

Abteilung

SF3 Werkstoffe

Die makroskopischen (mechanisch-technologischen) Eigenschaften von Werkstoffen sind durch ihre Mikrostruktur bestimmt. Die gezielte Einstellung und Verbesserung der Werkstoff- und Bauteileigenschaften erfordert daher die Charakterisierung der Mikrostruktur (Phasenzusammensetzung, -verteilung, Morphologie, Eigenspannungen, Textur), aber auch darauf aufbauend die Klärung der Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und makroskopischen Eigenschaften. Darüber hinaus unterliegt die Mikrostruktur der Werkstoffe bei betrieblicher Beanspruchung einer Evolution, die mit Änderungen der makroskopischen Eigenschaften einhergeht und die die Bauteillebensdauer bestimmt. Auch die Klärung dieser Zusammenhänge ist Bestandteil der Zielsetzung der Thematik „Struktur und Eigenschaften von Werkstoffen“.

Untersuchungsgegenstand sind neben konventionellen Werkstoffen auch moderne Werkstoffe wie z.B. amorphe und nanostrukturierte Legierungen, intermetallische Verbindungen, sowie Partikel- und Schichtverbunde (z.B. keramisch beschichtete Turbinenschaufeln).

Die umfassende Zielsetzung und die breite Werkstoffpalette erfordern die Konzentration der Arbeiten auf die Gebiete der Werkstoffstrukturanalytik. In diesem Rahmen werden insbesondere diejenigen Fragestellungen behandelt, deren Bearbeitung den Einsatz der Großgeräte BER II – Reaktor und künftig BESSY – Ring erfordert.

Mikrostruktur und Kinetik der Phasenumwandlungen in ausgewählten Legierungen und keramischen Materialien

Aufklärung der grundlegenden Mechanismen zur Entstehung und Stabilität der Mikrostruktur mehrkomponentiger heterogener Werkstoffe mit Bezug auf die technische Anwendung. Die Fragen werden unter komplementärem Einsatz der verschiedenen hochauflösenden Methoden der Abteilung zur mikrostrukturellen Analyse bearbeitet.

Schwerpunktmäßig werden metallische Massivgläser und Nanomaterialien untersucht. Bei den metallischen Massivgläsern stehen deren gezielte Herstellung und Verarbeitung als Werkstoff und die Zusammenhänge zwischen Stabilität, Diffusion, Strukturänderungen, Kristallisation und viskosem Verhalten im Vordergrund. Bei Nanomaterialien werden Fluktuationen der Dichte, der Konzentration oder der Magnetisierung in Materialien im Größenbereich zwischen 0.5 nm und 300 nm im wesentlichen mit Hilfe der Neutronen-Kleinwinkelstreuung (NKWS) untersucht. Daneben werden Nano-Inhomogenitäten mit Hilfe der tomographischen Atomsonde direkt abgebildet und quantitativ bezüglich ihrer Zusammensetzung analysiert sowie mit Hilfe hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie strukturell charakterisiert. Die verschiedenen Analyseverfahren und theoretischer Modelle werden ständig für neue Anwendungen weiter entwickelt

Metallische Massivgläser zur Herstellung von Mikrobauteilen:

Die Diffusion in $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ (V4) wird durch einen langsamen Relaxationseffekt beeinflusst. Auch unterhalb der kalorischen Glas-temperatur kann der relaxierte Zustand der stark unterkühlten Schmelze durch Langzeitwärmebehandlung erreicht werden.

Quantitative Aussagen über die Zusammensetzung nanoskalig entmischter amorpher Tröpfchen, in amorphem $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ durch Kombination von NKWS mit Synchrotron-KWS und mittels anomaler Röntgenabsorption (ASAXS) mit Synchrotronstrahlung: Be und Zr sind sowohl im Tröpfchenkern als auch in der umgebenden Schale antikorreliert zu Ti und Cu an- bzw. abgereichert, Ni ist homogen verteilt.

