

Forschungs-Bericht

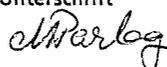
Universität, Gebäude 37
D-66123 Saarbrücken

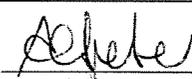
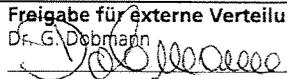
Titel/Thema

Mikromagnetischer Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Kupferausscheidungen

Telefon +49 (0) 6 81/93 02-3841
Telefax +49 (0) 6 81/93 02-5921
e-mail: madalina.pirlog@izfp.fraunh
Datum: 11.10.2005

| | | | |
|-----------------------------|----------------------|---|---|
| Auftraggeber IZFP | Projektnummer | Berichtsnummer/Revision 050131-TW Vertraulichkeitsgrad | Textseiten 118 Anlagen 0 |
|-----------------------------|----------------------|---|---|

| | | | |
|-------------------------------|-------------------------|------------------------|--|
| Verfasser M. Pirlog | Abteilung KK3 | Telefon 3841 | Unterschrift  |
|-------------------------------|-------------------------|------------------------|--|

| | | | |
|---|---|---|--|
| Freigabe für Inhalt Dr. I. Altpeter |  | Freigabe für externe Verteilung Dr. G. Dobrjahn |  |
| Name | Unterschrift | Name | Unterschrift |

Stichworte (max. 8):

Werkstoffversprödung, kohärenten Cu-Ausscheidungen, Kohärenz-Mikroelastizitäten

Zusammenfassung

Das Hauptziel der vorliegenden Dissertation bestand in dem mikromagnetischen Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen. Die kohärenten Cu-Ausscheidungen spielen bei der Werkstoffalterung der kupferhaltigen Stähle (z.B. 15 NiCuMoNb 5, WB 36) eine besondere Rolle. Es wurden Fe-Cu-Legierungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an kohärenten Cu-Ausscheidungen hergestellt und mittels mikromagnetischer Prüfverfahren charakterisiert. Es wurde gezeigt, dass sich die durch kohärente Cu-Ausscheidungen bedingte Werkstoffalterung mikromagnetisch über den Fremd-körper- und Spannungseffekt nachweisen lässt. Mittels eines mikromagnetischen Verfahrens-ansatzes zur zerstörungsfreien Ermittlung von Mikroelastizitätsänderungen wurde eine Zunahme der Kohärenz-Zugelastizitäten zwischen der Fe-Cu-Legierung mit dem niedrigsten Cu-Gehalt und der Fe-Cu-Legierung mit dem höchsten Cu-Gehalt von ca. 50 MPa gemessen und mittels Referenzverfahren bestätigt. Durch einen Vergleich der an den Fe-Cu-Legierungen erzielten Messergebnisse mit denjenigen an Stahl WB 36 wurde bewiesen, dass die am Stahl WB 36 erhaltenen Messeffekte tatsächlich ausschließlich auf die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen während der Betriebsbeanspruchung zurückzuführen sind.

Verteiler¹

IZFP, Bibliothek, Dr.-Ing. I. Altpeter, Prof. M. Kröning

Hinweis

Weitergabe sowie Vervielfältigung dieser Unterlage, Verwertung und Mitteilung ihres Inhaltes ist – auch auszugsweise – nicht gestattet, soweit nicht ausdrücklich zugestanden. Zuwiderhandlung verpflichtet zum Schadenersatz.

Alle Rechte vorbehalten, insbesondere für den Fall der Patenterteilung oder GM-Eintragung.

¹ 1 x Auftraggeber, 1 x IZFP, falls nur Zusammenfassung zur Kenntnisnahme: „z.K.“ anfügen.

Mikromagnetischer Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Kupferausscheidungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität des Saarlandes
von

Dipl.-Ing. Madalina Pirlog

Saarbrücken

Mai 2005

Tag des Kolloquiums: 27.09.2005

Dekan: Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler

Berichterstatter: Prof. Dr. Michael Kröning
Prof. Dr. Jürgen Breme

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.

Ort, Datum

Saarbrücken, 10.05.2005


Madalina Pirlog

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als Doktorandin am Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren in Saarbrücken.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. Michael Kröning danke ich für die Möglichkeit der Durchführung meiner Doktorarbeit am Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren, für die Übernahme des Gutachtens sowie wertvolle Diskussionen und fachliche Ergänzungen.

Für die Übernahme des zweiten Gutachtens sowie für die Unterstützung bei der Herstellung der Proben geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Jürgen Breme von der Universität des Saarlandes.

Mein besonderer Dank gilt dem Verband deutscher Elektrizitätswerke (VDEW) für die Finanzierung meiner Doktorarbeit und Herrn Dr. Otto Wachter der Firma E.On GmbH aus Hannover für die zusätzliche finanzielle Unterstützung meiner Doktorarbeit.

Mein besonderer Dank gilt auch Frau Dr.-Ing. Iris Altpeter, in deren Abteilung die Doktorarbeit durchgeführt wurde, für die Betreuung der Arbeit, die fachliche Zusammenarbeit und die Einführung in den Fachbereich Mikromagnetik.

Herrn Dr. rer. nat. Gerd Dobmann danke ich für die zahlreichen fachlichen Diskussionen im Verlauf meiner Doktorarbeit.

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Klaus Szielasko danke ich für wertvolle Hinweise bezüglich der Messtechnik.

Herrn Dipl.-Ing. Michael Hamentgen, Dipl.-Ing. Dirk Rosenbaum und Dipl.-Ing. Stefan Winter von der Universität des Saarlandes möchte ich für die Unterstützung bei der Herstellung der Proben meinen Dank aussprechen.

Ich bedanke mich auch bei Dr. Klaus Pranzas und Dipl.-Ing. Gerhard Kozik von GKSS Forschungszentrum GmbH aus Geesthacht für die Unterstützung bei der Durchführung der Neutronen-Kleinwinkelstreuungs-Untersuchungen.

Bei Herrn Dr. Hans Kockelmann und Andreas Schlütter bedanke ich mich für die Durchführung der Eigenspannungsmessungen.

Frau Dr. Ute Rabe sei gedankt für die Unterstützung bei der Durchführung der magnetkraftmikroskopischen Untersuchungen.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Lottar Mettel und Herrn Jürgen Maurer vom IZFP für die Bearbeitung der Proben sowie bei Herrn M. Schuler vom Institut für neue Materialien für die Durchführung der transmissionselektronenmikroskopischen-Untersuchungen bedanken.

| | |
|---|------------|
| Kurzzusammenfassung | 2 |
| 1. Einleitung | 3 |
| 1.1 Ausgangssituation und Zielsetzung | 3 |
| 1.2 Stand des Wissens und der Technik | 4 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 7 |
| 2.1 Ausscheidungshärtung | 7 |
| 2.1.1 Ausscheidungskinetik | 7 |
| 2.1.2 Mechanische Ausscheidungshärtung | 10 |
| 2.2 Referenzmethoden zum Nachweis kohärenter Cu-Ausscheidungen: Neutronen-Kleinwinkelstreuung und Magnetkraftmikroskopie | 14 |
| 2.2.1 Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS) | 14 |
| 2.2.2 Magnetkraftmikroskopie (MFM) | 17 |
| 2.3 Mikromagnetische Prüfverfahren | 18 |
| 2.3.1 Ferromagnetismus | 18 |
| 2.3.2 Ferromagnetische Hysterese | 24 |
| 2.3.3 Magnetisches Barkhausenrauschen | 25 |
| 2.3.4 Oberwellenanalyse im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke | 28 |
| 2.3.5 Quasi statische Längsmagnetostriktion | 30 |
| 2.3.6 Wirbelstromimpedanzmessungen | 31 |
| 2.3.7 Versuchsaufbau | 33 |
| 3. Fe-Cu-Legierungen | 36 |
| 3.1 Physikalische Eigenschaften von Fe und Cu | 36 |
| 3.2 Herstellung und Wärmebehandlung der Fe-Cu-Legierungen | 37 |
| 3.3 Herstellung und Wärmebehandlung der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen .. | 43 |
| 3.4 Zusammenfassung zur Probenherstellung | 44 |
| 4. Ergebnisse und Diskussion – Nachweis der Werkstoffalterung infolge kohärenter Cu-Ausscheidungen | 45 |
| 4.1 Bestimmung der Eigenspannungen | 45 |
| 4.2 Neutronen-Kleinwinkelstreuung | 49 |
| 4.3 Magnetkraftmikroskopie | 51 |
| 4.4 Vickers-Härtemessungen | 56 |
| 4.5 Zusammenfassung zu den Referenzmethoden: röntgenographische Eigenspannungsmessungen, SANS, MFM und Vickers-Härtemessungen | 57 |
| 4.6 Mikromagnetischer Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen in nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen | 58 |
| 4.6.1 Ferromagnetische Hysterese | 61 |
| 4.6.2 Magnetisches Barkhausenrauschen und Oberwellenanalyse im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke | 64 |
| 4.6.3 Wirbelstromimpedanzmessungen | 66 |
| 4.6.4 Ermittlung von Kohärenz-Zugeigenspannungsänderungen | 68 |
| 4.6.5 Zerstörungsfreie Bestimmung des Volumenanteils an ausgeschiedenen kohärenten Cu-Teilchen | 75 |
| 4.6.6 Zusammenfassung des mikromagnetischen Nachweises der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen in nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen | 78 |
| 4.7 Charakterisierung der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen | 80 |
| 4.7.1 Härtemessungen an den plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen | 81 |
| 4.7.2 Ferromagnetische Hysterese | 82 |
| 4.7.3 Magnetisches Barkhausenrauschen | 86 |
| 4.7.4 Wirbelstromimpedanzmessungen | 89 |
| 4.7.5 Zusammenfassung zur Charakterisierung der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen .. | 90 |
| 5. Übertragung der an den Fe-Cu-Legierungen erhaltenen Erkenntnisse auf WB 36 | 92 |
| 6. Zusammenfassung | 107 |
| Literatur | 115 |

Kurzzusammenfassung

Das Hauptziel der vorliegenden Dissertation bestand in dem mikromagnetischen Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen. Die kohärenten Cu-Ausscheidungen spielen bei der Werkstoffalterung der kupferhaltigen Stähle (z.B. 15 NiCuMoNb 5, WB 36) eine besondere Rolle. Es wurden Fe-Cu-Legierungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen an kohärenten Cu-Ausscheidungen hergestellt und mittels mikromagnetischer Prüfverfahren charakterisiert. Es wurde gezeigt, dass sich die durch kohärente Cu-Ausscheidungen bedingte Werkstoffalterung mikromagnetisch über den Fremdkörper- und Spannungseffekt nachweisen lässt. Mittels eines mikromagnetischen Verfahrensansatzes zur zerstörungsfreien Ermittlung von Mikroeigenstressänderungen wurde eine Zunahme der Kohärenz-Zugeigenstressungen zwischen der Fe-Cu-Legierung mit dem niedrigsten Cu-Gehalt und der Fe-Cu-Legierung mit dem höchsten Cu-Gehalt von ca. 50 MPa gemessen und mittels Referenzverfahren bestätigt. Durch einen Vergleich der an den Fe-Cu-Legierungen erzielten Messergebnisse mit denjenigen an Stahl WB 36 wurde bewiesen, dass die am Stahl WB 36 erhaltenen Messeffekte tatsächlich ausschließlich auf die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen während der Betriebsbeanspruchung zurückzuführen sind.

Abstract

The primary objective of the available thesis is the micro-magnetic proof of material aging due to coherent Cu precipitates. The coherent Cu precipitates play an important role during material aging of steels containing Cu (e.g. 15 NiCuMoNb 5, WB 36). For this purpose Fe-Cu-alloys with different Cu volume fractions were manufactured and characterized by means of micro-magnetic testing methods. It was shown, that material ageing, which is induced by coherent Cu precipitates, can be micro-magnetically detected by means of the foreign body effect and the stress effect. By means of a micro-magnetic procedure for non destructive determination of changes of micro residual stresses, an increase of the coherent residual stresses between the Fe-Cu alloy with the lowest Cu content and the Fe-Cu alloy with the highest Cu content of approx. 50 MPa was measured. By comparison of the results obtained from Fe-Cu alloys and WB 36 steels, it was proven that the effects received by examination of the steel WB 36 are caused exclusively by the increase of the quantity of coherent Cu precipitates during the service.

1. Einleitung

1.1 Ausgangssituation und Zielsetzung

In ferritischen Stählen bewirken kleine, kohärente Ausscheidungen eine Werkstoffalterung, die sich in einer Härtezunahme und Zähigkeitsabnahme widerspiegelt. Kleinste Änderungen in der Mikrostruktur wie z. B. die Ausscheidung von kohärenten Cu-Teilchen beeinflussen die magnetische Domänenstruktur (siehe Kap. 2.3.1) empfindlich. Durch Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes verändert sich diese Domänenstruktur, d.h. die Bloch-Wände, die die einzelne Domänen voneinander trennen (Kap. 2.3.1), bewegen sich und treten dabei in Wechselwirkung mit der Mikrostruktur, wie beispielsweise Versetzungen und Ausscheidungen. Die mikromagnetischen Prüfgrößen reagieren empfindlich auf die Änderungen der Bloch-Wand-Konfiguration. Dies bedeutet, dass diese Bloch-Wände die eigentlichen Sensoren im Material sind, die Änderungen der Mikrostruktur empfindlich nachweisen. Damit haben mikromagnetische Prüfverfahren grundsätzlich ein hohes Potential zum Nachweis von Mikrogefügeveränderungen. Ein Beispiel hierfür ist die durch kleine (1-1.5 nm Radius), kohärente Cu-Ausscheidungen bedingte thermische Werkstoffalterung in kupferlegiertem Stahl 15 NiCuMoNb 5 (WB 36, Werkstoffnummer 1.6368), der in deutschen Kernkraftwerken in großem Umfang als Rohrleitungswerkstoff bei Betriebstemperaturen bis ca. 300 °C verwendet wird. Als Behälterwerkstoff ist er im Druckhalter einer deutschen Druckwasserreaktoranlage bei Betriebstemperaturen von rund 340 °C eingesetzt. Nach langzeitiger Betriebsbeanspruchung neigt der Stahl WB 36 zur Nachausscheidung von Kupfer in Form kleiner und kohärenter Teilchen, die sich in einer Zähigkeitsabnahme (41 J) und Verschiebung der Sprödbruchübergangstemperatur (70 K) äußert [1].

Die mechanische Härtemessung stellt eine geeignete Methode zum Nachweis von Werkstoffalterung dar. Da konventionelle Vickers-Härtemessungen in der vorliegenden Praxissituation nicht flächendeckend und wiederkehrend durchgeführt werden können und ihr stichprobenartiger Einsatz das Wissen über kritische Prüfbereiche voraussetzt, wurden zerstörungsfreie Prüfverfahren für die Früherkennung des Härteanstiegs favorisiert. Auf Grund der Analogie zwischen mechanischer Härte (Behinderung der Versetzungsbewegung durch Ausscheidungen) und magnetischer Härte (Behinderung der Bloch-Wandbewegung durch Ausscheidungen) wurden die betriebsbedingten Werkstoffveränderungen im Stahl WB 36 mittels mikromagnetischer Prüfverfahren charakterisiert [2]. Können Eigenschaftsänderungen des Werkstoffes WB 36 infolge einer Änderung des Cu-Ausscheidungszustandes in der Praxis besser verstanden und vorhergesagt werden, trägt dies zur Interpretation von Festigkeitssteigerungen und der Zähigkeitsabnahme der thermisch ausgelagerten Werkstoffzustände bei. Im Hinblick auf einen sicheren Einsatz des Stahls WB 36 in der Kerntechnik ist es erforderlich, mehr Klarheit über diese Kupfernachausscheidungen zu erhalten. Im Stahl

WB 36 liegen neben den kohärenten auch teil- und inkohärente Cu-Ausscheidungen sowie Legierungselemente (Ni, Mo und Nb) vor, die Störgrößen bei der mikromagnetischen Charakterisierung der Werkstoffalterung des Stahls WB 36 sind. Um ausschließlich den Einfluss von kohärenten Cu-Ausscheidungen auf mikromagnetische Messgrößen zu studieren, wurden im Rahmen der Dissertation „Mikromagnetischer Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Kupferausscheidungen“ Fe-Cu-Legierungen mit kleinen (1-2 nm mittlerer Radius), kohärenten Cu-Ausscheidungen hergestellt und ähnlich wie beim Stahl WB 36 mittels mikromagnetischer Prüfverfahren untersucht. Die Ergebnisse erweitern das Grundlagenwissen als Basis für eine zerstörungsfreie Überwachung sicherheitsrelevanter Komponenten aus WB 36 bzgl. der betrieblichen Nachausscheidung von kohärenten Cu-Teilchen und der damit verbundenen unerwünschten Werkstoffveränderungen.

Um diese durch eine kleine Zunahme des Volumenanteils (0.26 Vol.%) an kohärenten Cu-Ausscheidungen erzielten Messeffekte im WB 36 erklären zu können, wurden Fe-Cu-Legierungen mit deutlich höheren Cu-Gehalten hergestellt, um entsprechend die Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen zu erhöhen. An diesen Fe-Cu-Legierungen sollen auf Basis der Wechselwirkungsmechanismen zwischen der magnetischen Struktur und der Mikrostruktur die Mikrogefügezustände grundlegend charakterisiert werden. Die erhaltenen Erkenntnisse sollen ein tieferes physikalisches Verständnis der Vorgänge im realen Werkstoff WB 36 ermöglichen. Die wissenschaftlichen Arbeitsziele der vorliegenden Doktorarbeit sind:

- 1) Mikrogefügecharakterisierung von Fe-Cu-Legierungen mit Hilfe mikromagnetischer Prüfverfahren unter Nutzung der Erforschung von Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Mikrostruktur und der magnetischen Struktur
- 2) Entwicklung eines Verfahrensansatzes zur Ermittlung der Kohärenz-Zugeigensspannungsänderung herrührend von kohärenten Cu-Ausscheidungen, die zur Werkstoffalterung beitragen
- 3) Übertragung der an den Fe-Cu-Legierungen gewonnenen Erkenntnisse auf den Stahl WB 36.

1.2 Stand des Wissens und der Technik

Sämtliche mikromagnetischen Prüfgrößen sind sowohl vom Mikrogefügezustand als auch vom Eigenspannungszustand abhängig. Es existiert bislang kein eindeutiger, funktionaler, d.h. mathematisch beschreibbarer Zusammenhang zwischen den mikromagnetischen Prüfgrößen und den Zielgrößen, wie beispielsweise Härte oder Eigenspannungszustand. Um bei der Ermittlung von Zielgrößen, wie beispielsweise Ausscheidungszustand, mittels mikromagnetischer Prüfgrößen zu störgrößenunabhängigen Aussagen zu gelangen, wurde am Fraunhofer Institut IZFP Saarbrücken der so genannte 3MA-Verfahrensansatz entwickelt. 3MA ist ein Akronym für Mikromagnetische Multiparameter Mikrostruktur und Spannungs-

Analyse [3, 4, 5]. Dieser Verfahrensansatz basiert auf der Nutzung mehrerer voneinander unabhängiger mikromagnetische Messgrößen wie magnetisches Barkhausenrauschen, Oberwellenanalyse im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke, Überlagerungspermeabilität und Wirbelstromimpedanzanalyse. Hierbei handelt es sich um rein empirische Zusammenhänge, die abhängig von der jeweiligen Stahlgüte über Regressionsalgorithmen, neuronale Netze bzw. Mustererkennung ermittelt werden müssen [3].

Im Rahmen eines Vorhabens der Reaktorsicherheitsforschung [2] wurden Untersuchungen bzgl. der Charakterisierung von Cu-Ausscheidungen mittels mikromagnetischer Prüfverfahren durchgeführt. Hierzu wurde ein modulares Messsystem auf Softwarebasis aufgebaut und für die Bestimmung von HV 10-Werten durch Barkhausenrausch- und Oberwellenanalyse kalibriert. Die Praxistauglichkeit dieses Ansatzes wurde durch den Nachweis der Unabhängigkeit von Störeinflüssen wie plastischer Verformung und Zuglastspannungen bewiesen. In allen Untersuchungen wurden hohe Korrelationen ($0.90 < r^2 < 0.99$) und niedrige Fehlerbandbreiten (5 bis 10 HV 10) zwischen zerstörungsfrei und zerstörend ermittelten Härtewerten erzielt. Es wurde außerdem gezeigt, dass Messungen der dynamischen Magnetostriktion (mit elektromagnetisch angeregtem Ultraschall, EMUS) und Wirbelstromimpedanzanalyse weitere geeignete Verfahrensansätze für den zerstörungsfreien Nachweis von Cu-Ausscheidungen darstellen, da sie Änderungen der Leitfähigkeit und Permeabilität des Materials widerspiegeln [2].

Darüber hinaus wurden zahlreiche Untersuchungen zur Lastspannungsabhängigkeit elektromagnetischer Prüfgrößen durchgeführt, um die ausscheidungsbedingten Änderungen der Mikroeigenspannungszustände in WB 36 zu bestimmen. Mit Hilfe eines Verfahrensansatzes [6], welcher auf lastspannungsabhängigen Barkhausenrauschmessungen basiert und eine Messgenauigkeit von ± 1.5 MPa aufweist, wurde für die Stahlgüte WB 36 ein Mikroeigenspannungsunterschied zwischen betriebsbeanspruchten bzw. betriebssimulierten Zuständen und erholungsgeglühten bzw. Anlieferungszuständen ermittelt.

Aus mikromagnetischen Untersuchungen an den Feinkornbaustählen 22 NiMoCr 37 sowie 15 MnMoNiV 53 ließen sich keine eindeutigen Aussagen bezüglich des Einflusses von (nichtferromagnetischen) Ausscheidungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen ableiten [7].

Wegen der Komplexität der Einflussfaktoren in Stählen wurde an Modellsubstanzen der Einfluss von Ausscheidungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen im Rahmen einer an der Universität des Saarlandes durchgeführten Dissertation [8] untersucht, um den durch Modelle vorhergesagten Fremdkörpereffekt nicht-ferromagnetischer Ausscheidungen (siehe Kap. 2.3.1) zu überprüfen. Anhand dieser Modellsubstanzen wurden Theorien zur Koerzitivfeldstärke von Kersten [9], Néel [10], Dijkstra und Wert [11], sowie Kondorsky [12] und Träuble [13] getestet und mit experimentellen Untersuchungsergebnissen verglichen. Diese

Untersuchungsergebnisse zeigen eine deutliche Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment.

Zur mikromagnetischen Charakterisierung von kohärenten Cu-Ausscheidungen in Fe-Cu-Legierungen sind weltweit, außer den oben erwähnten Untersuchungen, keine sonstigen Forschungsarbeiten veröffentlicht worden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Ausscheidungshärtung

2.1.1 Ausscheidungskinetik

Die Ausscheidungskinetik beschreibt die energetischen Bedingungen und die zeitlichen Verläufe zur Bildung einer neuen Phase (z.B. in Fe-Cu-Legierungen die Cu-Teilchen) in übersättigten Mischkristallen durch diffusionsgesteuerte Vorgänge der Keimbildung, des Wachstums und der Vergrößerung. Die entstehenden Ausscheidungsgefüge werden durch Zahl, Größe, Form und räumliche Verteilung der Teilchen in der Matrix charakterisiert. Die Morphologie der Ausscheidungen bildet sich während der Keimbildung aus und ändert sich während des anschließenden Wachstums und der Vergrößerung der Teilchen. Das kinetische Grundkonzept wird nachfolgend umrissen [14]:

- 1) An der Löslichkeitsgrenze von Mischkristallen herrscht thermodynamisches Gleichgewicht. Sie gibt in Abhängigkeit von der Temperatur die maximale lösliche Menge eines Legierungselements B in einem anderen Element A an. Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, strebt das System nach Entmischung, indem sich zur Wahrung der Gleichgewichtskonzentration des α -Mischkristalls eine B-Element-reiche β -Phase ausscheidet.
- 2) Bei der Abkühlung mit hoher Abkühlungsgeschwindigkeit (wie z. B. beim Abschrecken) liegt, – je nach chemischer Zusammensetzung des Werkstoffes und Temperatur-Zeit-Verlauf – bei Raumtemperatur ein mehr oder weniger übersättigter Mischkristall vor. Anteile des betrachteten Elements bleiben zwangsgelöst solange die Temperatur und die Zeit zu gering sind, um den Ausscheidungsvorgang zu ermöglichen. Nach der Abkühlung mit hoher Abkühlungsgeschwindigkeit (z. B. ca. 300 °C/s) steht die für Bildung und Wachstum der Ausscheidung erforderliche Energiepotentiale zur Verfügung. Wenn thermische Schwankungen oberhalb einer bestimmten Temperatur die Bildung kleiner Kristallkeime der β -Phase ermöglichen (thermische Aktivierung), wird Umwandlungsenergie freigegeben und Grenzflächenenergie verbraucht. Die Summe aus diesen, also die dem Volumen bzw. der Grenzfläche des sich bildenden Keims proportionale Energiebeiträge, ist als Keimbildungsarbeit aufzubringen.
- 3) Die Keimbildungsarbeit nimmt im ersten Stadium der Keimbildung mit dem Teilchenradius zu – solange der Grenzflächenanteil gegenüber dem Volumenanteil überwiegt. Der betreffende Kristallkeim steht noch im labilen Gleichgewicht mit dem umgebenden α -Kristall und kann jederzeit zerfallen. Erst oberhalb eines kritischen Radius wird der

Keim stabil, da dann die Keimbildungsarbeit mit dem Teilchenradius abnimmt. Der Keim kann dann spontan, d.h. ohne weitere Energiezufuhr, weiter wachsen. Der zum Einstellen der kritischen Keimgröße aufzubringende Höchstwert der Keimbildungsarbeit wird als Aktivierungsenergie der Keimbildung bezeichnet.

- 4) Die Keimbildung hängt am empfindlichsten von der Grenzflächenenergie des Ausscheidungskeims ab, da die Grenzflächenenergie in dritter Potenz in die Aktivierungsenergie eingeht. Die Bildung eines Keims ist nur dann wahrscheinlich, wenn er von einer Grenzfläche niedriger Energie umgeben ist. Dies ist der Fall bei einer kohärenten Struktur der Grenzfläche zwischen Keim und Matrix. Wenn das Matrixgitter und das Keimgitter sich nur in der Gitterkonstanten unterscheiden und solange der Unterschied zwischen diesen Gitterkonstanten (Fehlpassung) durch elastische Verzerrungen akkomodiert werden kann, ist der Keim noch kohärent mit der Matrix. Die elastische Verzerrung liefert jedoch einen erschwerenden Beitrag zur Keimbildungsarbeit, da sie die Umwandlungsenergie vermindert.
- 5) Die Struktur der Grenzfläche ist somit nicht nur für die Verfestigungsmechanismen, sondern auch für die Ausscheidungskinetik wichtig. Es geht um die Frage, wie die Gitter von Teilchen und Matrix an der Grenzfläche zusammenpassen (Kohärenzgrad). Daraus kann abgeleitet werden, wie sich die Teilchen bilden und wachsen als auch wie die Teilchen die Verfestigungsmechanismen beeinflussen.
- 6) Das Stadium des Teilchenwachstums beginnt nach einer „Inkubationszeit“ zur Bildung eines stabilen Keims, wobei sowohl Durchmesser als auch Volumenanteil der Teilchen zunehmen. Das Teilchenwachstum endet, wenn das maximal mögliche Volumen – entsprechend dem jeweiligen Gleichgewichtszustand der Löslichkeit – erreicht ist.
- 7) Im Stadium der Teilchenvergrößerung (Ostwald-Reifung) bleibt der ausgeschiedene Volumenanteil konstant, während der mittlere Teilchendurchmesser und der Teilchenabstand zunehmen. Dies wird dadurch ermöglicht, dass kleinere Teilchen von größeren aufgezehrt werden, so dass sich die größeren Teilchen vergrößern. Da die Teilchen selbst nicht wandern können, werden auch diese Vorgänge durch atomare Diffusion gesteuert [1, 14].

In jedem Härteverlauf spiegelt sich die Umwandlung von kohärenten über teilkohärente in inkohärente Ausscheidungen während der Auslagerung wider. Ein theoretischer Härteverlauf ist in Abb. 2.1 dargestellt. Im ansteigenden Ast des theoretischen Härteverlaufs liegt eine Legierung mit hauptsächlich kohärenten Ausscheidungen vor. In der Umgebung des Härtemaximums überwiegen teilkohärente Ausscheidungen, im abnehmenden Ast des Härteverlaufs liegen inkohärente Ausscheidungen vor und es finden Ostwald-Reifungsprozesse statt [14].

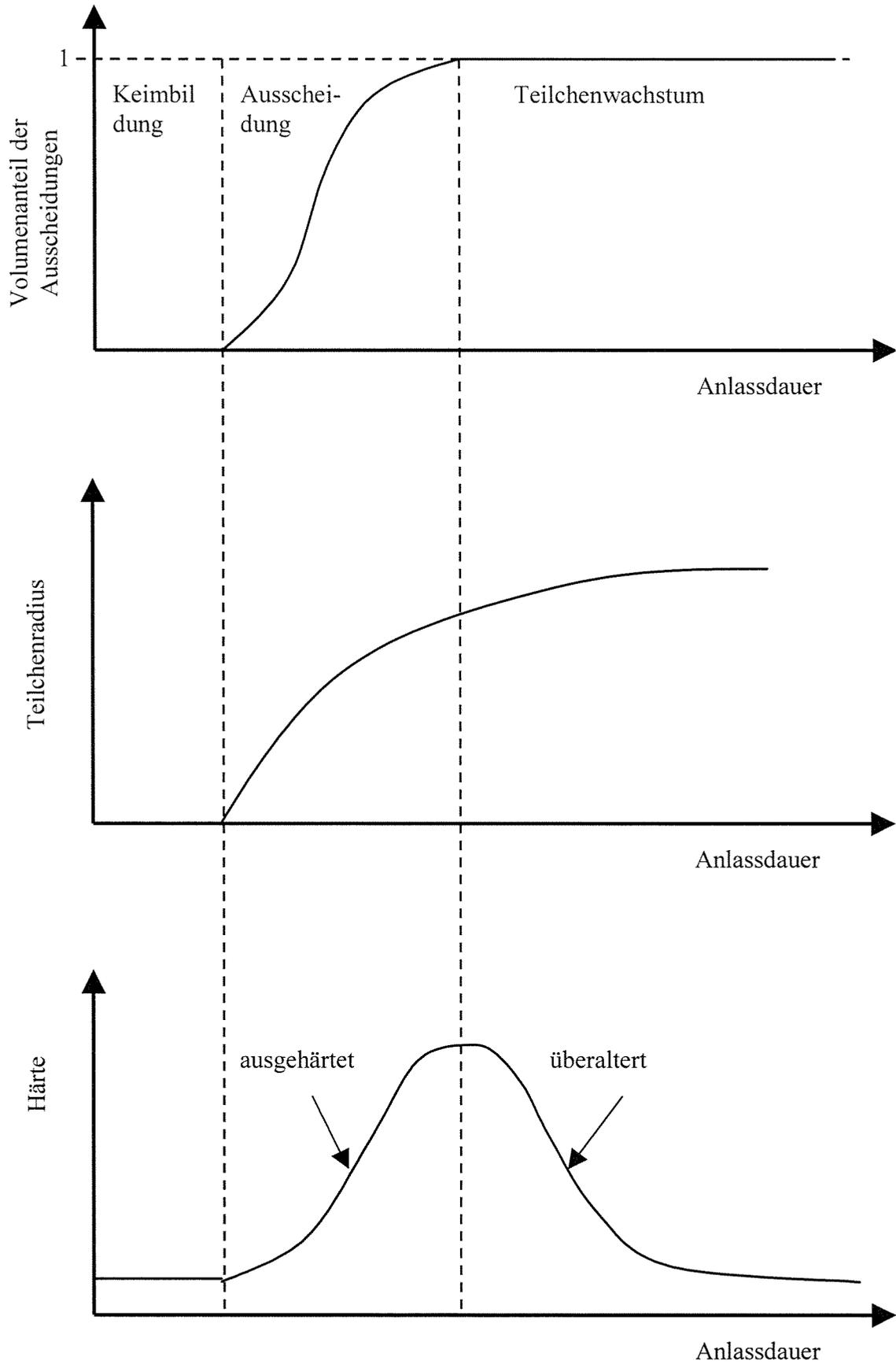


Abb. 2.1: Verläufe von Ausscheidungsvorgang (Volumenanteil), Teilchenwachstum (Teilchenradius) und daraus folgender Änderung der Härte als Funktion der Anlassdauer bei isothermer Auslagerung

2.1.2 Mechanische Ausscheidungshärtung

Die Festigkeit metallischer Werkstoffe hängt einerseits von den Bindungsverhältnissen (Bindungsarten) im Kristallgitter und andererseits von der Dichte und der Beweglichkeit der Fehlorderungen, besonders der Stufenversetzungen, ab. Die Ausscheidungshärtung beruht auf der Behinderung der Versetzungsbewegung durch fein verteilte Ausscheidungen sekundärer Phasen im Werkstoff, die sich (wie im vorangehenden Kapitel dargelegt) in Abhängigkeit von der Temperatur bilden und deren Löslichkeit mit fallender Temperatur sinkt. Dadurch wird der Widerstand gegen plastische Verformung erhöht, erkennbar an einer Zunahme der Streckgrenze des Werkstoffes um einen bestimmten Betrag. Dieser Betrag hängt davon ab, wie ein gegebener Volumenanteil von Teilchen im Grundgitter verteilt ist und wie die davon abhängige Behinderung der Versetzungsbewegung bzw. die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und Teilchen erfolgt.

Die Ausscheidungen sind in Größe, Form und Verteilung vielfältig. Die Streckgrenze setzt sich zusammen aus dem Beitrag des Mischkristalls und der Ausscheidungshärtung. Dabei tritt erfahrungsgemäß bei genügend großem Volumenanteil an Ausscheidungen der Sekundärphase und ihrer Verteilung mit einem optimalen Teilchenabstand eine Festigkeitssteigerung auf. Die mit diesen Ausscheidungen der Sekundärphase wechselwirkenden Stufenversetzungen werden in ihrer Bewegung gehemmt und bilden Quellen für neue Stufenversetzungen (Frank-Read-Mechanismus). Die maximale Erhöhung der Festigkeit $\Delta\sigma_T$ (oder der Härte, ΔHV_{10}) wird erreicht, wenn die Versetzungen von den Teilchen gezwungen werden, die Teilchen zu schneiden oder sich zu Halbkreisen durchzubiegen und die Teilchen zu umgehen [14]:

$$\Delta\sigma_T = \frac{Gb}{\Lambda_T} = \frac{Gb f^{1/2}}{d}, \quad (2.1)$$

$$\Delta HV_{10} = \Delta\sigma_T / \alpha \quad (2.2)$$

wobei:

G = Schubmodul des Grundgitters

b = Burgers-Vektor oder kleinster Atomabstand

Λ_T = Teilchenabstand

f = Volumenanteil an Teilchen

d = Teilchendurchmesser

α = Koeffizient, für Eisenwerkstoffe 3 - 3.8

Man unterscheidet drei Formen von Ausscheidungen: kohärente, teilkohärente und inkohärente:

- 1) Kohärente Ausscheidungen unterscheiden sich nicht von der Matrix im Bezug auf ihre Gitterstruktur, sondern nur im Bezug auf ihre Zusammensetzung.

- 2) Teilkohärente Ausscheidungen weisen nicht mehr in allen Gitterebenen einen Bezug zum Matrixgitter auf. Durch die kohärenten und teilkohärenten Ausscheidungen können sich die Versetzungen hindurch bewegen, da sich die kristallographischen Ebenen mit leichter Gitterverzerrung über die Phasengrenze hinweg fortsetzen (Abb. 2.2). Diese Gitterverzerrungen in der Teilchenumgebung beruhen auf Eigenspannungen. Bei den kohärenten (kleinen) Teilchen sind dies die Kohärenz-Zugeigenspannungen. Sie sind proportional zur Differenz zwischen den Gitterparametern von Teilchen und Matrix, d.h. zur Gitterfehlpassung. Die hierbei erfolgende Scherung der Teilchen mit gegenüber der Matrix veränderter Gitterabmessung und verändertem Schubmodul sowie der Zuwachs an Phasengrenzfläche erfordern eine erhöhte Kraft. Bewegt sich eine Versetzung durch eine kohärente Ausscheidung, so wird das Teilchen abgeschert, weil die Versetzung die Atome auf der einen Seite der Gleitebene verschiebt. Durch das Abscheren entstehen zusätzliche Phasengrenzflächen, deren Energie beim Schneiden des Teilchens durch eine angelegte Spannung aufgebracht werden muss. Der Schneidmechanismus ist nur bis zu einem bestimmten Abstand und Kohärenzgrad der Teilchen möglich (Kelly-Fine-Mechanismus) [14, 15]. Die Spannung zum Durchschneiden der Teilchen nimmt mit $(fr)^{1/2}$ zu (f = Volumenanteil an Ausscheidungen, r = Ausscheidungsradius). Sie kann jedoch nicht größer als die Orowan Spannung ($\Delta\tau_o = 0.8 \frac{Gb}{r} \sqrt{\frac{f}{2}}$) werden, weil dann die Versetzung das Hindernis leichter umgehen als schneiden kann.
- 3) Inkohärente Ausscheidungen weisen ihre eigene Kristallstruktur auf und zeigen im Allgemeinen keine Kohärenz zur Matrix auf. Sie können von Versetzungen umgangen werden (Abb. 2.3), wobei sich die Versetzungen unter den angelegten Spannungen zwischen den Teilchen durchbiegen und unter Zurücklassung eines Versetzungsringes weiterlaufen (Orowan-Mechanismus) [14, 15].

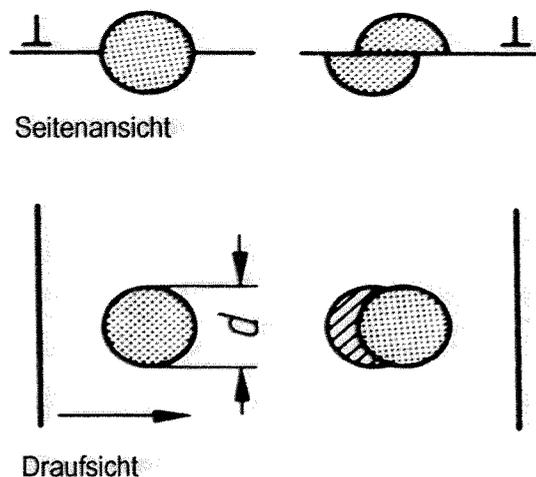


Abb. 2.2: Schneiden von Ausscheidungen durch Versetzungen (Kelly-Fine-Mechanismus)

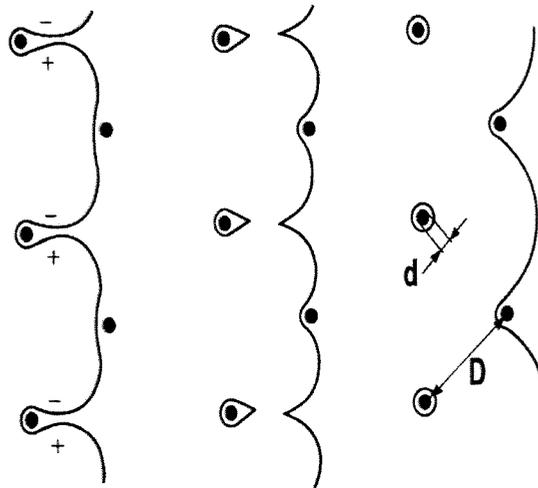


Abb. 2.3: Umgehen von Ausscheidungen durch Versetzungen (Orowan-Mechanismus)

Die Auslagerungstemperatur bestimmt die Form, die Größe und den Abstand der Ausscheidungen.

