Gordon and Breach, New York, 1966, 375.
- [Fro82] Frost,H.J., Ashby,M.F., Deformation-Mechanism-Maps, in: The plasticity and Creep of Metals and Ceramics, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [Fus71] Fuschilo,N., Gimpl,M.L., Electrical Conductivity and Tensile Strength of Dispersion—Strengthened Copper, J. Appl. Phys. 43, 1971, 5513.
- [Gaf93] Gaffet,E., Harmelin,M., Faudot, F., J. Alloys and Compounds, 1993, 23.
- [Ger94] Gertsman,V.,Y., Hoffmann,M., Birringer,R., The Study of Grain Size Dependence of Yield Stress of Copper for a wide Grain Size Range, Acta metall. Mater, vol. 42, 1994, 3539.
- [Gil81] Gilman, P.S., Nix,W.D., Met. Trans., 12A, 1981, 813
- [Git75] Gittus,J.H., Theoretical Equation for Steady-State Dislocation Creep in a Material Having a Threshold Stress, Proc. R. Soc, A342, 1975, 279.
- [Gla66] Gladman,T., On the theory of the Effect of Precipitate Particles on Grain Growth in Metals, Proc Royal Society, vol. A294, 1966, 298.
- [Gla99] Gladman,T., Precipitation in Metals, Materials Science and Technology, 15, 1999, 30.
- [Gor89] Gore,M.J., Grujicic,M., Olson,G.B., Cohen,M., Thermally Activated Grain Boundary Unpinning, Acta Metall, 37, No11, 1989, 2849.
- [Gor94] Gorelik,S.,S., Skakov,Ju.,A., Rastorguev,L.,N., Rentgenograficheskii I elektronograficheskii analiz, Moskva, MISiS, 1994.
- [Gra95] Grahle,P., Mechanisches Legieren, Gefüge und Kriechverformungsverhalten dispersionsgehärteter NiAl-Werkstoffe, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- [Gro92] Groza,J., Heat Resistant Dispersion-Strengthened Copper Alloys, Materials Engineering and Performance, 1, 1992, 113.
- [Gro93] Groza,J.R., Gibeling,J.C., Principles of Parical Selection for Dispersion Strengthened Copper, Mater. Science and Eng., 1993, 115.
- [Gru00] Grundmann,U., Mechanisch legiertes oxiddispersionsgehärtetes Silber, Shaker Verlag, Aachen, 2000.
- [Haa94] Haasen,P., Physikalische Metallkunde, 3. Aufl., Springer Verlag Berlin, 1994.

- [Har77] Harris,J.E., The Inhibition of Diffusional Creep by Precipitates, Mater. Sci. J., 7, 1973, 1.
- [Har93] Harris,A.M., Schaffer,G.B., Page,N.W., The Evolution of Microstructure and Particle Morphology During Mechanical Alloying of Ductile Metals, Processing of the 2nd International Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying, Vancouver, Canada, 1993, 15.
- [Har96] Harada,T., Kuji,T., Synthesis of Amorphous Nd₁₅Fe₇₇B₈ Alloy Powders by Mechanical Alloying, Journal of Alloys and Compounds, 232, 1996.
- [Hau77] Hausselt,J.H., Nix,W.D., A Model for high Temperature Deformation of Dispersion Strengthened Metals Based on Structural Observations in Ni-20Cr-2ThO₂, Acta Metall, 25,1977, 1491.
- [Hay01] Hayes,R.W., Rodrigues,R. and Laverina,E.J., The mechanical Behavior of a Cryomilled Al-10ti-2Cu Alloy, Acta mater., 49, 2001, 4055.
- [Hei93] Heilmaier,M., Modellkompatible Beschreibung des Kriech- und Zeitstandverhaltens oxiddispersionsgehärteter Nickelbasissuperlegierungen, Fortschrittberichte Reihe 5, VDI Verlag, Düsseldorf, 1993,48.
- [Hei99] Heilmaier,M., Grundman,U., Schilz,L., Patent, DE 199 53 780 C1.
- [Hel86] Hellstern,E., Schulz,L., Amorphization of Transition Metal Zr Alloys by Mechanical Alloying, Appl. Phys. Lett, 48, 1986, 124.
- [Hel89] Hellstern,E., Fecht,H.J., Garland,C., Johnson,W.L., MRS Symp. Proc., 132, 1989, 137.