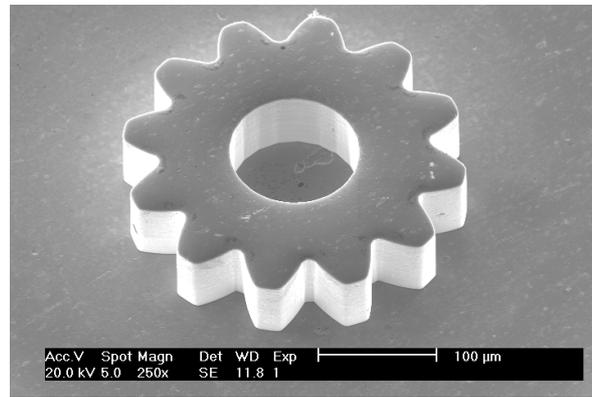


Abb. 1: Herstellung von Mikrobauteilen durch superplastisches Umformen. Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines Mikrozahnrades von 200 µm Durchmesser und 100 µm Dicke aus $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ Massivglas. Das Zahnrad ist der Abdruck einer in einen Si-Wafer geätzten Form, in die das Glas mit 5 MPa Druck bei 653 K gepresst wurde.

Die Kristallisation von $ZrTiCuNiBe$ -Massivgläsern erfordert weitreichende Entmischung des Glases. Die hierin begründete kinetische Hemmung ist eine wesentliche Ursache für die große Stabilität dieser Gläser. Die Kristallisation beginnt mit der Entstehung metastabiler Phasen, z.B. mit einfachenicosahedrischen Quasikristallen im Nanometerbereich in $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ (V4).

Die Eignung der Massivgläser V4 und $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ für das superplastische Umformen wurde nachgewiesen und das Temperatur-Zeit-Gebiet, in dem die Umformung möglich ist, bestimmt. V4 Glas ist ausreichend stabil, um Verformungsgrade von bis zu $\epsilon=5$ bei Drucken von nur 5 MPa zuzulassen. Die Verformung erfolgt hierbei über Newton'sches Fließen. Feine Strukturen aus V4 – Glas, bis herunter zu 100 µm mit Strukturdetails im Sub-µm Bereich wurden mit hoher Präzision geformt (Abb.1).

Strukturaufklärung in Nanomaterialien: Anisotrope NKWS Untersuchungen in nanoskaligen, kompaktierten Fe, Co und Ni Proben zeigten, dass die magnetischen Korrelationen durch starke Austauschkopplungen dominiert werden: Die Nanokörner bilden magnetische Domänen, die in eine ferromagnetische Matrix eingebettet sind, wobei die Magnetisierungsvektoren gegeneinander unterschiedlich stark und von der Feldstärke abhängig verkippt sind.

Für Fe-Si-B-Nb-Cu und Fe-Si-B konnte die Curie-Temperatur der ferromagnetischen Nanokristallite in der ferromagnetischen amorphen Matrix präzise bestimmt werden. Mit Hilfe von SANSPOL-Messungen konnten Kompositions- Dichte- und Magnetisierungs-Fluktuationen an den inneren Grenzflächen zwischen Nanokristall und amorpher Matrix ermittelt werden. Die durch SANSPOL-Messungen direkt bestätigt magnetisch stark gestörte Oberflächenschicht der Magnetit Partikel in Eisen- Oxidkeramiken, beeinflusst wesentlich das magnetische Verhalten der Fe_3O_4 Nanokristalle. Superparamagnetisches Verhalten der Nanokristallite bei hohen Temperaturen wurde nachgewiesen.

Mit Hilfe einer neuen mikromagnetischen Theorie konnte die Magnetfeldabhängigkeit des Q-abhängigen NKWS-Signals erklärt werden. Dies erlaubt erstmalig die Bestimmung der Konstanten für ferromagnetischen Austausch und Spinwellensteifheit in nanoskaligen Materialien.

Die Entwicklung der Mikrostruktur beim Sintern keramischer Nanokomposite ist wesentlich für die Eigenschaften dieser neuartigen Keramiken für technische Anwendungen. Im Rahmen der Kooperation mit dem FB Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt wurde mit Hilfe von NKWS-Messungen in Immersionsflüssigkeiten die Poren, die nanokristallinen Phasen sowie die amorphen Hüllenschichten in Y_2O_3 - Al_2O_3 - ZrO_2 -Nanokompositen bestimmt.