- 1) Bei Auslagerungstemperaturen, die deutlich niedriger als die Löslichkeitstemperatur sind, erlaubt die geringe Beweglichkeit der Atome nur kurze Diffusionswege. Es bilden sich an zahlreichen Stellen im homogenen Mischkristall kohärente Ausscheidungen (alle Gitterebenen der Matrix und der Teilchen halten zusammen, wodurch über begrenzte Bereiche Änderungen der Gitterparameter auftreten – Abb. 2.4a). Diesen Änderungen sind Kohärenzspannungen zuzuordnen, aus denen durch die Behinderung der Versetzungsbewegungen Festigkeitssteigerungen resultieren. Die Formen der Ausscheidungen sind sehr unterschiedlich: kugel-, scheiben-, nadel- oder würfelförmig.
- 2) Höhere Auslagerungstemperaturen ($T_{\text{Auslagerung}}$ liegt unterhalb der $T_{\text{Löslichkeit}}$) und/oder längere Auslagerungszeiten führen grundsätzlich zu einer Zunahme der Beweglichkeit der Atome. Dadurch werden die Atome längere Diffusionswege zurücklegen, was zur Bildung anderer Ausscheidungsformen führt. Der Zusammenhalt der Ausscheidungen mit dem Matrixgitter ist zunächst nicht mehr in allen Gitterebenen gegeben. Es bilden sich teilkohärente Ausscheidungen (Abb. 2.4b), welche meist linsen- oder plattenförmige Gestalt haben. Die großflächige Phasengrenze bildet dabei die kohärente Grenzfläche. Die Kohärenzspannung im diesem Fall ist im Vergleich zu kohärenten Ausscheidungen größer und erstreckt sich über größere Gitterbereiche, wodurch die Versetzungsbewegung stärker behindert wird. Wie schon erwähnt, können die starken Verzerrungen zur Verfestigung beitragen, jedoch wird die durch die Zunahme des Volumenanteils an teilkohärenten Ausscheidungen bedingte Festigkeitssteigerung insgesamt geringer sein im Vergleich zur bedingt durch kohärente Ausscheidungen induzierten Festigkeitssteigerung [14...22].
- 3) Bei hohen Auslagerungstemperaturen (nah an der Löslichkeitslinie) findet die Entmischung im Gleichgewichtszustand statt. Beim Erreichen der Löslichkeitslinie nähern

sich die Ausscheidungen der Gleichgewichtsphase. Hier weisen die Ausscheidungen ihre eigene Kristallstruktur (kfz-Gitterstruktur) auf und zeigen keine Kohärenz zur Matrix (Abb. 2.4c). Nach längeren Auslagerungszeiten nimmt der α -Mischkristall die Gleichgewichtskonzentration an. Um die Oberflächenenergie zu minimieren, wachsen größere Teilchen auf Kosten kleiner, so dass die mittlere Teilchengröße mit $t^{1/3}$ zunimmt (Ostwald-Reifung bzw. Überalterung). Durch dieses Wachstum ändern sich die mechanischen Eigenschaften, die auf den Wechselwirkungen zwischen Versetzungen und Teilchen beruhen. Da der mittlere Abstand zwischen den Teilchen zunimmt und die Teilchen von den Versetzungen umgangen werden können, nehmen Festigkeit, Streckgrenze und Härte im Verlauf der Ostwald-Reifung ab.

2.1.2.1 Cu-Ausscheidungen in Fe-Cu-Legierungen

Über Cu-Ausscheidungen und ihre mikrostrukturelle Entwicklung bei der thermischen Auslagerung von Fe-Cu-Legierungen und kupferhaltigen Stählen existiert umfangreiche Literatur [1, 8, 16...37]. Mit verschiedenen Methoden wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Feldionenmikroskopie (FIM), Feldionenmikroskopie mit Atomsonde (APFIM), Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), Mössbauerspektroskopie und elektrische Restwiderstandsmessungen können Informationen über die Zusammensetzung, Kristallstruktur, Größe, Form und Menge der Cu-Ausscheidungen gewonnen werden [1, 8, 18, 20...25, 27...32, 34...36]. Bei den meisten Arbeiten, die sich mit der Kristallstruktur der Cu-Ausscheidungen beschäftigt haben, wurde übereinstimmend von einem anfänglich kohärent mit der kubisch raumzentrierten (krz) Eisenmatrix verwachsenen krz-Kupferkeim berichtet. Jedoch gibt es hinsichtlich der Gitterumwandlungen bei Teilchenwachstum im Zuge einer thermischen Auslagerung sowie hinsichtlich der Teilchengröße, bei denen diese Gitterumwandlungen stattfinden, unterschiedliche Aussagen. Einige Autoren nehmen eine direkte Umwandlung des krz-Keims in eine inkohärente Cu-Ausscheidung mit arteigenem kubisch flächenzentriertem (kfz) Gitter an [28], andere dagegen finden Übergangsphasen [1, 20, 21, 24, 29...32].

Im Falle der Fe-Cu-Legierungen weisen die kohärenten Cu-Ausscheidungen wie die α -Fe-Matrix eine krz-Gitterstruktur auf und sind kugelförmig (siehe Abb. 2.4a). Der Cu-Ausscheidungsradius liegt unter 5 nm.

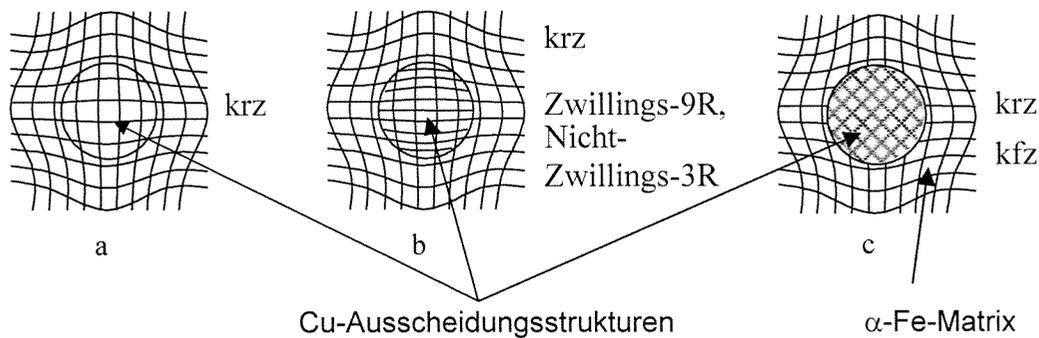


Abb. 2.4: Unterschiedliche Cu-Ausscheidungsstrukturen in der α -Fe-Matrix

Die Autoren von [1, 21 29, 32] stellen fest, dass in thermisch ausgelagerten Fe-Cu-Legierungen die Cu-Ausscheidungen mit einem Radius zwischen 5 und 9 nm eine „verzwillingte“ 9R-Struktur aufweisen. Diese 9R-Struktur liegt hinsichtlich Packungsdichte und Stapelfolge zwischen der krz-Struktur und der dichtest gepackten kfz-Struktur. Sie verkörpert somit eine Übergangsphase zwischen dem krz-Gitter der Matrix und dem arteigenen kfz-Gitter der Cu-Ausscheidungen. **Im Falle der Fe-Cu-Legierungen zeigen die teilkohärenten Cu-Teilchen schließlich unter Abnahme der Kohärenzspannung eine 9R-Zwillingstruktur oder eine 3R-Nicht-Zwillingstruktur** (siehe Abb. 2.4b).

Oberhalb eines Teilchenradius von etwa 9 nm findet nach [1, 29, 32] eine weitere Umwandlung in die stabilere „nicht verzwillingte“ 3R-Übergangsphase statt, welche dem kfz Gitter ähnlicher ist als der 9R-Struktur. Überschreitet der Cu-Ausscheidungsradius etwa 15 nm, relaxiert die 3R-Übergangsstruktur durch Gitterdrehungen und Abstandsänderungen in die arteigene kfz-Struktur des Kupfers.

2.2 Referenzmethoden zum Nachweis kohärenter Cu-Ausscheidungen: Neutronen-Kleinwinkelstreuung und Magnetkraftmikroskopie

2.2.1 Neutronen-Kleinwinkelstreuung (SANS)

Nach Erkenntnissen der Staatlichen Materialprüfungsanstalt (MPA), Stuttgart können kleine (1-1.5 nm Radius) kohärente Cu-Ausscheidungen in α -Fe-Matrix eingebettet mittels TEM-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden [1]. Die Neutronen-Kleinwinkelstreuung (im engl. **S**mall **A**nge **N**eutron **S**cattering - SANS) ist zur Charakterisierung von Nanostrukturen wie z. B. Cu-Ausscheidungen in einem Material geeignet. Die Auflösung ist dabei atomar [38, 39]. SANS liefert statistisch abgesicherte Integralaussagen über makroskopische Volumina des Werkstoffes und ist gut geeignet zur Bestimmung der Größe, Verteilung und des Volumenanteils von Ausscheidungen [1, 38, 39]. Die Neutronen-Kleinwinkelstreuung wird beim Durchgang eines Neutronenstrahls durch Materialien beobachtet, welche räumliche

Inhomogenitäten der Streulängendichte besitzen. Dabei treten die Neutronen in Wechselwirkung mit den Atomkernen sowie mit dem magnetischen Feld der Elektronen. Unterschiedliche chemische Elemente existieren in Form unterschiedlicher Isotopen. In Wechselwirkung mit Neutronen unterscheiden sich die Isotopen bezüglich ihrer Streustärke.

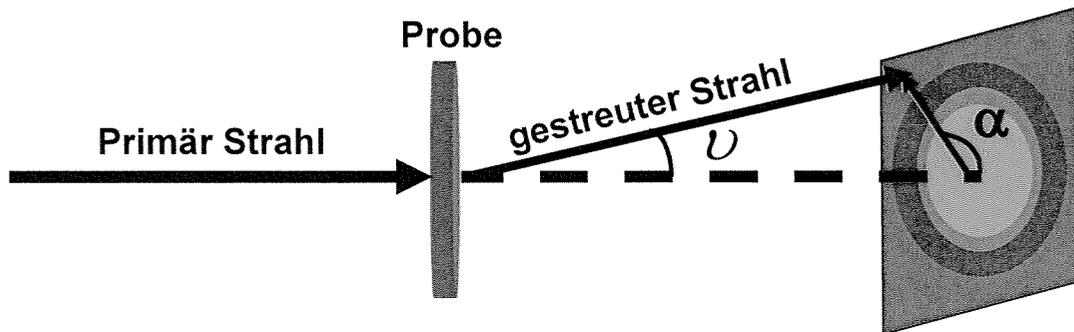


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des SANS-Prinzips

Bei den SANS-Untersuchungen wird die Intensität (I), oder der differentielle Wirkungsquerschnitt ($d\Sigma/d\Omega$), der unter den kleinen Winkeln ϑ und α (Abb. 2.5) gestreuten Neutronen ermittelt und über dem Betrag q des Streuvektors aufgetragen. Dabei ist ϑ der Winkel zwischen der Richtung der gestreuten Neutronen und der Richtung des einfallenden Neutronenstrahls, α der Azimutwinkel zur Richtung des Magnetfeldes und $q = 4\pi \sin(\vartheta/2)/\lambda$ der Betrag des Streuvektors mit der Neutronenwellenlänge λ . Die auf dem Flächendetektor gemessene Intensität der durch die in einer Matrix eingebetteten Teilchen bedingten Neutronenstreuung ist durch

$I_i = \int_{V_i} \Delta\eta_i e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} dV = \Delta\eta_i V_i F(q)$ gegeben, wobei V_i das Volumen der

Teilchen ist, η die Streulänge (Maß für die Stärke der Streuung), $\Delta\eta = \eta_T - \eta_{Matrix}$ (Streulängendifferenz zwischen den Teilchen und der einbettenden Matrix) sowie $F(q)$ der Formfaktor [38]. Die Streulängendifferenz und der Formfaktor hängen von der Dichte der Streuobjekte (z. B. Ausscheidungen) bzw. von der Form und Größe der Streuobjekte ab. Bei der Verwendung von unpolarisierten Neutronen (wie im vorliegenden Fall) kommt zum nuklearen Anteil des Wirkungsquerschnitts ($I_{nukl.}$) nur noch ein magnetischer Anteil ($I_{mag.}$) hinzu im Vergleich zur Verwendung von polarisierten Neutronen, wo zusätzlich zu den beiden Anteilen noch ein Interferenzterm hinzukommt: $I = I_{nukl.} + I_{mag.}$. Der nukleare Anteil ($I_{nukl.}$) ist unabhängig vom Winkel α (Abb. 2.6). Der magnetische Anteil ($I_{mag.}$) ist – sofern sich die Probe im Bereich der magnetischen Sättigung befindet vom Winkel α abhängig und zwar: für $\alpha = \pi/2$ am größten und für $\alpha = 0$ sehr klein oder verschwindet. Folglich:

$$I_{(\alpha = \pi/2)} = I_{mag.} + I_{nukl.} \quad (2.3)$$

$$I_{(\alpha = 0)} = I_{nukl.} \quad (2.4)$$

Misst man den Wirkungsquerschnitt für beide Richtungen und bildet dann die Differenz, so erhält man nur den magnetischen Streubeitrag, der vom Spin der auf dem Detektor einlaufenden Neutronen abhängig ist.

Die SANS-Untersuchungen an den hergestellten Fe-Cu-Legierungen wurden an der GeNF (Geesthacht Neutron Facility) des GKSS Forschungszentrums an der Strahllinie SANS-2 durchgeführt [39]. Abb. 2.6 zeigt schematisch die Komponenten der Anlage. Die SANS-2 wird von einer kalten Quelle mit Neutronen versorgt. Die Wellenlänge wird mit einem mechanischen Geschwindigkeitsselektor eingestellt und beträgt im vorhandenen Fall 0.58 nm. Die SANS-2 kann sowohl polarisierte (Polarisator und Flipper 1) als auch unpolarisierte Neutronen verwenden. Ein schraubenförmiger Gang auf der Oberfläche eines rotierenden Zylinders gestattet nur Neutronen mit passender Spinrichtung den berührungsfreien Durchtritt. In der Kollimatoranlage werden Neutronen, deren Flugrichtung zu stark von der gewünschten Richtung abweicht, durch Blenden zurückgehalten. Verschiedene Kollimationsbedingungen können mittels Blendenräder und eingefahrenen Neutronenleiterabschnitten eingestellt werden. Am Probenort haben die Neutronen eine wohldefinierte Richtung und Geschwindigkeit. Im Detektorrohr befindet sich der Kleinwinkel-Detektor, ein ortsauflösender Flächenzähler mit einer Nachweisfläche von 55x55 cm², welcher das Eintreffen gestreuter Neutronen registriert. Der Abstand zwischen Probe und Detektor kann in weiten Grenzen verändert werden, um unterschiedliche Streuvektorbereiche abzudecken.

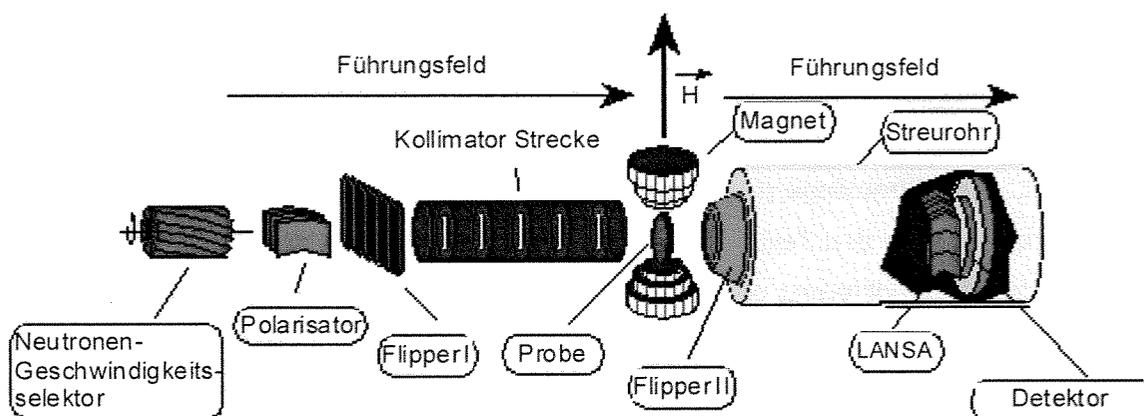


Abb. 2.6: Prinzipskizze der Anlage SANS-2

Polarisierte Neutronen bewirken eine magnetische diffuse Streuung. Diese magnetische diffuse Streuung stellt einen unerwünschten Untergrund, der den Nachweis sehr kleiner Ausscheidungen beeinträchtigt, dar. Da im Falle der hier untersuchten Fe-Cu-Legierungen kleine Cu-Ausscheidungen charakterisiert werden müssen, wurden hierzu unpolarisierten Neutronen verwendet. Um den magnetischen Streubeitrag (I_{mag} – siehe Gl. 2.3 und Gl. 2.4), welcher vom Spin der auf dem Detektor einlaufenden Neutronen abhängig ist, berechnen zu können, wurden die Fe-Cu-Proben bis in die Sättigung magnetisiert und die totale Intensität

der Neutronenstreuung jeweils für $\alpha = \pi/2$ und für $\alpha = 0$ gemessen. Mit Hilfe eines konventionellen Elektromagneten mit einem horizontalen Feld der Stärke 2.5 T wurden die Proben bis in den Bereich der Sättigung magnetisiert [39]. Da Fe im Gegensatz zu Cu ferromagnetisch ist, werden die Cu-Teilchen bei der Magnetisierung der Proben bis in die Sättigung als „Löcher“ in der magnetisierten Eisenmatrix „sichtbar“. Dies bedeutet, dass bei der Magnetisierung der Fe-Cu-Proben durch die Bestimmung des magnetischen Streubeitrags der Einfluss der „Löcher“ (Cu-Teilchen) detektiert wird [39].

Um die Neutronenstreuung, die von den kohärenten Cu-Ausscheidungen herrührt, von anderen Effekten zu separieren, wurde von den Streukurven (die Differenz zwischen den Wirkungsquerschnitten für $\alpha = \pi/2$ und $\alpha = 0$ als Funktion des Betrags des Streuvektors) der Fe-Cu-Legierungen die Streukurve der Referenzprobe (Fe-0 Gew. % Cu) abgezogen.

Informationen über die streuenden Teilchen (mittlerer Radius, Teilchenverteilung, Teilchendichte sowie Volumenanteil) können mittels spezieller Auswertungsprogramme aus den Streukurven ermittelt werden.

2.2.2 Magnetkraftmikroskopie (MFM)

Für magnetische bilderstellende Untersuchungen mit einer Auflösung bis in den Nanometer-Bereich ist die Magnetkraftmikroskopie (im engl. **m**agnetic **f**orce **m**icroscopy – MFM) eine geeignete Methode [40]. Die mittels Magnetkraftmikroskopie erhaltenen Bilder stellen, durch Amplituden-, Phasen- und Frequenzverschiebung, die Intensität und die Verteilung des magnetischen Feldes an der Probenoberfläche dar. Die Prüfsonde ist eine kleine, mit einem ferromagnetischen Material beschichtete, in eine mikrostrukturierte Blattfeder (Cantilever) integrierte Spitze, die in kleinem Abstand die Oberfläche der Probe abtastet. Die aus der (magnetischen) Probe austretenden magnetischen Felder führen zu einer auf die Spitze wirkenden Kraft und zu einem Kraftgradienten.

Mittels Magnetkraftmikroskopie erhält man topografische und magnetische Abbildungen möglich. In einem ersten Schritt wird (in Kontakt- oder Halbkontakt- Modus) die topografische Abbildung dargestellt. In einem zweiten Schritt wird eine magnetische Abbildung erhalten. Der Kontrast in den MFM Bildern wird von starken Magnetisierungsinhomogenitäten erzeugt. Das ist z.B. an den Positionen der Bloch-Wände der Fall [40, 41]. Damit lässt sich die magnetische Domänenstruktur abbilden. Da die Mikrostruktur die magnetische Domänenstruktur beeinflusst, ermöglicht die Magnetkraftmikroskopie in indirekter Weise eine Charakterisierung des Cu-Ausscheidungszustandes.

Von den für MFM Untersuchungen hergestellten Proben wurden jeweils 2 mm dicke Scheiben abgesägt. Diese Scheiben wurden auf eine Platte geklebt und poliert. Um die Körnerstruktur sichtbar zu machen, wurden die Proben mit 3 % alkoholischer HNO_3 geätzt.

2.3 Mikromagnetische Prüfverfahren

2.3.1 Ferromagnetismus

Die physikalische Voraussetzung für die zerstörungsfreie Materialprüfung mittels mikromagnetischer Verfahren ist das ferromagnetische Materialverhalten, das bei den Übergangselementen Fe, Ni, Co, den seltenen Erden und deren Legierungen vorkommt. Der Ferromagnetismus ist eine ausgesprochene Kristallstruktureigenschaft des Festkörpers. Ferromagnetische Werkstoffe sind durch eine Domänenstruktur charakterisiert (Abb. 2.6) [13, 41...44]. Die Grenzen zwischen diesen bis zur Sättigung magnetisierten Domänen sind die Domänenwände, auch Bloch-Wände genannt. Für Fe-Werkstoffe wird in den Modellvorstellungen zwischen zwei Arten von Bloch-Wänden unterschieden, den 180°-Bloch-Wänden und den 90°-Bloch-Wänden. Im Falle der 180°-Bloch-Wände sind die Magnetisierungsrichtungen in den benachbarten Domänen antiparallel.

In Materialien mit kubischer Gitterstruktur und $K > 0$ (K = Kristallanisotropiekonstante) sind die nicht-180°-Bloch-Wände immer 90°-Bloch-Wände, d. h. die Momente in benachbarten magnetischen Domänen stehen senkrecht aufeinander. Folglich werden in den Bloch-Wänden von Eisenwerkstoffen die lokalen Magnetisierungsrichtungen um 180° bzw. 90° gedreht. Die Wanddicke von Bloch-Wänden liegt in der Größenordnung von 50-100 nm. Die 180°-Bloch-Wände besitzen im Gegensatz zu den 90°-Bloch-Wänden nur kurzreichweitige Eigenspannungsfelder, wodurch sie leichter beweglich sind.

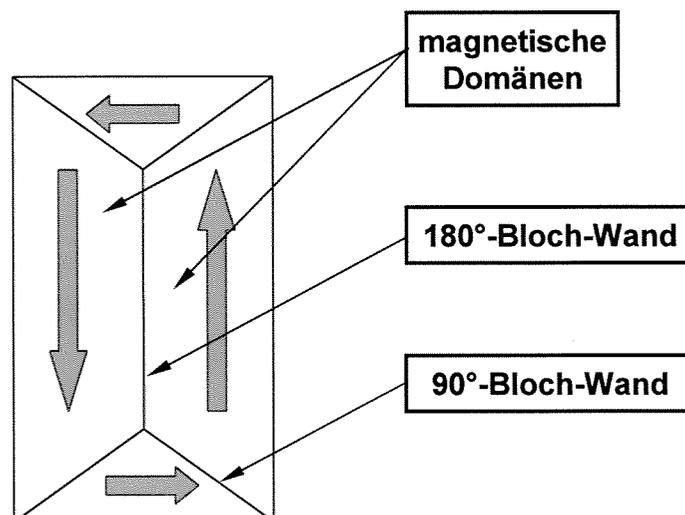


Abb. 2.6: Ferromagnetische Domänenstruktur in Fe-Werkstoffe

Die Ursache für die in einem Material vorliegende Domänenkonfiguration lässt sich durch eine Betrachtung der die spontane Magnetisierung bewirkenden Energien erläutern. Der Ausbildung der Domänen liegt eine Minimierung dieser Energien zu Grunde. Die Gesamtenergie E_{ges} eines Ferromagneten setzt sich aus verschiedenen Energieanteilen zusammen.

Die Austauschenergie E_A berücksichtigt die Wechselwirkungsenergie zwischen den Spin benachbarter Atome bzw. Atomverbände. Die Anisotropieenergie E_{AN} beschreibt Wechselwirkungen die eine bestimmte Richtung der Magnetisierung im Kristallgitter begünstigen. Solche begünstigte Richtungen werden auch als leichte Magnetisierungsrichtungen bezeichnet. Neben diesen lokalen Energieanteilen beeinflussen auch folgende makroskopische Energieanteile, die u. a. durch die Probenform bestimmt sind, die Domänenbildung. Die an der Probenoberfläche austretenden Streufelder besitzen einen Energieinhalt, der als Streufeldenergie E_I berücksichtigt wird. Ein von außen eingebrachtes Magnetfeld H bewirkt eine zusätzliche äußere Feldenergie E_H . Zusätzlich zu diesen rein magnetischen Energietermen werden auch elastische Wechselwirkungen, die durch Spannungen und Magnetostriktion hervorgerufen werden mit weiteren Energietermen E_s und E_M in die Bilanz aufgenommen:

$$E_{ges} = E_A + E_{AN} + E_I + E_H + E_s + E_M.$$

Nicht berücksichtigt ist in dieser Bilanz die thermische Energie, die eine umfangreiche thermodynamische Betrachtung verlangt. Generell ist zu bemerken, dass sämtliche magnetische Prozesse durch Temperaturänderung aktivierbar sind und dass oberhalb der so genannten Curie-Temperatur die Werkstoffe ihre magnetischen Eigenschaften durch Phasenübergänge verlieren. In der Literatur wird diese Energiebetrachtung noch verfeinert und es werden die Ergebnisse von Variationsrechnungen zur Minimierung der Gesamtenergie angegeben. Es werden z. B. die mit der Bloch-Wand verbundenen Energieanteile als Bloch-Wandenergie zusammengefasst und als eigener Energieterm in die Bilanz aufgenommen. Variationsrechnungen ermöglichen für spezielle Fälle die Berechnung der Energiebilanz und die Verteilung der magnetischen Momente aus der Variation der einzelnen Energieterme.

2.3.1.1 Charakterisierung der Prüfgrößenabhängigkeit von unterschiedlichen Einflussparametern

2.3.1.1.1 Magnetische Ausscheidungshärtung

Die Ausscheidung nichtferromagnetischer Phasen in einer ferromagnetischen Matrix wird normalerweise von einer Zunahme der Koerzitivfeldstärke sowie einer Abnahme der Permeabilität begleitet, bekannt als Zunahme der magnetischen Härtung [45, 46]. Damit ist Koerzitivfeldstärke ein Maß für die magnetische Härte eines Materials. Die ausgeschiedenen Teilchen wechselwirken mit den Bloch-Wänden, die in der ferromagnetischen Matrix vorhanden sind. Zwischen Bloch-Wänden und nichtferromagnetischen Ausscheidungen unterscheidet man grundsätzlich drei Arten der Wechselwirkung:

- 1) Der Spannungseffekt basiert auf der Wechselwirkung des Spannungsfeldes in der Umgebung des Einschlusses mit den 90°-Bloch-Wänden; diese Wechselwirkung be-

einflusst hauptsächlich die 90°-Bloch-Wände, da nur diese Wände eigene lang reichweitige Spannungsfelder besitzen [13].

- 2) Der Fremdkörpereffekt besagt, dass die Oberflächenenergie der 180°-Bloch-Wände, wenn sie sich über einen Einschluss bewegen, minimiert wird; damit erreicht die 180°-Bloch-Wand einen meta-stabilen Zustand; erst durch eine Erhöhung der Magnetisierung reißen sich die 180°-Bloch-Wände wieder von den Einschlüssen los [13].
- 3) Der Streufeldefekt beruht auf der Verringerung der magnetostatischen Energie der Bloch-Wand durch die Ausscheidung (Dipolenergie geht in Quadrupolenergie über) [13].

Ein Vergleich des Streufeldefektes mit dem Fremdkörpereffekt für das Fe-Cu-System zeigt, dass für kleine kohärente Ausscheidungen (mit dem Durchmesser d) der Streufeldefekt um mehrere Größenordnungen kleiner ist als der Fremdkörpereffekt und daher gegenüber diesem vernachlässigt werden kann. Das Verhältnis vom Streufeldanteil zum Fremdkörperanteil ergibt für das Fe-Cu-System [8]:

$$\frac{\Phi_{STR}}{\Phi_{FR}} = 1,445 \cdot 10^{11} \cdot d^2, \quad (2.3)$$

wobei:

Φ_{STR} = Streufeldanteil der Wechselwirkungsenergie zwischen den kohärenten Cu-Ausscheidungen und der magnetischen Struktur

Φ_{FR} = Fremdkörperanteil der Wechselwirkungsenergie zwischen den kohärenten Cu-Ausscheidungen und der magnetischen Struktur

d = Ausscheidungsdurchmesser in [m].

Für sehr kleine und kohärente Ausscheidungen ($d_{Cu} \leq 6 \text{ nm}$) ist $\Phi_{FR} \cong 2 \cdot 10^5 \cdot \Phi_{STR}$: der Fremdkörperanteil überwiegt gegenüber den Streufeldanteil. Aufgrund des Fremdkörpereffektes, welcher auf der Behinderung der freien Beweglichkeit der 180°-Bloch-Wände beruht, lässt sich makroskopisch eine Erhöhung der magnetischen Härte beobachten. Magnetische Härte ist jedoch ein eher kompliziertes Phänomen, dessen Hauptursache darin liegt, dass die Veränderungen der meisten magnetischen Eigenschaften nicht nur von der Menge und inneren Magnetisierung der ausgeschiedenen Phase, sondern auch von zahlreichen anderen Parametern wie Partikelgröße, Größenverteilung, Zufälligkeit der Partikelverteilung in der Matrix, Partikelform, Partikelorientierung und dem Kohärenzgrad der Matrix abhängen [45, 46].

In einem Kristall ohne Gitterdefekte können sich die Bloch-Wände fast frei also reibungslos bewegen. Wenn während der Magnetisierung eine Bloch-Wand auf einen Defekt trifft, tritt keine nennenswerte weitere Bewegung auf, bis die antreibende Kraft pro Wandflächeneinheit die verzögernde Kraft des Defektes übersteigt. Die Bloch-Wand wird temporär - wenn

sich die äußere Magnetisierung nicht ändert - am Fremdkörper festgehalten. Die Lage einer Bloch-Wand ist also umso stabiler, je mehr Einschlüsse sie enthält.

Analogien zwischen Versetzungen und Bloch-Wänden

| Versetzungen | Bloch-Wände |
|---|---|
| 1. Sind eine Inhomogenität des Kristallaufbaus; sie ermöglichen eine plastische Verformung durch geringe Spannungen. | Sind eine Inhomogenität der Magnetisierungsverteilung; sie ermöglichen eine Um-magnetisierung durch geringe Feldstärken. |
| 2. Im inhomogenen Material können sich die Versetzungen nur schwer bewegen. | Im inhomogenen Material können sich die Bloch-Wände nur schwer bewegen. |
| 3. Vermeidung von Versetzungen führt infolge kohärenten Gleitens zu sehr hoher Elastizitätsgrenze (höhere mechanische Härte). | Vermeidung von Bloch-Wänden führt infolge von Drehprozessen zu sehr hoher Koerzitivfeldstärke (hoher magnetischer Härte). |
| 4. Versetzungen treten in Wechselwirkung mit Gitterfehlern. | Bloch-Wände treten in Wechselwirkung mit Gitterfehlern. |

Wechselwirkungsmechanismen zwischen den kohärenten Cu-Ausscheidungen und der magnetischen Struktur

Die kohärenten Cu-Ausscheidungen wechselwirken mit der magnetischen Struktur über zwei Mechanismen, welche zur Behinderung der Bloch-Wandbewegung beitragen:

- 1) den Fremdkörpereffekt, welcher deren Wechselwirkungsintensität mit den 180° -Bloch-Wänden widerspiegelt. Dieser Effekt hängt vom Verhältnis zwischen Cu-Ausscheidungsdurchmesser und der 180° -Bloch-Wanddicke sowie von der Verteilung, von der Anzahl und von der Dichte der Cu-Ausscheidungen in der 180° -Bloch-Wand ab. Der Fremdkörpereffekt erreicht ein Maximum wenn die Dicke der 180° -Bloch-Wand in der gleichen Größenordnung wie der Durchmesser von Cu-Ausscheidungen liegt. Der Fremdkörpereffekt nimmt mit zunehmender Menge an Ausscheidungen zu. Je mehr Teilchen in der 180° -Bloch-Wand liegen umso stabiler ist die Lage der 180° -Bloch-Wand. Dadurch nimmt die Beweglichkeit der 180° -Bloch-Wände ab. Mit zunehmender Menge an Ausscheidungen nimmt die 180° -Bloch-Wandenergie ab, was auf eine Minimierung der 180° -Bloch-Wandoberfläche zurückzuführen ist. Der Fremdkörpereffekt betrifft nur die Cu-Ausscheidungen, die sich in der 180° -Bloch-Wand befinden.
- 2) den Spannungseffekt, welcher die Wechselwirkungsintensität zwischen kohärenten Cu-Ausscheidungen und 90° -Bloch-Wänden widerspiegelt. Die kohärenten Cu-Ausscheidungen sind von Kohärenz-Zugeigenspannungen umgeben. Die 90° -Bloch-Wände enthalten weitreichende Eigenspannungsfelder. Durch diese Spannungsfelder

wechselwirken die 90° -Bloch-Wände über eine große Reichweite mit den kohärenten Cu-Ausscheidungen, die sich in der Bloch-Wand befinden. Dies führt zu einer starken Wechselwirkungsintensität. Der Spannungseffekt betrifft sowohl die kohärenten Cu-Ausscheidungen, die sich innerhalb der 90° -Bloch-Wände als auch die, die sich außerhalb befinden.

Diese zwei Wechselwirkungsmechanismen beschreiben die Behinderung der Bloch-Wandbewegung.

Durch deren Kohärenz-Zugeigenspannungsfelder beeinflussen die kohärenten Cu-Ausscheidungen auch die Anzahl der beweglichen Bloch-Wände (siehe Kap. 2.3.1.1.3).

Aufgrund dieser Wechselwirkungsmechanismen eignen sich die mikromagnetischen Prüfverfahren zum Nachweis von kohärenten Cu-Ausscheidungen.

2.3.1.1.2 Einfluss der Versetzungen

Zwischen der Magnetisierung und den Versetzungen besteht eine magnetostriktive Wechselwirkung, die durch die magnetoelastische Kopplungsenergie beschrieben wird. Die Berechnung dieser Wechselwirkung zwischen Bloch-Wänden und Versetzungen wurde in verschiedenen Näherungen und unter verschiedenen Annahmen durchgeführt und auf unterschiedliche Bloch-Wand-Versetzungskonfigurationen angewandt [13]. Die Kraft zwischen Versetzungen und Bloch-Wänden hängt von der Orientierung der Versetzungen im Kristall, von Typus und Orientierung der Bloch-Wände und vom Abstand zwischen Bloch-Wand und Linienelement der Versetzung ab. Die Bloch-Wandbewegung wird sowohl durch die Spannungsfelder als auch durch die Streufelder der Versetzungen beeinflusst. Es treten magnetische Dipole auf, die bei der Bewegung einer Bloch-Wand über die Versetzung umgepolt werden und somit Streufeldeffekte verursachen [13]. Da die 180° -Bloch-Wände keine weitreichenden Spannungsfelder besitzen, wird ihre Bewegung nur von diesem Streufeldeffekt beeinflusst. Dies bedeutet, dass die Prüfgrößen welche die 180° -Bloch-Wandbewegung widerspiegeln, nur von den Streufeldern der Versetzungen beeinflusst werden. Da die 90° -Bloch-Wände weitreichende Spannungsfelder in ihrer Umgebung erzeugen, werden die Prüfgrößen, welche die 90° -Bloch-Wandbewegung abbilden, nur von den Spannungsfeldern in der Umgebung der Versetzungen beeinflusst.

2.3.1.1.3 Einfluss der Spannungen 1. Art

Der ferromagnetische Festkörper reagiert auf Zug-/Drucklastspannungen mit einer Gestaltänderung, um die Zunahme der inneren Energiedichte möglichst klein zu halten. Dies wird als magnetoelastische Reaktion auf mechanische Spannungen bezeichnet. Diese magnetoelastische Reaktion äußert sich in Eisenwerkstoffen in magnetostriktiv aktiven reversiblen und irreversiblen 90° -Bloch-Wandbewegungen und Drehprozessen. Abb. 2.7 (links) zeigt

schematisch den Einfluss einer Zuglastspannung und Abb. 2.7 (rechts) den Einfluss einer Drucklastspannung auf die magnetische Domänenstruktur [7]. Diese Abbildungen besitzen jedoch die Gültigkeit für magnetostraktiv positives Material und für den entmagnetisierten Zustand bzw. für eine Vormagnetisierung $H \leq H^*$, wobei H^* derjenigen Magnetfeldstärke entspricht, ab welcher die Längsmagnetostruktionskurve im negativen Bereich verläuft (Abb. 2.13). Beim Anlegen eines Zuglastspannungsfeldes richten sich die Magnetisierungsvektoren parallel zum angelegten Spannungsfeld, beim anlegen einer Drucklastspannung senkrecht zum angelegten Spannungsfeld aus.

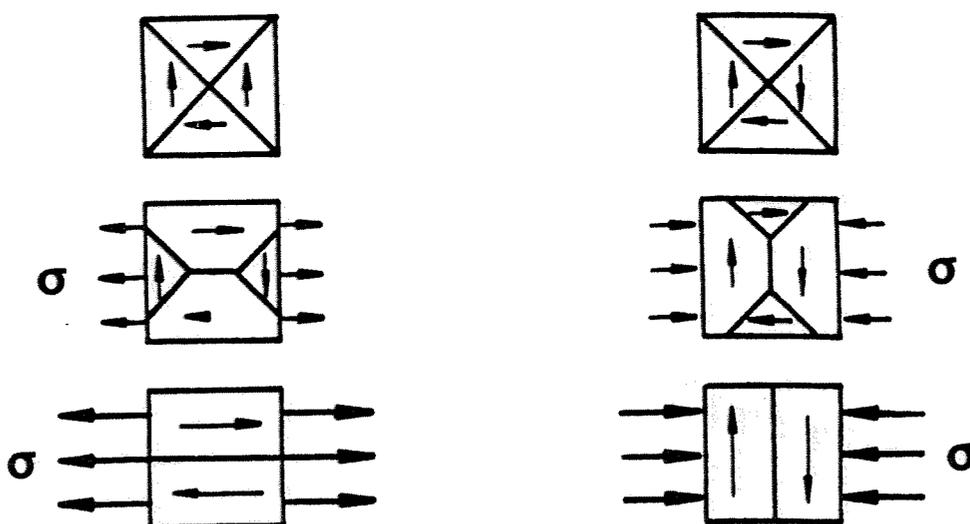


Abb. 2.7: Einfluss der Zuglastspannung (links) und der Drucklastspannungen (rechts) auf die magnetische Struktur

Beim Anlegen eines Magnetfeldes an den vorgespannten Werkstoff laufen abhängig von der Vorspannung unterschiedliche Magnetisierungsprozesse ab. Mit steigender Zuglastspannung nimmt die Dichte an 90° -Bloch-Wände ab und bei einer nachfolgenden Magnetisierung setzen die Drehprozesse bei umso kleineren Magnetisierungen ein, je höher die Zuglastspannung ist. Makroskopisch äußern sich solche spannungsbedingten lokale Magnetisierungsprozesse in der bekannten Hystereseschleife. Zuglastspannungen bewirken in magnetostraktiv positivem Material eine Abnahme der Koerzitivfeldstärke. Druckspannungen bewirken eine H_C -Verschiebung zu größeren Magnetfeldstärken.