- [Hor78] Hornbogen,E., Köster,U., in Haessner,F.: Rekristallisation of Metallic Materials, Dr. Riederer Verlag, Stuttgart, 1978, 159.
- [Hum70] Humphreys,F.J., Hirsch,P.B., Gould,D., The Effect of Temperature on the Mechanical Properties and Microstructure of Single Crystals of Copper Containing Dispersed Oxide Particels, in 2nd. Int. Conf. On the Strength of Metals and Alloys, ASM, 1970, 550.
- [Hun95] Hunger,H.-J.: Werkstoffanalytische Verfahren, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1995.
- [Ill73] Illschner,B., Hochtemperaturplastizität, Springer Verlag Berlin, 1973
- [Isl01] Islamgaliev,R.,K., Buchgraber,W., Kolobov,Y.,R., Amirkhanov,N.,M., Sergueeva,A.,V., Ivanov,K.,V., Grabovetskaja,G.,P., Deformation Behavior of Cu-based Nanocomposite Processed by severe Plastic Deformation, Mater. Sci. And Eng. A319-321, 2001, 872.

- [Jan75] Jangg,G., Kutner, F., Korb,G., Herstellung und Eigenschaften von dispersionsgehärtetem Aluminium, Aluminium, 51, 1975, 641.
- [Jon02] Jones,H., Formation and Stability of Microstructures and their Relation to Properties in High Performance Light Alloy System, IFW-Seminar, Vortrag, 2002.
- [Kal97] Kaloshkin,S.,D., Tomilin,I.,A., Andrianov,G.A., Baldokhin,U.,V., Shelekhov,E.,V., Mater. Sci. Forum, 1997, 235, 565.
- [Kla73] Klar,E., Nadkarni,A.V., Dispersion Strengthening of Metals by Internal Oxidation, U.S. Patent 3, 779, 714, 1973
- [Koch85] Koch,C.C., Kim,M.S., The structure of Amorphous Alloys Synthesized by Mechanical Alloying – non Glass Forming System, Jornal Physique Coll., 46, 1985, 573.
- [Koch91] Koch,C.C., Mechanical Milling and Alloying, in: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer Materials Science and Technology, Bd. 15 (Processing of Metals and Alloys) VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [Koch93] Koch,C.C., The synthesis and structure of nanocrystalline materials by mechanical attrition, A Rewiew, Nanostructured Materials 2, 1994, 109.
- [Koch97] Koch,C.C., Nanostuctured Mater., 1997, 13.
- [Kock66] Kocks,U.F., A statistical Theory of Flow Stress and Work Hardening, Phil. Mag., 13, 1966, 541.
- [Kock77] Kocks,U.F., The Theory of an Obstacle-Controlled Yield Strength, Mater. Sci. Eng. 27, 1977, 291.
- [Kop87] Kopezkii, Ch,V, Orlov, A.,N., Granizi zeren v chistisch materialch, Nauka, Moskva, 1987.
- [Kud00] Kudashov,D.,V., Aksenov,A.A., Klemm,V., Martin,U., Oettel,H., Portnoy,V.,K., Zolotorevskii,V.,S., Microstructure formation in copper-silicon carbide composites during mechanical alloying in a planetary activator, Zeitschrift für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, 11, 2000.
- [Lu01] Lu,L., Sui,M.,L., Lu,K., Cold Rolling of Bulk Nanocrystalline Copper, Acta mater, 49, 2001, 4127.
- [Lan73] Lagneborg,R., Bypassing of Dislocations past Particles by a Climb Mechanism, Scripta Met., 7, 1973, 1285.

- [Lun76] Lund,R.W., Nix,W.D., A Model for High Temperature Creep of Ni-20Cr-2ThO₂ Single Crystals, *Acta Metall*, 24, 1976.
- [Lut87] Luton,R.P., Valone,J., U.S. Patent 4, 647, 304, 1987.
- [Lut95] Luton,M.J., Symp. Proc., *Mater. Res. Soc. L.E. McCandlish (ed), Pittsburg, PA*, 132, 1989, 79.
- [Ma00] Ma,Z.Y., Tjong,S.C., High temperature creep behavior of in-situ TiB₂ particulate reinforced copper-based composite, *Mat. Sci. and Eng, A248*, 2000, 70.