Aufbau und Stabilität der mesoskopischen Strukturen in magnetische Flüssigkeiten (MF) (stabile Dispersionen von ferromagnetischen Materialien, aus einem nanoskaligen magnetischen Kern und einer nichtmagnetischen Hülle) wurden untersucht (Abb 2).

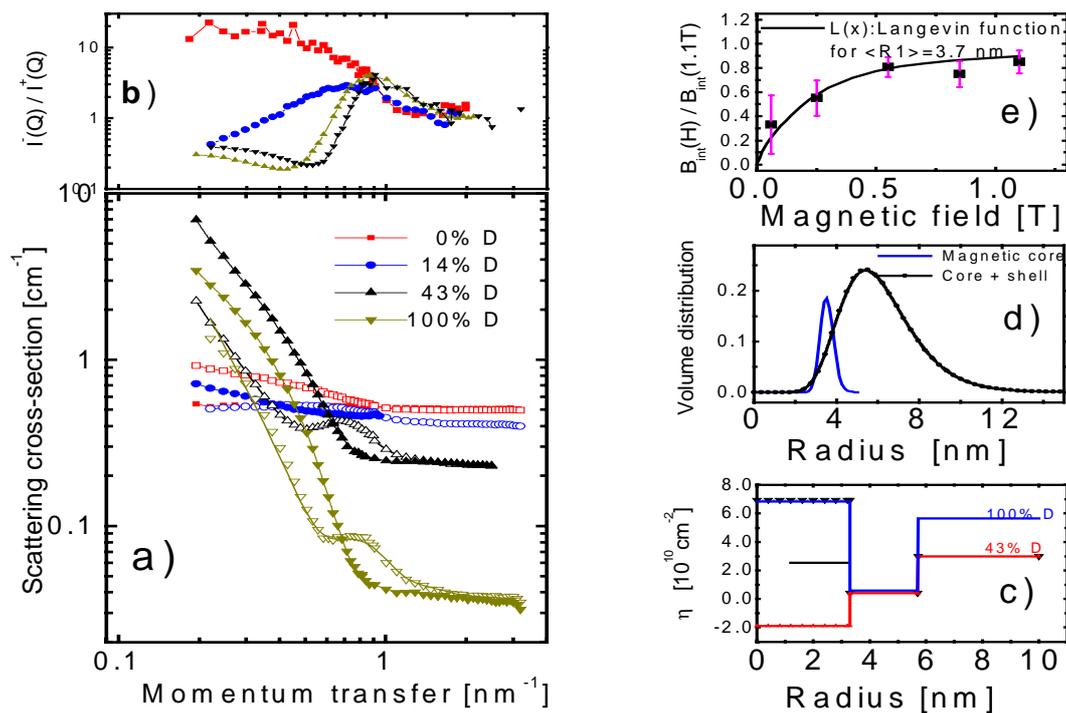


Abb 2: SANSPOL Ergebnisse eines Co-Ferrofluids im horizontalen externen Magnetfeld: a) Streusignale $I^*(L)$ (volle Symbole) und $I(L)$ (offene Symbole) und b) Flipverhältnis in verschiedenen deuterierten Lösungsmittel als kombinierte Kontrastvariation. Die durchgezogene Linien stellen die Anpassung an ein einheitliches Modell eines magnetisierten Kerns und einer nichtdurchdringbaren Hülle mit den Streulängenprofilen aus c) und der Größenverteilung aus d) dar. e) Aus der Magnetfeldabhängigkeit des Interferenzterms wurde das eindomänige nicht-wechselwirkende Verhalten der magnetischen Kerne nachgewiesen

Die Zerstörung der Hülle führt zum Beispiel zum Verlust der superparamagnetischen Eigenschaften, die für technische und medizinische Anwendungen bedeutsam ist. Als erstes Beispiel konnte in einem Cobalt-Ferrofluid die Größenverteilung des Co-Kerns, die Ausdehnung der organischen Hülle und das Magnetisierungsprofil des superparamagnetischen Nano-Kerns bestimmt werden: Dies wurde durch eine Kombination der klassischen Kontrastvariation (Variation der Streulängendichte des Lösungsmittels) mit SANSPOL (Variation der Streulängendichte des magnetischen Kerns) ermöglicht.