Ähnlich wie die Zuglastspannungen, wirken die Kohärenz-Zugeigenspannungen herrührend von den kohärenten Cu-Ausscheidungen, die sich außerhalb einer Bloch-Wand befinden. Der Unterschied zu den Zuglastspannungen ist, dass die Kohärenz-Zugeigenspannungen innerhalb des Materials wirken.

2.3.2 Ferromagnetische Hysterese

Phänomenologisch betrachtet beschreibt die Hysterese die Antwort eines ferromagnetischen Materials auf ein magnetisches Wechselfeld. Trägt man die Magnetisierung „M“ bzw. die magnetische Induktion „B“ gegen die Feldstärke „H“ des angelegten Feldes auf, so erhält man die Hysteresekurve (Abb. 2.8).

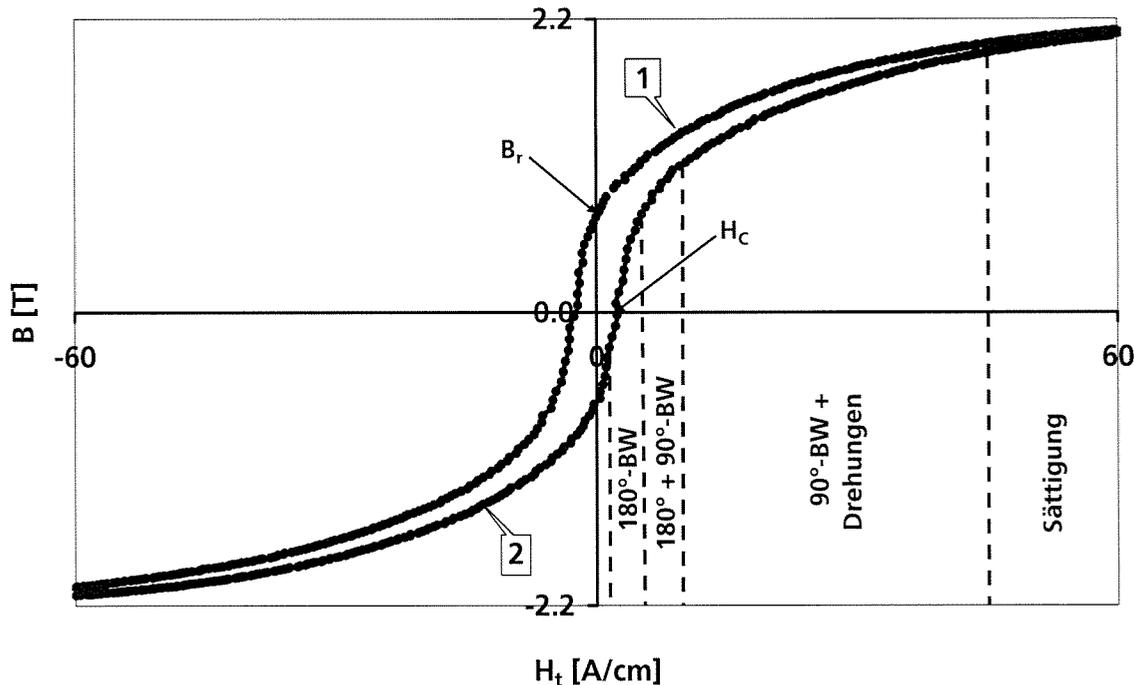


Abb. 2.8: Ferromagnetische Hysteresekurve

Bei kleinen äußeren Feldern wachsen über Bloch-Wandverschiebungen zunächst die günstig zum Feld orientierten Domänen auf Kosten der ungünstig orientierten. Günstige Orientierung bedeutet hierbei, dass die Domänen eine Komponente des magnetischen Momentes in der äußeren Feldrichtung besitzen. Zuerst für kleine äußere Magnetfeldstärken werden nur die energetisch leicht beweglichen 180°-Bloch-Wände quasi-reversibel verschoben (Abb. 2.9). Steigt die Feldstärke an, dann kommt es zu irreversiblen 90°- und 180°-Bloch-Wandverschiebungen. Bei größeren Feldern können auch die 90°-Bloch-Wände verschoben werden. Dies ist der sog. Kniebereich der Hysteresekurve. Die meisten Bloch-Wände sind dann verschwunden und bei weiterer Erhöhung der Magnetfelderstärke drehen sich die Momente in die Feldrichtung. Hierbei muss die große Anisotropie-Energie überwunden werden, da die magnetischen Momente aus der leichten in eine harte Magnetisierungsrichtung parallel zum äußeren Feld gedreht werden. Bei weiterer Zunahme der Feldstärke findet eine Sättigung statt. In diesem Zustand stehen alle magnetischen Momente parallel zur Feldrichtung, so dass modellhaft die gesamte Probe wie ein Ein-Domänenbereich angesehen werden kann (Abb. 2.9). Verschwindet das äußere Feld, behält die magnetische Induktion einen endlichen Wert, Remanenz (B_R) genannt (Abb. 2.8). Bei einem gesättigten magnetisierten

Ferromagneten kann die Flussdichte durch Anlegung eines entgegen der bestehenden Magnetisierung gerichteten Magnetfeldes bestimmter Stärke wieder auf Null reduziert werden. Dies ist die sog. Koerzitivfeldstärke H_C eines magnetischen Werkstoffes. Bei weiter zunehmender Gegenfeldstärke wird das Material bis zur Sättigung in Gegenrichtung magnetisiert ($-B_S$). Bei anschließender Reduzierung des äußeren Magnetfeldes auf Null fällt die magnetische Induktion wieder bis zur Remanenz ($-B_R$) und erst ein positives Magnetfeld (H_C) erzeugt erneut ein unmagnetisches Material (2 aus Abb. 2.8).

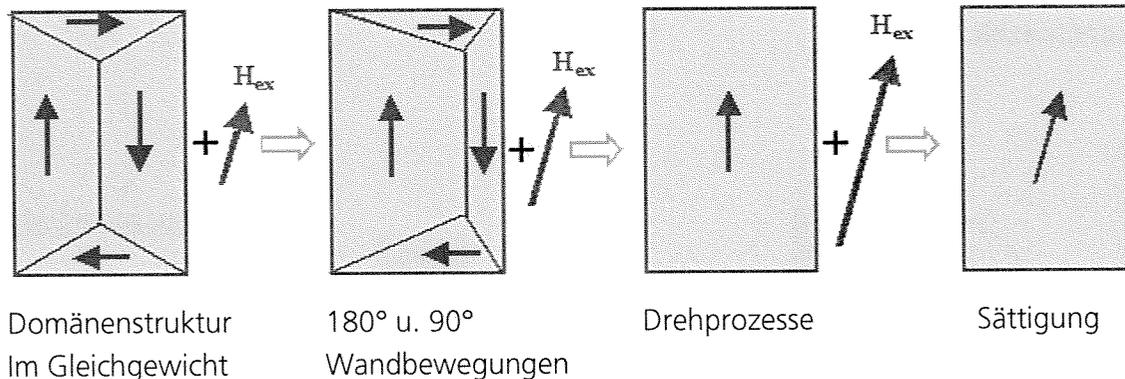


Abb. 2.9: Dynamische Ummagnetisierung eines ferromagnetischen Werkstoffes

Die charakteristischen aus der Hysteresekurve abgeleiteten Prüfgrößen sind die Koerzitivfeldstärke H_C , die Anfangspermeabilität μ_i , Remanenz B_R , Sättigungsinduktion B_S und Sättigungsfeldstärke H_S , welche strukturempfindlich sind. Die Koerzitivfeldstärke H_C ist hauptsächlich durch die Behinderung der 180°-Bloch-Wandbewegungen herrührend von Gitterdefekte wie z. B. Cu-Ausscheidungen bestimmt. Aus diesem Grund ist die Koerzitivfeldstärke eine geeignete Prüfgröße zum mikromagnetischen Nachweis von kohärenten Cu-Ausscheidungen und der damit verbundenen Werkstoffalterung. Die Anfangspermeabilität ($\mu_i = \mu_0 \mu_r$) ist als der Anstieg der Tangente im Ursprungspunkt der Neukurve definiert: $\mu_i = \Delta B / \Delta H$ und setzt sich aus der magnetischen Feldkonstanten: $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Vs/Am}$ und der relativen Permeabilität μ_r des untersuchten Materials zusammen [13, 44].

2.3.3 Magnetisches Barkhausenrauschen

Die Magnetisierung eines ferromagnetischen Werkstoffes erfolgt nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft durch Bloch-Wandbewegungen, die aufgrund von Hindernissen (Gitterdefekten) gebremst ablaufen. Beim Losreißen einer Bloch-Wand von den Hindernissen wird ein Barkhausen-Sprung erzeugt. Das magnetische Barkhausenrauschen geht auf eine Entdeckung von H. Barkhausen zurück. Es wird hauptsächlich durch irreversible Sprünge der leicht beweglichen 180°-Bloch-Wände verursacht, die beim Durchsteuern der Hysteresekurve eines ferromagnetischen Werkstoffes, vorrangig im Bereich der Koerzitivfeldstärke auftreten.

ten. Die freie Energie einer Bloch-Wand hängt von ihrer Lage bezüglich der unmagnetischen Einschlüsse ab (Abb. 2.12).

In einem unmagnetisierten Zustand befindet sich eine Bloch-Wand an der Stelle x_0 im stabilen Gleichgewicht ($E_w - \min$). In einem wachsenden Magnetfeld verschiebt sich die Bloch-Wand reversibel an die Stelle x_1 . Diese Lage (x_1) ist instabil, da die Energie der Bloch-Wand ein Maximum erreicht. Die Bloch-Wand „springt“ ohne weitere Erhöhung der Magnetfeldstärke mit einer Geschwindigkeit, die im Wesentlichen durch Wirbelströme bestimmt wird, an die Stelle x_2 . **Ein solcher irreversibler Sprung der Bloch-Wand wird als Barkhausen-Sprung bezeichnet** [13].

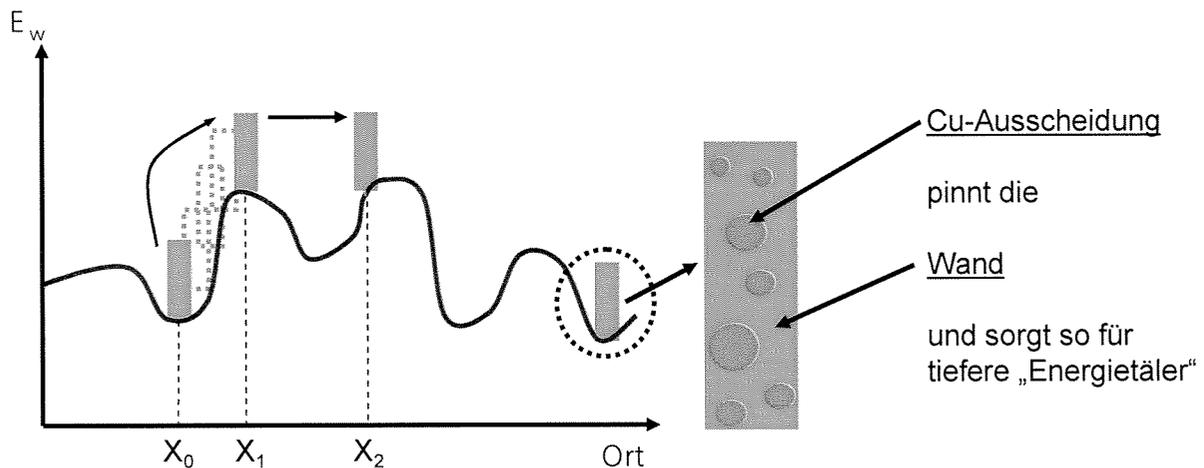


Abb. 2.10: Bloch-Wandpotentialmodell

Diese irreversiblen Bloch-Wandbewegungen erzeugen im Werkstoff lokal eine Änderung des magnetischen Flusses, wodurch Mikrowirbelströme induziert werden. Infolge des allseitigen Ausbreitens (Diffusion) der Wirbelströme in einem homogenen isotropen Werkstoff werden an der Werkstoffoberfläche in einem elektromagnetischen Wandler (Spule, Tonbandkopf, Videokopf) Spannungstöße als eine Superposition vieler breitbandiger (0 – einige 100 kHz) Einzelereignisse induziert. Die Wirbelströme unterliegen der frequenzabhängigen Wirbelstromdämpfung, so dass ihr breitbandiger Frequenzinhalt auf dem Diffusionsweg zur Oberfläche zu tiefen Frequenzen hin entmischt wird. Aus diesem ganzen Frequenzspektrum wird nur ein Teil – sog. Analysierfrequenzbereich - analysiert. Der Analysierfrequenzbereich bestimmt die Wechselwirkungstiefe im Material, d.h. hochfrequente Ereignisse werden im Oberflächennahbereich des Prüflings erzeugt und niederfrequente Ereignisse in tieferen Werkstoffbereiche. Die Impulsdichte des Barkhausenrauschens variiert entlang der Hysteresekurve. Der Ort der größten Dichte liegt in magnetisch einphasigen Materialien im Bereich der Koerzitivfeldstärke H_c (das Maximum der Barkhausenrauschamplitude liegt in der Umgebung der Koerzitivfeldstärke).

Der magnetische Barkhausenrausch-Effekt hängt von unterschiedlichen physikalischen (magnetischen) Eigenschaften, vom mikrostrukturellen Zustand (Versetzungsdichte, Ein-

schlussdichte, Korngröße), vom Verformungsgrad, vom Wärmebehandlungs- und Spannungszustand des Materials ab. Dies liegt daran, dass die magnetische Struktur und die Beweglichkeit der Bloch-Wände von der Mikrostruktur und dem Spannungs-/Eigenspannungszustand abhängig sind. Das magnetische Barkhausenrauschen hängt auch von der Magnetfeldstärke, Magnetfeldfrequenz und dem Analysierfrequenzbereich ab [44, 47].

Abb. 2.11 stellt die so genannte Barkhausenrauschprofilkurve $M(H)$, d.h. die Rauschamplitude M als Funktion der Magnetfeldstärke H dar. Die Barkhausenerreignisse werden gleichgerichtet und hochpaßgefiltert, um z. B. Oberwellenanteile herrührend von Magnetisierung auszuschließen.

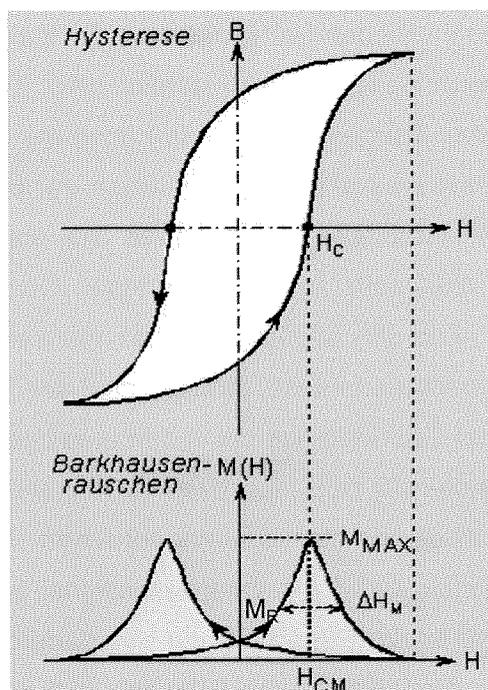


Abb. 2.11: Magnetische Barkhausenrauschprofilkurve in Bezug zur Hysteresekurve

Die aus der Barkhausenrausch-Profilkurve abgeleiteten Prüfgrößen, die am Fraunhofer Institut IZFP zur Werkstoffcharakterisierung verwendet werden, sind:

- 1) M_{MAX} : Maximale Amplitude des Barkhausenrauschens, die hauptsächlich durch die 180° -Bloch-Wandbewegung beeinflusst wird.
- 2) $\Delta H_{25\%}$, $\Delta H_{50\%}$ und $\Delta H_{75\%}$: die Aufweitungen der $M(H)$ -Kurve bei 25 %, 50 % bzw. 75 % des M_{MAX} – Wertes. Diese Prüfgrößen spiegeln die 90° -Bloch-Wandbewegung und Drehprozesse wider.
- 3) H_{CM} : Magnetfeldstärke an der Stelle M_{MAX} , entspricht in den meisten technischen Stählen der Koerzitivfeldstärke und spiegelt die 180° -Bloch-Wandbewegung wider.
- 4) M_R : Amplitude des Barkhausenrauschens im Remanenzbereich welche die 90° -Bloch-Wandbewegung widerspiegelt.

Die aus der Barkhausenrauschprofilkurve abgeleiteten Prüfgrößen enthalten Informationen über die reversiblen und irreversiblen Ummagnetisierungsvorgänge die von der Mikrostruktur, dem Last- und Eigenspannungszustand beeinflusst werden [7, 45]. Die Motivation zur Nutzung der magnetischen Barkhausenrauschanalyse begründet sich zum einen durch den Fremdkörpereffekt und den Spannungseffekt (Kap. 2.3.1.1.1) und zum anderen durch die Leitfähigkeit vom Cu, welche die durch die Bloch-Wand-Sprünge induzierten Mikrowirbelströme beeinflusst.

2.3.4 Oberwellenanalyse im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke

Die beschriebenen elektromagnetischen Prüfverfahren erfordern wie schon erwähnt das periodische Durchlaufen der ferromagnetischen Hystereseurve. Ihre Nichtlinearität verursacht im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke neben der Grundschwingung auch höhere Harmonische. Daher lässt eine eingehende Analyse der bei der Wechselfeldmagnetisierung auftretenden Oberwellenanteile Rückschlüsse auf die ferromagnetischen Eigenschaften des zu prüfenden Werkstoffs zu. Die angeregten Oberwellen werden durch Fouriertransformation bestimmt. Für den allgemeinen Fall müssen höhere Harmonische der Magnetisierungsfrequenz (Oberwellenanteile) im Zeitsignal der Tangentialfeldstärke $H(t)$ berücksichtigt werden, wobei der Oberwellengehalt in den jeweiligen Zeitsignalen vom Verhältnis des ohmschen Widerstandes (R) zum induktiven Widerstand (ωL) des Magnetisierungskreises abhängt. Abb. 2.12 zeigt an einer ferromagnetischen Probe den zeitlichen Verlauf der magnetischen Tangentialfeldstärke. Im Oberwellensignal zeigt sich eine charakteristische Nullstelle nach Durchlaufen der Remanenz die sich dadurch auszeichnet, dass sämtliche Oberwellen in Phase die Null durchlaufen (Wendepunkt). Der zusätzliche Wendepunkt im Zeitsignal der Tangentialfeldstärke wird durch die Phasenverschiebungen der Nulldurchgänge der einzelnen Oberwellen gegen die Grundwellenkomponente verursacht. Die zeitliche Lage des Wendepunktes im Tangentialfeldstärkesignal ist eng mit dem Nulldurchgang des gesamten Oberwellenanteils nach dem Durchlaufen der Remanenz verknüpft. Die Oberwellenanteile sind von der jeweiligen Auslegung der Magnetisierungseinrichtung und von der werkstoffabhängigen Form der Hystereseurve des jeweiligen Prüflings abhängig. Damit erlaubt die eingehende Analyse der bei der Wechselfeldmagnetisierung entstehenden Oberwellenanteile Rückschlüsse auf die Domänenstruktur die durch den Mikrogefügezustand entscheidend beeinflusst wird.

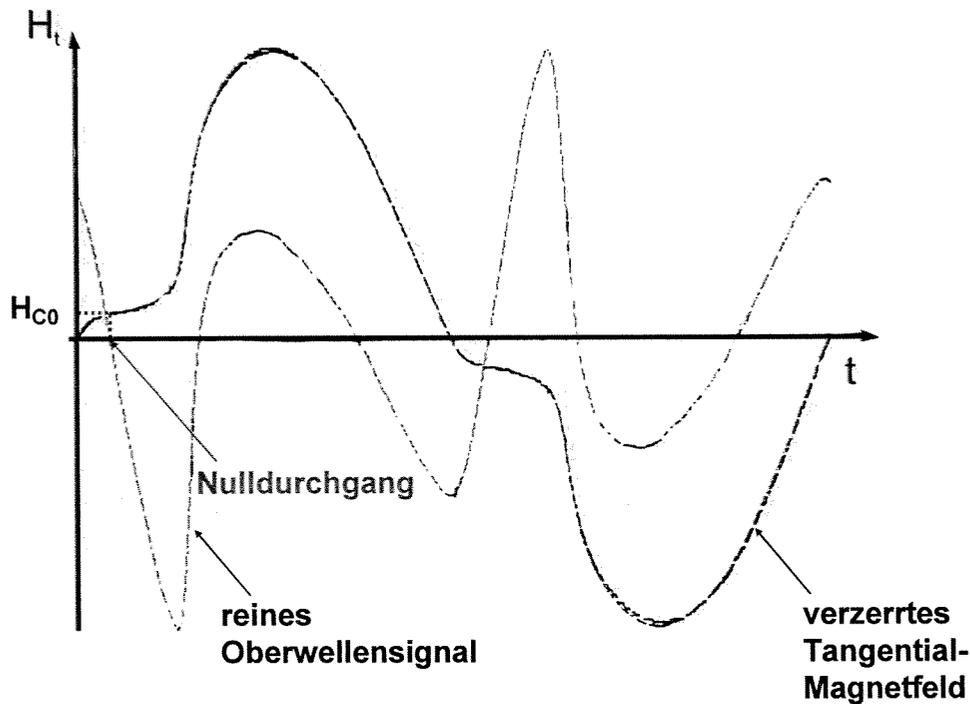


Abb. 2.12: Ermittlung der Prüfgröße H_{C0} aus den Zeitsignalen der magnetischen Tangentialfeldstärke und ihren Oberwellen

Zur zerstörungsfreien Prüfung lassen sich aus der Oberwellenanalyse im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke H_t zwei Prüfgrößen ableiten. Diese Prüfgrößen sind die Koerzitivfeldstärke (H_{C0}) und der Klirrfaktor (K). Als Koerzitivfeldstärke H_{C0} wird der absolute Tangentialfeldstärkewert beim Nulldurchgang des Oberwellenanteiles definiert [47, 48]. Wie in [47] gezeigt wurde, liegt der Nulldurchgang des reinen Oberwellenanteiles zeitlich vor dem Wendepunkt (Abb. 2.12), der durch die Koerzitivfeldstärke H_C erklärt wird. Aus diesem Grunde sind die mittels Oberwellenanalyse im Zeitsignal der Tangentialfeldstärke gemessenen Koerzitivfeldstärkewerte H_{C0} stets kleiner als die aus der Hystereseanalyse ermittelten Koerzitivfeldstärkewerte H_C .

Der Klirrfaktor beschreibt die nicht lineare Verzerrung der ferromagnetischen Hysteresekurve und ist definiert als die Wurzel aus der Summe der Betragsquadrate der Oberwellenanteile, normiert auf das Betragsquadrat der Grundwelle, also der Wurzel aus dem Verhältnis der Oberwellenleistung zur Grundwellenleistung.

Es gilt: $K [\%] = 100 \cdot \sqrt{\frac{|A_3|^2 + |A_5|^2 + |A_7|^2}{|A_1|^2}}$ (2.4), wobei A_i die Amplituden der Harmonischen

mit den Frequenzen f_i sind ($f_i = i \cdot f_1$; $f_1 =$ Grundfrequenz = Magnetisierungsfrequenz).

Hier wird also sinngemäß das prozentuale Verhältnis der Oberwellen- zur Grundfrequenz ermittelt. Aufgrund der Hysteresesymmetrie können geradzahlig Oberwellen nicht existent sein. Abhängig von den Beiträgen einzelner Gefügebestandteile wie beispielsweise Cu-

Ausscheidungen zum Ummagnetisierungsprozess ändert sich das magnetische Werkstoffverhalten und somit die Form der Hystereseurve und damit auch K und H_{C0} .

2.3.5 Quasi statische Längsmagnetostriktion

Als Magnetostriktion bezeichnet man die von der Änderung seines Magnetisierungszustands abhängigen Maßänderungen eines ferromagnetischen Körpers [13, 44]. Es gibt zwei Magnetostruktionsarten:

- 1) Spontane Magnetostriktion: sie findet statt, wenn ein ferromagnetischer Werkstoff unter seine Curietemperatur abgekühlt wird.
- 2) Magnetfeldinduzierte Magnetostriktion: sie findet statt, wenn ein ferromagnetisches Material magnetisiert wird.

Man unterscheidet zwischen:

- 1) Längsmagnetostriktion λ_L : der Längenänderung in Feldrichtung (Abb. 2.13)
- 2) Quermagnetostriktion λ_T : der Längenänderung senkrecht zum äußeren Feld
- 3) Volumenmagnetostriktion: der Änderung des Probenvolumens.

Über die Magnetostriktion werden reversible und irreversible Ummagnetisierungsprozesse erfasst, die in Eisenwerkstoffen allein durch 90° -Bloch-Wandbewegungen sowie durch Drehprozesse ausgelöst werden. Durch die lang reichweitigen Spannungsfelder wechselwirken die 90° -Bloch-Wände mit den Spannungsfeldern der kohärenten Cu-Ausscheidungen. Somit ermöglichen die Messungen der Längsmagnetostriktion den Rückschluss auf Eigenstressungen herrührend von kohärenten Cu-Ausscheidungen und somit eine Charakterisierung des Cu-Ausscheidungszustandes und der damit verbundenen Werkstoffalterung.

Das Maximum der Längsmagnetostriktion liegt in der Umgebung des Kniebereichs der Hystereseurve (Abb. 2.13), da in diesem Bereich die Ummagnetisierungsprozesse durch die Bewegung der magnetostriktiv aktiven 90° -Bloch-Wänden bewirkt werden. Die 180° -Bloch-Wände, die hauptsächlich in der Umgebung der Koerzitivfeldstärke (H_C) aktiv sind, sind magnetostriktiv nicht aktiv. Aus diesem Grund liegt das Minimum der Längsmagnetostriktion in der Nähe von H_C [7, 47]. Die quasi statische Messung der Längsmagnetostriktion erfolgt mittels Dehnungsmessstreifen (DMS) bei niederfrequenter Magnetisierung. Meist wird das Ergebnis in Form einer Längsmagnetostruktionskurve dargestellt (Abb. 2.13), d.h. als eine Auftragung der Längsmagnetostriktion λ_L (in $\mu\text{m/m}$) über der Tangentialkomponente H_t der magnetischen Feldstärke.

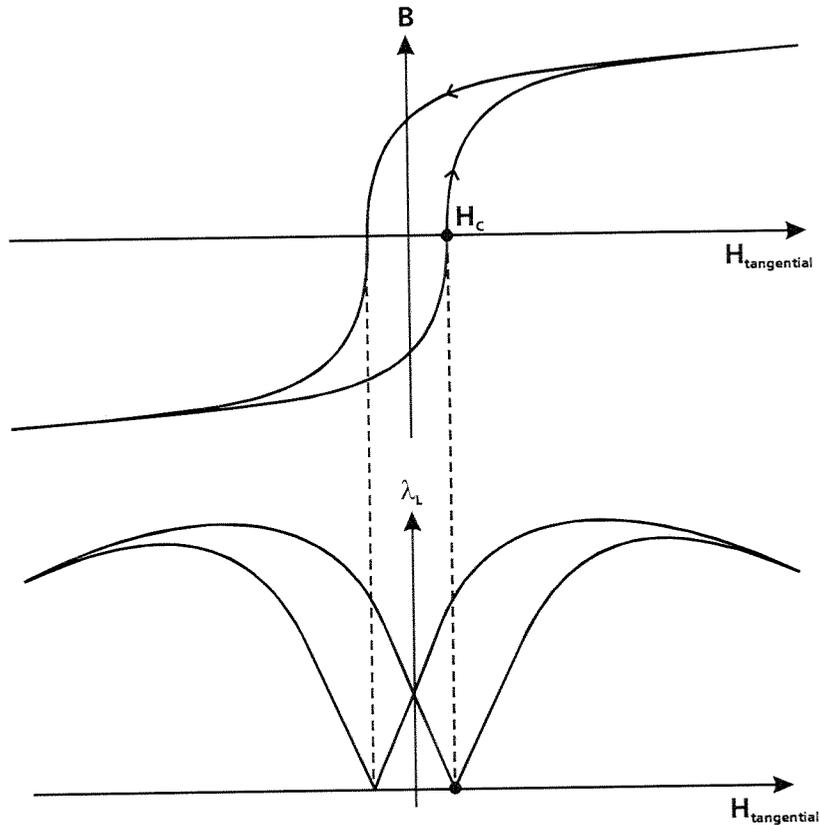


Abb. 2.13: Schematischer Verlauf der Längsmagnetostruktionskurve (unten), im Vergleich zur magnetischen Hysteresekurve (oben)

2.3.6 Wirbelstromimpedanzmessungen

Wenn ein Werkstoff mit ausreichend hoher elektrischer Leitfähigkeit σ und magnetischer Permeabilität μ einem sich zeitlich ändernden Magnetfeld ausgesetzt wird, bilden sich um die Magnetfeldlinien kreisförmige, elektrische Wirbelfelder, welche im Material proportional zur Leitfähigkeit Wirbelströme hervorrufen (Abb. 2.14).

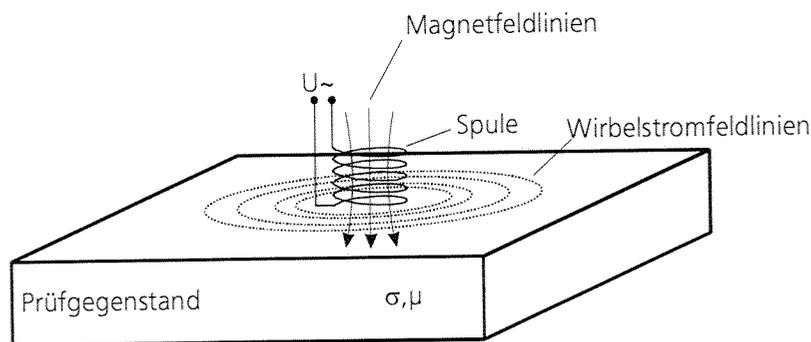


Abb. 2.14: Messprinzip der Wirbelstromprüfung

Änderungen in der Amplitude der aufgezeichneten Induktionsspannung repräsentieren demnach Änderungen in der Leitfähigkeit und der Permeabilität des Materials.

Änderungen des Cu-Ausscheidungsstatus bewirken eine Änderung der Bewegung der an den Gitterfehlern gestreuten Leitungselektronen. Dies liegt daran, dass diese Elektronen vorwiegend von Gitterschwingungen (z. B. Phononen) und an Gitterstörungen (z. B. Ausscheidungen und Versetzungen) gestreut werden. Dadurch besteht die mittlere Beschleunigung der Leitungselektronen aus einem Glied, welches die durch das Anlegen des elektrischen Feldes bedingte Geschwindigkeitszunahme beschreibt und einem Glied, welches die Reibungsvorgänge im Gitter berücksichtigt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Reibungskraft, ähnlich wie bei der inneren Reibung laminar strömender Flüssigkeiten, proportional zur Strömungsgeschwindigkeit ist. Da die elektrische Leitfähigkeit eines Materials proportional zur Beweglichkeit der Leitungselektronen ist, ruft eine Änderung des Volumenanteils an Cu-Ausscheidungen eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit hervor [49].

Die magnetische Permeabilität kann als Steigung der Hystereseurve berechnet werden. Die magnetische Permeabilität wird ebenfalls durch die Änderung des Cu-Ausscheidungsstatus beeinflusst (Siehe Kap. 2.3.1.1.1 und Kap. 4.6.1).

Das Prinzip der zerstörungsfreien Wirbelstromprüfung beruht auf der Messung der Impedanzänderung einer wechselstromdurchflossenen Spule, die das magnetische Wechselfeld erzeugt [2]. Die Stärke der Wirbelströme hängt von der Frequenz und von der Amplitude des Primärfeldes sowie von der Leitfähigkeit σ und von der Permeabilität μ des Prüfkörpers ab. Die Wirbelströme sind, dem Energiesatz entsprechend, so gerichtet, dass die damit verketteten Magnetfelder (Sekundärfelder) dem Primärfeld entgegen wirken. Dem Primärfeld wird also ein durch die Wirbelströme erzeugtes Sekundärfeld H_w entgegengesetzt. Durch Induktionswirkung beeinflusst das sich durch Superposition ergebende Gesamtfeld Real- und Imaginärteil der an der Spule abgreifbaren Wechselspannung. Bei konstanter Stromstärke (Stromeinprägung) ist die Spulenspannung (Betrag und Phase oder Real- bzw. Imaginärteil) der Impedanz proportional.

Die Wirbelströme werden durch den Mikrogefügezustand beeinflusst. Diese Einflüsse bewirken unterschiedliche Änderungen der Spulenimpedanz nach Betrag und Phase, welche sich in der Impedanzebene (Phasendarstellung) durch Superposition, d.h. Vektoraddition, aus den Einzelkomponenten ergeben (Abb. 2.15). In dieser Impedanzebene wird der Imaginärteil des komplexen Widerstandes gegen den Realteil aufgetragen. Üblicherweise wird die Impedanz auf den Wert bei großer Abhebung (also den Luftimpedanzwert, ωL_0) normiert.

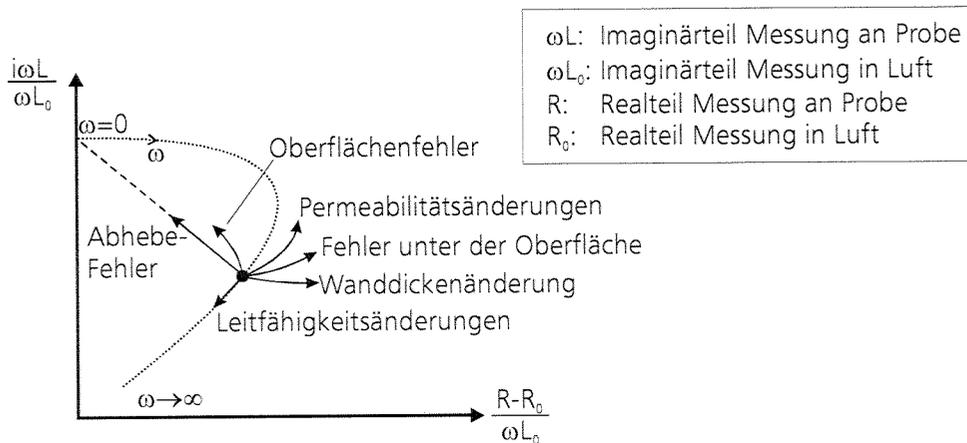


Abb. 2.15: Verschiebung des Impedanzvektors in der Impedanzebene bei Veränderung unterschiedlicher Einflussparameter (für eine Abtastspule)

2.3.7 Versuchsaufbau

Die Probe mit bekanntem Querschnitt wird in einem homogenen Magnetfeld kontinuierlich (z. B. zeitlich sinusförmig) ummagnetisiert. Die Probe schließt hierbei den magnetischen Kreis an einem typischerweise U-förmigen Elektromagneten, der über eine Leistungsendstufe gespeist wird. Die Abbildung 2.16 stellt einen derartigen Aufbau schematisch dar.

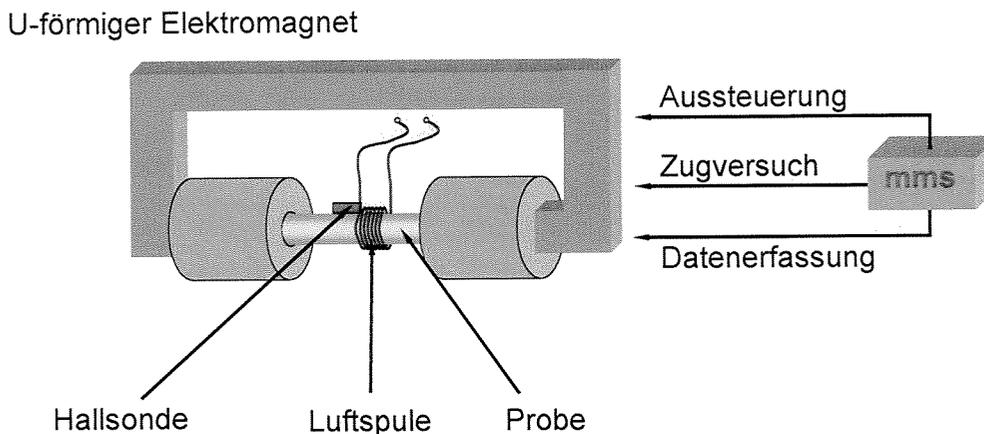


Abb. 2.16: Laborversuchsaufbau für die mikromagnetischen Messverfahren

Möglichst in der Mitte der Probe und dicht an der Probenoberfläche wird eine Hallsonde angebracht die tangential zur Probenlängsachse verlaufende Flussdichte misst. Diese ist proportional zur tangentialen Feldstärke in Luft, die gemäß den Gesetzmäßigkeiten für elektromagnetisches Feldverhalten an Medienübergängen mit der tangentialen Feldstärke in der Probe übereinstimmt: $U_{Hall} \sim I_{Hall} \cdot B_{tang, Luft} \sim I_{Hall} \cdot H_{tang, Probe}$ (2.5),

wobei:

U_{Hall} = Hall Spannung

I_{Hall} = elektrische Hall Stromstärke

$B_{\text{tang, Luft}}$ = tangentielle Feldstärke in Luft

$B_{\text{tang, Probe}}$ = tangentialen Feldstärke in der Probe.

Ein Funktionsgenerator sorgt für eine kontinuierliche Durchsteuerung der magnetischen Hysteresekurve. Zum Aufnehmen der Hysteresekurve wird die Probe mittig von einer Luftspule umschlossen. Für die bei der Ummagnetisierung bewirkte Induktionsspannung u_i gilt:

$$u_i = -n \cdot \frac{d\phi}{dt} \quad (2.6).$$

Die Spule erfasst hierbei nur den Fluss in der Probe und man kann unter Kenntnis des Probenquerschnitts A die Flussdichte B durch Integration berechnen:

$$B_{\text{Probe}} = -\frac{1}{n \cdot A} \int u_i dt \quad (2.7).$$

Die Integration wird durch eine entsprechende Schaltung oder durch numerische Verarbeitung des verstärkten Spannungssignals realisiert. Die Aufzeichnung einer Hystereseschleife ist dann aufgrund der Kenntnis von $H_{\text{tang, Probe}}$ und B_{Probe} möglich. Um Vergleichbarkeit herzustellen und für Reproduzierbarkeit zu sorgen, sind Messungen einer Prüferie stets bei konstanter Feldamplitude und -frequenz durchzuführen. Die Feldstärke sollte so hoch gewählt werden, dass die Sättigungsgrenze des Materials überschritten wird.

Der erforderliche Messaufbau für Barkhausenrauschmessungen entspricht im Wesentlichen dem Versuchsaufbau für das Aufnehmen der Hysteresekurve. Er wird lediglich zur Aufnahme des magnetischen Barkhausenrauschens um einen induktiven Aufnehmer erweitert. Durch Hochpassfilterung, Verstärkung, Filterung eines bestimmten Frequenzbereichs, Gleichrichtung und Tiefpassfilterung des an ihm abgegriffenen Rauschsignals erhält man dessen Einhüllende. Wird diese über der magnetischen Tangentialfeldstärke aufgetragen, erhält man die Barkhausen-Rauschprofilkurve.

Für die Oberwellenanalyse im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke genügt bereits die Erfassung des zeitlichen Magnetfeldsignals. Der Rechner führt die Fourier-Transformation des zeitlichen Feldsignals durch.