- [Mar02] Kudashov,D., Martin,U., Heilmaier,M., Verfahren zur Herstellung von porösen Halbzeugen bzw. porösen Bauteilen aus teilchenverstärkten Kupferbasiswerkstoffen, In Vorbereitung zum Einreichen am deutschen Patentamt.
- [Mas86] Massalski, T.,B., et al, *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol.1,2, ASM International, Ohio, 1986.
- [McI90] McLachlan,D.S., Blaszkiewicz,M., Newnham,R.,E., Electrical Resistivity of Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.73, 1990, 2187.
- [Mis01] Misra,R.,S., Stolyarov,V.,V., Echer,C., Valiev,R.Z., Mukherjee,A.,K., Mechanical behaviour and superplasticity of severe plastic deformation processed nanocrystalline Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Sci. and Eng. A298*, 2001, 44.
- [Mor91] Morris,D.G., Morris,M.A., Microstructure and Strength of Nanocrystalline Copper Alloy prepared by Mechanical Alloying, *Acta metall. Mater.*, 39, 1991, 1763.
- [Mor98] Morris,D.G., *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials*, Materials Science Foundations 2, Trans Tech Publications, Switzerland, 1998, 2.
- [Muk69] Mukherjee,A.K., Bird,J.E., Dorn,J.E., Experimental Correlations for High Temperature Creep, *Trans. Asm*, 62, 1969, 155.
- [Muk02] Mukherjee,A.,K., An examination of the constitutive equation for elevated temperature plasticity, *Mat. Sci. and Eng. A322*, 2002, 1.
- [Mur95] Murphy,A.M., Clyne,T.W., The effect of initial porosity and particle clustering on the tensile failure of cast particulate MMC, *Proc Int. Conf. Compos. Mater*, 10, Whistler, BC Canada, II, 1995, 3125.

- [Nag95a] Nagorga,M.S., Levi,C.G., Lucas,G.E., Novel Oxide-Dispersion-Strengthened Copper Alloys from Rapidly Solidified Precursors: Part 1 Microstructural Development, *Met. and Mater. Transaction A*, 26A, 1995, 859.
- [Nag95b] Nagorga,M.S., Levi,C.G., Lucas,G.E., Novel Oxide-Dispersion-Strengthened Copper Alloys from Rapidly Solidified Precursors: Part 2. CreepBehavior, *Met. and Mater. Transaction A*, 26A, 1995, 873.
- [Naz94] Nazarov,A.A., Romanov,A.E., Valiev,R.Z., On the Nature of High Internal Stresses in Ultrafine Grained Materials, *Nanostructured Materials*, 4, 1994, 93.
- [Ohs94] Ohser,J., Lorz,U., *Quantitative Gefügeanalyse, Theoretische Grundlagen und Anwendung*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig Stuttgart, 1994.
- [Ols01] Olszowka-Myalska,A., Szala,J., Cwajana,J., Characterization of reinforcement distribution in Al/(Al₂O₃)_p composites obtained from composite powder, *Materials Characterization*, 46, 2001, 189.
- [Pet88] Petzoldt,F., Less, J., *Common Metals* 140, 1988, 85.
- [Pra96] Pragnell,P.B., Barness,S.J., Roberts,S.M., The effect of clustering on damage formation in particulate reinforced MMC's deformed in compression, *Proc CMMC 96, Key Eng. Mater*, 127-131,1996, 937.
- [Raj71] Raj,R., Ashby,M.F., On Grain Boundary Sliding and Diffusional Creep, *Met. Trans.* 2, 1971, 1113.
- [Rep92] Reppich,B., Partial Strengthening, In: R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, *Materials Science and Technology*, Vol. 6, H. Mughrabi, *Plastic Deformation and Fracture of Materials*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.
- [Rhi42] Rhines,F.N., Johnson,W.A., Anderson,W.A., *Trans. TMS-AIME*, 147, 1942, 205.
- [Rig88] Rigney,D.A., *Rev. Mater. Sci.*, 1988, 18, 141.
- [Rös88] Rösler,J., Hochtemperaturkriechen dispersionsverfestigter Aluminiumwerkstoffe, *VDI Fortschrittsberichte Reihe 5*, Nr154,1988
- [Rös90] Rösler,J, Arzt,E., A new Model-Based Creep Equation for Dispersion Strengthened Materials, *Acta Metall. Mater.*, Vol. 38, 1990, 671.