Entwicklung und Anwendung neuer Analyseverfahren und theoretischer Modelle Mit Hilfe von tomographischen Atomsondenmessungen wurden in der kriechverformten einkristallinen Nickelbasis-Superlegierung SC16 spannungsabhängige Cr-Verarmungen und Ni-Anreicherungen in der Matrix und Ti- und Ta-Verarmung an den γ/γ' Grenzflächen der γ' Ausscheidungen gemessen, während dort sowohl im unverformten wie auch im verformten Material Ti an- und Al abgereichert ist (Abb.3). Das zeigt, daß die spannungsgetriebene, langreichweitige Diffusion, die zur Degeneration der Festigkeits bestimmenden γ' -Ausscheidungen führt, im wesentlichen in der γ -Matrix stattfindet. Durch ein neu entwickeltes statistisches Auswerteverfahren ist jetzt die quantitative Charakterisierung nanoskaliger Heterogenitäten in Legierungen aus tomographischen Atomsondenmessungen möglich.

Damit konnte erstmals eine periodische Entmischungsstruktur mit einer charakteristischen Wellenlänge von etwa 2 nm in einer übersättigten $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ -Legierung für GMR Anwendungen lokal nachgewiesen werden.

Mit Hilfe von SANSPOL-Messungen ergaben sich qualitativ neue Erkenntnisse über innere Grenzflächen, Magnetisierungs- und Dichteprofile in nanoskaligen Materialien. Die interaktive Datenreduktionssoftware BerSANS wurde für die Auswertung der 2-dimensionalen SANSPOL - Datensätze erweitert. Ein Mess- und Analyseverfahren, zur Ermittlung von Form und Volumenanteil von Ausscheidung aus dem 2-dimensionalen NKWS Streubild wurde neu entwickelt. Damit wurde ein sehr geringer Volumenanteil plattenförmiger σ oder μ Phasen in der einkristallinen Nickelbasis-Superlegierung SC16 nachgewiesen, von denen aus Risse im Werkstoff eingeleitet werden.

Die Kinetik der Phasentransformationen ferngeordneter, intermetallischer Legierungen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen wurde mittels Monte Carlo Simulation untersucht. Es wurde gezeigt, wie die Nukleation und das Wachstum von geordneten Bereichen mit der Ausbildung von ausgedehnten Antiphasengrenzen durch Bestrahlung mit energiereichen Teilchen kontrolliert und experimentell bestimmt werden können.

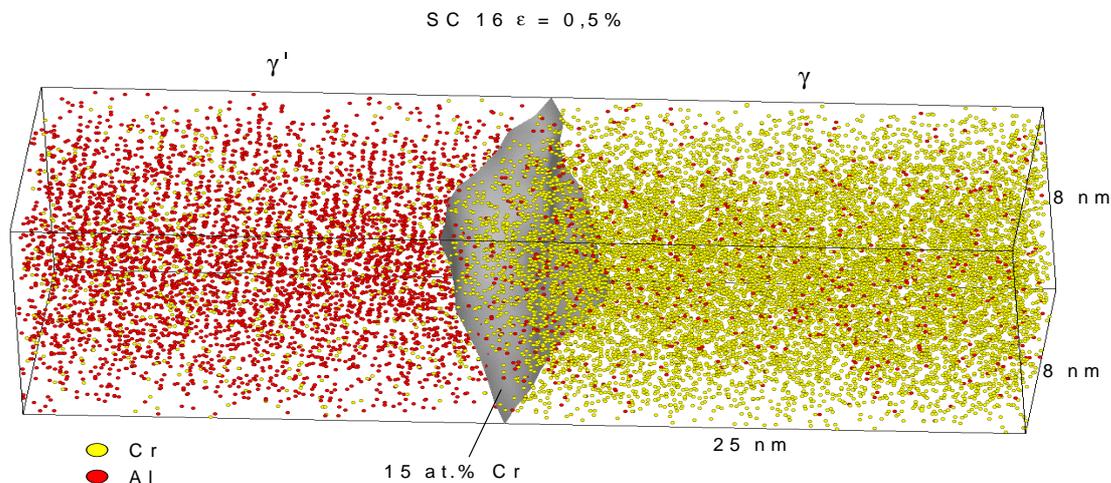


Abb. 3: Räumliche Rekonstruktion der Atompositionen von Cr und Al eines Ausschnitts aus der kriechverformten Superlegierung SC16, gemessen mit der tomographischen Atomsonde. Die eingezeichnete Phasengrenze trennt die geordnete γ' -Phase (linke Bildhälfte) von der γ -Matrix (rechte Bildhälfte). Das Streifenmuster in der linken Bildhälfte ist ein Schnitt durch die Al reichen Netzebenen der geordneten γ' -Phase.