Zur Erfassung der bei der Ummagnetisierung auftretenden Längsdehnungen dient ein Dehnungsmessstreifen (DMS). Es handelt sich hierbei um eine mäanderförmige Widerstandsbahn auf einem Kunststoffträger. Mit einem Spezialklebstoff wird der DMS so auf eine präparierte Stelle der Probe geklebt, dass die langen Mäanderseiten in Probenlängsrichtung weisen. Über einen Brückenverstärker wird die dehnungsbedingte Widerstandsänderung des DMS erfasst. Auf diese Weise erhält man ein Spannungssignal, welches proportional zur Probendehnung in Magnetisierungsrichtung ist.

Zur Wirbelstromimpedanzanalyse wird ein HF-Transformator verwendet. Dieser Transformator hat als Kern das Prüfobjekt. Die Effizienz dieses Transformators hängt im Wesentlichen von den Verlusten im Spulenkern ab, die durch Permeabilität und Leitfähigkeit des Probenmaterials bestimmt werden. Änderungen in der Amplitude der aufgezeichneten Induktions-

spannung repräsentieren demnach Änderungen in der Leitfähigkeit und der Permeabilität des Materials.

Die Aussteuerung sowie die Auswertung der Messergebnisse erfolgt mittels eines modularen Messsystems auf Softwarebasis (mms) [2].

3. Fe-Cu-Legierungen

3.1 Physikalische Eigenschaften von Fe und Cu

Beide Legierungselemente (Fe und Cu) unterscheiden sich in ihren Gitterkonstanten (Tabelle 3.1) und ihren physikalischen Kenndaten (Tabelle 3.2 und 3.3), insbesondere in den mechanischen Eigenschaften, im elektrischen Widerstand, in der Wärmeleitfähigkeit und den Wärmeausdehnungskoeffizienten.

| Element | Atomgew. | Atomradius [nm] | Raumgitter | Gitterkonstante [nm] | Fehlpassung (ϵ) | Diffusionskoeffizient [m ² /s] bei 550°C |
|---------|----------|-----------------|------------|----------------------|----------------------------|---|
| Fe | 55.845 | 0.124 | k.r.z. | 0.286 | 6.9*10 ⁻³ | 3.58*10 ⁻⁴ |
| Cu | 63.546 | 0.1277 | k.r.z. | 0.288 | | 3.85*10 ⁻⁴ |

Tabelle 3.1 Atomare Konstanten der Legierungselemente

| Element | Elektrischer Widerstand [Ωm] | Elektrische Leitfähigkeit [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$] | relative magnetische Permeabilität | Wärmeleitfähigkeit* [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$] | Wärmeausdehnungskoeffizient* [$^{\circ}\text{C}^{-1}10^{-6}$] | Schmelztemperatur [$^{\circ}\text{C}$] |
|---------|--|--|------------------------------------|---|---|--|
| Fe | 8.9*10 ⁻⁸ | 0.1*10 ⁸ | >1000 | 80 | 12 | 1535 |
| Cu | 1.7*10 ⁻⁸ | 0.6*10 ⁸ | 0.9999 | 385 | 17 | 1083.4 |

Tabelle 3.2 Physikalische Eigenschaften der Legierungselemente (* bei 20°C) [50, 51]

| Element | Dichte* [g/cm ³] | Vickers-Härte | Zugfestigkeitsgrenze [MPa] | Elastizitätsmodul* [MPa] |
|---------|------------------------------|---------------|----------------------------|--------------------------|
| Fe | 7.87 | 150 | 540 | 206000 |
| Cu | 8.96 | 50 | 210 | 117000 |

Tabelle 3.3 Physikalische Eigenschaften der Legierungselemente (* bei 20°C) [50, 51]

In mehrphasigen Werkstoffen, deren einzelne Phasen unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, treten sowohl bei Temperaturänderungen als auch bei konstanter Temperatur thermisch induzierte Eigenspannungen auf [52, 53]. Dabei wird beim Abkühlen die Phase mit dem größten thermischen Ausdehnungskoeffizienten ihr Volumen am stärksten verringern. Betrachtet man einen Zweiphasenwerkstoff mit den Phasen A und B, wobei der Ausdehnungskoeffizient von A größer als der von B ist, werden sich, ausgehend vom spannungsfreien Zustand, beim Abkühlen in der Phase A Zugeigenspannungen und in

der Phase B Druckeigenspannungen ausbilden, da der Zusammenhalt entlang der Korngrenzen erhalten bleiben muss.

Bei konstanter Temperatur treten in mehrphasigen Werkstoffen neben den thermisch induzierten Eigenspannungen I. Art, welche vom Temperaturgradienten hervorgerufen werden, auch thermisch induzierte Eigenspannungen II. Art im Bereich der Teilchen auf, welche von den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Einschluss und Matrix bei der Auslagerungstemperatur hervorgerufen werden. Diese sind unabhängig von der Art der Abkühlung. Im Falle eines Systems mit einem Matrixwärmeausdehnungskoeffizienten größer als derjenige der Teilchen, wie z. B. im Falle des Fe-Fe₃C-Systems [6], werden in der Matrix thermisch induzierte Mikro-Zugeigenspannungen II. Art hervorgerufen. Im Falle des Fe-Cu-Systems weist die Fe-Matrix einen kleineren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die Cu-Teilchen auf. Durch die Auslagerung werden also im Falle der Fe-Cu-Legierungen Druckeigenspannungen II. Art in der Fe-Matrix induziert.

Dies bedeutet, dass im Falle der Fe-Cu-Legierungen sowohl durch Temperatursenkungen als auch durch Auslagerung die α -Fe-Matrix unter thermisch induzierten Druckeigenspannungen steht [7, 52, 53].

Neben den thermisch induzierten Eigenspannungen I. und II. Art sind in Fe-Cu-Legierungen, die kohärente Cu-Ausscheidungen enthalten, auch Kohärenz-Eigenspannungen zu erwarten. Die Kohärenz-Eigenspannungen sind homogen über kleinste Werkstoffbereiche (mehrere Atomabstände) und treten an der Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Matrix auf [53]. Die Ursache für diese Kohärenz-Eigenspannungen sind Mikroverzerrungen, die auf unterschiedliche Gitterparameter von Ausscheidung und Matrix zurückzuführen sind. Diese Fehlpassung wird als $\varepsilon = (a_1 - a_2)/a_2$ berechnet, wobei a_1 der Gitterparameter der Ausscheidung und a_2 der Gitterparameter der Matrix ist. Bei einem positiven ε (wie im Falle der Fe-Cu-Legierungen – Tabelle 3.1) liegen Kohärenz-Zugeigenspannungen in der Matrix vor. Dies bedeutet, dass in der α -Fe-Matrix des Fe-Cu-Systems zwei Arten von Eigenspannungen vorliegen:

- 1) Kohärenz-Zugeigenspannungen (Eigenspannungen III. Art)
- 2) thermisch induzierte Druckeigenspannungen (Eigenspannungen I und II. Art).

3.2 Herstellung und Wärmebehandlung der Fe-Cu-Legierungen

Zur Herstellung von Fe-Cu-Proben mit Kupfergehalten von 0.65 bis 2.1 Gew. % wurden Fe-Stäbchen (25 mm Durchmesser, 100 mm Länge) mit hohem Reinheitsgrad (99.8 %) und Cu-Späne als Ausgangsmaterial verwendet. Die Zusammensetzung dieser Fe-Stäbchen ergibt sich aufgrund der natürlichen Verunreinigungen zu: 99.8 % Fe, 0.02 % C, 0.08 % Mn, 0.02 % P, 0.015 % S, <0.001 % Si, <0.0005 % Ag, <0.0005 % Cu, <0.0005 % Ni,

<0.0005 % Al, <0.0008 % Ca, <0.0002 % Cr, 0.0002 % Mg. Diese Verunreinigungen sind in allen Fe-Cu-Legierungen gleich und können als Ausgangsgröße angesehen werden.

Die Fe-Stäbchen wurden in 10 mm lange Stückchen geschnitten (Abb. 3.1 Schritt 1). In die Fe-Stückchen wurden Mulden gebohrt und diese mit Cu-Spänen gefüllt (Abb. 3.1 Schritt 2). Dieses Ausgangsmaterial wurde in einem Lichtbogenofen unter Schutzgas (Ar, 700 mbar) mittels einer Wolfram-Elektrode geschmolzen. Der aufzuschmelzende Werkstoff befand sich hierbei in den Vertiefungen einer wassergekühlten Kupferplatte. Vor Schmelzbeginn wurde der Ofenraum evakuiert und anschließend mit Schutzgas gefüllt. Um Restgehalte an O₂, N₂ und H₂ zu beseitigen, wurden zunächst drei Titanproben aufgeschmolzen. Titan hat ein sehr hohes Spannungsreihenpotenzial gegenüber Verunreinigungen und übernimmt die Funktion eines Reinigungsmaterials (Abb. 3.1 Schritt 3).

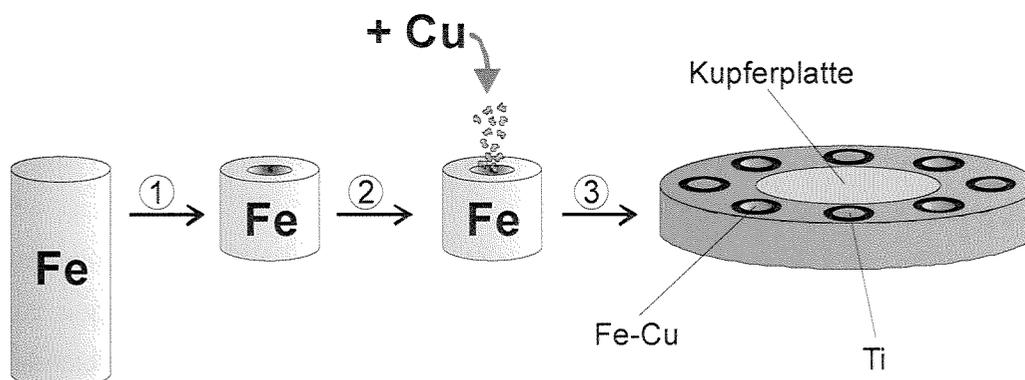


Abb. 3.1: Schematische Darstellung über das Schmelzen der Fe-Cu-Proben

Durch vorsichtiges Regulieren des Stroms wurden die einzelnen Fe-Cu-Stücke aufgeschmolzen. Um eine homogene Verteilung des Kupfers in der α -Fe-Matrix zu erreichen, wurde jedes Fe-Cu-Stück dreimal geschmolzen. Die so erhaltenen Schmelz-Knöpfe wurden abschließend in zigarrenförmigen Vertiefungen aufgeschmolzen. Diese Zigarren wurden 4 Stunden lang bei 1000 °C homogenisiert, im Wasserbad abgeschreckt und schließlich kalt gewalzt ($\epsilon = 20\%$).

Die Fe-Cu-Legierungen mit einem Cu-Gehalt unterhalb der Löslichkeitslinie (siehe Abb. 3.2) sollten im Einphasengebiet (α oder γ -Gebiet) so lange lösungsgeglüht werden, bis sich homogene α oder γ -Mischkristalle bilden. Bei diesen sog. Substitutionsmischkristallen nehmen die Cu-Atome regellos Gitterplätze ein. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Löslichkeitsgrenze für Kupfer. Das Abschrecken der Legierungen in Wasser verhindert die Einstellung des Phasengleichgewichts und die Cu-Atome werden auf ihren Gitterplätzen „eingefroren“. Es liegt ein übersättigter Mischkristall vor, der instabil ist, da die Löslichkeit für Cu bei Raumtemperatur bei weniger als 0.004 Gew.% liegt [1, 33, 54, 55]. Der Mischkristall ist nicht nur an Cu-Atomen, sondern auch an Leerstellen übersättigt und strebt einen energetisch günstigeren Zustand größerer Stabilität an. Dies geschieht während der Auslagerung

bei höheren Temperaturen durch diffusionsbedingte Ausscheidung von Cu-Teilchen. Diese sog. Ausscheidungshärtung tritt bei Fe-Cu-Legierungen auf, die folgende Voraussetzungen erfüllen:

- Beschränkte Mischkristallbildung und abnehmende Cu-Löslichkeit in der α -Fe-Matrix mit sinkender Temperatur, dies bedeutet mit einem Cu-Gehalt niedriger als 2.1 Gew. % (siehe Abb. 3.2).
- Aus dem übersättigten Mischkristall scheiden sich die Cu-Partikel mit steigender Auslagerungstemperatur in der α -Fe-Matrix schneller aus.

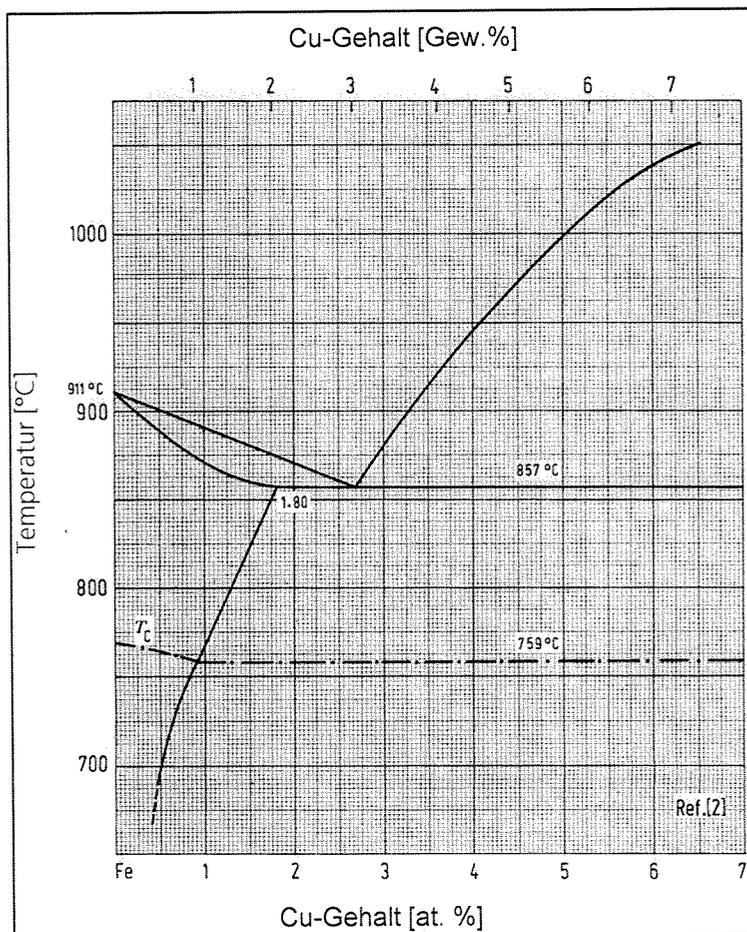
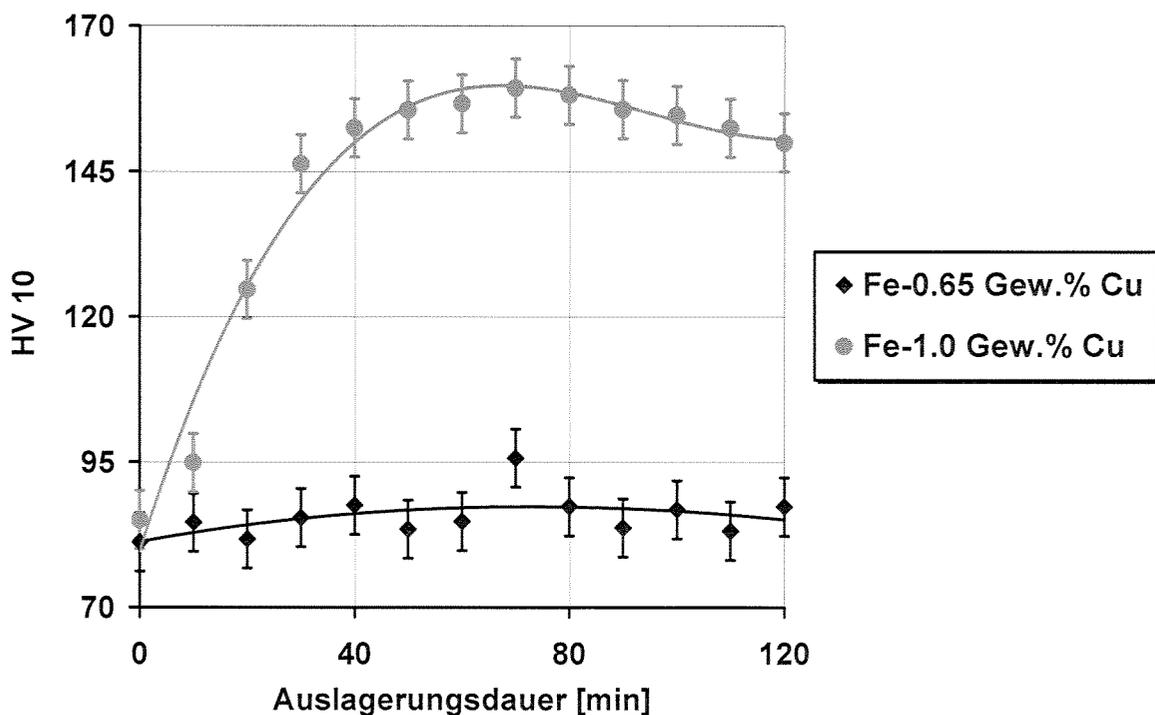


Abb. 3.2: Ausschnittvergrößerung vom Fe-Cu Zustandsdiagramm

Die typische Ausscheidungshärtung basiert auf einer Homogenisierung im Einphasengebiet, Abschrecken im Wasser und Auslagerung im Zweiphasengebiet [8, 15, 17, 18, 22, 26...29, 52]. Zur Herstellung kohärenter Cu-Ausscheidungszustände wurde zunächst ein Test-Probensatz hergestellt. Dieser Probensatz wurde zwei Stunden lang bei 1000 °C homogenisiert, im Wasserbad (0 °C) abgeschreckt und anschließend bei 550 °C bis zu zwei Stunden ausgelagert. Die bedingt durch das Walzen eingebrachten Versetzungen und Makrospannungen wurden durch die Homogenisierung abgebaut. Nach jeweils 10 Minuten Auslagerungsdauer wurden Vickers-Härtemessungen (HV 10) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.4 a, b, c dargestellt. Die Aushärtung der homogenisierten Legierungen ist nur auf

Ausscheidungs Vorgänge zurückzuführen. Diese Ausscheidungs Vorgänge finden auf Grund der Diffusionsprozesse während der Auslagerung statt. Während der Auslagerung der Fe-Cu-Legierungen scheidet sich Cu allmählich aus. Dies führt zur Zunahme der Härte bis zu einem Maximum. Bis zu diesem Maximum (Abb. 2.1 - steigender Ast des Härteverlaufs) zeichnen sich die Fe-Cu-Legierungen hauptsächlich durch kohärente Cu-Ausscheidungen aus. In der Umgebung des Härtemaximums und auf dem abnehmenden Ast des Härteverlaufs überwiegen die teilkohärenten bzw. inkohärenten Cu-Ausscheidungen. Mit steigendem Cu-Gehalt nimmt die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung zu, da die Cu-Atome zur Teilchenbildung geringere Diffusionswege zurücklegen müssen. Aus diesem Grund, erreichen die Fe-Cu-Legierungen mit höheren Cu-Gehalten das Härtemaximum schneller (siehe Abb. 3.4a, b, c) und somit lassen sich drei Gruppen unterscheiden:

- 1) die Legierungen mit einem Cu-Gehalt von 0.65 und 1.0 Gew.% erreichen das Härtemaximum nach ca. 50-60 min bei 550 °C (Abb. 3.4a),
- 2) die Legierungen mit 1.2 und 1.4 Gew. % Cu-Gehalt erreichen das Härtemaximum nach ca. 30-40 min bei 550 °C (Abb. 3.4b)
- 3) die Legierungen mit einem Cu-Gehalt von 1.5 bis 2.1 Gew.% erreichen das Härtemaximum nach ca. 5 min bei 550 °C (Abb. 3.4c).



a)

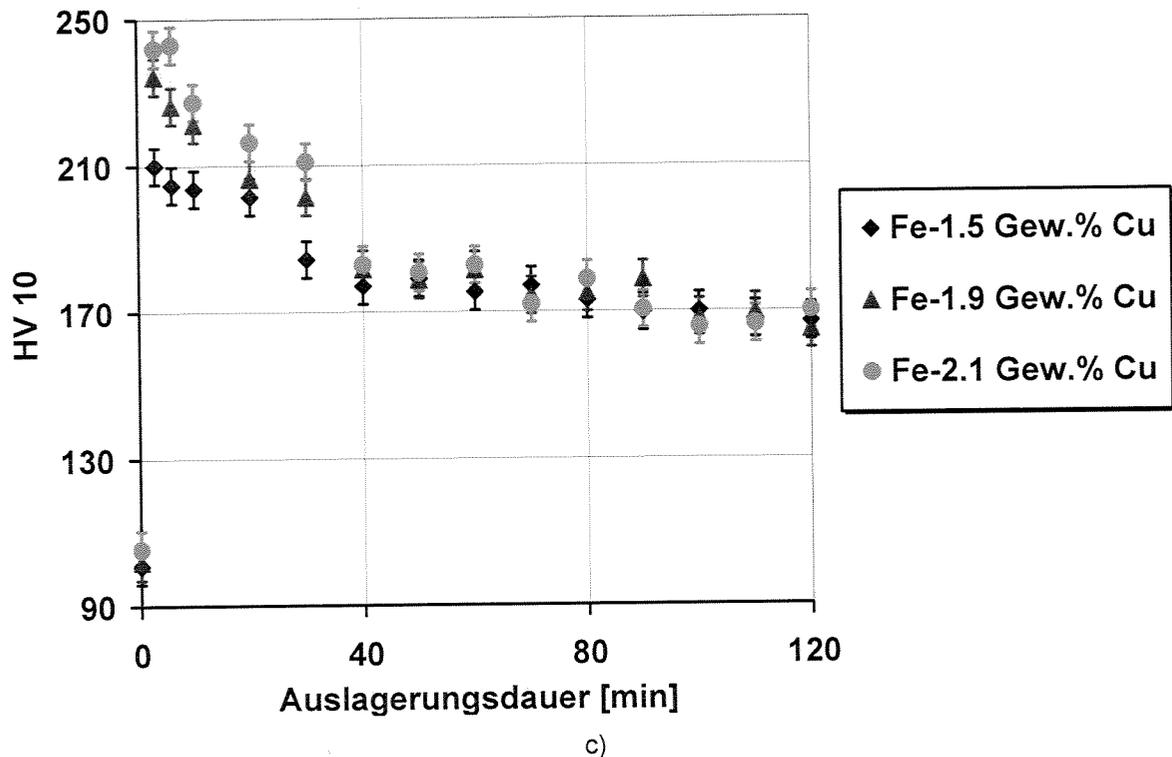
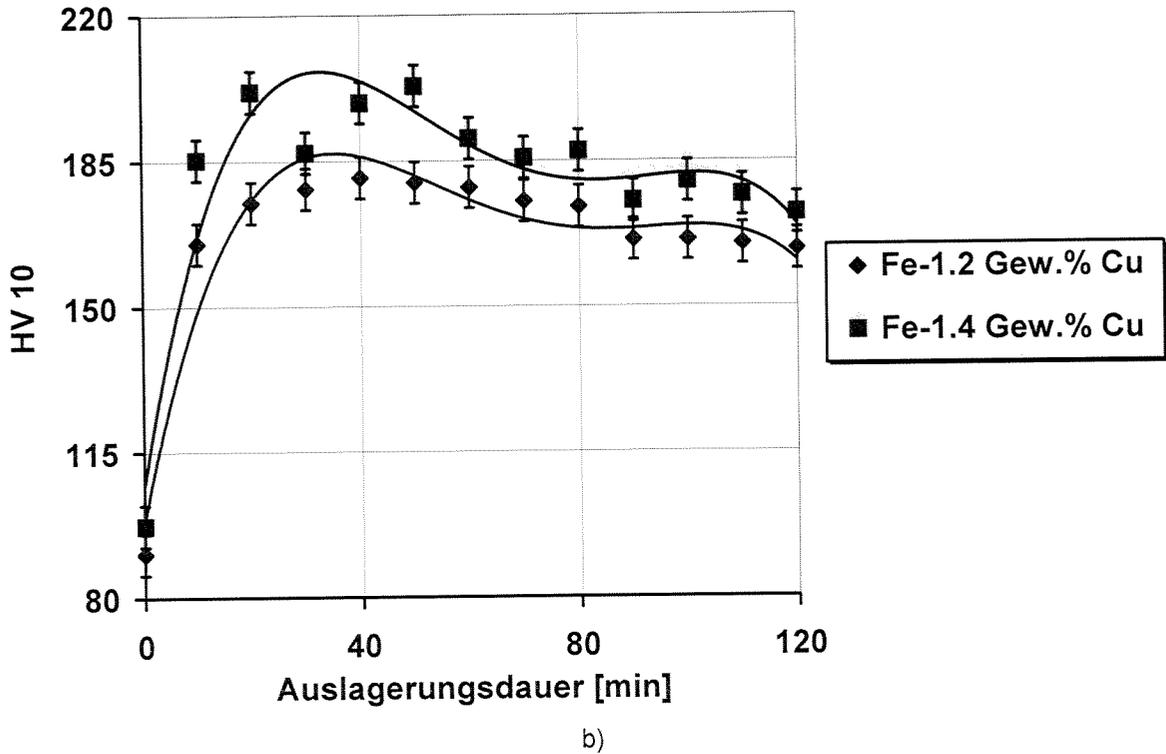


Abb. 3.3 a, b, c: Härteverläufe für homogenisierte und ausgelagerte Fe-Cu-Legierungen

Mikromagnetische Prüfverfahren werden sowohl von Ausscheidungen als auch von Versetzungen und Eigenspannungen (siehe Kap. 2.3.1) beeinflusst. Der Nachteil dieses Lösungswegs ist die Bildung von Druckeigenspannungen durch das Abschrecken. Um ausschließlich den Ausscheidungseinfluss auf die mikromagnetischen Prüfverfahren zu untersuchen, müs-

sen Fe-Cu-Legierungen hergestellt werden, die lediglich Cu-Ausscheidungen als Gitterstörungen enthalten.

Dies gelingt durch den vorgeschlagenen Lösungsweg, da der Einfluss der durch das Abschrecken induzierten Druckeigenspannungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen durch das Anlegen der Zuglastspannungen gleicher Größenordnung unterdrückt werden kann. Um Fe-Cu-Legierungen mit kohärenten Cu-Ausscheidungen herzustellen, sollten die Auslagerungsdauern abhängig vom jeweiligen Cu-Gehalt unterhalb der Anlassdauer gewählt werden, die dem jeweiligen Härtemaximum entspricht.

Die Fe-Cu-Legierungen wurden deshalb im Einphasengebiet bei 1000 °C so lange lösungsgeglüht, bis sich homogene Mischkristalle gebildet haben. Das Abschrecken der Legierungen in Wasser verhindert die Einstellung des Phasengleichgewichts und die Cu-Atome werden auf ihren Gitterplätzen „eingefroren“. Dies bedeutet, dass im abgeschreckten Zustand die Cu-Atome in der α -Fe-Matrix homogen verteilt sind. Eine kurze Auslagerung führt nur zur Bildung von kohärenten Cu-Ausscheidungen und genügt nicht für ein fortgeschrittenes Teilchenwachstum oder Ostwaldreifungsprozesse. Um eine Kohärenz mit der α -Fe-Matrix aufzuweisen, darf die Cu-Ausscheidung nur einen Radius von bis zu 5 nm haben [22, 26...29]. Um diese kohärenten Cu-Ausscheidungen bei sehr kleinen Diffusionswegen zu erhalten, müssen die Cu-Atome homogen verteilt in der α -Fe-Matrix vorliegen. Dies bedeutet, dass nach einer kurzen Auslagerungsdauer die Fe-Cu-Legierungen eine homogene Verteilung der kohärenten Cu-Ausscheidungen und der induzierten Kohärenz-Zugeigenspannungen in der α -Fe-Matrix über die gesamte Probentiefe zeigen sollten.

Zusätzlich zu den Kohärenz-Zugeigenspannungen (Eigenspannungen III. Art) werden in der α -Fe-Matrix beim Abschrecken und bei der Abkühlung nach der Auslagerung auf Grund der Temperaturgradienten und während der Auslagerung auf Grund der Differenz zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der α -Fe-Matrix und der Cu-Ausscheidungen bei 550 °C ($\alpha_{\text{Fe}} = 16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ und $\alpha_{\text{Cu}} = 20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) Druckeigenspannungen I. Art bzw. II. Art induziert. Die Ausbildung der durch das Abschrecken induzierten Druckeigenspannungen wäre durch eine langsame Abkühlung nach der Homogenisierung (z. B. im Ofen) zu vermeiden. Die Abkühlung im Ofen könnte sehr langsam ($< 0.05 \text{ } ^\circ\text{C/s}$) im Vergleich zum Abschrecken (200-1000 °C/s) erfolgen, wodurch Druckeigenspannungen vermieden würden. Durch das Abschrecken wurden die Fe-Cu-Legierungen von 1000 °C innerhalb von 1-5 Sekunden abgekühlt. Zur Vermeidung von Druckeigenspannungen müssten die Fe-Cu-Legierungen über mehr als 5.5 Stunden abkühlen. Für die im Rahmen der Dissertation untersuchten Fe-Cu-Legierungen liegt die Löslichkeitstemperatur zwischen 675 °C (für die Fe-Cu-Legierung mit dem geringsten Cu-Gehalt) und 850 °C (für die Fe-Cu-Legierung mit dem höchsten Cu-Gehalt). Um von der Löslichkeitstemperatur bis zur Raumtemperatur abzukühlen, befänden sich die Fe-Cu-Legierungen mindestens 4.7 Stunden (Fe-Cu-Legierung mit dem höchsten

Cu-Gehalt) oder mindestens 3.7 Stunden (Fe-Cu-Legierung mit dem niedrigsten Cu-Gehalt) im Zweiphasenbereich. Dies bedeutet, dass sich die untersuchten Fe-Cu-Legierungen bei einer langsamen Abkühlung hinreichend lang im Zweiphasenbereich befänden (3.7 h bzw. 4.7 h), um schon vor der Auslagerung sowohl kohärente als auch teilkohärente Cu-Ausscheidungen in den Fe-Cu-Legierungen zu bilden. Zur Vermeidung der Bildung teilkohärenter Cu-Ausscheidungen wurde deshalb die Abkühlung nicht im Ofen, sondern im Wasserbad durchgeführt. Es musste daher in Kauf genommen werden, dass durch die rasche Abkühlung während des Abschreckens und durch die Abkühlung nach der Auslagerung an der Probenoberfläche Druckeigenspannungen I. Art induziert wurden (Kap. 4.1).

Alle untersuchten Fe-Cu-Proben enthalten bedingt durch das Abschrecken von 1000 °C im Wasserbad Druckeigenspannungen I. Art und bedingt durch die Auslagerung Kohärenz-Zugeigenspannungen und thermisch induzierte Druckeigenspannungen I und II. Art, deren Betrag mit steigendem Cu-Gehalt zunimmt.

3.3 Herstellung und Wärmebehandlung der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen

Um in Fe-Cu-Legierungen den Einfluss der plastischen Verformung getrennt vom Einfluss der Cu-Ausscheidungen untersuchen zu können, wurden Fe-Cu-Legierungen mit fünf unterschiedlichen Cu-Gehalten (0.65, 0.9, 1.2, 1.5 und 2.1 Gew. %) hergestellt. Die Proben wurden wie diejenigen in Kapitel 3.2 beschriebenen nicht plastifizierten Proben hergestellt und schließlich durch Walzen plastisch verformt (11 %). Durch diesen Herstellungsvorgang wurden Fe-Cu-Legierungen hergestellt, in denen als Gitterstörungen sowohl kohärente Cu-Ausscheidungen als auch Versetzungen vorhanden sind.

Da die plastisch verformten Proben wie die nicht plastisch verformten Proben abgeschreckt wurden, ist zu erwarten, dass sie vor dem Walzvorgang vergleichbare Abschreckspannungen wie die nicht plastisch verformten Proben enthalten. Da die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen unter den gleichen Auslagerungsbedingungen wie die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen behandelt wurden, ist zu erwarten, dass die kohärenten Cu-Ausscheidungen und die dadurch induzierten Kohärenz-Zugeigenspannungen in den plastifizierten und in den nicht plastifizierten Legierungen vergleichbar hoch und verteilt sind.

Zusätzlich wurden durch das Walzen Makro-Druckeigenspannungen induziert. Diese Makro-Druckeigenspannungen sind an der Probenoberfläche am größten und nehmen in der Probentiefe ab.

Durch die plastische Verformung mit einem bestimmten Verformungsgrad wird in jeder Fe-Cu-Legierung die Versetzungsdichte um ein bestimmtes Maß erhöht. Eine Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen bewirkt eine Zunahme der Härte (Ausscheidungsverfestigung), d. h. eine Zunahme des Widerstandes gegen plastische Verformung.

Um eine plastische Verformung von einem bestimmten Maß einzubringen (in diesem Falle 11%), muss man mit einer bestimmten Kraft (F) auf die Legierungen einwirken, die mit steigendem Cu-Gehalt zunimmt, da der Widerstand gegen plastische Verformung mit steigender Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen zunimmt. Die Versetzungsdichte (ρ) nimmt mit steigender angelegten Kraft zu ($F \approx \sqrt{\rho}$). Dies bedeutet, dass die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen mit steigendem Cu-Gehalt eine zunehmende Versetzungsdichte enthalten.

3.4 Zusammenfassung zur Probenherstellung

Zum mikromagnetischen Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen wurden Fe-Cu-Legierungen mit Cu-Gehalten von 0.65, 1.0, 1.2, 1.4, 1.5, 1.9 und 2.1 Gew. % hergestellt.

Das Ausgangsmaterial (Fe-Stückchen mit Cu-Spänen) wurde in einem Lichtbogenofen unter Schutzgas (Ar, 700 mbar) mittels einer Wolfram-Elektrode geschmolzen.

Um eine homogene Verteilung des Kupfers in der α -Fe-Matrix zu erreichen, wurde jedes Fe-Cu-Stück dreimal geschmolzen. Die so erhaltenen Schmelz-Knöpfe wurden abschließend in zigarrenförmigen Vertiefungen aufgeschmolzen. Diese Zigarren wurden 4 Stunden lang bei 1000 °C homogenisiert, im Wasserbad abgeschreckt und schließlich kalt gewalzt ($\epsilon = 20\%$).

Um kohärente Cu-Ausscheidungen einzustellen, wurde an den hergestellten Fe-Cu-Legierungen folgende Wärmebehandlung angewendet: zweistündige Homogenisierung bei 1000 °C, Abschrecken im Wasserbad und eine:

- 10-minütige Auslagerung bei 550°C für Fe-Cu-Legierungen mit Cu-Gehalten von 0.65 bis 1.4 Gew.%
- und eine 5-minütige Auslagerung bei 550°C für die Fe-Cu-Legierungen mit Cu-Gehalten von 1.5 bis 2.1 Gew.%.

Um in Fe-Cu-Legierungen den Einfluss der plastischen Verformung getrennt vom Einfluss der Cu-Ausscheidungen untersuchen zu können, wurden weitere 5 Legierungen mit unterschiedlichen Cu-Gehalten auf gleiche Weise hergestellt, die anschließend durch ein weiteres Walzen plastisch verformt (11 %) wurden. Dieser Probensatz zeichnet sich durch eine Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen sowie durch eine Zunahme der Versetzungsdichte aus.

4. Ergebnisse und Diskussion – Nachweis der Werkstoffalterung infolge kohärenter Cu-Ausscheidungen

4.1 Bestimmung der Eigenspannungen

Um die Eigenspannungen in den im Rahmen der Dissertation untersuchten Fe-Cu-Proben zu bestimmen, wurden zunächst an zwei Fe-Cu-Legierungen (Fe-0.65 Gew.% Cu und Fe-2.1 Gew.% Cu) im abgeschreckten Zustand (vor der thermischen Auslagerung) röntgenographische Eigenspannungsmessungen durchgeführt. In diesem Zustand enthalten die Fe-Cu-Legierungen keine Cu-Ausscheidungen und auch keine dadurch induzierten Mikro-eigenspannungen. Die an beiden abgeschreckten Fe-Cu-Legierungen durchgeführten röntgenographischen Eigenspannungsmessungen [55] haben gezeigt, dass beide Legierungen an der Probenoberfläche durch das Abschrecken thermisch induzierte Druckeigenspannungen I. Art enthalten. Diese Druckeigenspannungen liegen bei 210 MPa für die Legierung Fe-0.65 Gew.% Cu ($\sigma_{0.65}^I$) und bei 290 MPa für die Legierung Fe-2.1 Gew.% Cu ($\sigma_{2.1}^I$). Die thermisch induzierten Eigenspannungen I. Art hängen linear vom Wärmeausdehnungskoeffizienten und vom Temperaturgradienten (zwischen der Wärmebehandlungstemperatur und der Abkühltemperatur) ab. [51, 55].

Im Falle der untersuchten Fe-Cu-Legierungen ist der Temperaturgradient für alle Proben gleich (etwa 1000 °C), dagegen nimmt der Wärmeausdehnungskoeffizient der Probe mit steigendem Cu-Gehalt zu. Das liegt daran, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient des Kupfers höher als derjenige des Eisens ist. Da die thermisch induzierten Druckeigenspannungen vom Wärmeausdehnungskoeffizienten der Probe abhängen, bewirkt eine Zunahme des Cu-Gehaltes beim Abschrecken eine lineare Zunahme der Druckeigenspannungen in der α -Fe-Matrix. Folglich ist anzunehmen, dass in den restlichen Fe-Cu-Legierungen die Druckeigenspannungen nach dem Abschrecken zwischen den o. g. Grenzwerten (210 MPa und 290 MPa) liegen. Die Druckeigenspannungen in den restlichen Fe-Cu-Legierungen können näherungsweise durch lineares Interpolieren ermittelt werden (Abb. 4.1).

Während der thermischen Auslagerung bei 550 °C wurden die Abschreck-Druckeigenspannungen teilweise abgebaut und die Ausscheidungsvorgänge ausgelöst. Der Grund für den nur teilweisen Abbau der Abschreckspannungen ist die kurze Auslagerungszeit (5-10 Minuten) und die kurze Erwärmungszeit bis zur Auslagerungstemperatur (unter 40 Minuten) der Proben. Die ausgeschiedenen kohärenten Cu-Teilchen induzieren bei der Auslagerungstemperatur in der α -Fe-Matrix Mikro-eigenspannungen:

- 1) von der Gitterfehlpassung hervorgerufene Kohärenz-Zugeigenspannungen (Mikro-eigenspannungen III. Art, σ^{III})

- 2) von der Differenz zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der α -Fe-Matrix und den Cu-Teilchen hervorgerufene thermisch induzierte Druckeigenspannungen II. Art (σ^{II}).

Die Kohärenz-Eigenspannungswerte hängen vom Cu-Teilchenradius, der Cu-Teilchenverteilung, der Cu-Teilchendichte und dem Volumenanteil an ausgeschiedenen Cu-Teilchen ab. Da im Falle der untersuchten Fe-Cu-Legierungen, der Cu-Ausscheidungsradius so wenig variiert, dass er als konstant angenommen werden kann, (Kap. 4.2) ist zu erwarten, dass die Kohärenz-Zugeigenspannungswerte mit zunehmender Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen konstanter Teilchengröße zunehmen.