- [Rös92] Rösler,J., Joos,R., Arzt E., Microstructure and Creep Properties of Dispersion Strengthened Aluminium Alloys, Metall. Trans., 23A, 1992, 1521.
- [Rüh70a] Rühle,M., Herstellung und Eigenschaften von dispersionsgehärtetem Kupfer, Teil I, Metall, 5, 1970, 465.
- [Rüh70b] Rühle,M., Herstellung und Eigenschaften von dispersionsgehärtetem Kupfer, Teil II, Metall, 8, 1970, 852.
- [Scha88] Schatt,W., Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe, 3. Aufl., Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1988.
- [Scha92] Schatt,W, Sintervorgänge, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1992.
- [Scha94] Schatt,W., Wieters,Klaus-Peter, Pulvermetallurgie, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1994.
- [Scha96] Schatt,W., Worch,H., Einführung in die Werkstoffwissenschaft, Deutscher Verlag für Grunstoffindustrie Stuttgart, 8 Auflage, 1996.
- [Schw86] Schwarz,R.B., Koch,C.C., Appl. Phys Lett, 49, 1986, 146.
- [She74] Shewfelt,R.S.W., Brown,L.M., High-Temperature Strength of Dispersion-Hardened Single Crystals-II. Theory, Phil. Mag., 30, 1974, 1135.
- [Son00] Soni,P.R., Mechanical Alloying, Fundamental and Applications, Cambridge International Science Publishing, 2000.
- [Spe68] Speight,M.V., Growth Kinetics of Grain Boundary Precipitates, Met. Trans., 16, 1968, 133.
- [Sro82] Srolovitz,D., Petkovic-Luton,R., Luton,M.J., On Dislocation – Incoherent Particle Interaction at High Temperatures, Scripta Metall, 48, 1982, 1401.
- [Sro83a] Srolovitz,D., Petkovic-Luton,R., Luton,M.J., Diffusional Relaxation of the Dislocation-Inclusion Repulsion, Phil. Mag, 48, 1983, 795.
- [Sro83b] Srolovitz,D., Petkovic-Luton,R., Luton,M.J., Edge Dislocation – Circular Inclusion Interactions at Elevated Temperatures, Acta Metall., 31, 1983, 2151.
- [Ste81] Stevens,R.A., Flewitt,P.E.J., The Dependence of Creep Rate on Microstructure in a γ' Strengthened Superalloy, Acta Metall., 29, 1981, 867.
- [Ste96] Stein,K.D., Zeitstandverhalten und Mikrostruktur langzeitbeanspruchter Superlegierungen, Fortschrittberichte Reihe 5, VDI Verlag, Düsseldorf, 1996.

- [Tay77] Taylor,G., The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. Part I – Theoretical, Proc. Royal Society, vol.A145, 1934, 362.
- [Und70] Underwood,E.E., Quantitative Stereology, Addison Wesley Publ. Company, Massachusetts, 1970.
- [Upa97] Upadhyaya,G.S., Powder Metallurgy Technology, Cambridge International Science Publishing, 1997.
- [Vol89] Vollertsen,F., Vogler,S., Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur, Carl Hanser Verlag München, 1989.
- [Web90] Weber,J.H., In : Solid State Powder Processing, A.H. Clauer and J.J. deBarbadillo (eds.), The Materials, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 227, 1990.
- [Wei98] Weißgärber,T., Herstellung, Gefüge und Eigenschaften TiC – dispersionsverfestigter Kupferlegierungen, Dissertation, 1998.
- [Wil53] Williamson,G.K., and Hall,W.H., X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram, Acta Metallurgica, vol.1, 1953, 22.
- [Wil72] Wilcox,B.A., Glauer,A.H., The Role of Grain Size and Shape in Strengthening of Dispersion Hardened Nickel Alloys, Acta Metall, 20, 1972, 743.
- [Yos96] Yoshimura,H.N., Goncales,M, Goldstein,H., The effect of SiCp clusters and porosity on the mechanical properties of PM Al matrix composites, Proc CMMC 96, Key Eng. Mater, 127-131, 1996, 985.
- [Zen44] Zener,C., Hollomon,J.H., Effect of Strain Rate upon Plastic Flow of Steel, J. Appl. Phys., 15, 1944, 22.
- [Zwi61] Zwilsky,K.M., Grant,A., Trans AIME, 221, 1961, 371.