M.-P. Macht, A. Wiedenman C. Abromeit ;E. Davidov; M.Müller; V. Naundorf ; W. Reimers, N. Wanderka, A. Hoell; P. Strunz, U. Czubayko; J. Rüsing, M. Seidel; S. Suzuki; T. Zunkley

Eigenspannungen in Werkstoffen und Bauteilen

Das Forschungsprojekt befaßt sich mit der Analyse von Eigenspannungen als Form interner Beanspruchung von Werkstoffen und Bauteilen. Eigenspannungen werden zerstörungsfrei über Messungen von Gitterkonstanten und Linienverbreiterungen mit Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden ermittelt. Das am HMI aufgebaute Instrumentarium erlaubt die Untersuchung von oberflächennahen Eigenspannungszuständen mittels Röntgenbeugung (Informationstiefe $< 10 \mu\text{m}$) sowie von Volumenspannungen mittels Neutronenbeugung (Informationstiefe bis zum cm-Bereich). Mittels spezieller Meßtechniken ist dabei sowohl die Untersuchung der im technischen Bereich üblichen Materialien mit Korngrößen $< 50 \mu\text{m}$ wie auch grobkörniger bzw. einkristalliner Materialien möglich.

Die Ambivalenz der Rißbildung in Verbundwerkstoffen ist von besonderer Bedeutung für Schichtverbundwerkstoffe (s. z. B. Wärmedämmschichtsysteme). Eine für zukünftige Anwendungen interessante Werkstoffgruppe stellen dabei metall – keramische Gradientenwerkstoffe dar, die es erlauben, die Spannungsinkompatibilitäten an den Grenzflächen zwischen keramischer Deckschicht und metallischem Substrat durch die Gradiierung zu reduzieren. Hierzu wurden Untersuchungen an mikrowellengesinterten Metall – Keramik – Schichtverbundsystemen mit gradiertem Zwischenschicht im Materialsystem Ni/8Y-ZrO₂ bzw. NiCr8020/8Y-ZrO₂ durchgeführt. Im Volumen der gradiert zusammengesetzten Sinterkörper liegen entsprechend der Fehlpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten Druck-eigenspannungen auf der keramikreichen Seite vor, die von den Zugeigenspannungen auf der metallischen Seite ausgeglichen werden. Die Maximalwerte der Spannungsbeträge sind bei einem linearen Zusammensetzungsgradienten jeweils bei Phasenanteilen von 10 – 20 Vol.% Metall- bzw. Keramikgehalt zu finden. Durch eine Veränderung der Zusammensetzungsverteilung von Metall und Keramik mit Hilfe von Querschnittsänderungen der einzelnen Schichten können sowohl die räumliche Lage der Eigenspannungsmaxima als auch deren Höhe beeinflusst werden. Darüber hinaus wurde der Einfluss des den keramikreichen Schichten zusätzlich beigemengten ZrSiO₄ auf die Eigenspannungsentwicklung untersucht. Infolge der netzwerkartigen Rißbildung zwischen den einzelnen Silikatpartikeln wurden die phasenspezifischen Zugeigenspannungen im Ni, im Volumen der Sinterkörper, verringert (Abb.1)