Neben den Kohärenz-Zugeigenspannungen wurden während der Auslagerung zusätzlich bedingt durch die Differenz zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der α -Fe-Matrix und den Cu-Teilchen, thermisch induzierte Druckeigenspannungen II. Art hervorgerufen. An Fe-Fe₃C-Proben mit Fe₃C-Gehalten von 1.1 bis 2.2 Gew.% wurden für einen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Matrix, der um ca. 4-mal **größer** als derjenige der Fe₃C-Teilchen ist, thermisch induzierten Mikro-Zugeigenspannungen II. Art in der Matrix von 50 bis 80 MPa gemessen [6]. Im Falle des Fe-Cu-Systems ist der Wärmeausdehnungskoeffizient der α -Fe-Matrix um ca. 0.2-mal **kleiner** als derjenige der Cu-Teilchen. Aus diesem Grund sind im Falle des Fe-Cu-Systems für Cu-Gehalte von 0.65 bis 2.1 Gew.% entsprechend kleinere Beträge der thermisch induzierten **Druckeigenspannungen II. Art** zu erwarten.

Beim Abkühlen nach der Auslagerung wurden in der α -Fe-Matrix weitere thermische Druckeigenspannungen I. Art (σ^I) induziert (siehe Kap. 3.1). Da die Abkühlung an der Luft erfolgt, sollten jedoch nach Formel 4.1 die thermisch induzierten Druckeigenspannungen deutlich niedriger sein als die beim Abschrecken induzierten.

Derzeit gibt es weltweit keine Messmethode um die Kohärenz-Eigenspannungen (Eigenspannungen III. Art) von den thermisch induzierten Druckeigenspannungen II. Art quantitativ zu trennen. Um den Betrag der durch die Auslagerung induzierten Kohärenz-Zugeigenspannungen zu bestimmen, wurde folgendermaßen vorgegangen:

- 1) Die zwei Fe-Cu-Legierungen (Fe-0.65 Gew.% Cu und Fe-2.1 Gew.% Cu), an denen die Abschreckspannungen röntgenographisch bestimmt wurden, wurden thermisch ausgelagert.
- 2) An diesen ausgelagerten und abgekühlten Fe-Cu-Legierungen wurden ebenfalls röntgenographische Eigenspannungsmessungen durchgeführt. Hiernach liegen in beiden Legierungen Fe-0.65 Gew.% Cu ($\sigma_{0.65}$) und Fe-2.1 Gew.% Cu ($\sigma_{2.1}$) Druckeigenspannungen von 120 MPa bzw. von 180 MPa vor (Abb. 4.1). Diese Werte ergeben sich aus der Überlagerung der Abschreck-Druckeigenspannungen (thermisch induzierten Eigenspannungen I. Art; $\sigma^{I_{Abschreck}}$), den durch die Differenz zwischen den Wärme-

ausdehnungskoeffizienten der α -Fe-Matrix und der Cu-Teilchen thermisch induzierten Druckeigenspannungen II. Art (σ^{II}), den Kohärenz-Zugeigenspannungen (Eigenspannungen III. Art; σ^{III}) und den thermisch induzierten Druckeigenspannungen I. Art hervorgerufen durch die Abkühlung nach der Auslagerung ($\sigma^{I\text{Abkühl}}$). Folglich gilt nach [53] für die beide Legierungen Fe-0.65 Gew.% Cu und Fe-2.1 Gew.% Cu:

$$\sigma_{0.65} = \sigma_{0.65}^{I\text{Abschreck}} + \sigma_{0.65}^{I\text{Abkühlen}} + \sigma_{0.65}^{II} + \sigma_{0.65}^{III} = -120 \text{ MPa} . \quad \text{bzw.}$$

$$\sigma_{2.1} = \sigma_{2.1}^{I\text{Abschreck}} + \sigma_{2.1}^{I\text{Abkühl}} + \sigma_{2.1}^{II} + \sigma_{2.1}^{III} = -180 \text{ MPa} .$$

- 3) Von den an den beiden ausgelagerten Fe-Cu-Legierungen gemessenen Eigenspannungswerten ($\sigma_{0.65} = -120 \text{ MPa}$ und $\sigma_{2.1} = -180 \text{ MPa}$) wurden die an den abgeschreckten Fe-Cu-Legierungen gemessenen Eigenspannungswerte

$$\left(\sigma_{0.65}^{I\text{Abschreck}} = -210 \text{ MPa} \text{ bzw. } \sigma_{2.1}^{I\text{Abschreck}} = -290 \text{ MPa} \right) \text{ abgezogen. Somit be-}$$

kommt man positive Eigenspannungswerte (d. h. Zugeigenspannungen) von 90 MPa für die Fe-Cu-Legierung mit niedrigstem Cu-Gehalt und von 110 MPa für die Fe-Cu-Legierung mit höchstem Cu-Gehalt (Abb. 4.1). Die so erhaltenen Eigenspannungswerte setzen sich aus den Kohärenz-Zugeigenspannungen, den thermisch induzierten Druckeigenspannungen II. Art und den thermisch induzierten Druckeigenspannungen I. Art zusammen. Folglich gilt für die Fe-0.65 Gew.% Cu-Legierung:

$$\sigma_{0.65}^{I\text{Abkühl}} + \sigma_{0.65}^{II} + \sigma_{0.65}^{III} = 90 \text{ MPa} . \quad \text{Für die Fe-2.1 Gew.% Cu-Legierung gilt:}$$

$$\sigma_{2.1}^{I\text{Abkühl}} + \sigma_{2.1}^{II} + \sigma_{2.1}^{III} = 110 \text{ MPa} . \quad \text{Da sich diese Eigenspannungswerte durch das}$$

Aufaddieren von thermisch induzierten Druckeigenspannungen (welche negativ sind, d. h. $\sigma^{I\text{Abkühl}} + \sigma^{II} < 0$) und Kohärenz-Zugeigenspannungen (welche positiv sind, d. h. $\sigma^{III} > 0$) ergeben und positiv sind, ist zu erwarten, dass die Kohärenz-Zugeigenspannungen jedenfalls höher als diese Beträge sind und dass der Betrag der durch die Auslagerung induzierten Kohärenz-Zugeigenspannungen höher als der Betrag der durch die Auslagerung thermisch induzierten Druckeigenspannungen ist.

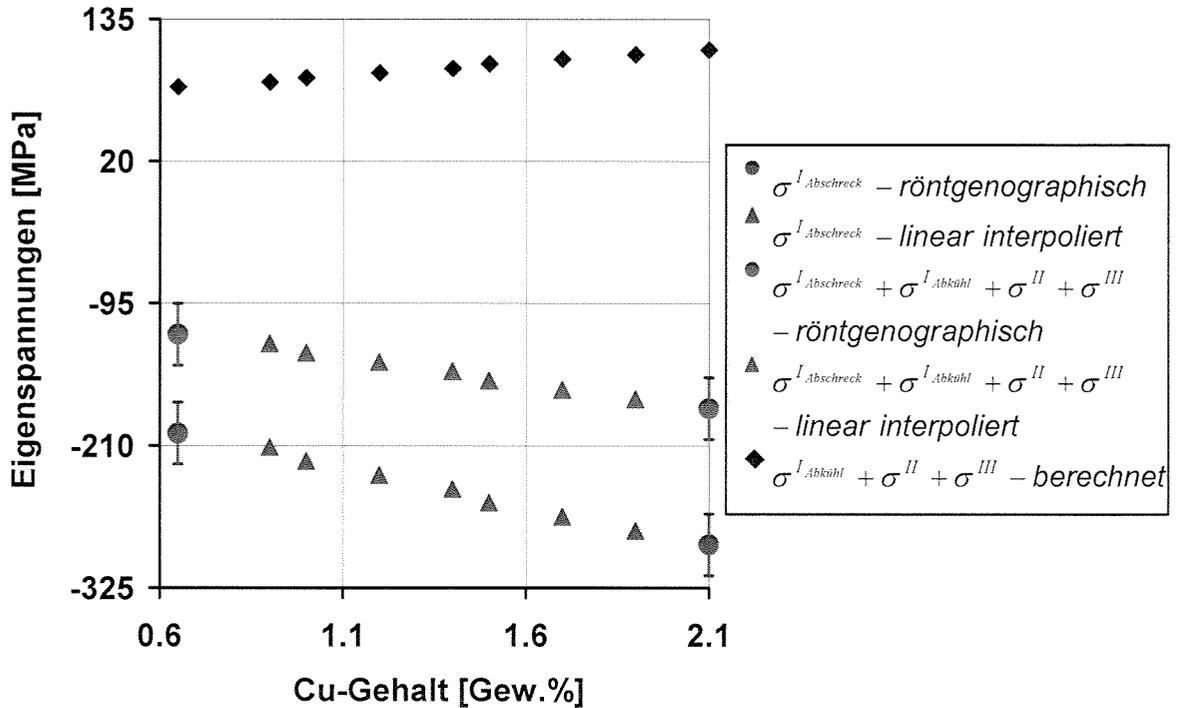


Abb. 4.1: Bestimmung der Eigenspannungen an der Probenoberfläche

Rechnerisch könnte man dies wie folgt zusammenfassen.

Für Fe-0.65 Gew.% Cu-Legierung:

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma_{0.65} &= \sigma_{0.65}^{I \text{ Abschreck}} + \sigma_{0.65}^{I \text{ Abkühl}} + \sigma_{0.65}^{II} + \sigma_{0.65}^{III} \\
 \sigma_{0.65} &= -120 \text{ MPa} \\
 \sigma_{0.65}^{I \text{ Abschreck}} &= -210 \text{ MPa}
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \quad (4.1)$$

$$\Rightarrow \sigma_{0.65}^{I \text{ Abkühl}} + \sigma_{0.65}^{II} + \sigma_{0.65}^{III} = 90 \text{ MPa} \Rightarrow \sigma_{0.65}^{III} = 90 - (\sigma_{0.65}^{II} + \sigma_{0.65}^{I \text{ Abkühl}})$$

Folglich liegen laut Formel (4.1) die Kohärenz-Zugeigenspannungen $\sigma_{0.65}^{III}$ betragsmäßig um 90 MPa höher als die durch die Auslagerung thermisch induzierten Druckeigenspannungen $\sigma_{0.65}^{II} + \sigma_{0.65}^{I \text{ Abkühl}}$. Da $\sigma_{0.65}^{II} + \sigma_{0.65}^{I \text{ Abkühl}}$ als Druckeigenspannungen negativ sind, beträgt $\sigma_{0.65}^{III}$ mehr als 90 MPa.

Für Fe-2.1 Gew.% Cu-Legierung:

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma_{2.1} &= \sigma_{2.1}^{I \text{ Abschreck}} + \sigma_{2.1}^{I \text{ Abkühl}} + \sigma_{2.1}^{II} + \sigma_{2.1}^{III} \\
 \sigma_{2.1} &= -180 \text{ MPa} \\
 \sigma_{2.1}^{I \text{ Abschreck}} &= -290 \text{ MPa}
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \quad (4.2)$$

$$\Rightarrow \sigma_{2.1}^{I \text{ Abkühl}} + \sigma_{2.1}^{II} + \sigma_{2.1}^{III} = 110 \text{ MPa} \Rightarrow \sigma_{2.1}^{III} = 110 - (\sigma_{2.1}^{II} + \sigma_{2.1}^{I \text{ Abkühl}})$$

Folglich liegen laut Formel (4.2), die Kohärenz-Zugeigenspannungen $\sigma_{2.1}^{III}$ betragsmäßig um 110 MPa höher als der Betrag der durch die Auslagerung thermisch induzierten Druckeigenspannungen $\sigma_{2.1}^{II} + \sigma_{2.1}^{I\text{Abkühl}}$. Da $\sigma_{2.1}^{II} + \sigma_{2.1}^{I\text{Abkühl}}$ negativ ist, beträgt $\sigma_{2.1}^{III}$ **mehr als 110 MPa**.

Die Kohärenz-Zugeigenspannungen sowie die thermisch induzierten Druckeigenspannungen ändern sich mit steigendem Cu-Gehalt. Die gesamte Änderung der durch die Auslagerung induzierten Kohärenz-Zugeigenspannungen ($\Delta\sigma^{III} = \sigma_{2.1}^{III} - \sigma_{0.65}^{III}$) und thermisch induzierten Druckeigenspannungen I. und II. Art ($\Delta\sigma^{I\text{Abkühl}} = \sigma_{2.1}^{I\text{Abkühl}} - \sigma_{0.65}^{I\text{Abkühl}}$ und $\Delta\sigma^{II} = \sigma_{2.1}^{II} - \sigma_{0.65}^{II}$), zwischen der Fe-0.65 Gew.% Cu-Legierung und der Fe-2.1 Gew.% Cu-Legierung ist:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma^{I\text{Abkühl}} + \Delta\sigma^{II} + \Delta\sigma^{III} &= \sigma_{2.1}^{I\text{Abkühl}} - \sigma_{0.65}^{I\text{Abkühl}} + \sigma_{2.1}^{II} - \sigma_{0.65}^{II} + \sigma_{2.1}^{III} - \sigma_{0.65}^{III} \\ \xrightarrow{(4.1), (4.3)} \Delta\sigma^{I\text{Abkühl}} + \Delta\sigma^{II} + \Delta\sigma^{III} &= 20 \text{ MPa} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Da im Falle der untersuchten Fe-Cu-Legierungen sowohl beim Abschrecken als auch bei der Abkühlung nach der Auslagerung Druckeigenspannungen I. Art ($\sigma^{I\text{Abschreck}}$ bzw. $\sigma^{I\text{Abkühl}}$) induziert wurden, ist zu erwarten, dass ähnlich wie die Abschreckspannungen auch die durch die Abkühlung nach der Auslagerung induzierten Druckeigenspannungen mit steigendem Cu-Gehalt betragsmäßig zunehmen. Die thermisch induzierten Druckeigenspannungen II. Art nehmen ebenfalls mit steigendem Cu-Gehalt zu. Dies bedeutet, dass ähnlich wie $\Delta\sigma^I$ auch $\Delta\sigma^{II}$ negativ ist. Folglich ist $(\Delta\sigma^{I\text{Abkühl}} + \Delta\sigma^{II}) < 0$. Aus Formel (4.5) ergibt sich, dass die Änderung der Kohärenz-Zugeigenspannungen ($\Delta\sigma^{III}$) mit steigendem Cu-Gehalt betragsmäßig über 20 MPa liegt, was auch experimentell bestätigt werden konnte (Kap. 4.6.4).

4.2 Neutronen-Kleinwinkelstreuung

Da die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen keine Aussage über die Größe bzw. die Größenverteilung der kleinen kohärenten Cu-Ausscheidungen liefern können, wurden an fünf Fe-Cu-Legierungen mit Cu-Gehalten zwischen 0.65 und 2.1 Gew.% Neutronen-Kleinwinkelstreuungs-Untersuchungen durchgeführt [39]. Abb. 4.2 zeigt die Volumenverteilung der Cu-Ausscheidungen als Funktion des Teilchenradius in den untersuchten Fe-Cu-Legierungen. Man beobachtet, dass die Cu-Ausscheidungen im Größenbereich von 0.2 bis 4 nm Radius liegen (Abb. 4.2). **Wie Voruntersuchungen [18, 22, 24, 25,**

27...30, 32] an Fe-Cu-Legierungen gezeigt haben, weisen die Cu-Ausscheidungen, die in diesem Größenbereich (Radius < 5 nm) liegen, eine Kohärenz mit der α -Fe-Matrix auf. Dies bedeutet, dass die im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Fe-Cu-Legierungen tatsächlich nur kohärente Cu-Ausscheidungen enthalten (Abb. 4.2).

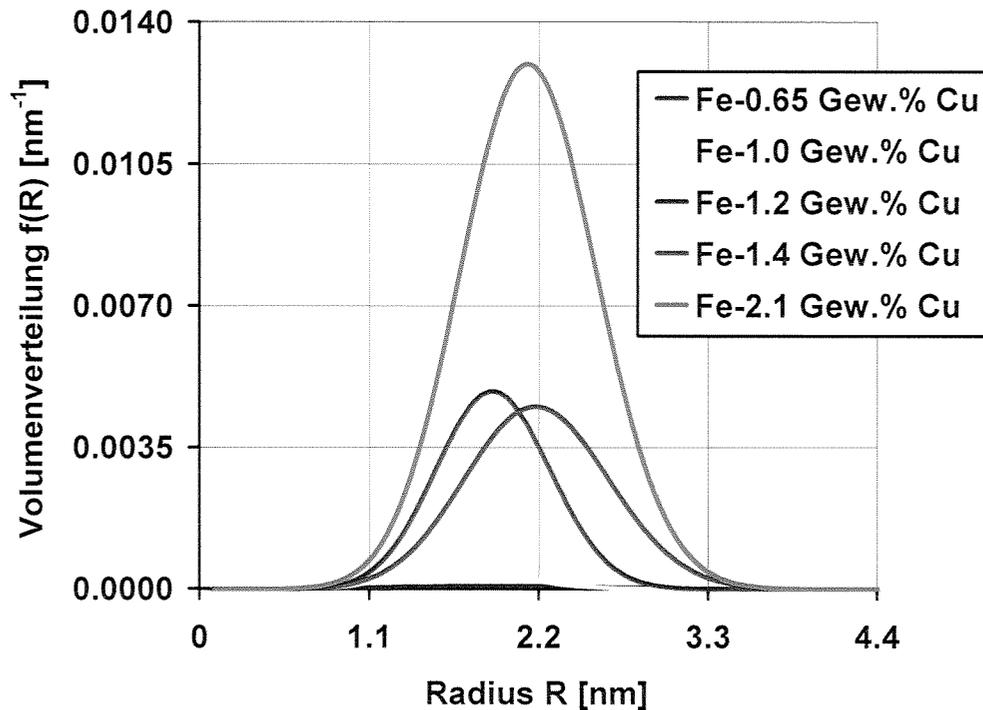


Abb. 4.2: Volumenverteilung der Cu-Ausscheidungen in den untersuchten Fe-Cu-Legierungen

Abb. 4.3 zeigt, dass der Volumenanteil sowie die Gesamtteilchendichte der Cu-Ausscheidungen mit steigendem Cu-Gehalt zunehmen. Mit steigendem Cu-Gehalt nimmt die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung zu, da die Cu-Atome zur Teilchenbildung geringere Diffusionswege zurücklegen müssen. Aus diesem Grund enthalten die Fe-Cu-Legierungen mit höheren Cu-Gehalten eine höhere Menge an Cu-Ausscheidungen. Die Zunahme der Menge an Cu-Ausscheidungen mit steigendem Cu-Gehalt beträgt ca. 1.42 Vol.% Cu.

Die Tabelle 4.1 zeigt den Volumenanteil von ausgeschiedenem Kupfer f ($f = n \cdot V_p$, wobei V_p ist Teilchenvolumen und n die Gesamtteilchendichte ist), den mittleren Teilchenradius R_{mittel} , die Gesamtteilchendichte der Cu-Ausscheidungen n ($n = N_p/V$, mit $N_p = \text{Anzahl der Teilchen im Probenvolumen } V$) und den mittleren Teilchenabstand λ ($\lambda = 0.554/n^{1/3}$). Man beobachtete, dass der mittlere Teilchenradius mit steigendem Cu-Gehalt kaum variiert. Deshalb wird des weiteren angenommen, dass der mittlere Radius der Cu-Ausscheidungen mit steigendem Cu-Gehalt konstant bleibt.

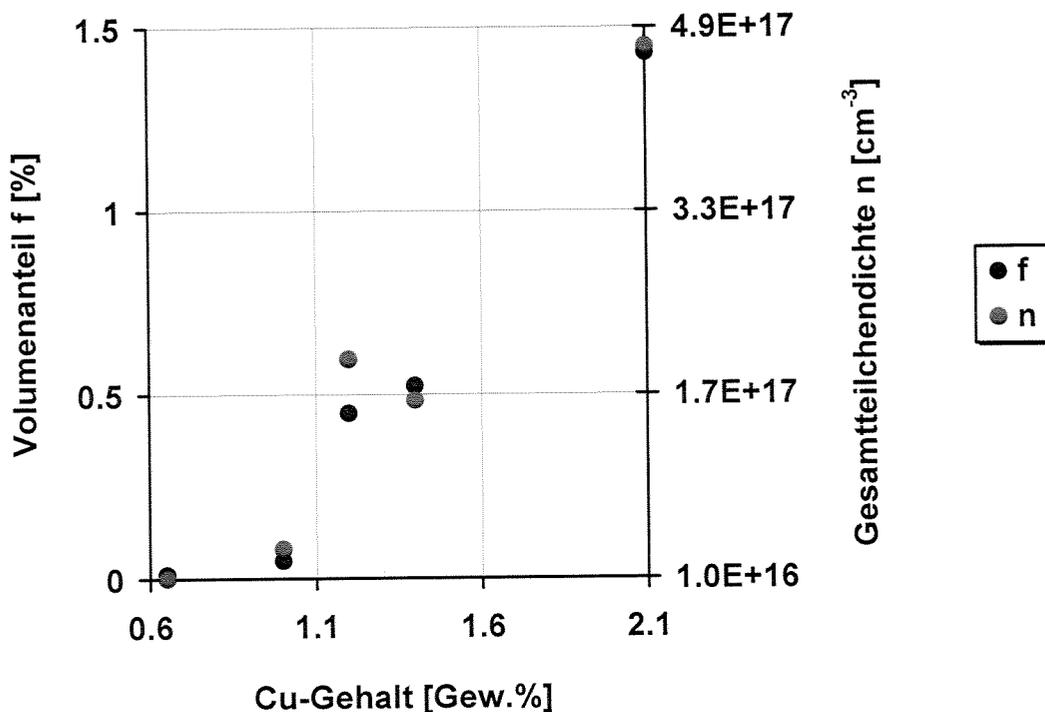


Abb. 4.3: Volumenanteil und Gesamteilhendichte der Cu-Ausscheidungen in den untersuchten Fe-Cu-Legierungen als Funktion des Cu-Gehaltes

| Cu-Gehalt [Gew.%] | f [%] | R_{mittel} [nm] | n [cm ⁻³] | Λ [nm] |
|-------------------|-------|-------------------|-----------------------|----------------|
| 0.65 | 0.012 | 1.040 | 1.06E+16 | 2.52E-13 |
| 1.0 | 0.050 | 1.370 | 3.60E+16 | 1.68E-13 |
| 1.2 | 0.450 | 1.660 | 2.01E+17 | 0.95E-13 |
| 1.4 | 0.524 | 1.840 | 1.65E+17 | 1.01E-13 |
| 2.1 | 1.430 | 1.820 | 4.73E+17 | 0.71E-13 |

Tabelle 4.1 SANS-Messergebnisse

4.3 Magnetkraftmikroskopie

Um die Wechselwirkungsmechanismen zwischen der magnetischen Struktur und der Mikrostruktur bildlich zu verdeutlichen, wurden an fünf nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen (mit 0.65, 1.0, 1.2, 1.4 und 2.1 Gew.% Cu) magnetkraftmikroskopische (MFM) Untersuchungen durchgeführt. Die MFM-Bilder verdeutlichen, dass jedes Korn eine eigene Domänenstruktur aufweist. Im Allgemeinen zeigen die Proben eine „gestreifte magnetische“ Struktur (Abb. 4.5, 4.8 und 4.9), Zickzack-Strukturen (Abb. 4.6 und 4.7) und für die Kristalloberfläche typische Sekundärstrukturen wie z.B. Tannenbaumstrukturen (Abb. 4.5). Die ge-

streifte magnetische Struktur ist auf eine starke Anisotropie an der Probenoberfläche zurückzuführen [13, 40].

Das Zickzack-Bloch-Wandmuster ist typisch für Makroelastizitäten, entweder infolge rascher Abkühlung des Kristalls von höheren Temperaturen oder infolge plastischer Kaltverformung der Kristalloberfläche [13, 40]. Im vorliegenden Falle sind die Zickzack-Bloch-Wandmuster auf die rasche Abkühlung des Kristalls zurückzuführen, da die Proben von 1000 °C im Wasserbad (0 °C) abgeschreckt wurden. Durch die kurzzeitige Auslagerung konnten die durch diese Wärmebehandlung induzierten Spannungen nicht abgebaut werden. Ein durch plastische Verformung bedingtes Zickzack-Bloch-Wandmuster ist ausgeschlossen, da der Einfluss der plastischen Verformung durch Homogenisierung bei 1000 °C eliminiert wurde. Die Zickzack-Strukturen entstehen aufgrund der 90°-Bloch-Wände [40]. Innerhalb der Zickzack-Strukturen beobachtet man Schmetterlings-Strukturen (Abb. 4.5, Abb. 4.6, Abb. 4.7). Diese Strukturen bilden sich auf Grund der Energieunterschiede zwischen verschiedenen 90°-Bloch-Wänden. Die Energie γ_w ist am kleinsten für eine 90°-[001]-Bloch-Wand und am größten für eine 90°-[110]-Bloch-Wand. Die Energie einer Zickzack-Bloch-Wand kann nur für eine ebene 90°-[110]-Bloch-Wand kleiner als γ_w werden. γ_w zeigt ein Minimum, wenn der Zickzack-Winkel 106° beträgt. Dieser Zickzack-Winkel nimmt mit wachsenden Elongationen ab [13, 40].

Die Sekundärstrukturen kommen vor, wenn die Oberfläche mit der nächsten leichten Magnetisierungsrichtung einen Winkel (φ) kleiner als 8° aber größer als 0.5° bildet (Abb. 4.4). Die durch diese „8°-Orientierung“ bedingte magnetostatische Energie gibt Anlass zur Bildung einer Sekundärstruktur. Für einen Winkel zwischen 1° und 2° bilden sich im Eisen so genannte Tannenbaumstrukturen, deren „Stämme“ 180°-Bloch-Wände sind [40]. Die maximale Auflösung des Magnetkraftmikroskopes liegt bei etwa 10 nm. Aus diesem Grund wurde die Beobachtung der kohärenten Cu-Ausscheidungen und deren Wechselwirkung mit der magnetischen Struktur unmöglich.

Die MFM-Untersuchungen (Zickzack-Bloch-Wandmuster) haben bestätigt, dass die Fe-Cu-Legierungen bedingt durch die rasche Abkühlung Makro-Druckelastizitäten enthalten (Kap. 4.1), wie die Strukturen in [13, 40] zeigen und dass die untersuchten Fe-Cu-Legierungen Cu-Ausscheidungen mit einem Durchmesser kleiner als 10 nm enthalten. Die Aussage bzgl. des Cu-Ausscheidungsdialogmessers bestätigt die SANS-Messergebnisse (Kap. 4.2).

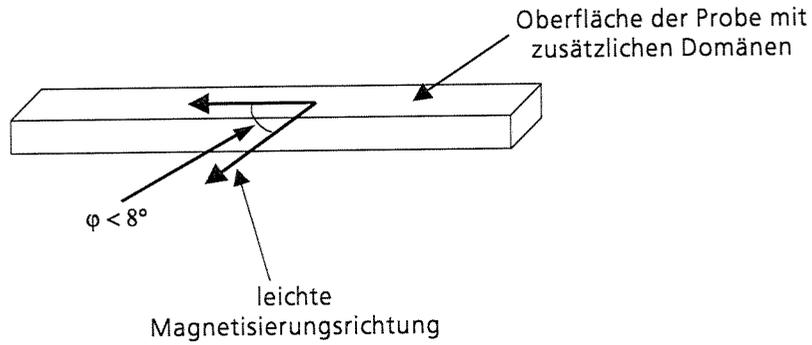


Abb. 4.4: Erklärung der Erscheinung der Sekundärstrukturen

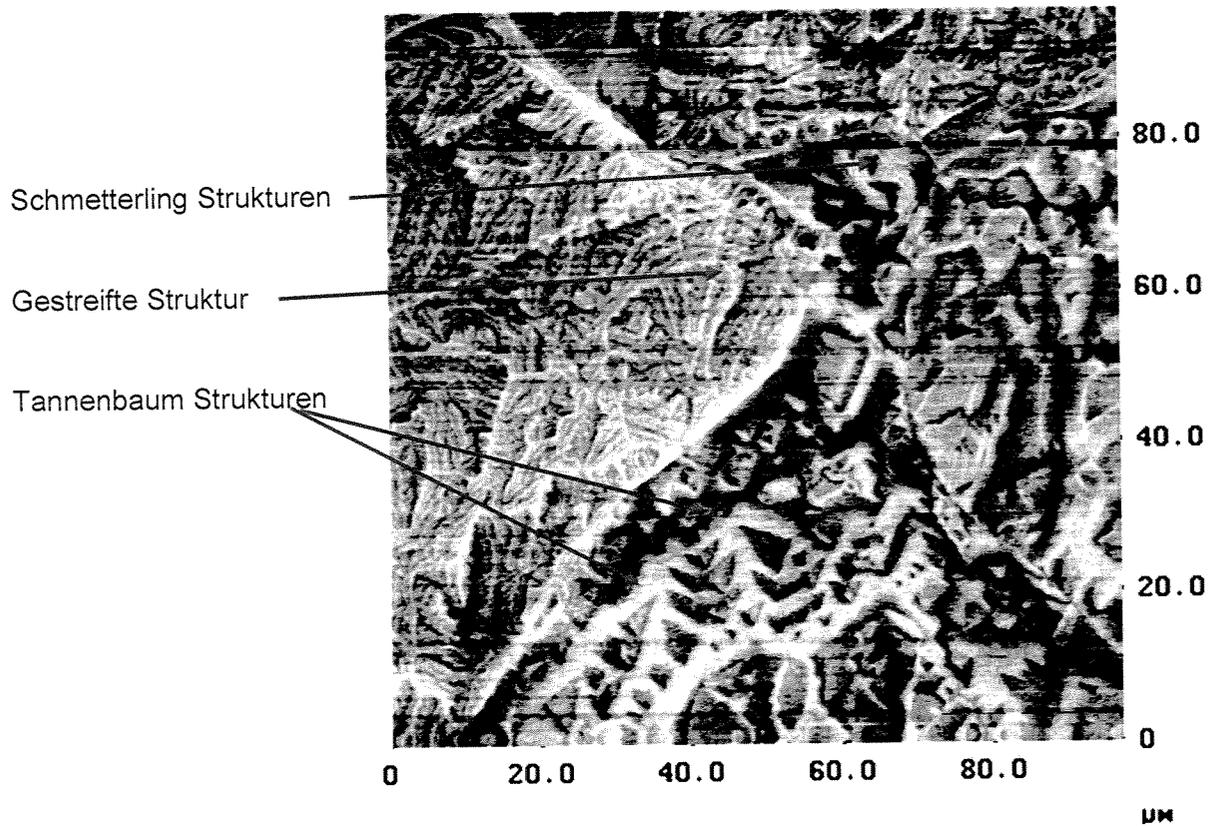


Abb. 4.5: Magnetische Struktur der Fe-0.65 Gew.% Cu Legierung

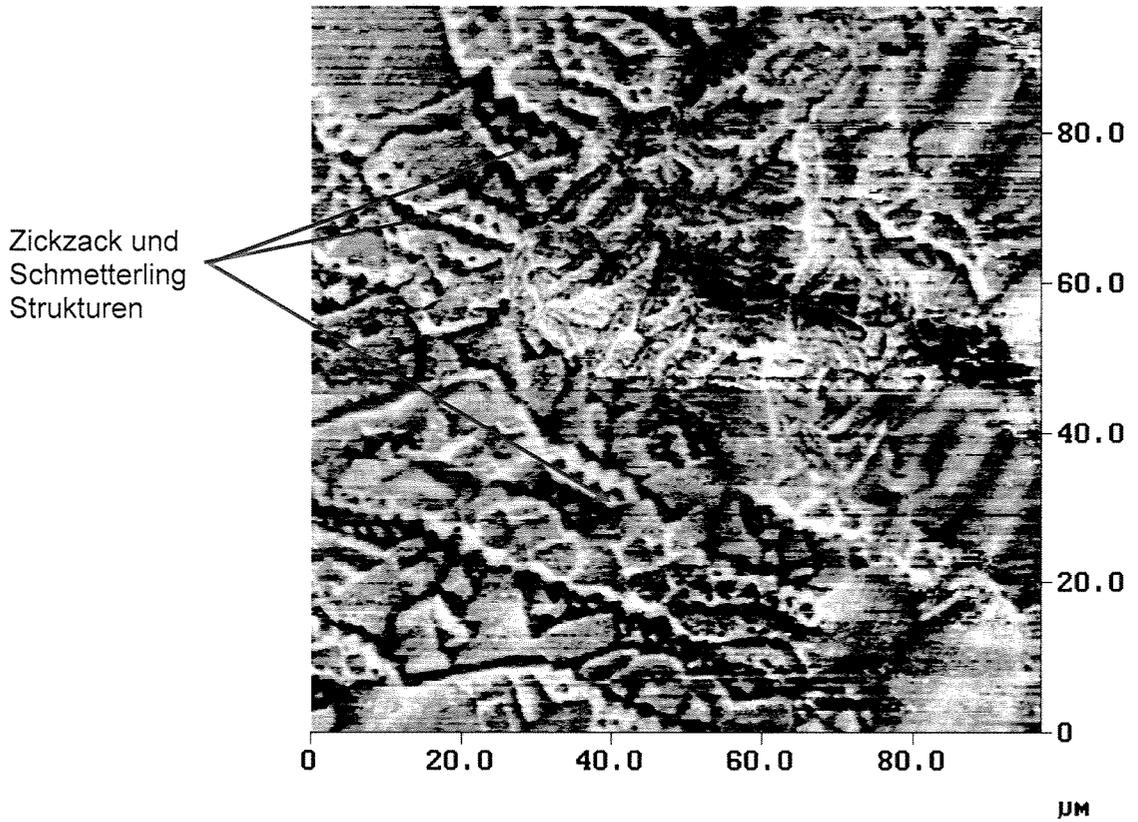


Abb. 4.6: Magnetische Struktur der Fe-1.0 Gew.% Cu Legierung

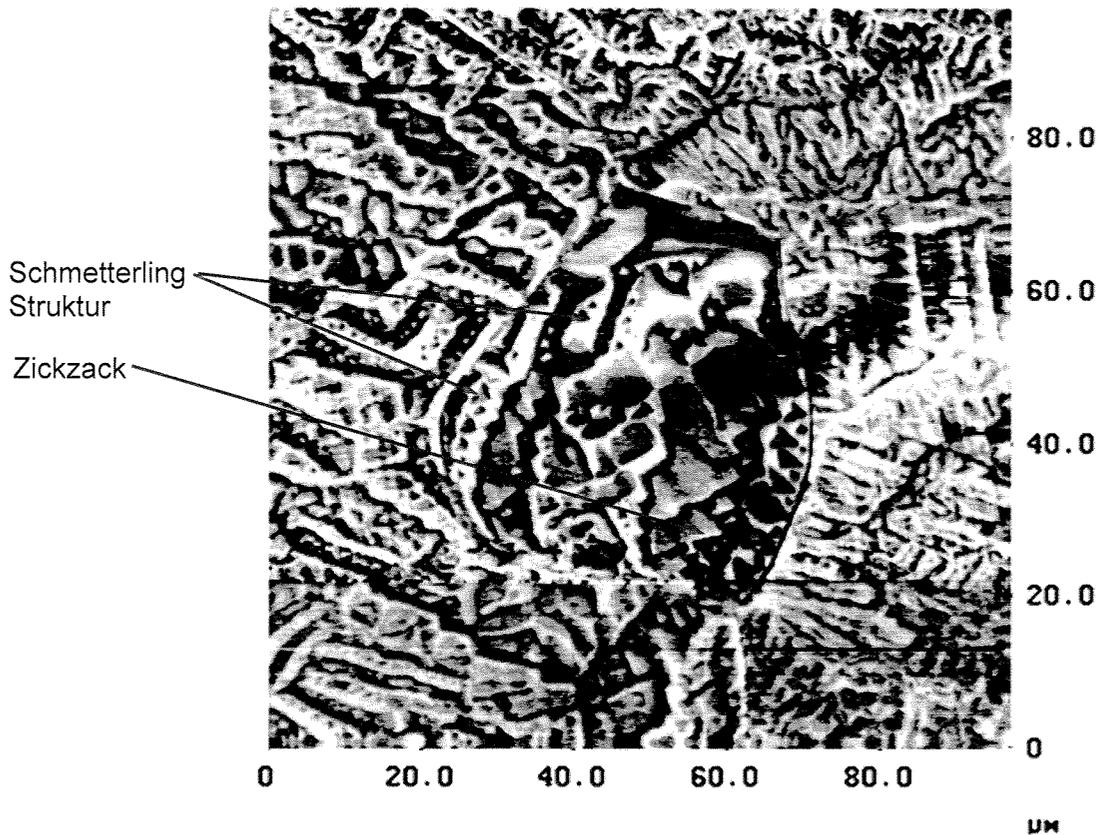


Abb. 4.7: Magnetische Struktur der Fe-1.2 Gew.% Cu Legierung

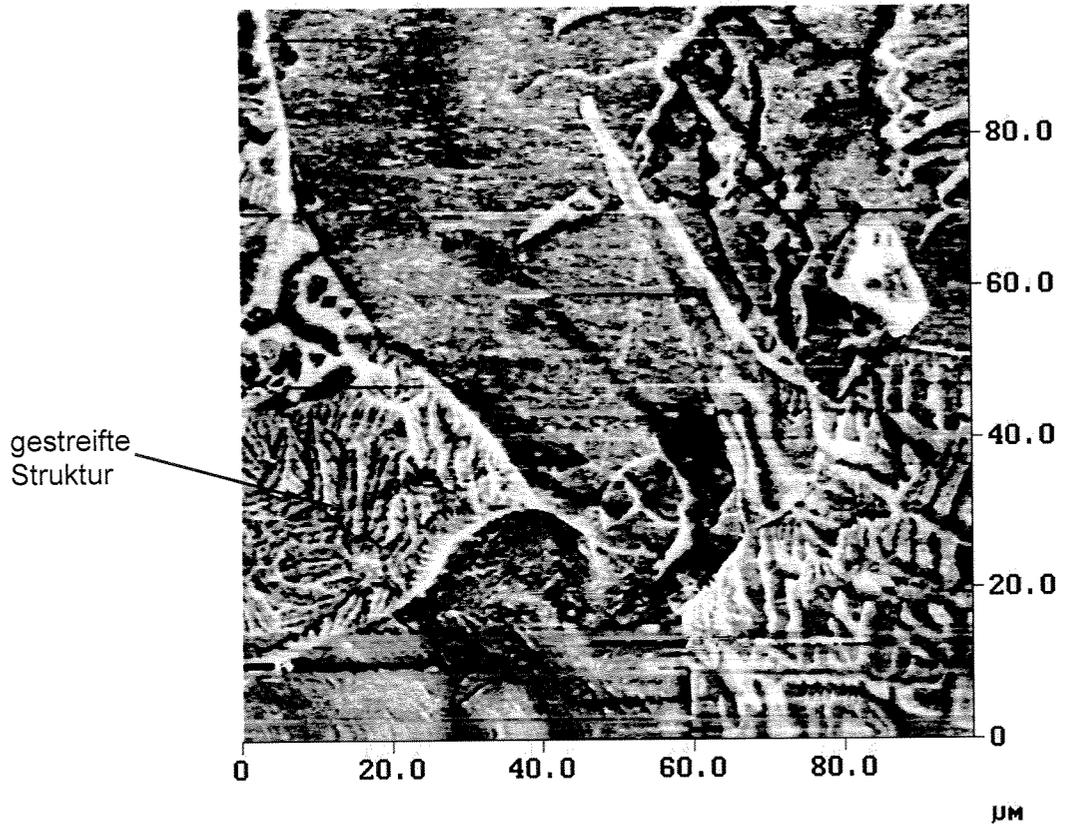


Abb. 4.8: Magnetische Struktur der Fe-1.4 Gew.% Cu Legierung

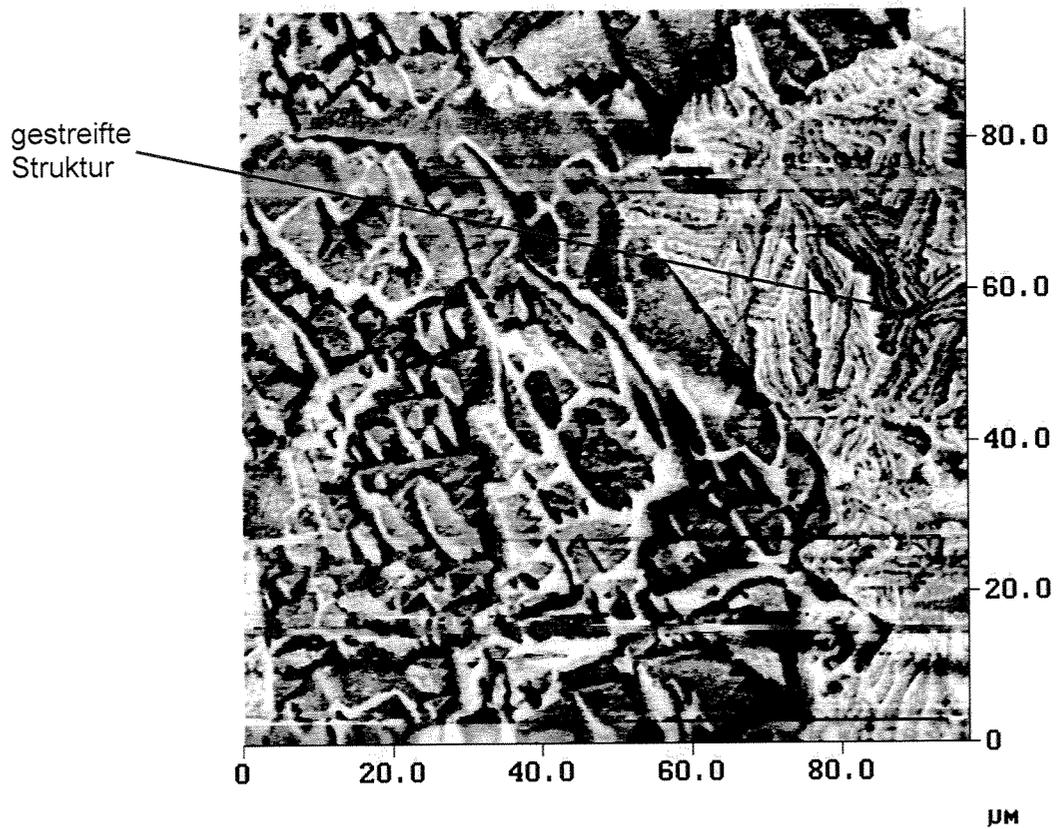


Abb. 4.9: Magnetische Struktur der Fe-2.1 Gew.% Cu Legierung

4.4 Vickers-Härtemessungen

Vickers-Härtemessungen (HV 10) wurden an sämtlichen Fe-Cu-Proben durchgeführt. Man beobachtet, dass die mechanische Härte mit steigendem Cu-Gehalt zunimmt (Abb. 4.10). Die Zunahme der Härte ist auf eine bedingt durch die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen induzierte Zunahme des Widerstandes gegen plastische Verformung zurückzuführen, die sich auch in einer Erhöhung der Streckgrenze des Werkstoffs um einen bestimmten Betrag äußert. Dieser Betrag hängt von der Verteilung der Teilchen und der damit verbundenen Behinderung der Versetzungen ab. Feinverteilte kohärente Ausscheidungen werden von Versetzungen geschnitten. Die hierbei erfolgende Scherung der Teilchen mit gegenüber der Matrix veränderter Gitterabmessung und verändertem Schubmodul sowie der Zuwachs an Phasengrenzfläche erfordern eine erhöhte Kraft. Dies äußert sich in einer Zunahme der Härte (Kap. 2.1.2).

Man beobachtet, dass die bedingt durch Auslagerung induzierte Härtezunahme $\Delta HV 10$ (Differenz zwischen einem ausgelagerten Zustand und dem entsprechenden abgeschreckten Zustand) mit steigendem Cu-Gehalt zunimmt (Abb. 4.10). Im abgeschreckten Zustand enthalten die Fe-Cu-Legierungen keine Cu-Ausscheidungen. Dies beweist, dass der Härteanstieg ausschließlich durch Cu-Ausscheidungen bedingt ist.

Man beobachtet zwischen den ersten zwei und den restlichen Fe-Cu-Legierungen einen „Sprung“ in der Härte (Abb. 4.10). Um an den Fe-Cu-Proben (mit 0.65 und 1.0 Gew.% Cu) kohärente Cu-Ausscheidungen einzustellen, waren vergleichsweise längere Auslagerungsdauern erforderlich gewesen als für die Proben mit höherem Cu-Gehalt, da das Härtemaximum für die ersten zwei Fe-Cu-Legierungen viel später auftritt. Um nicht durch eine längere Auslagerungsdauer kleine Mengen an teilkohärenten oder inkohärenten Cu-Ausscheidungen einzustellen, wurde die Auslagerungsdauer so kurz wie für die Proben mit einem höheren Cu-Gehalt (1.2 und 1.4 Gew.% Cu) gewählt. Aus diesem Grund, liegen in den Fe-Cu-Legierungen mit einem Cu-Gehalt von 0.65 und 1.0 Gew.% weniger Cu-Ausscheidungen vor, als erwartet (SANS-Messergebnisse - Abb. 4.3).

Aus den Härtemessungen lassen sich nach DIN 50 150 auf relativ einfache Weise Aussagen hinsichtlich anderer Festigkeitskennwerte ableiten, wie z. B. die Zugfestigkeitswerte ($R_m = 3.38 HV$) [1].

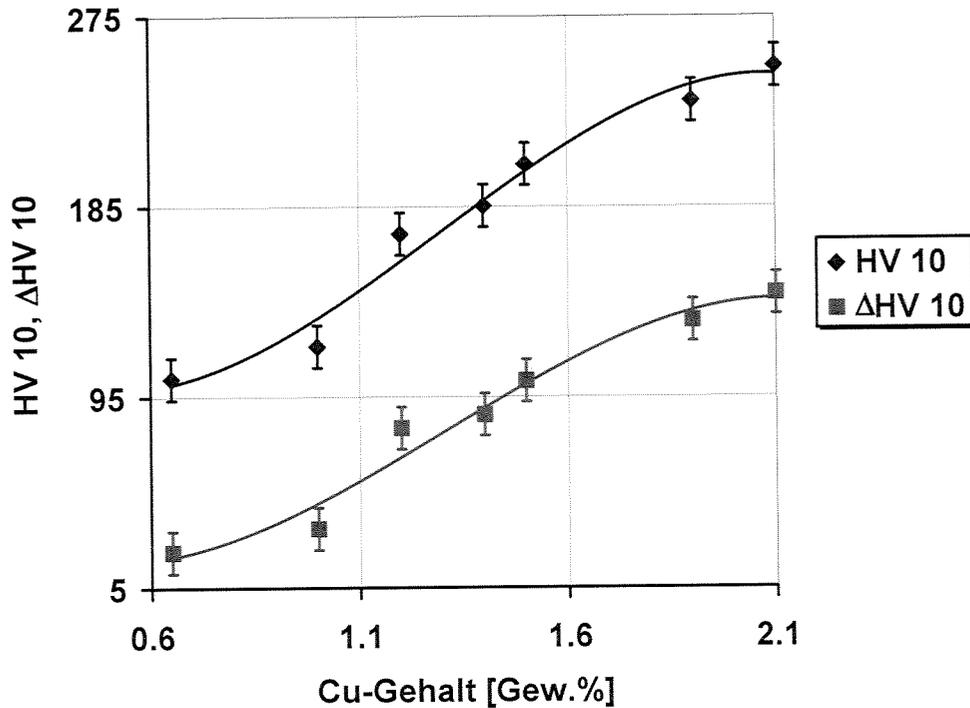


Abb. 4.10: Mechanische Härte und ihre Zunahme als Funktion des Cu-Gehaltes

4.5 Zusammenfassung zu den Referenzmethoden: röntgenographische Eigenspannungsmessungen, SANS, MFM und Vickers-Härtemessungen

Die röntgenographischen Eigenspannungsmessungen haben gezeigt, dass in den untersuchten Fe-Cu-Legierungen im abgeschreckten Zustand Abschreck-Druckeigenspannungen zwischen -210 MPa für die Legierung mit dem niedrigsten Cu-Gehalt und -290 MPa für die Legierung mit höchstem Cu-Gehalt vorliegen. Durch weitere röntgenographische Untersuchungen wurden an beiden Fe-Cu-Legierungen in ausgelagertem Zustand Eigenspannungswerte von -120 MPa bzw. -180 MPa ermittelt. Abzüglich der Abschreckspannungen ergeben sich Kohärenz-Zugeigenspannungswerte von mehr als 90 MPa für die Legierung mit dem niedrigsten Cu-Gehalt und von mehr als 110 MPa für die Legierung mit dem höchsten Cu-Gehalt. Unter Zugrundelegung dieser röntgenographischen Messergebnisse wurde abgeschätzt, dass die bedingt durch die Zunahme des Cu-Gehaltes maximale Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen höher als 20 MPa ist.

Um die Teilchengröße, die Teilchendichte und den Volumenanteil an ausgeschiedenen Cu-Teilchen zu bestimmen, wurden an den Fe-Cu-Legierungen SANS-Untersuchungen durchgeführt. Die SANS-Messergebnisse sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst (Kap. 4.2). Die an den Fe-Cu-Legierungen durchgeführten SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Zunahme des Cu-Gehaltes eine Zunahme der Teilchendichte

sowie des Volumenanteils an Cu-Ausscheidungen bewirkt hat, dass der Cu-Ausscheidungsradius kleiner als 4.4 nm ist und indirekt, dass die Cu-Ausscheidungen eine Kohärenz mit der α -Fe-Matrix aufweisen.

Um die Wechselwirkung zwischen kleinen, kohärenten Cu-Ausscheidungen und der magnetischen Struktur bildlich zu verdeutlichen, wurden an den Fe-Cu-Legierungen MFM-Untersuchungen durchgeführt. Die MFM-Untersuchungen ließen zwar keine Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen den Cu-Ausscheidungen und der magnetischen Struktur zu, aber auf die beim Abschrecken induzierten Druckeigenstressungen.

Die Zunahme der Menge an kleinen, kohärenten Cu-Ausscheidungen erhöht in Fe-Cu-Legierungen die Härte (~ 140 %). Feinverteilte kohärente Ausscheidungen werden von Versetzungen geschnitten. Die hierbei erfolgende Scherung der Teilchen mit gegenüber der Matrix veränderter Gitterabmessung und verändertem Schubmodul sowie der Zuwachs an Phasengrenzfläche erfordern eine erhöhte Kraft. Diese äußert sich in einer Zunahme der mechanischen Härte.

4.6 Mikromagnetischer Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen in nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen

Die Bloch-Wände wechselwirken mit den kohärenten Cu-Ausscheidungen durch unterschiedliche Mechanismen. Mittels mikromagnetischer Prüfverfahren werden die kohärenten Cu-Ausscheidungen direkt als **Fremdkörper** oder indirekt durch die **Kohärenz-Zugeigenstressungen** detektiert. Hierzu wurden die mikromagnetischen Untersuchungen sowohl im unbelasteten als auch im zugbelasteten Zustand durchgeführt. Eine Motivation zur Durchführung lastspannungsabhängiger mikromagnetischer Untersuchungen ergab sich aus dem Umstand, dass die untersuchten Fe-Cu-Proben herstellungsbedingt thermisch induzierte **Druckeigenstressungen** enthalten (siehe Kap. 3.2 und Kap. 4.1).

Um ausschließlich den Einfluss von kohärenten Cu-Ausscheidungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen untersuchen zu können, sollte der Einfluss dieser thermisch induzierten Druckeigenstressungen unterdrückt werden. Aus diesem Grund wurden zur Erzeugung eines druckspannungsfreien Zustandes sämtliche Fe-Cu-Proben einer Zuglastspannung gleicher Größenordnung und mit entgegengesetztem Vorzeichen im Vergleich zu den in den Proben bereits vorhandenen thermisch induzierten Druckeigenstressungen unterzogen.

Nach röntgenographischen Eigenstressmessungen betragen die bedingt durch das Abschrecken thermisch induzierten Druckeigenstressungen I. Art (σ^I) an der Probenoberfläche in Längsrichtung in der Legierung mit niedrigstem Cu-Gehalt (0.65 Gew.%) -210 MPa und in

der Legierung mit höchstem Cu-Gehalt (2.1 Gew.%) -290 MPa (siehe Kap. 4.1). Aus Gleichgewichtsgründen und, da an der Probenoberfläche im ausgelagerten Zustand Druckeigenstressungen vorliegen, enthalten die Proben über die Tiefe auch Zugeigenstressungen. Abb. 4.11 und Abb. 4.12 zeigen, dass über die Probentiefe die Eigenstressungen nicht konstant sind und, dass schon bei 0.5 mm unter der Probenoberfläche Zugeigenstressungen von ca. 150-200 MPa vorliegen.

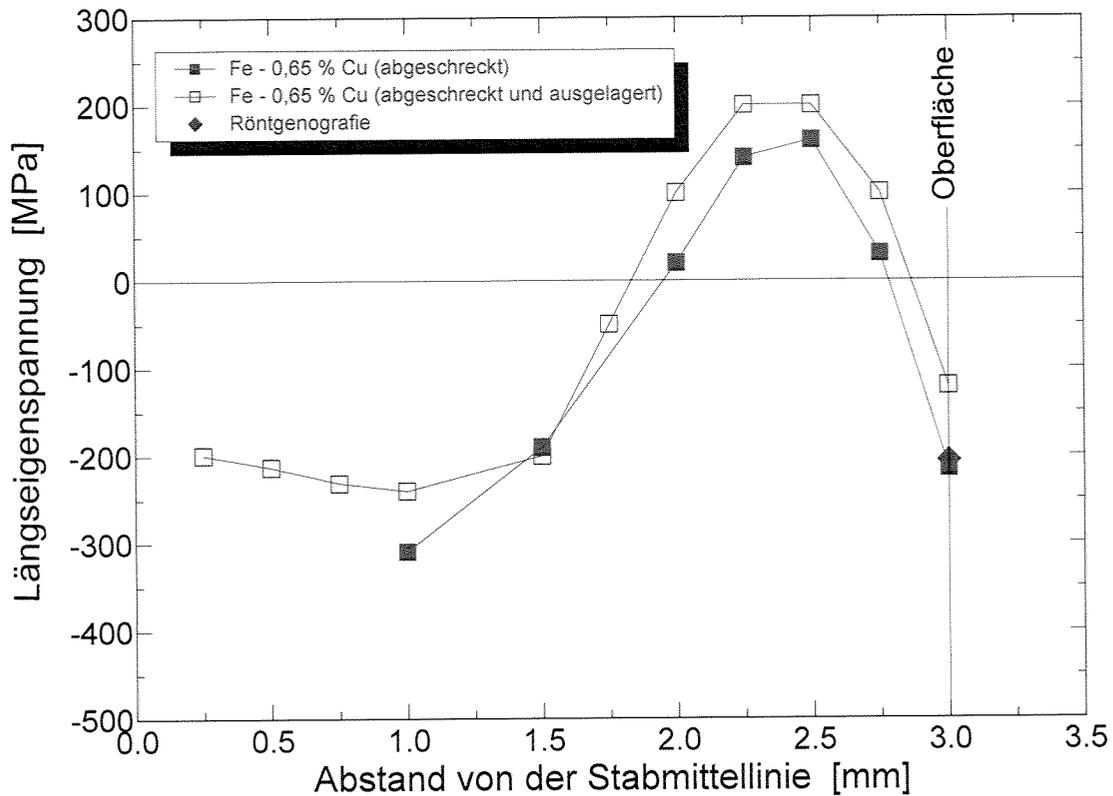


Abb. 4.11: Verteilung der Längseigenstressungen über die Probentiefe für die Fe-0.65 Gew.% Cu-Legierung jeweils im abgeschreckten und im abgeschreckten und ausgelagerten Zustand

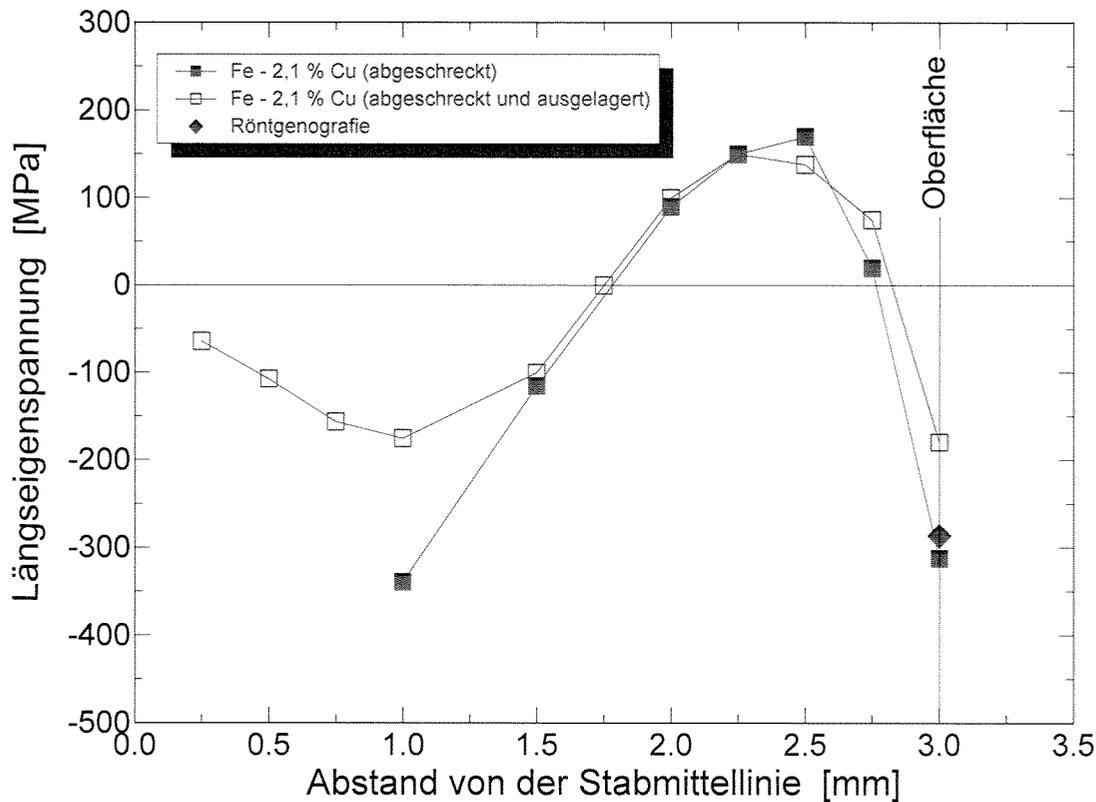


Abb. 4.12: Verteilung der Längseigenspannungen über die Probentiefe für die Fe-2.1 Gew.% Cu-Legierung jeweils im abgeschreckten und im abgeschreckten und ausgelagerten Zustand

Die berechnete Zugfestigkeit (siehe Kap. 2.1.2 und Kap. 4.4) liegt für die Legierung mit 0.65 Gew.% Cu bei ca. 340 MPa und für die Legierung mit 2.1 Gew.% Cu bei ca. 845 MPa. Die Werte der Streckgrenze liegen betragsmäßig unter den Werten der Zugfestigkeit. Um mikroplastische Verformungen zu vermeiden, darf die Summe aus den angelegten Zuglastspannungen und der bereits in den Proben vorhandenen Zugeigenspannungen sowohl lokal als auch integral nicht die Werte der Streckgrenze überschreiten. Deswegen wurden die mikromagnetischen Untersuchungen unter Zuglastspannung von bis zu 150 MPa durchgeführt. Da die Abschreck-Eigenspannungen mit steigendem Cu-Gehalt zunehmen, müssen die angelegten Zuglastspannungen ebenso mit steigendem Cu-Gehalt zunehmen. **Aus diesen Gründen kann angenommen werden, dass durch das Anlegen einer Zuglastspannung von 110 MPa für die Legierung mit 0.65 Gew.% Cu und von 150 MPa für die Legierung mit 2.1 Gew.% Cu die Druckeigenspannungen in Längsrichtung über die Gesamprobentiefe kompensiert werden.**

Die Wechselwirkungstiefe der mikromagnetischen Prüfverfahren ist deutlich größer (abhängig von der Magnetisierungsfrequenz und/oder vom Analysierfrequenzbereich bis zu 3 mm) [7] als die der röntgenographischen Eigenspannungsmessungen (ca. 10-20 μm) [55]. Bei den mikromagnetischen Prüfverfahren handelt es sich um integrale Messungen über die gesamte Wechselwirkungstiefe.

Neben den Eigenspannungen in Probenlängsrichtung beeinflussen auch die Radial- und die Umfangseigenspannungen die magnetische Struktur (insbesondere die 90°-Bloch-Wandbewegung) und dadurch die mikromagnetischen Prüfgrößen. Es wurde festgestellt, dass in beiden Fe-Cu-Proben sowohl die Radial- als auch die Umfangseigenspannungen im Bereich der Druckeigenspannungen, bei ca. 370 MPa liegen. Durch Interpolieren konnte man feststellen, dass in den restlichen Fe-Cu-Legierungen Radial- und Umfangseigenspannungen gleichen Betrages (370 MPa) vorliegen. Deshalb kann man den Einfluss der Radial- und Umfangseigenspannungen auf die magnetische Struktur für alle Fe-Cu-Legierungen als konstant ansehen. In der vorliegenden Arbeit wurden sämtliche Fe-Cu-Proben in Längsrichtung magnetisiert. Aus diesem Grund werden die mikromagnetische Messergebnisse neben dem Einfluss der kohärenten Cu-Ausscheidungen hauptsächlich die Eigenspannungen in Längsrichtung und nicht die Radial- oder die Umfangseigenspannungen abbilden.

4.6.1 Ferromagnetische Hysterese

Die Hysteresemessungen wurden bei einer Magnetisierungsfrequenz f_E von 0.02 Hz und einer maximalen magnetischen Wechselfeldamplitude H_{max} von 80 A/cm durchgeführt. Bedingt durch diese Messparameter wird mittels Hysteresemessungen die ganze Probentiefe abgefragt. Abb. 4.13 zeigt die Koerzitivfeldstärkewerte als Funktion des Cu-Gehaltes. Die Koerzitivfeldstärke ist ein Maß für die Behinderung der 180°-Bloch-Wandbewegung. Da die kohärenten Cu-Ausscheidungen als Fremdkörper die 180°-Bloch-Wandbewegung behindern, stellt die Koerzitivfeldstärke eine geeignete Prüfgröße für deren Nachweis dar. Der Grund für die niedrigen Koerzitivfeldstärkewerte ist das Verhältnis zwischen der Bloch-Wanddicke und dem Cu-Ausscheidungsdurchmesser. Der Fremdkörpereffekt erreicht ein Maximum, wenn der Cu-Ausscheidungsdurchmesser in der gleichen Größenordnung wie die Bloch-Wanddicke liegt und nimmt für größere Teilchen wieder ab. Da im vorliegenden Falle der mittlere Durchmesser der kohärenten Cu-Ausscheidungen viel kleiner (2-4 nm) als die Dicke der 180°-Bloch-Wand (50-100 nm) ist, ist die Wechselwirkungsintensität niedrig, das heißt die H_C -Werte sind betragsmäßig niedrig.

Die SANS-Untersuchungen (Kap. 4.2) haben gezeigt, dass die Zunahme des Cu-Gehaltes in den Fe-Cu-Legierungen eine geringe Änderung des mittleren Cu-Ausscheidungsdurchmessers bewirkt. Dies bedeutet, dass die Zunahme der Koerzitivfeldstärke keine Zunahme des Durchmessers widerspiegelt. Der Anstieg der H_C -Werte um ca. 50 % mit steigendem Cu-Gehalt spiegelt lediglich die Zunahme des Volumenanteils an Cu-Teilchen wider. Da der Einfluss der Abschreck-Druckeigenspannungen unterdrückt wurde, ist der Anstieg der H_C -Werte mit steigendem Cu-Gehalt hauptsächlich auf den Fremdkörpereffekt zurückzuführen. Grund für die Zunahme der Koerzitivfeldstärke ist die mit der Menge an Cu-Ausscheidungen zunehmende Behinderung der 180°-Bloch-Wandbewegung,

die analog zur Behinderung der Versetzungsbewegung abläuft (Kap. 2.3.1). Die Kohärenz-Zugeigenspannungen haben kaum Einfluss auf die H_C -Werte. Dies liegt daran, dass die 180° -Bloch-Wandbewegung durch die Kohärenz-Zugeigenspannungen nicht behindert wird, da sie nur kurz reichweitige Eigenspannungsfelder besitzen.

Zwischen der gemessenen Koerzitivfeldstärke und dem Cu-Gehalt wurde folgender, mathematischer Zusammenhang ermittelt: $H_C = a(\%Cu)^3 - 4.3a(\%Cu)^2 + 5.3a(\%Cu) - 2.7a$. Für die im Rahmen der Dissertation hergestellten und untersuchten Fe-Cu-Legierungen gilt $a = -1$. Dieser mathematische Zusammenhang gilt ausschließlich für Fe-Cu-Legierungen, wie sie im Rahmen vorliegender Dissertation hergestellt wurden sowie für die hier verwendeten Messparameter und für den verwendeten Versuchsaufbau (Siehe Kap. 2.3.7).

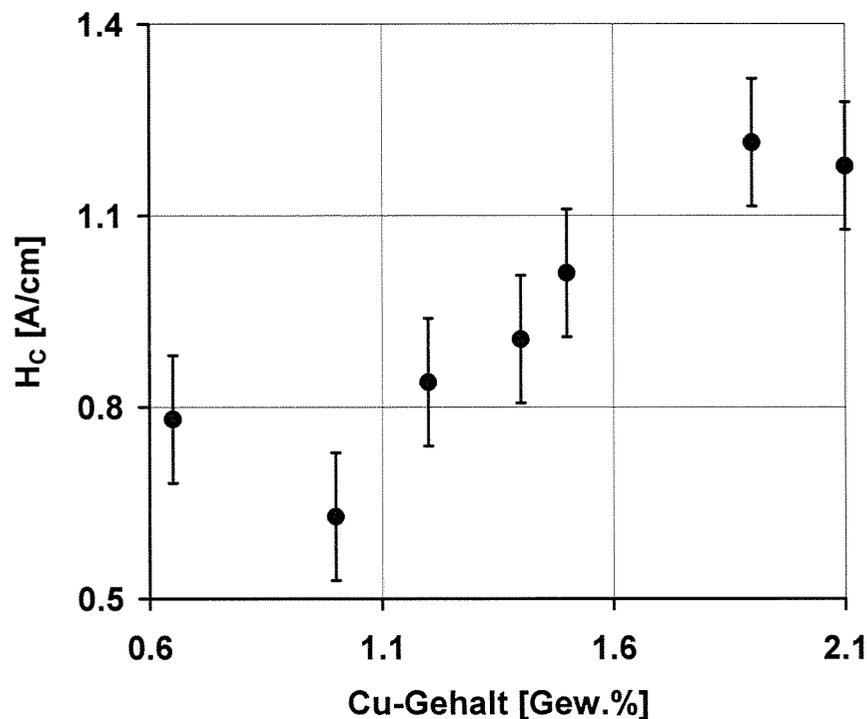


Abb. 4.13: H_C -Werte als Funktion des Cu-Gehaltes

Eine weitere aus der Hysteresekurve abgeleitete Prüfgröße, die empfindlich auf die Änderungen der Mikrostruktur reagiert, ist die relative magnetische Permeabilität. Die magnetische Permeabilität kann aus der Steigung der Hysteresekurve z. B. im Bereich der Koerzitivfeldstärke (μ_{rC}) berechnet werden. Die Steigung der Hysteresekurve ist ein Maß für die für Ummagnetisierungsprozesse benötigte Magnetfeldstärke. Abb. 4.15 zeigt die Prüfgröße μ_{rC} als Funktion des Cu-Gehaltes. Man beobachtet, dass die Prüfgröße μ_{rC} mit steigendem Cu-Gehalt abnimmt. Die Abnahme der magnetischen Permeabilität mit steigender Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen ist auf eine Abnahme der Beweglichkeit der Bloch-Wände zurückzuführen, was sich in einer Verschiebung der Ummagnetisierungsprozesse zu höheren Magnetfeldstärken äußert. Folglich wird die Hysteresekurve immer flacher (Abb. 4.14),

d.h. die magnetische Permeabilität nimmt mit zunehmendem Cu-Gehalt ab. Anders ausgedrückt: mit steigender Menge an Cu-Ausscheidungen wird das Material magnetisch härter, d.h. magnetisch weniger permeabel. Die relative magnetische Permeabilität berechnet im Koerzitivfeldstärkebereich μ_{rc} wird hauptsächlich durch die 180°-Bloch-Wände beeinflusst. Dies bedeutet, dass die relative magnetische Permeabilität μ_{rc} ein Maß für den Fremdkörpereffekt der kohärenten Cu-Ausscheidungen darstellt. Die Abnahme der μ_{rc} -Werte als Funktion des Cu-Gehaltes beträgt 33 %.

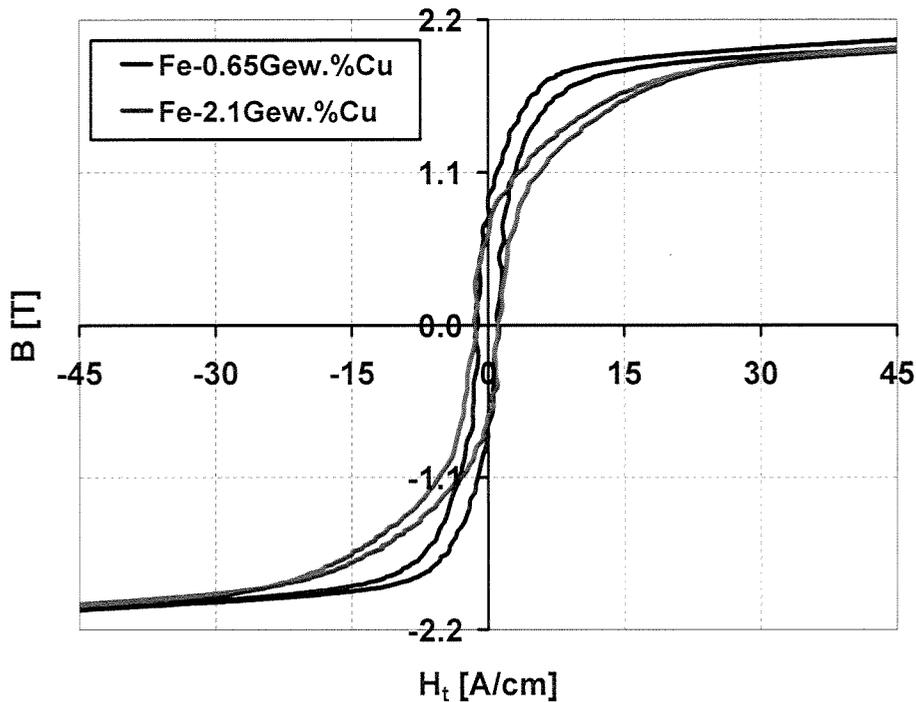


Abb. 4.14: Einfluss der Zunahme des Cu-Gehaltes auf die ferromagnetische Hystereseurve

Im Falle der hergestellten und untersuchten Fe-Cu-Legierungen wurde zwischen der gemessenen relativen magnetischen Permeabilität und dem Cu-Gehalt folgender, mathematischer Zusammenhang ermittelt: $\mu_{rc} = ab(\%Cu)^3 - ab(2\%Cu)^2 + 6ab(\%Cu) - 7.4ab$, wobei: $a = -1$ und $b = 740.4$. Dieser mathematische Zusammenhang gilt ebenfalls ausschließlich für Fe-Cu-Legierungen, wie sie im Rahmen vorliegender Dissertation hergestellt wurden sowie für die hier verwendeten Messparameter und für den verwendeten Versuchsaufbau (Siehe Kap. 2.3.7).

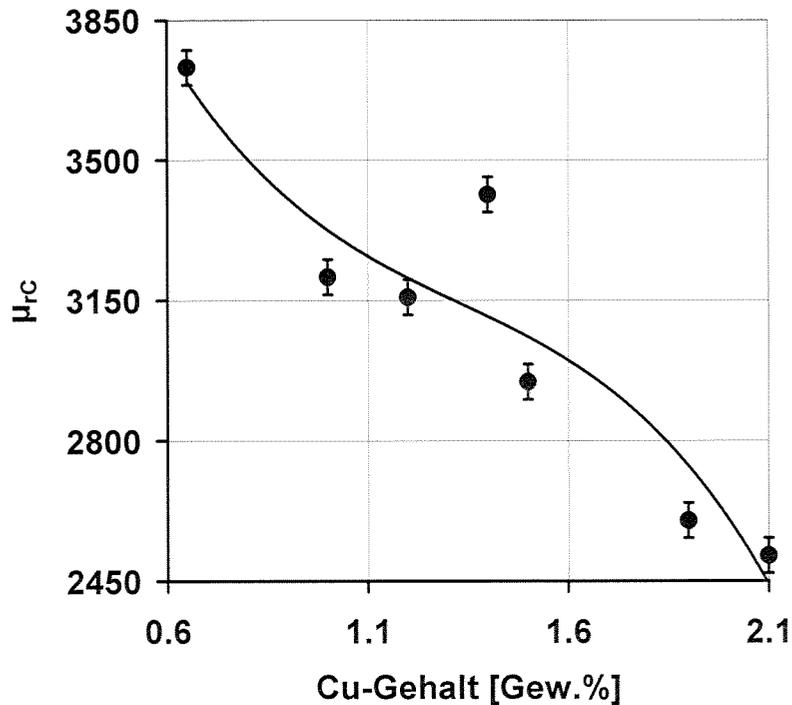


Abb. 4.15: Aus der Hysteresekurve abgeleitete relative magnetische Permeabilität im Bereich von H_C (μ_{rc}) als Funktion des Cu-Gehaltes

4.6.2 Magnetisches Barkhausenrauschen und Oberwellenanalyse im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke

Die Fe-Cu-Proben wurden mit konstanter Magnetisierungsamplitude (5 A/cm) und Magnetisierungsfrequenz (40 Hz) im Analysierfrequenzbereich 1-10 kHz vermessen. Bedingt durch diese Messparameter hat das Barkhausenrauschen eine Wechselwirkungstiefe von ca. 142 μm und die Oberwellenanalyse von ca. 720 μm [7].

Die Barkhausenrauschmessungen haben gezeigt, dass die Zunahme des Volumenanteils an ausgeschiedenem Kupfer keinen Einfluss auf die maximale Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) hat, da zwei gegenläufige Effekte vorliegen:

- 1) die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen bewirkt eine Abnahme des Teilchenabstandes. Dabei nimmt die Amplitude der Barkhausenrausch-Sprünge ab, da die 180°-Bloch-Wände schneller eine Gleichgewichtslage finden. Dies bewirkt eine Abnahme der maximalen Barkhausenrauschamplitude.
- 2) Die Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen herrührend von den kohärenten Cu-Ausscheidungen wirkt auf die 180°-Bloch-Wände wie die Zunahme der Zuglastspannungen (Kap. 2.3.1.1.3), d.h. sie bewirken eine Zunahme der Dichte an 180°-Bloch-Wänden und dadurch eine Zunahme der Prüfgröße M_{MAX} .

Diese zwei Effekte gleichen sich aus, was den Verlauf der Prüfgrößen M_{MAX} erklärt. Ähnliche Ergebnisse wurden in [57] am Stahl 1.25Cr-0.50Mo erzielt.

Abb. 4.16 zeigt die Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve bei 25 % ($\Delta H_{25\%}$) der maximalen Barkhausenrauschamplitude als Funktion des Cu-Gehaltes. Die Prüfgröße $\Delta H_{25\%}$ spiegelt die 90°-Bloch-Wandbewegung sowie die Drehprozesse wider. Die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen bewirkt eine Abnahme der Prüfgrößen $\Delta H_{25\%}$ (Abb. 4.16). Die Erklärung hierfür ist: die Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen herührend von den kohärenten Cu-Ausscheidungen wirkt auf die 90°-Bloch-Wände wie die Zunahme der Zuglastspannungen (Verschiebung des Kniebereiches zu niedrigeren Magnetfeldstärken – Kap. 2.3.1), was zur Abnahme der Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve mit steigendem Cu-Gehalt führt.

Zwischen den Prüfgrößen $\Delta H_{25\%}$ und dem Cu-Gehalt wurden mathematische Zusammenhänge ermittelt, welche ebenfalls durch Polynome 3. Grades beschrieben werden können. Für $\Delta H_{25\%}$ gilt: $\Delta H_{25\%} = 3c(\%Cu)^3 - c(\%Cu)^2 - 27.3c(\%Cu) + 110c$. Für die im Rahmen der vorliegenden Dissertation hergestellten und untersuchten Fe-Cu-Legierungen gilt: $c = 0.08$. Diese mathematischen Zusammenhänge gelten ausschließlich für Fe-Cu-Legierungen, wie sie im Rahmen vorliegender Dissertation hergestellt wurden sowie die hier verwendeten Messparameter und für den verwendeten Versuchsaufbau (Siehe Kap. 2.3.7).

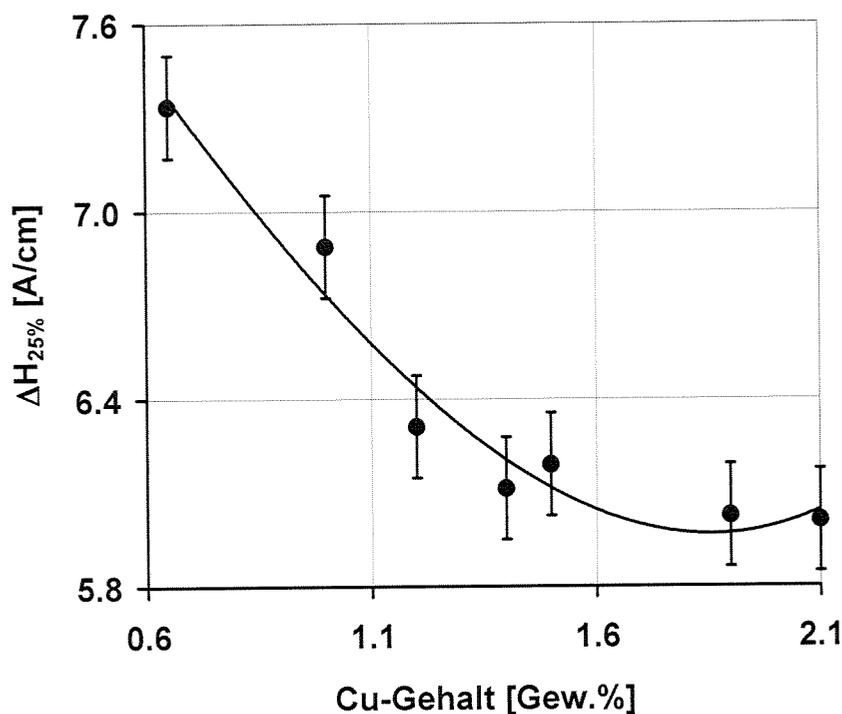


Abb. 4.16: Die Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve bei 25 % ($\Delta H_{25\%}$) der maximalen Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) als Funktion des Cu-Gehaltes

Abb. 4.17 zeigt den aus der Oberwellenanalyse ermittelten Klirrfaktor (K) als Funktion des Cu-Gehaltes. Mit steigendem Cu-Gehalt verändert sich die Mikrostruktur und damit die Do-

mänenstruktur. Die Veränderung der Domänenstruktur wiederum beeinflusst die Form der Hysteresekurve (Abb. 4.14) und somit auch den Klirrfaktor.