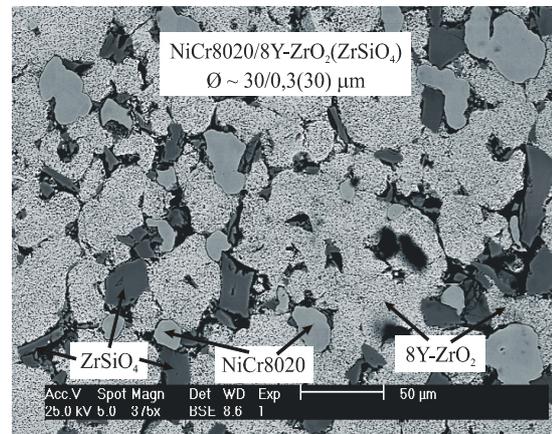


Abb.1: Netzwerkartige Rissbildung in der Zirkonia-matrix im keramikreichen Gebiet eines NiCr8020/8Y-ZrO₂ Gradientenwerkstoffs infolge der Zugabe von ZrSiO₄

Im Hinblick auf einen praktischen Einsatz dieser Werkstoffe ist auch von Bedeutung, daß durch den ZrSiO₄ – Zusatz der makroskopische E-Modul des Gefüges herabgesetzt werden konnte und infolgedessen die Auswirkungen des Temperaturgradienten begrenzt werden.

Die zukunftsweisende Kombination von theoretischen und experimentellen Untersuchungen wurde eingesetzt zur Analyse von Massivumformprozessen und den daraus resultierenden Textur- und Eigenspannungsverteilungen. In diesem Rahmen wurde auf der Grundlage eines Taylor – Bishop – Hill – Modells ein Simulationspaket entwickelt, das die Textur- und Eigenspannungsentwicklung kubisch flächenzentrierter und kubisch raumzentrierter Metalle sowohl unter ein- als auch mehrachsiger Verformung erlaubt und das z.Zt. auf hexagonale Werkstoffe erweitert wird. Die Simulationsrechnungen liefern neben der Texturentwicklung insbesondere quantitative Informationen über Eigenspannungen II. Art, deren Bedeutung für makroskopische mechanisch – technologische Eigenschaften noch weithin unterschätzt wird. Darüber hinaus können anhand der Ergebnisse der Simulationsrechnungen Gitterdehnungsverläufe bezüglich ihrer Nichtlinearitäten korrigiert werden (Abb. 2), sodaß zuverlässige Makroeigenspannungswerte in stark plastisch umgeformten Werkstoffen ermittelt werden können. Entsprechende Vergleiche zwischen Experiment und Rechnungen wurden für verschiedenachsige Beanspruchungen an den Werkstoffen AlMg₃, E-Cu und X10Cr13 durchgeführt und ergaben sehr gute Übereinstimmungen.

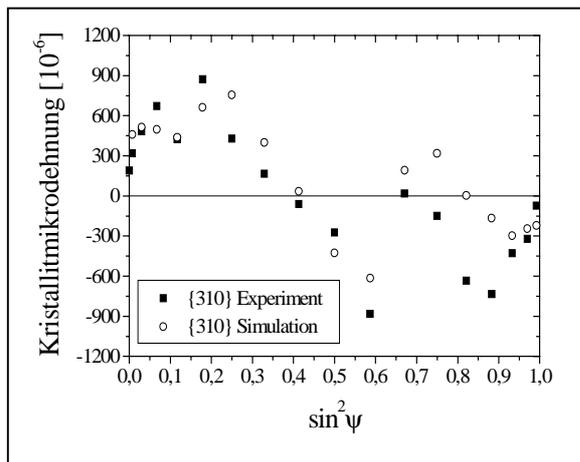
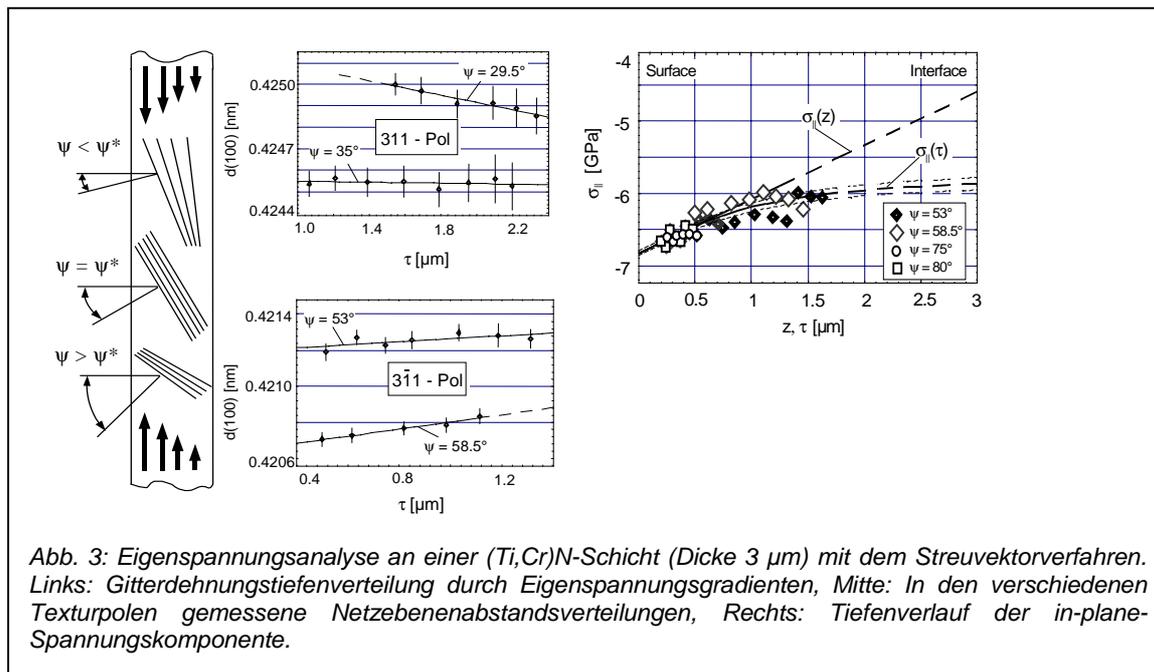