Der Zusammenhang zwischen dem gemessenen Klirrfaktor und dem Cu-Gehalt, wird durch folgendes Polynom 3. Grades beschrieben: $K = 5ac[11(\%Cu)^3 - 51(\%Cu)^2 + 82(\%Cu) - 57]$, wobei $a = -1$ und $c = 0.08$. Dieser mathematische Zusammenhang gilt ausschließlich für Fe-Cu-Legierungen, wie sie im Rahmen vorliegender Dissertation hergestellt wurden sowie für die hier verwendeten Messparameter und für den verwendeten Versuchsaufbau (Siehe Kap. 2.3.7).

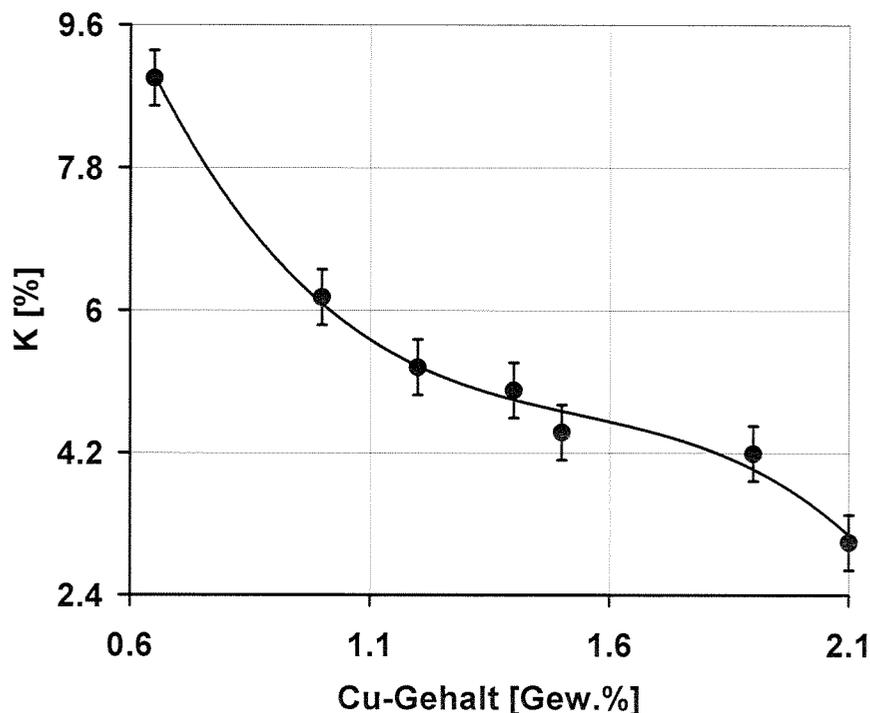


Abb. 4.17: Aus der Oberwellenanalyse ermittelter Klirrfaktor als Funktion des Cu-Gehaltes

4.6.3 Wirbelstromimpedanzmessungen

Zum Nachweis der Cu-Ausscheidungen in Fe-Cu-Legierungen mit Wirbelstrom-Prüftechnik wurde ein HF-Transformator mit den entmagnetisierten Fe-Cu-Proben als Transformator kern benutzt. Die Sendespule wurde mit einer hochfrequenten sinusförmigen Spannung konstanter Amplitude gespeist, das Empfangssignal um 20 dB verstärkt. Die Effizienz dieses Transformators hängt im Wesentlichen von den Verlusten im Spulenkern ab, die durch Permeabilität und Leitfähigkeit des Probenmaterials bestimmt werden. Änderungen in der Amplitude der aufgezeichneten Induktionsspannung repräsentieren demnach Änderungen in der Leitfähigkeit und der Permeabilität des Materials. Die Speisespannung der Primärspule wurde so gewählt, dass sich im Leerlaufbetrieb des Übertragers eine definierte Amplitude der Induktionsspannung an der Sekundärspule ergibt. Die Messungen der Wirbelstromimpedanz

zeigen eine Abnahme der sekundärseitig induzierten Spannung (U_i) mit steigendem Cu-Gehalt (Abb. 4.18), was sich mit einer Zunahme der Wirbelstromverluste im Spulenkern erklärt.

Die elektrische Leitfähigkeit ist proportional zur Konzentration der freien Elektronen und deren Beweglichkeit. Die Elektronen werden an den Gitterstörungen gestreut, was eine Abnahme der mittleren Elektronengeschwindigkeit bewirkt. Dadurch nimmt die elektrische Leitfähigkeit eines Materials ab. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen (zunehmende Anzahl an Gitterstörungen) die elektrische Leitfähigkeit abnimmt [1, 49]. Die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen bewirkt ebenfalls eine Abnahme der relativen magnetischen Permeabilität im Bereich der Koerzitivfeldstärke (Abb. 4.15).

Das Fehlerband der Prüfgröße U_i entspricht der Zeichengröße. Ähnliche Messergebnisse wurden in [2] erhalten. Für die untersuchten Fe-Cu-Legierungen gilt zwischen der sekundärseitig induzierten Spannung U_i und dem Cu-Gehalt: $U_i = 3.5c[(\%Cu)^3 + 3(\%Cu)] + a[(\%Cu)^2 - 1]$, wobei $a = -1$ und $c = 0.08$. Dieser mathematische Zusammenhang gilt ausschließlich für Fe-Cu-Legierungen, wie sie im Rahmen vorliegender Dissertation hergestellt wurden sowie für die hier verwendeten Messparameter und für den verwendeten Versuchsaufbau (Siehe Kap. 2.3.7).

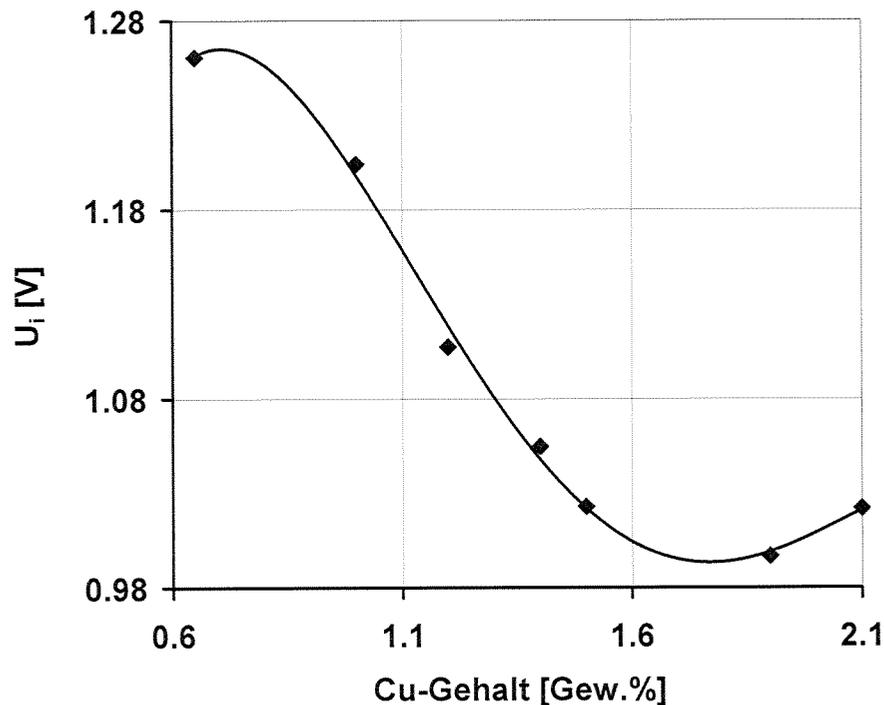


Abb. 4.18: Sekundärseitig induzierte Spannung (U_i) als Funktion des Cu-Gehaltes

4.6.4 Ermittlung von Kohärenz-Zugeigensspannungsänderungen

Zur quantitativen Bestimmung der durch die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen bedingten Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen wurden lastspannungsabhängige mikromagnetische Untersuchungen durchgeführt.

Im Rahmen eines DFG-Forschungsvorhabens [6] wurde ein Verfahrensansatz zur Ermittlung von thermisch induzierten Mikroigenspannungen II. Art entwickelt, der im Rahmen eines GRS-BMBF-Forschungsvorhabens bzgl. der Ermittlung von Änderungen der Mikroigenspannungen II. und III. Art getestet wurde [2]. Dieses Verfahren basiert auf der Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) und der quasi statischen Längsmagnetostriktion (λ_L). Dazu wird das Maximum der Barkhausenrauschamplitude als Funktion zunehmender Zuglastspannungen aufgenommen. Die Kurve durchläuft ein magnetostriktiv bedingtes Maximum (Abb. 4.19). Die Verschiebung dieses Maximum längs der Zugspannungsachse ist ein Maß für die Mikroigenspannungsänderung [2, 6].

Im Falle der unlegierten Stähle [6] sowie des mikrolegierten Stahls WB 36 [2] wurde eine Korrelation zwischen der Lastspannungsabhängigkeit des magnetischen Barkhausenrauschens und der quasi statischen Längsmagnetostriktion beobachtet (Abb. 4.19). Der Lastspannungswert, bei welchem die maximale Amplitude des Barkhausenrauschens anfängt abzunehmen, ist der Lastspannungswert, bei welchem die Längsmagnetostriktionskurve ausschließlich im negativen Bereich verläuft [2, 6]. Das entwickelte Prüfverfahren ermöglicht eine quantitative Eigenspannungsmessung ohne Kalibrierung mit einem Referenzverfahren wie z. B. dem röntgenographischen Eigenspannungsverfahren.

In [6] wurde festgestellt, dass eine Zunahme der thermisch induzierten Mikro-Zugeigenspannungen II. Art zur Verschiebung der $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurve längs der Lastspannungsachse zu niedrigeren Zuglastspannungswerten führt. Im Falle der Fe-Fe₃C-Proben (mit 1.1 bis 2.2 Gew.% Fe₃C) weist die α -Fe-Matrix einen um ca. $12 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ **größeren** Wärmeausdehnungskoeffizient als die Fe₃C-Teilchen auf. Es wurden thermisch induzierte Mikro-Zugeigenspannungen in der α -Fe-Matrix von 50 bis 80 MPa gemessen (abhängig vom Zementitgehalt der Proben).

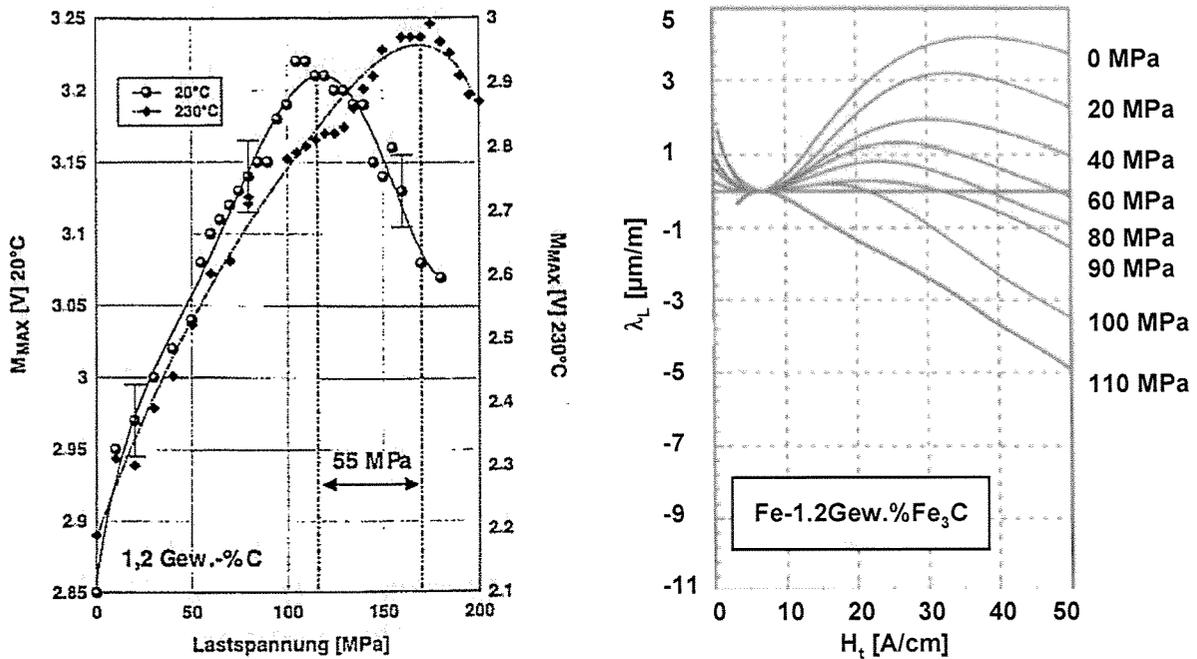


Abb. 4.19: $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurven bei 20 °C und bei der Curietemperatur des Zementits (links) und Längsmagnetostruktionskurven unter verschiedenen Lastspannungen bei 20 °C (rechts) eines unlegierten Stahls mit 1.2 Gew.% Fe_3C [6]

Im Falle des Fe-Cu-Systems sowie des Stahl WB 36 weist die α -Fe-Matrix einen um ca. $4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ **kleineren** Wärmeausdehnungskoeffizient als die Cu-Teilchen auf, was zu thermisch induzierten Mikro-**Druckeigenspannungen** in der α -Fe-Matrix führt. Aus diesem Grund sind im Falle des Fe-Cu-Systems für vergleichbare Cu-Gehalte betragsmäßig kleinere thermisch induzierte Mikro-Druckeigenspannungen zu erwarten.

Eine Zunahme der durch die Cu-Ausscheidungen bedingten thermisch induzierten Mikro-Druckeigenspannungen bewirkt eine Verschiebung der $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurve längs der Lastspannungsachse zu höheren Zuglastspannungswerten.

Abb. 4.20 zeigt den Verlauf der maximalen Amplitude des Barkhausenrauschens (M_{MAX}) unter Zuglastspannungen für zwei unterschiedliche Mikro-eigenspannungszustände der Stahlgüte WB 36. Der betriebsbeanspruchte Zustand enthält eine hohe Menge an Cu-Ausscheidungen (0.65 Gew.%) und der betriebsbeanspruchte und erholungsgeglühte Zustand enthält eine niedrigere Menge an Cu-Ausscheidungen (0.35 Gew.%). Die unterschiedliche Menge an Cu-Ausscheidungen führt zu einem Mikro-eigenspannungsunterschied von 11 MPa (Abb. 4.20). Dieser Wert entsteht durch die Überlagerung von Kohärenz-Zugeigenspannungen mit den thermisch induzierten Druckeigenspannungen I. und II. Art. Da sich im Falle des Stahls WB 36 die $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurven zu niedrigeren Zuglastspannungswerten verschieben, ist zu erwarten, dass die Kohärenz-Zugeigenspannungen größer als die thermisch induzierten Druckeigenspannungen I. und II. Art sind.

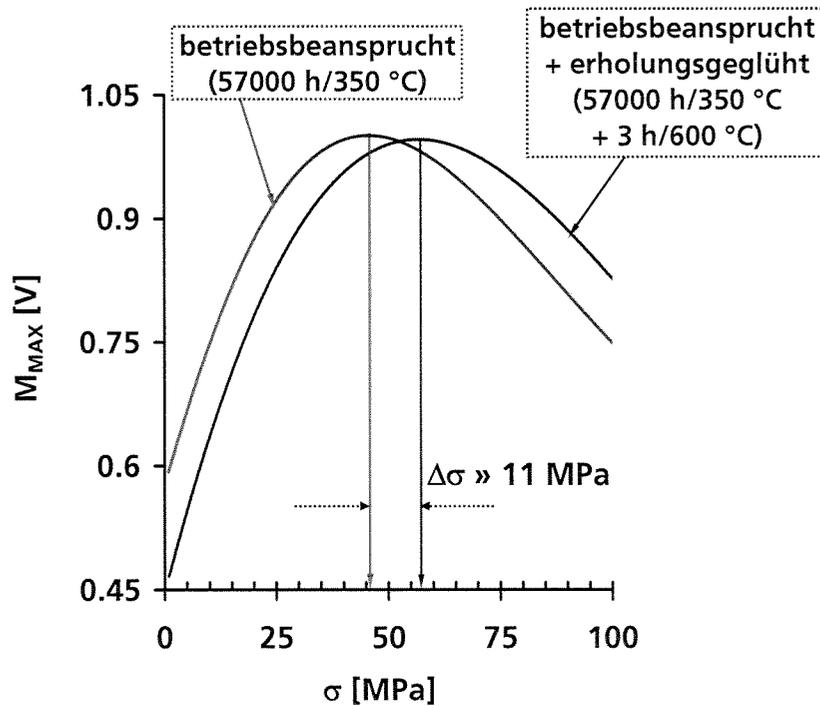


Abb. 4.20: Gemessene Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude für zwei Zustände des Stahls WB 36, Schmelze E 59

Die Mehrzahl der bislang untersuchten ferritisch/perlitischen bzw. bainitischen Stähle zeigt im eigenspannungsfreien Zustand eine Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude wie in Abb. 4.21 skizziert [2, 6, 7, 58]. Der Lastspannungswert, bei welchem die Zunahme der Prüfgröße M_{MAX} beginnt (σ_{MIN} - Abb. 4.21), gibt somit diejenige Spannung an, die notwendig ist, um die 180° -Bloch-Wände von den Gitterdefekten loszureißen. Die Kohärenz-Zugeigenspannungen hängen von der Dichte an kohärenten Cu-Ausscheidungen ab. Dies bedeutet, dass die Lage des Minimums der $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurve ein Maß für die Kohärenz-Zugeigenspannungen ist.

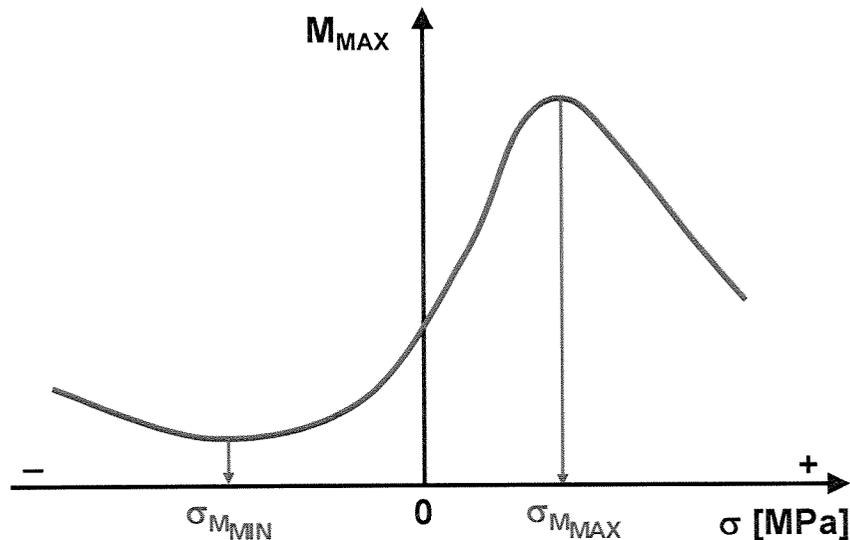


Abb. 4.21: Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude eines ferromagnetischen Materials (schematisch)

Eine Zunahme der Defektdichte bewirkt eine Zunahme des Lastspannungswertes, bei welchem die Prüfgröße M_{MAX} zuzunehmen beginnt, da eine höhere Lastspannung benötigt wird um eine 180° -Bloch-Wandbewegung zu bewirken (Abb. 4.22). Die SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zunahme des Cu-Gehaltes eine Zunahme der Dichte an kohärenten Cu-Ausscheidungen bewirkt. Dies bedeutet, dass die Verschiebung des Minimums der $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurve längs der Lastspannungsachse ein Maß für die Änderung der Kohärenz-Zugeigenspannungen ist.

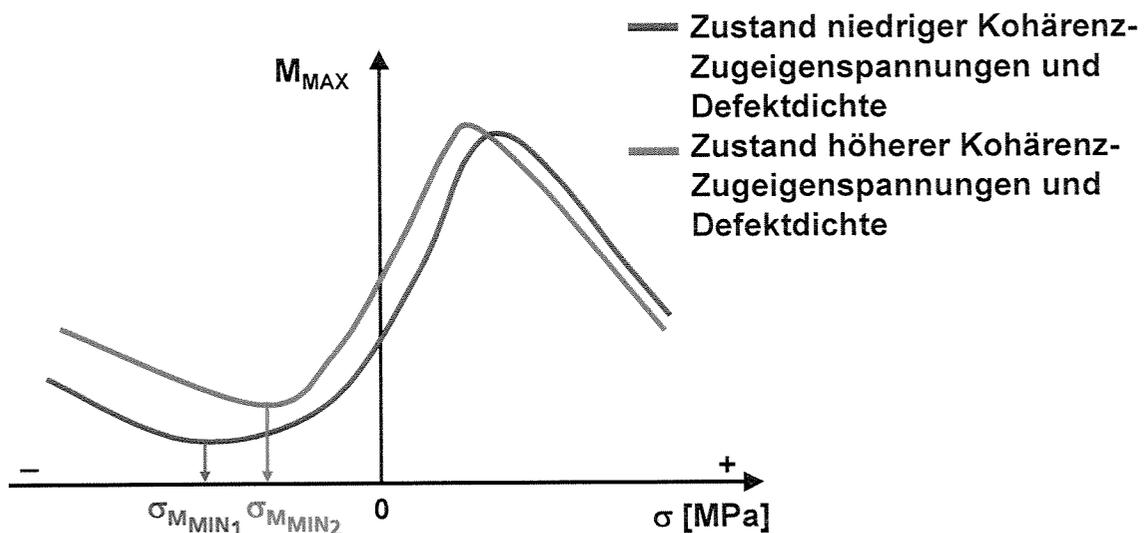


Abb. 4.22: Einfluss der Änderung des Mikro-Zugeigenspannungszustandes auf die Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude (schematisch)

Hypothese: Da im vorliegenden Fall sämtliche Fe-Cu-Proben unter Druckeigenspannungen stehen, wären sehr hohe Zuglastspannungen notwendig, um das in der Abb. 4.22 skizzierte

Maximum zu durchlaufen. Aus diesem Grund ist der in der Abb. 4.23 skizzierte Verlauf zu erwarten.

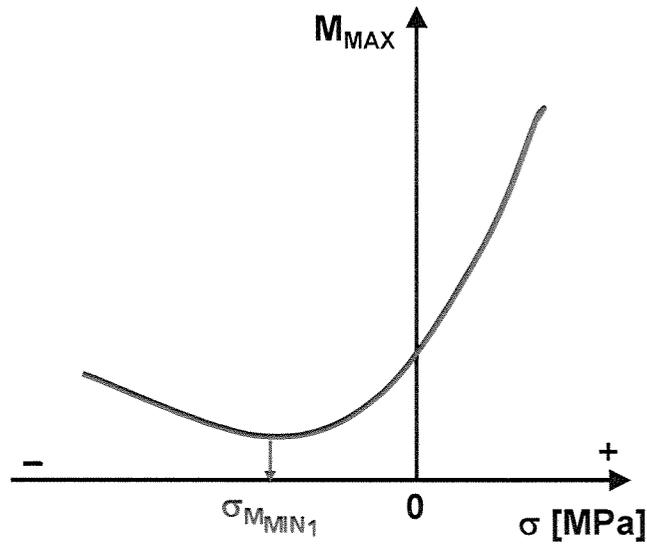


Abb. 4.23: Lastspannungsabhängigkeit der Barkhausenrauschamplitude eines ferromagnetischen Materials, welches Drucklastspannungen enthält (schematisch)

Tatsächlich gemessen wird aber der in Abb. 4.24 dargestellte Kurvenverlauf. Wie Abb. 4.24 zeigt, durchlaufen die $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurven tatsächlich ein Minimum und kein Maximum, womit sich die o. g. Hypothese bestätigt. Die Prüfgröße σ_{MMIN} lässt sich mit einer Genauigkeit von ± 2 MPa bestimmen.

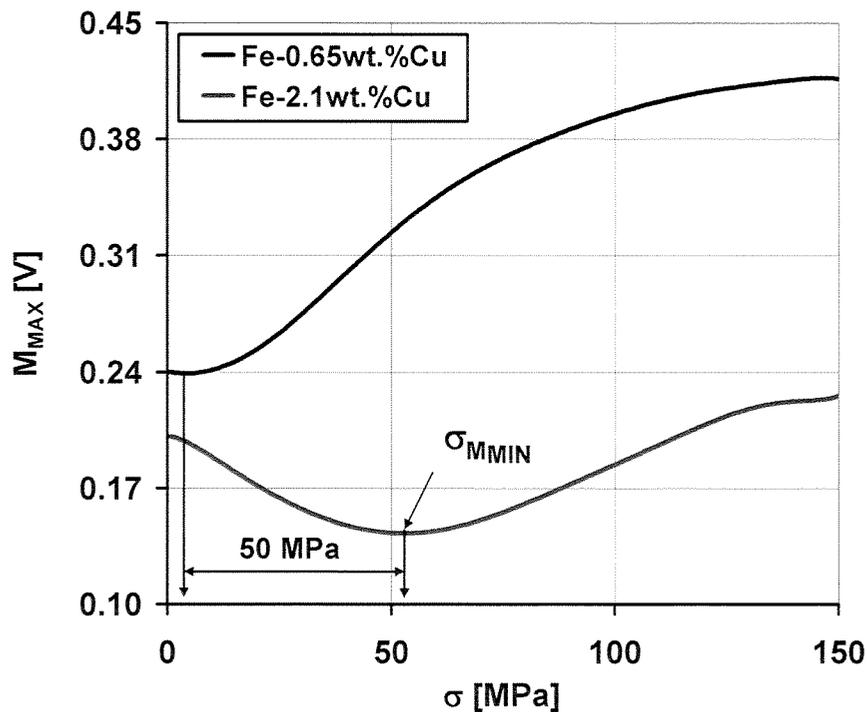


Abb. 4.24: Gemessene $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurven entsprechend dem in Abb. 4.22 und Abb. 4.23 dargestellten Verhalten

Abb. 4.25a und Abb. 4.25b zeigen die Längsmagnetostruktionskurven bei verschiedenen Zuglastspannungen für die beiden Fe-Cu-Legierungen Fe-0.65 Gew.% Cu und Fe-2.1 Gew.% Cu. Man beobachtet, dass sich die Längsmagnetostraktion mit zunehmender Zuglastspannung zu niedrigeren Werten hin verschiebt. Dies ist auf eine Abnahme der Menge an magnetostriktiv aktiven 90° -Bloch-Wänden zurückzuführen. Man beobachtet, dass die Längsmagnetostruktionskurve im Zuglastspannungsintervall von 25 bis zu 150 MPa für keine der Fe-Cu-Legierungen vollständig im negativen Bereich verläuft. Das Verhalten der Längsmagnetostruktion unter Zuglastspannungen bestätigt das Verhalten der Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude: da die Längsmagnetostruktionskurve sowohl für die Fe-0.65 Gew.% Cu-Legierung als auch für die Fe-2.1 Gew.% Cu-Legierung beim Anlegen der Zuglastspannungen von bis zu 150 MPa nicht vollständig im negativen Bereich verläuft, durchläuft die Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude bei Zuglastspannungen von bis zu 150 MPa kein magnetostriktiv bedingtes Maximum.

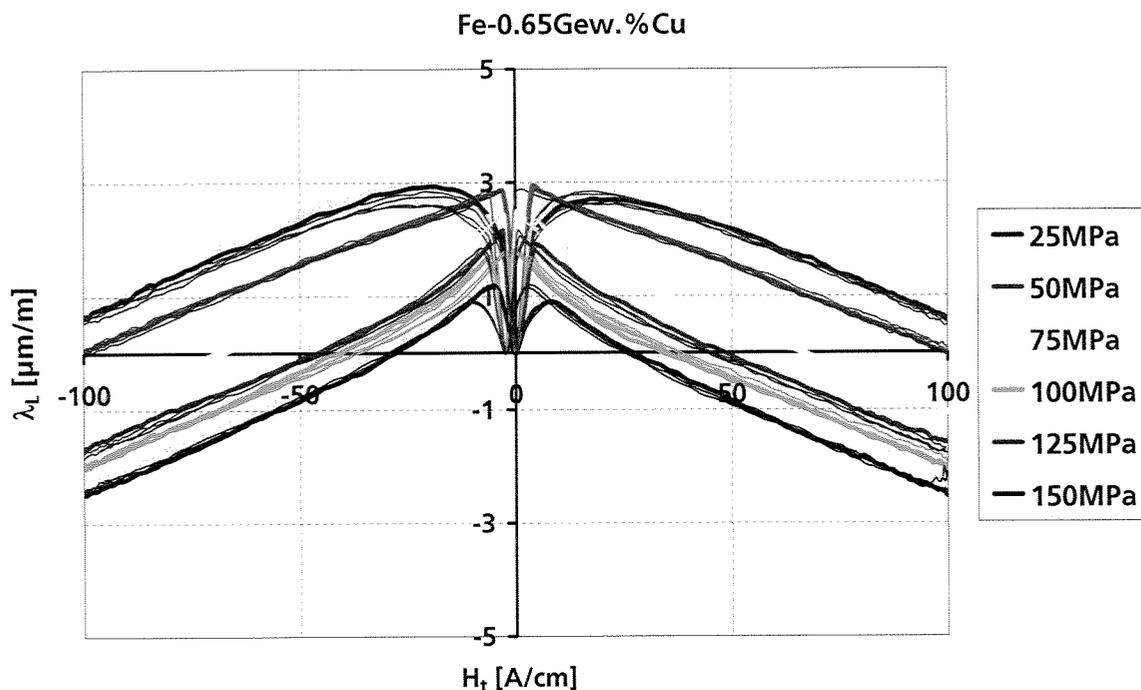


Abb. 4.25a: Längsmagnetostruktionskurven unter verschiedenen Lastspannungen für Fe-0.65 Gew.% Cu-Legierung

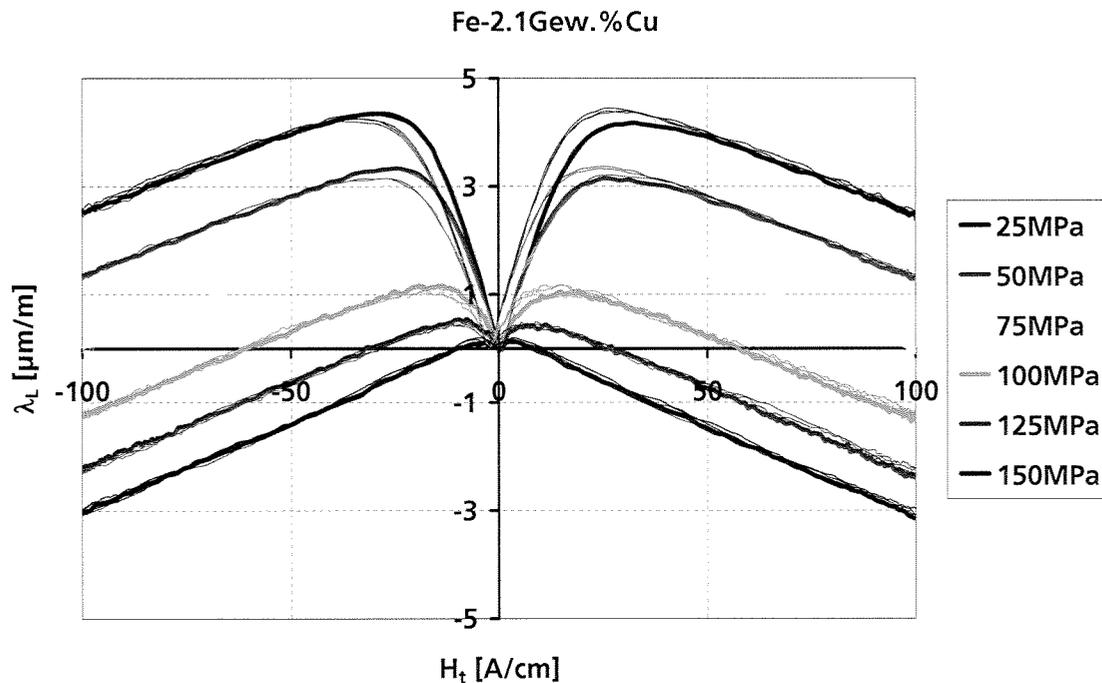


Abb. 4.25b: Längsmagnetostruktionskurven unter verschiedenen Lastspannungen für Fe-2.1 Gew.% Cu-Legierung

Die Verschiebung der σ_{MMIN} -Werte längs der Lastspannungsachse zwischen der Fe-Cu-Legierung mit 0.65 Gew.% Cu und der Fe-Cu-Legierung mit 2.1 Gew.% Cu beträgt ca. 50 MPa. Gemäß Abb. 4.22 entspricht diese Verschiebung einer Änderung der Dichte an kohärenten Cu-Ausscheidungen und der damit verbundenen Kohärenz-Zugeigenspannungen von 50 MPa (Abb. 4.24), was mit den röntgenographisch bestimmten Kohärenz-Zugeigenspannungswerten (20 ± 25 MPa – Kap. 4.1) übereinstimmt [56].

Abb. 4.26 stellt für alle untersuchten Fe-Cu-Legierungen die aus der Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) ermittelte Prüfgröße σ_{MMIN} als Funktion des Cu-Gehaltes dar. Wie erläutert, nimmt die Prüfgröße σ_{MMIN} mit steigendem Cu-Gehalt zu, was mit der Zunahme der Dichte an kohärenten Cu-Ausscheidungen und der damit verbundenen Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen zu erklären ist.

Tendenziell weist die Prüfgröße σ_{MMIN} mit steigendem Cu-Gehalt einen ähnlichen Verlauf wie die Koerzitivfeldstärke auf (Abb. 4.13). Dies liegt daran, dass beide Prüfgrößen ein Maß für die Dichte an Cu-Ausscheidungen und die damit verbundene Behinderung der 180° -Bloch-Wandbewegung sind: die Koerzitivfeldstärke ist die benötigte Magnetfeldstärke, um die 180° -Bloch-Wände von den kohärenten Cu-Ausscheidungen loszureißen, die Prüfgröße σ_{MMIN} ist die benötigte Zuglastspannung, um die 180° -Bloch-Wände von den kohärenten Cu-Ausscheidungen loszureißen. Ähnlich wie bei sämtlichen anderen mikromagnetischen Prüfgrößen, lässt sich der Zusammenhang zwischen der aus der gemessenen $M_{\text{MAX}}(\sigma)$ -Kurven abgeleiteten Prüfgröße σ_{MMIN} und dem Cu-Gehalt ebenfalls durch ein Polynom 3. Grades be-

schreiben: $\sigma_{MIN} = ac \left[4(\%Cu)^3 - (4\%Cu)^2 + 15(\%Cu) - 5 \right]$, wobei $a = -1$ und $c = 0.08$. Dieser mathematische Zusammenhang gilt ebenfalls ausschließlich für Fe-Cu-Legierungen, wie sie im Rahmen vorliegender Dissertation hergestellt wurden, für die hier verwendeten Messparameter und für den verwendeten Versuchsaufbau (Siehe Kap. 2.3.7).

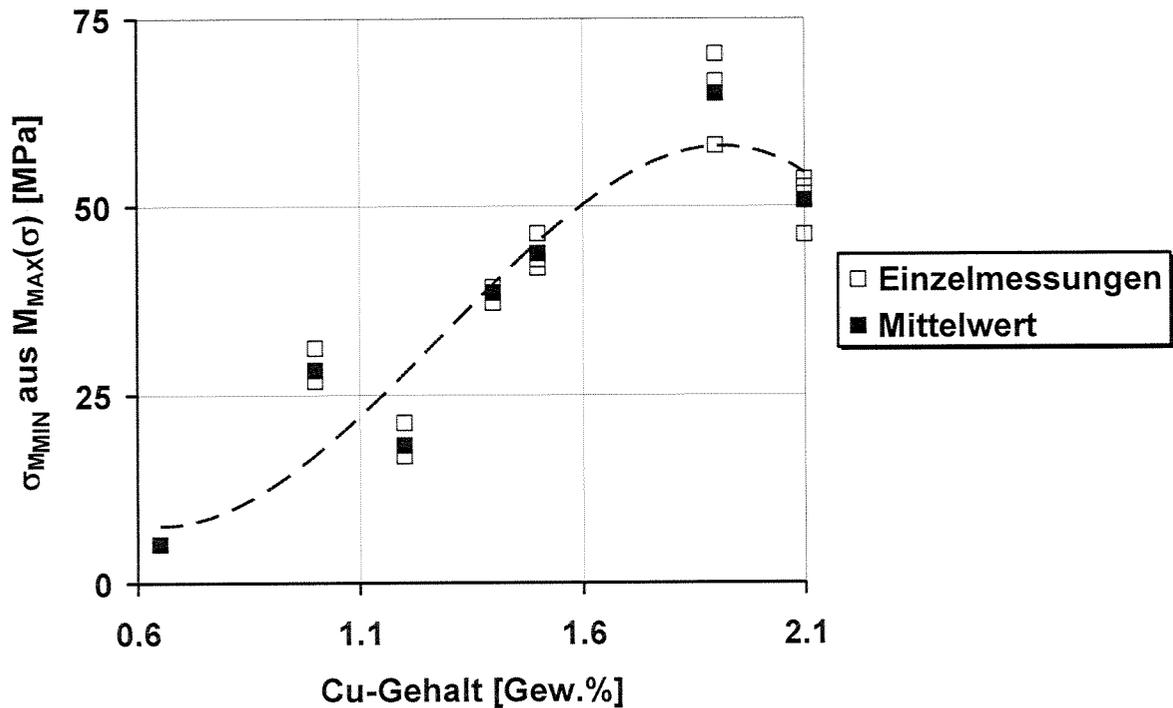


Abb. 4.26: Aus der Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) ermittelte Prüfgröße σ_{MIN} als Funktion des Cu-Gehaltes

4.6.5 Zerstörungsfreie Bestimmung des Volumenanteils an ausgeschiedenen kohärenten Cu-Teilchen

Wie bereits in Kap. 4.6.1-4.6.4 gezeigt wurde, eignen sich mikromagnetische Prüfgrößen zur Charakterisierung des Cu-Ausscheidungsstatus in Fe-Cu-Legierungen. Die einzelnen Prüfgrößen detektieren die kohärenten Cu-Ausscheidungen als Fremdkörper oder über deren Kohärenz-Zugeigenspannungsfelder. Der Fremdkörper- und der Spannungseffekt hängen sowohl vom Volumenanteil als auch vom Ausscheidungsradius und von der Dichteverteilung der Ausscheidungen ab. Damit werden die einzelnen verwendeten mikromagnetischen Prüfgrößen sowohl vom Volumenanteil als auch vom Ausscheidungsradius, von der Dichteverteilung der Ausscheidungen und darüber hinaus auch von den Eigenspannungen beeinflusst. Um die Zielgröße Volumenanteil unabhängig von Störeinflüssen wie Ausscheidungsradius oder Eigenspannungszustand bestimmen zu können, muss mehrparametrisch gemessen werden wie es der am Fraunhofer Institut IZFP entwickelte 3MA-Verfahrensansatz ermöglicht (siehe Kap. 1.2).

Die Informationsgehalte der abgeleiteten mikromagnetischen Prüfgrößen werden sinnvoll kombiniert, um sie zur Beschreibung einer Zielgröße (hier: Volumenanteil an ausgeschieden kohärenten Cu-Teilchen) nutzen zu können. Die Prüfgrößen werden in einer Datei protokolliert und jeweils dem vorliegenden Volumenanteil an ausgeschieden kohärenten Cu-Teilchen zugeordnet.