Abb. 2: Kristallitmicrodehnungen in einer druckverformten Probe aus dem ferritischen Stahl X10Cr13, Umformgrad $\varphi_V = 0.5$

Neben der weiteren Intensivierung der Zusammenführung von Experiment und Simulation wird zukünftig insbesondere auch eine fallspezifische Kombination von komplementären Analyseverfahren sowie die Bewertung von Mikrostrukturen im Hinblick auf die Anforderungsprofile von Werkstoffen und Bauteilen von Bedeutung sein. Beispielhaft für diese Zielsetzung wurde die Gefügeausbildung und die Eigenspannungsverteilungen des hochstickstofflegierten Werkzeugstahls X30CrMoN15 1 + 0,4% N und des konventionellen Kaltarbeitsstahls X39CrMo17 1 (Vergleichsstahl) nach einer Kurzzeitlaserwärmebehandlung sowie die daraus resultierenden chemischen Eigenschaften untersucht. Ausgehend von einem Vergütungsgefüge wird durch Kurzzeitaustenitisierung eine martensitische Umwandlung und eine Auflösung bzw. Teilauflösung der Karbide und Nitride erreicht. Dabei wurde durch transmissionselektronen-mikroskopische Untersuchungen und Untersuchungen mittels Neutronenkleinwinkel-Streuung nachgewiesen, daß sich die Ausscheidungen im hochstickstofflegierten Stahl X30CrMoN15 1 durch eine Kurzzeitlaserwärmebehandlung vollständig auflösen lassen. Für die großen Karbide im konventionellen Kaltarbeitsstahl sind die Verweilzeiten im Austenitgebiet bei einer Kurzzeitwärmebehandlung viel zu gering, um eine merkliche Größenveränderung herbeizuführen. Lochfraßversuche in 3% NaCl bei pH 7 zeigen, daß aufgrund des durch die Wärmebehandlung in Lösung gebrachten Stickstoffs und Chroms eine deutliche Verbesserung des Widerstandes gegen Lochfraß resultiert. Weiterhin konnte der Einfluß von Eigenspannungen auf chemische Eigenschaften beispielhaft nachgewiesen werden. So führt die Relaxation von Zugeigenspannungen durch eine Wärmebehandlung (200°C) zu einer Verbesserung der Korrosionseigenschaften.

Zur Analyse von Eigenspannungsgradienten in Tiefenrichtung wurde ein röntgenographisches Meß- und Auswerteverfahren für vielkristalline Werkstoffe entwickelt. Der Grundgedanke der Methode besteht darin, die Eindringtiefe τ der Röntgenstrahlung in den Werkstoff durch schrittweise Drehung der Probe um den Streuvektor ($\gamma \ \Phi \ \Psi$) zu variieren. Damit können Tiefenprofile der Netzebenenabstände d^{hkl} für fest vorgegebene Azimut- und Neigungswinkel ϕ und ψ des Streuvektors im Probensystem ermittelt

werden, wodurch sich die Möglichkeit abzeichnet, einzelne Komponenten des Spannungstensors aus der Grundgleichung der röntgenographischen Spannungsanalyse (RSA) zu entkoppeln und einzeln zu analysieren. Zur Berechnung der entsprechenden Eigenspannungsverteilungen $\sigma_{ij}(\tau)$ aus den Netzebenenabstands-Tiefenprofilen wird eine selbstkonsistente Methode entwickelt, die der hohen Empfindlichkeit der ermittelten Eigenspannungen bezüglich des Netzebenenabstandes $d_o(hkl)$ im spannungsfreien Kristallgitter Rechnung trägt. Die Auswertung liefert neben den Eigenspannungstiefenprofilen auch den dehnungsfreien Netzebenenabstand d_o^{hkl} selbst und gestattet somit die quantitative Analyse eines dreiaxigen Eigenspannungszustandes im oberflächennahen Werkstoffbereich. Da die tiefenaufgelöste Gitterdehnungsanalyse bei der Streuvektortechnik in festen Meßrichtungen bezüglich des Probensystems erfolgt, liegt das Hauptanwendungsgebiet der Methode in der Ermittlung der intrinsischen Spannungsverteilung in dünnen, oftmals stark texturierten Schichten. In diesem Fall werden die Messungen in den Intensitätspolen der Textur, beziehungsweise unter streifendem Einfall durchgeführt. Untersuchungsgegenstände waren u.a. Arc – PVD – (TiCr)N – Schichten mit Schichtdicken von einem bis ca. 5 μm (Abb. 3) und Dünnschichtsysteme für magnetische Anwendungen.



W. Reimers, D. Berger, C. Bohne, G. Bruno; D. Dantz, S. Dieter, C. Genzel, H.-M. Mayer, P. Peter, T. Poeste, A. Pyzalla, C. Stock, T. Töpfer, B. Wallis, L. Wang, J. Wegener

BENSC Aktivitäten

Die Abteilung SF3 betreibt die Instrumente

E3 Neutronenspannungsdiffraktometer
V4 Neutronenkleinwinkelstreuanlage SANS.
(E7a) z.Z. Aufbau Diffraktometer für FRM 2.

Darüber hinaus steht das Röntgendiffraktometer X 1 zur Nutzung durch Gäste zur Verfügung.

V4 Betreuung und Weiterentwicklung des Kleinwinkelinstruments

Neben der Betreuung der Kleinwinkelanlage V4 im BENSC Gästebetrieb für externe Nutzer wird vor allem die neue Option SANPOL zu vielfältigen Kooperationen insbesondere auf dem Gebiet der Ferrofluid-forschung führen. Dies erfordert den weiteren Ausbau der Probenumgebung für spezielle Anwendungen wie z. B. Scherversuche bei der Hochtemperatur-rheometrie und rheologische Untersuchungen in Magnetfeldern. Ferner wird an der Realisierung der Option Polarisationsanalyse nach dem Prinzip des polarisierten ^3He -Filters gearbeitet- erste Tests sind für März 2001 geplant. Die neuen Messbedingungen erfordern auch eine Weiterentwicklung der bestehenden Datenreduktionssoftware "BerSANS" sowie der Auswertesoftware "SASFIT", in Kooperation mit dem PSI, Schweiz.

Wie bisher werden mikrostrukturelle Untersuchungen durch NKWS als Industrieaufträge oder Koope-

rationen erwartet, die im Rahmen des BENSC Nutzerbetriebs durchgeführt werden.

E7a Aufbau Materialforschungsdiffraktometer

Im Falle der Erteilung der 3. Teilbetriebsgenehmigung für den FRM- II Reaktor soll im Planjahr das Neutronen-Spannungsdiffraktometer E7-neu an den Münchner Reaktor ausgeliefert werden.

W. Reimers, A. Wiedenmann, M. Müller, G. Bruno, P. Strunz, A. Höll