Ein numerisches Analyseverfahren (Regressionsanalyse) bestimmt mathematisch mittels Approximationstheorie eine Modellfunktion, welche die Abhängigkeit des Volumenanteils an ausgeschieden kohärenten Cu-Teilchen von den mikromagnetischen Prüfgrößen im vorgegebenen mittels SANS bestimmten Wertebereich beschreibt.

Unter Nutzung von Prüfgrößen der Oberwellen-, der Barkhausenrausch- und der Wirbelstromimpedanzanalyse (Siehe Kap. 2.3.3, Kap. 2.3.4 und Kap. 2.3.5) war es möglich, den Volumenanteil an ausgeschiedenen kohärenten Cu-Teilchen zerstörungsfrei zu bestimmen, da die Einzelprüfgrößen schon jede für sich eine sehr gute Abhängigkeit vom Cu-Gehalt zeigten (Kap. 4.6.2 und Kap. 4.6.3). Die Modellfunktion für die im Rahmen der Dissertation hergestellten und untersuchten Fe-Cu-Legierungen lautet:

$$f_{zf} = 1203 - 6.6(\Delta H_{25\%})^2 + 305(\Delta H_{25\%}) + 1129\sqrt{|\Delta H_{25\%}|} - 0.72(\sqrt{|K|}) + 5.8(U_i)^2 - 31.7(U_i) \text{ wobei:}$$

- f_{zf} = Volumenanteil an ausgeschieden kohärenten Cu-Teilchen bestimmt mittels 3MA-Verfahren
- $\Delta H_{25\%}$ = Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve bei 25% der maximalen Barkhausenrauschamplitude, M_{MAX}
- K = Klirrfaktor
- U_i = sekundärseitig induzierte Spannung

Diese Regressionsanalyse beurteilt hierbei auch, wie gut der Volumenanteil an ausgeschieden kohärenten Cu-Teilchen durch die ermittelte Funktion beschrieben wird. Hierzu erfolgt eine Berechnung des quadratischen Pearsonschen Korrelationskoeffizienten (r^2) und der Fehlerbandbreite. Der Wert r^2 ist ein Maß für die Linearität der Korrelation. Liegen in der XY-Auftragung zwischen Zielgröße und Modellgröße alle Werte auf einer Geraden, so wird $r^2 = 1$. Gute Korrelationen weisen r^2 -Werte ab 0.90 auf. Die Fehlerbandbreite ist die doppelte mittlere Abweichung (RMSE) der Vorhersage vom Ziel.

Abb. 4.27 zeigt eine sehr gute Korrelation ($r^2 = 0.97$) zwischen dem mittels 3MA-Verfahren (f_{zf}) und dem mittels SANS bestimmten Volumenanteil an ausgeschiedenen kohärenten Cu-Teilchen (f_{SANS}). Im Falle der untersuchten Fe-Cu-Legierungen beträgt die Fehlerbandbreite 0.18.

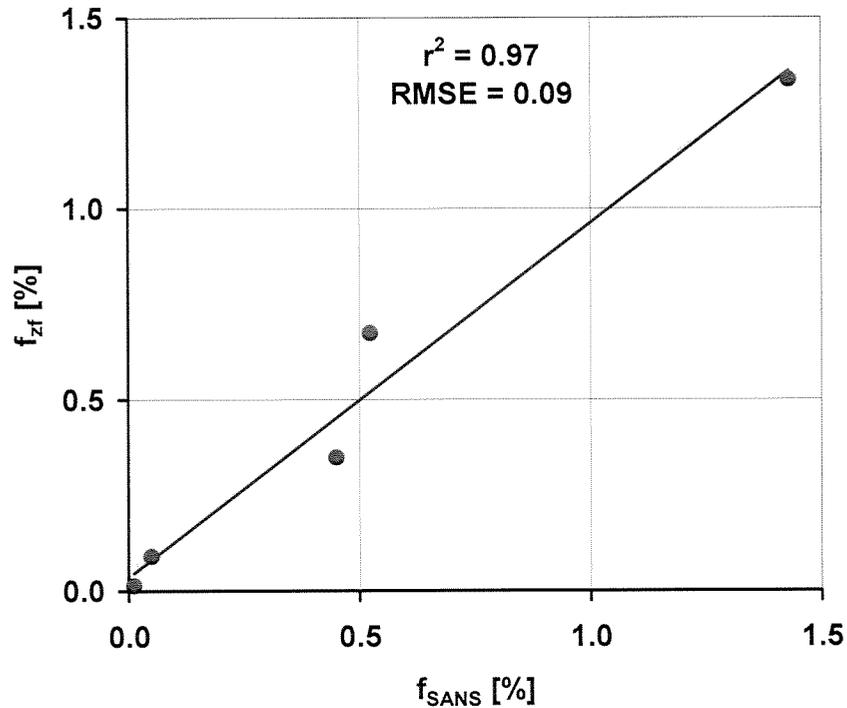


Abb. 4.27: Korrelation zwischen dem mittels SANS bestimmten Volumenanteil an ausgeschiedenen kohärenten Cu-Teilchen (f_{SANS}) und dem mittels mikromagnetischer Prüfverfahren bestimmten Volumenanteil an ausgeschiedenen kohärenten Cu-Teilchen (f_{zf})

Die Messergebnisse zeigen, dass eine optimale Kombination der mikromagnetischen Prüfgrößen eine zerstörungsfreie, schnelle Bestimmung des Volumenanteils an ausgeschiedenen kohärenten Cu-Teilchen ermöglicht (Abb. 4.28).

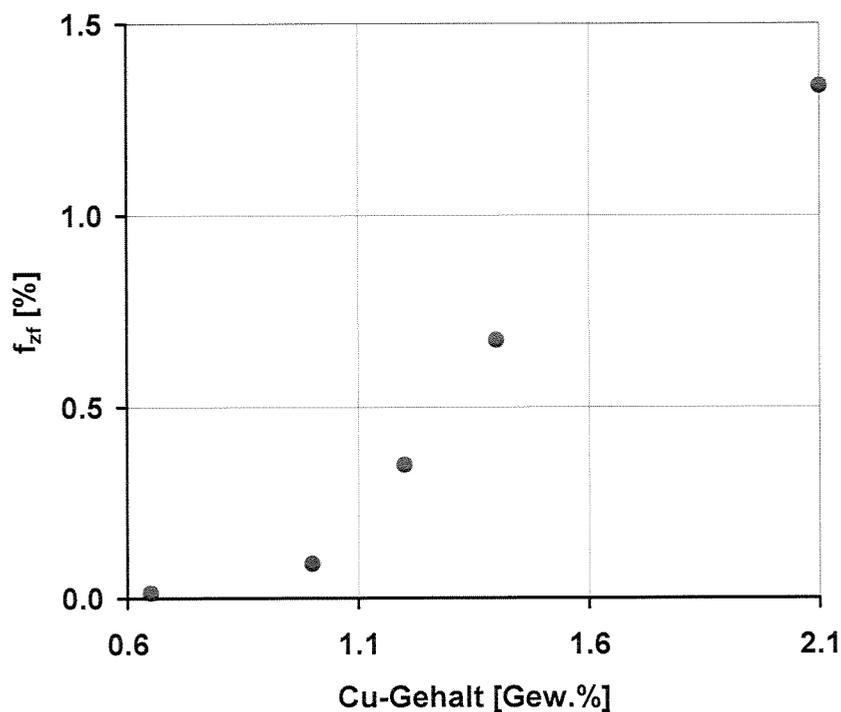


Abb. 4.28: Zerstörungsfrei ermittelter Volumenanteil an kohärenten Cu-Ausscheidungen (f_{zf}) als Funktion des Cu-Gehaltes

4.6.6 Zusammenfassung des mikromagnetischen Nachweises der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen in nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen

Zum Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen wurden die im Rahmen der Dissertation hergestellten Fe-Cu-Legierungen mittels mikromagnetischer Prüfverfahren im unbelasteten sowie im zugbelasteten Zustand charakterisiert. Eine Notwendigkeit zur Durchführung lastspannungsabhängiger mikromagnetischer Untersuchungen ergab sich aus der Tatsache, dass die zu untersuchenden Fe-Cu-Proben bedingt durch die Herstellung Druckeigenspannungen enthalten (siehe Kap. 4.1). Der Einfluss dieser Druckeigenspannungen überlagert sich dem Einfluss von kohärenten Cu-Ausscheidungen. Um den reinen Einfluss von kohärenten Cu-Ausscheidungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen untersuchen zu können, wurden zur Erzeugung eines druckspannungsfreien Zustandes sämtliche Proben einer Zuglastspannung gleichen Betrages und mit entgegengesetztem Vorzeichen im Vergleich zu den in den Proben bereits vorhandenen Druckeigenspannungen unterzogen.

Die kohärenten Cu-Ausscheidungen wechselwirken mit der magnetischen Struktur über zwei Mechanismen, Fremdkörpereffekt und Spannungseffekt (siehe Kap. 2.3.1.1.1). Diese o. g. Wechselwirkungsmechanismen beschreiben die Behinderung der Bloch-Wandbewegung.

Die Kohärenz-Zugeigenspannungsfelder herrührend von kohärenten Cu-Ausscheidungen wechselwirken mit der magnetischen Struktur ähnlich wie die Zuglastspannungen (siehe Kap. 2.3.1.1.3).

Es wurde festgestellt, dass eine Zunahme des Fremdkörpereffektes eine Zunahme der Koerzitivfeldstärke (H_C) um 50 % verursacht. Dieser große Effekt ist auf eine mit steigender Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen hohe Zunahme der Wechselwirkungsintensität zwischen kohärenten Cu-Ausscheidungen und 180° -Bloch-Wänden zurückzuführen (Abb. 4.13). Da das Verhältnis zwischen dem Cu-Ausscheidungs-durchmesser und der Bloch-Wanddicke sehr klein ist, zeigen die hier untersuchten Fe-Cu-Legierungen niedrige H_C -Werte.

Der Einfluss der Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen auf die relative magnetische Permeabilität (Abb. 4.15) ist kleiner (um 30% Abnahme) als deren Einfluss auf die Koerzitivfeldstärke.

Auf die maximale Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) hat die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen kaum Einfluss (Kap. 4.6.2).

Die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen verursacht eine Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen in der α -Fe-Matrix, die wiederum eine Abnahme der Anzahl an 90° -Bloch-Wände verursachen. Dies bildet sich in einer Abnahme der Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve (ΔH – Abb. 4.16) ab.

Die Zunahme der Menge an kleinen kohärenten Cu-Ausscheidungen bewirkt eine Abnahme der Verzerrung der Hysteresekurve, was sich in einer Abnahme des Klirrfaktors abbildet (Abb. 4.17).

Die Messungen der Wirbelstromimpedanz zeigen für Fe-Cu-Legierungen eine Abnahme der sekundärseitig induzierten Spannung mit steigendem Cu-Gehalt (Abb. 4.18).

Um die Änderung der Kohärenz-Zugeigenspannungen mit steigendem Cu-Gehalt bestimmen zu können, wurde die Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude untersucht. Im Falle der Fe-Cu-Legierungen durchlaufen die $M_{\text{MAX}}(\sigma)$ -Kurven ein charakteristisches Minimum σ_{MMIN} . Die Verschiebung der σ_{MMIN} -Werte längs der Lastspannungsachse ist ein Maß für die Änderungen der Dichte an kohärenten Cu-Ausscheidungen und dadurch auch ein Maß für die Kohärenz-Zugeigenspannungsänderung. Gemäß Abb. 4.22 ist diese Verschiebung äquivalent zu einer Kohärenz-Zugeigenspannungsänderung von ca. 50 MPa (Abb. 4.24).

Die zur Bestimmung der Eigenspannungswerte benutzten Referenzverfahren (Röntgenographie, Ausbohr- und Zerlegemethode) haben gezeigt, dass die maximale Änderung der Kohärenz-Zugeigenspannungen mehr als 20 MPa beträgt. Unter Berücksichtigung des Fehlerbandes der einzelnen Messverfahren (ca. ± 25 MPa) zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen der mittels der Referenzverfahren und der mittels mikromagnetischer Prüfverfahren ermittelten Änderung der Kohärenz-Zugeigenspannungen.

Es wurde festgestellt, dass sich der Zusammenhang zwischen den einzelnen mikromagnetischen Prüfgrößen und dem Cu-Gehalt durch ein Polynom 3. Grades beschreiben lässt. Somit lässt sich eine zerstörungsfreie Bestimmung des Volumenanteils an kohärenten Cu-Ausscheidungen mittels mikromagnetischer Prüfverfahren durchführen. Dabei müssen die gleichen Messparameter und der gleiche Versuchsaufbau verwendet sowie die gleiche Probenherstellung gewährleistet werden.

Durch eine optimale Kombination verschiedener mikromagnetischer Prüfgrößen wurde eine zerstörungsfreie und schnelle Bestimmung des Volumenanteils an ausgeschiedenen Cu-Teilchen unabhängig von Störeinflüssen wie beispielsweise dem Cu-Teilchenradius, dem Cu-Teilchenabstand oder den Abschreckspannungen möglich (Abb. 4.27 und Abb. 4.28). Die Messergebnisse zeigen eine sehr gute Korrelation zwischen dem mittels SANS bestimmten Volumenanteil an ausgeschiedenen kohärenten

Cu-Teilchen und dem mittels mikromagnetischer Prüfverfahren bestimmten Volumenanteil.

4.7 Charakterisierung der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen

In den im Rahmen der vorliegenden Dissertation hergestellten plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen (Kap. 3.3) spielen neben den kohärenten Cu-Ausscheidungen auch die Versetzungen und die durch den Walzvorgang an der Oberfläche induzierten Makro-Druckeigenspannungen eine große Rolle. Die an der Probenoberfläche bedingt durch das Walzen induzierten Makro-Druckeigenspannungen gleichen sich mit den im Probenkern bedingt durch das Walzen induzierten Makro-Zugspannungen aus. Da die plastisch verformten Proben vor der plastischen Verformung genau so wie die nicht plastisch verformten Proben behandelt wurden, ist zu erwarten, dass sie die gleichen hohen thermisch induzierten Druckeigenspannungen und Kohärenz-Zugeigenspannungen wie die nicht plastisch verformten Proben zeigen. Da die Cu-Ausscheidungen in den plastisch verformten Fe-Cu-Proben durch die gleiche Wärmebehandlung wie in den nicht plastisch verformten Proben eingestellt wurden, ist zu erwarten, dass die plastisch verformten Fe-Cu-Proben Cu-Ausscheidungen gleicher Größenordnung und mit gleicher Größenverteilung wie die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Proben enthalten. Die an zwei Fe-Cu-Legierungen (Fe-0.65 Gew.% Cu und Fe-2.1 Gew.% Cu) durchgeführten röntgenographischen Eigenspannungsmessungen haben gezeigt, dass an der Probenoberfläche beide Legierungen Druckeigenspannungen enthalten. Diese Druckeigenspannungen liegen bei 340 MPa für die Legierung Fe-0.65 Gew.% Cu und bei 400 MPa für die Legierung Fe-2.1 Gew.% Cu. Diese Werte ergeben sich aus der Überlagerung der thermisch induzierten Druckeigenspannungen I und II. Art, Kohärenz- und Walzeigenspannungen. Dies bedeutet, dass zwischen den Grenz-Zuständen an der Probenoberfläche ein Druckeigenspannungsunterschied von 60 MPa vorliegt. Erstaunlicherweise liegt dieser Druckeigenspannungsunterschied in der gleichen Größenordnung wie der Druckeigenspannungsunterschied für die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen im ausgelagerten Zustand. Dies bedeutet, dass das Walzen zwar eine Zunahme der Absolutwerte der Druckeigenspannungen, aber keine Änderung der Zunahme der Druckeigenspannungen mit steigendem Cu-Gehalt bewirkt.

Die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen wurden unter Zuglastspannung untersucht, d. h. ohne Abschreck-Druckeigenspannungen. Diese Prüfgrößenverläufe wurden mit den Prüfgrößenverläufen für die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen verglichen. Dies bedeutet, dass der Vergleich der Messergebnisse für die plastisch verformten und für die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen Aussagen über die Zunahme der Versetzungsdichte und über die Walz-Druckeigenspannungen erlaubt. Somit könnte der

Einfluss der kohärenten Cu-Ausscheidungen und der Einfluss der plastischen Verformung getrennt werden.

Da im plastisch verformten Probensatz die Versetzungsdichte mit steigendem Cu-Gehalt zunimmt (Siehe Kap 3.3) und die Druckeigenspannungen höher sind als im Fall der nicht plastifizierten Fe-Cu-Legierungen, beeinflussen neben der Zunahme der Druckeigenspannungen und der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen auch die Zunahme der Versetzungsdichte und die Walz-Druckeigenspannungen die mikromagnetischen Prüfgrößen. Zusammenfassend überlagern sich im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen folgende Effekte:

- 1) Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen und der Kohärenz-Zugeigenspannungen
- 2) Zunahme der Druckeigenspannungen um etwa 60 MPa (thermisch induzierten Druckeigenspannungen I. und II. Art und Walz-Druckspannungen)
- 3) Versetzungen.

Um die Messergebnisse vergleichen zu können, wurden die plastisch verformten ($\varepsilon = 11\%$) Proben mittels der gleichen mikromagnetischen Verfahren und mit den gleichen Messeinrichtungen wie die nicht plastisch verformten Proben untersucht. Die Magnetisierung der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen erfolgte ebenfalls in Probenlängsrichtung, welche identisch mit der Walzrichtung ist.

4.7.1 Härtemessungen an den plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen

Vickers-Härtemessungen (HV 10) wurden an allen plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen durchgeführt. Die plastisch verformten Proben weisen über den gesamten Wertebereich (0.65 Gew.% bis 2.1 Gew.% Cu-Gehalt – Abb. 4.29) um ca. 80 HV 10 höhere Härtewerte (Abb. 4.29) als die nicht plastisch verformten Proben auf. Dies liegt daran, dass in den plastisch verformten Proben die Verfestigung sowohl durch die Cu-Ausscheidungen als auch durch Versetzungen verursacht wird. Letztere wurden durch die abschließende Kaltverformung ($\varepsilon = 11\%$) eingebracht.

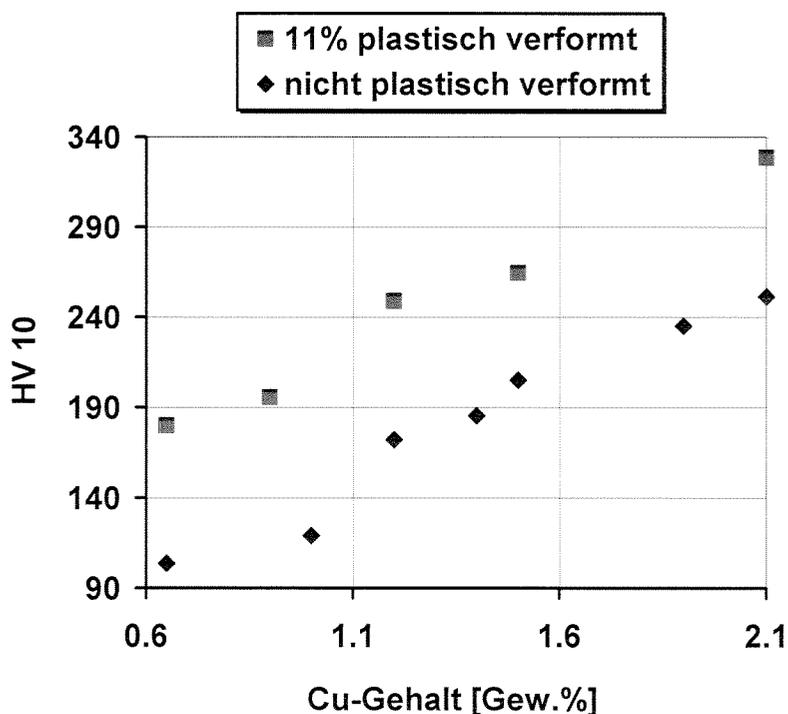


Abb. 4.29: Mechanische Härte als Funktion des Cu-Gehaltes

4.7.2 Ferromagnetische Hysterese

Die Hysteresemessungen wurden, wie an den nicht plastisch verformten Fe-Cu-Proben, bei einer Magnetfeldstärke von 80 A/cm und einer Magnetisierungsfrequenz von 0.02 Hz durchgeführt.

Wie im Kap. 2.3.1.1.3 und in [7] gezeigt wurde, verursachen die Makro-Druckeigenspannungen eine Verschiebung insbesondere des Kniebereiches der Hysteresekurve zu höheren Magnetfeldstärkewerten. Diese Tatsache wurde auch durch eigene Messungen im Laufe dieser Dissertation verifiziert. Grundsätzlich bewirkt eine Zunahme der Versetzungsdichte ebenfalls eine Verschiebung der Hysteresekurve zu höheren Magnetfeldstärken, weil mit steigender Defektdichte die Bloch-Wände, um sich zu bewegen höhere Magnetfeldstärken benötigen. Abb. 4.30 zeigt die Hysteresekurven für zwei Fe-Cu-Legierungen jeweils plastisch verformt und nicht plastisch verformt.

Man beobachtet, dass im Kniebereich der Hysteresekurve die durch die plastische Verformung induzierte Abnahme der Neigung der Hysteresekurve für die Fe-Cu-Legierung mit 0.65 Gew.% Cu höher ist als diejenige für die Fe-Cu-Legierung mit 2.1 Gew.% Cu. Durch die plastische Verformung wurde keine Änderung der Cu-Ausscheidungszustände, keine Änderung des Druckeigenspannungsunterschiedes zwischen den beiden Legierungen, sondern nur eine Zunahme der Versetzungsdichte bewirkt. Dies bedeutet, dass im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen lediglich die Zunahme der Versetzungsdichte eine Abnahme der Neigung der Hysteresekurve im Kniebereich mit steigendem Cu-Gehalt bewirkt.

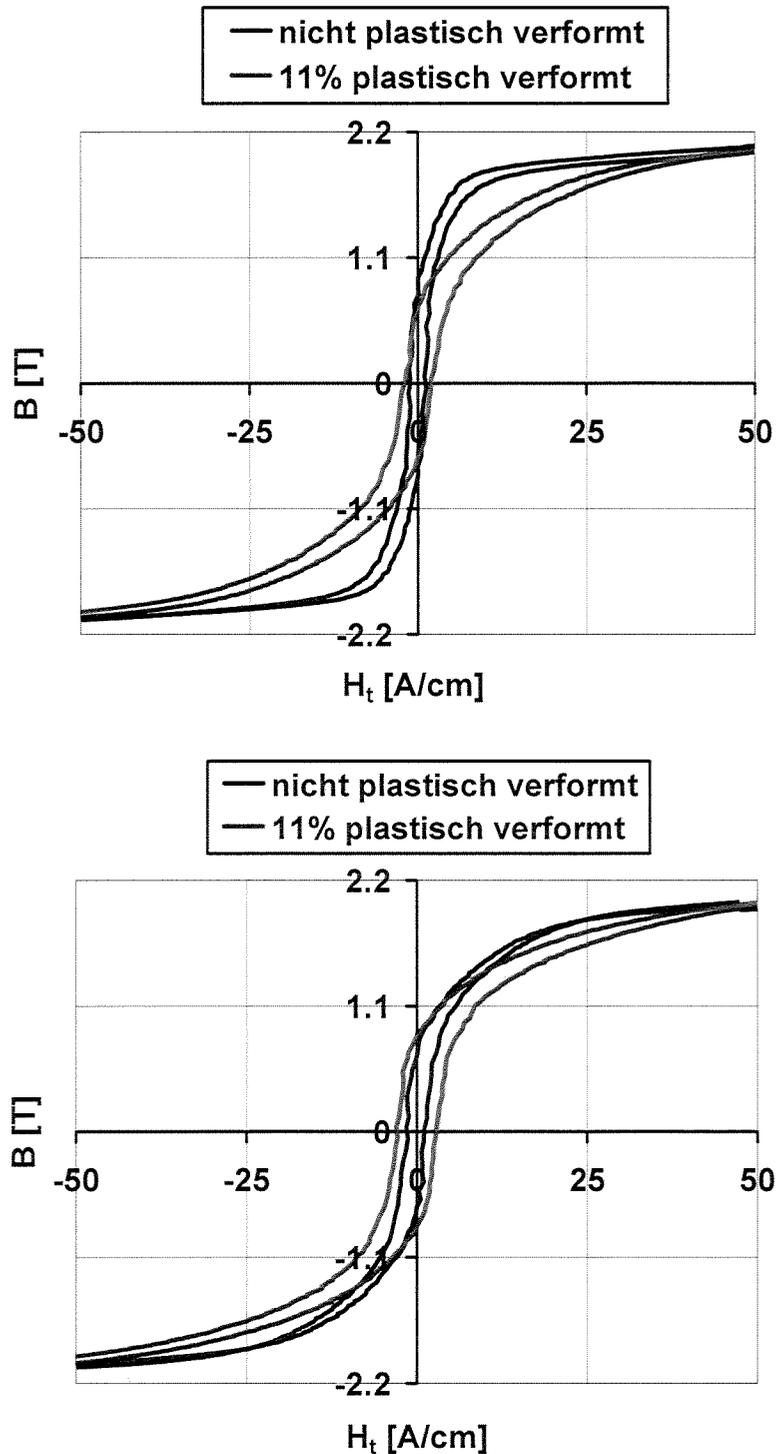


Abb. 4.30: Ferromagnetische Hysteresekurven für zwei Fe-Cu-Legierungen (oben mit 0.65 Gew.% Cu und unten mit 2.1 Gew.% Cu) im nicht-plastifizierten und plastifizierten Zustand (Ausschnittvergrößerung)

Die aus den Hysteresekurven abgeleiteten Koerzitivfeldstärkewerte (Abb. 4.32) zeigen eine Zunahme mit steigendem Cu-Gehalt, sowohl für die nicht plastisch verformten als auch für die plastisch verformten Proben. Die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen weisen betragsmäßig höhere Koerzitivfeldstärkewerte als die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen auf. Dies ist auf die betragsmäßig höheren Druckeigenspannungen im Falle der

plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen und auf die höhere Versetzungsdichte zurückzuführen. Im Falle der plastisch verformten Proben überlagern sich folgende Effekte:

- 1) Die kohärenten Cu-Ausscheidungen behindern über den Fremdkörpereffekt die 180° -Bloch-Wandbewegung und führen so zur Zunahme der Koerzitivfeldstärke (Siehe Kap. 4.6.1).
- 2) Die thermisch induzierten und die durch das Walzen induzierten Druckeigenstressungen bewirken ebenso eine Zunahme der Koerzitivfeldstärke (Siehe Kap. 2.3.1.1.3).
- 3) Die Versetzungen behindern stark die 180° -Bloch-Wandbewegung und führen ebenfalls zu höheren Koerzitivfeldstärkewerten (Streufeldefekt).

Man beobachtet, dass die Differenz zwischen der Koerzitivfeldstärkewerten der plastisch verformten Fe-Cu-Proben und der Koerzitivfeldstärkewerten der nicht plastisch verformten Proben mit steigendem Cu-Gehalt variiert. Die plastische Verformung erhöht die H_C -Werte der Fe-0.65 Gew.% Cu-Legierung um 1.1 A/cm, die H_C -Werte der Fe-2.1 Gew.% Cu-Legierung um 1.8 A/cm. Dies deutet darauf hin, dass die durch das Walzen induzierte Zunahme der Versetzungsdichte im Falle der Fe-0.65 Gew.% Cu-Legierung kleiner ist als im Falle der Fe-2.1 Gew.% Cu-Legierung. Dies bedeutet, dass mit steigendem Cu-Gehalt die Versetzungsdichte tatsächlich zunimmt, was mit den Messergebnissen der mechanischen Härte übereinstimmt.

Im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen ist die Zunahme der Koerzitivfeldstärke mit steigendem Cu-Gehalt geringfügig höher (55 %) als im Falle der nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen (51 %). Die durch die plastische Verformung und den Fremdkörpereffekt erzielte größere Zunahme der H_C -Werte als die durch den Fremdkörpereffekt erzielte Zunahme der H_C -Werte, deutet darauf hin, dass die plastische Verformung nur geringfügig den Fremdkörper verstärkt und zwar um 4%. Experimentell wurde an den nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen festgestellt, dass die Zunahme der Makro-Druckeigenstressungen von 60 MPa einen sehr niedrigen Einfluss auf die Zunahme der Koerzitivfeldstärke hat. **Aus diesem Grund ist der bei plastischer Verformung erzielte verstärkte Messeffekt lediglich auf eine Erhöhung der Versetzungsdichte zurückzuführen. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkungsintensität zwischen den durch das Walzen eingebrachten Versetzungen und den 180° -Bloch-Wänden schwächer ist als die Wechselwirkungsintensität zwischen den kohärenten Cu-Ausscheidungen und den 180° -Bloch-Wänden.**

Somit lassen sich die Cu-Ausscheidungen in den plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen indirekt nachweisen.

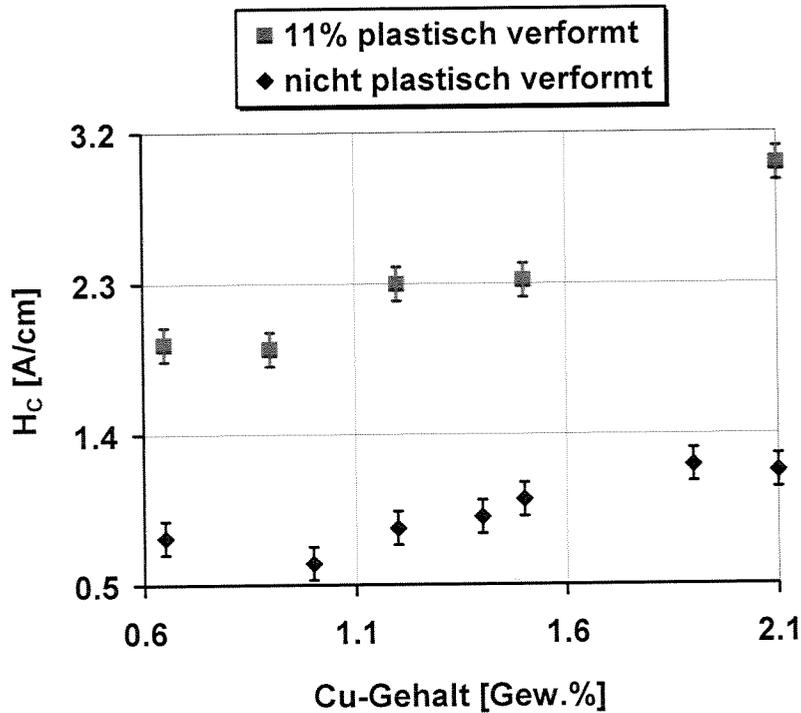


Abb. 4.31: Koerzitivfeldstärke (H_c) als Funktion des Cu-Gehaltes

Abb. 4.32 zeigt die aus der Hysteresekurve abgeleitete relative magnetische Permeabilität im Bereich von H_c (μ_{rC}) als Funktion des Cu-Gehaltes. Im Falle der plastisch verformten Proben überlagern sich folgende Effekte:

- 1) Die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen (Siehe Kap. 4.6.1) und die Zunahme der Druckeigenspannungen (thermisch induziert und Walzspannungen) bewirken eine Abnahme der magnetischen Permeabilität.
- 2) Die durch das Walzen induzierte Zunahme der Versetzungsdichte bewirkt eine Zunahme der Steigung der Hysteresekurve und dadurch eine Zunahme der magnetischen Permeabilität.

Man beobachtet, dass die plastisch verformten Proben niedrigere Werte der relativen magnetischen Permeabilität zeigen als die nicht plastisch verformten Proben. Dies ist ebenfalls auf die höheren Druckeigenspannungen im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen zurückzuführen, da Druckspannungen grundsätzlich eine Abnahme der Steigung der Hysteresekurve bewirken.

Die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen zeigen eine leichte Zunahme der relativen magnetischen Permeabilität μ_{rC} (ca. 11 %) mit zunehmendem Cu-Gehalt. Die Abnahme der Prüfgröße μ_{rC} beträgt im Falle der nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen ca. 33 %. Dies bedeutet, dass die durch die 11-prozentige plastische Verformung eingebrachten Versetzungen einen viel größeren Einfluss (und zwar Zunahme) auf die Prüfgröße μ_{rC} haben als die steigende Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen.

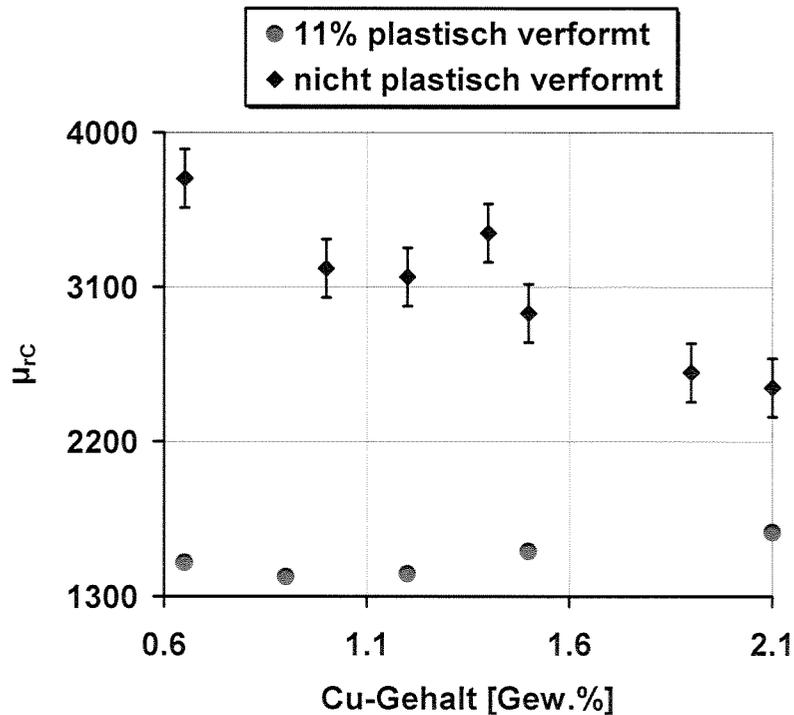


Abb. 4.32: Aus der Hysteresekurve abgeleitete relative magnetische Permeabilität im Bereich von H_C (μ_{rc}) als Funktion des Cu-Gehaltes

4.7.3 Magnetisches Barkhausenrauschen

Die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen wurden, ähnlich wie die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen bei konstanter Magnetisierungsamplitude (5 A/cm) und Magnetisierungsfrequenz (40 Hz) im Analysierfrequenzbereich 20-50 kHz untersucht.

Im Falle der plastisch verformten Proben beobachtet man für jede Fe-Cu-Legierung betragsmäßig niedrigere M_{MAX} -Werte, was auf die Druckeigenspannungen zurückzuführen ist, sowie eine Zunahme (von 0.027 V bis zu 0.047 V) in der Prüfgröße M_{MAX} mit steigendem Cu-Gehalt bzw. mit steigender Versetzungsdichte.

Die Druckeigenspannungen bewirken grundsätzlich eine Abnahme der Dichte an 180° -Bloch-Wänden (Siehe Kap. 2.3.1.1.3). Da die Prüfgröße M_{MAX} die Bewegung dieser Bloch-Wände widerspiegelt (Siehe Kap. 2.3.3), führt eine Abnahme der Dichte an 180° -Bloch-Wänden zur Abnahme der Prüfgröße M_{MAX} .

Die Zunahme der Versetzungsdichte bewirkt eine Behinderung der 180° -Bloch-Wandbewegung. Es treten magnetische Dipole auf, die bei der Bewegung einer Bloch-Wand über eine Versetzung umgepolt werden und somit Streufelder verursachen. Folglich bewirken die Versetzungen eine lokale Änderung des magnetischen Flusses, wodurch Mikrowirbelströme induziert werden. Infolge des allseitigen Ausbreitens (Diffusion) der Wirbelströme werden an der Werkstoffoberfläche Spannungstöße als eine Superposition vieler Einzelergebnisse induziert. Eine Zunahme der Versetzungsdichte führt zu einer Zunahme an Streu-

feldern und dadurch auch an Mikrowirbelströmen, was eine Zunahme der Anzahl an Einzelereignissen bewirkt. Dadurch wird mit steigender Versetzungsdichte eine Zunahme der maximalen Barkhausenrauschamplitude festgestellt.

Im Kap. 4.6.2 wurde an den nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen gezeigt, dass die Zunahme des Volumenanteils an kohärenten Cu-Ausscheidungen kaum Einfluss auf die maximale Barkhausenrauschamplitude hat. Die Zunahme der Versetzungsdichte in den plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen bewirkt eine Zunahme der Prüfgröße M_{MAX} mit steigendem Cu-Gehalt. Da der Einfluss der Versetzungen in den plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen überwiegt, beobachtet man einen Anstieg in der Prüfgröße M_{MAX} mit steigendem Cu-Gehalt. **Aus diesem Grund spiegelt die Zunahme der maximalen Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen ausschließlich die Wechselwirkung zwischen Versetzungen und 180° -Bloch-Wänden wider.**

Abb. 4.33 und Abb. 4.34 zeigen die Aufweitung der Barkhausenrauschprofilkurve bei 25% ($\Delta H_{25\%}$) bzw. bei 50% ($\Delta H_{50\%}$) der maximalen Rauschamplitude (M_{MAX}) als Funktion des Cu-Gehaltes. Um diese Messeffekte zu verstehen, muss nochmals erwähnt werden, dass der Kniebereich hauptsächlich durch die 90° -Bloch-Wände beeinflusst wird.

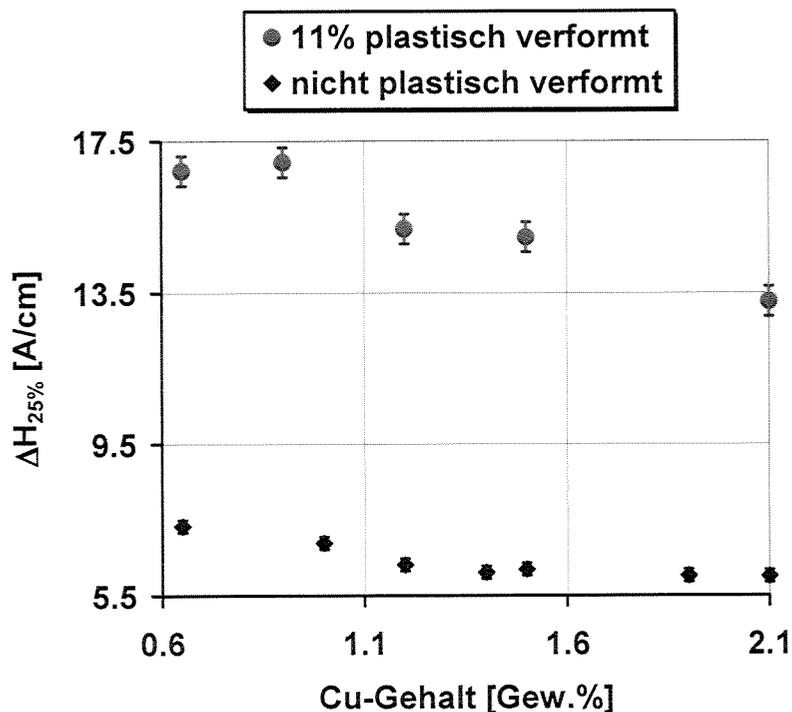


Abb. 4.33: Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve bei 25 % ($\Delta H_{25\%}$) der maximalen Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) als Funktion des Cu-Gehaltes

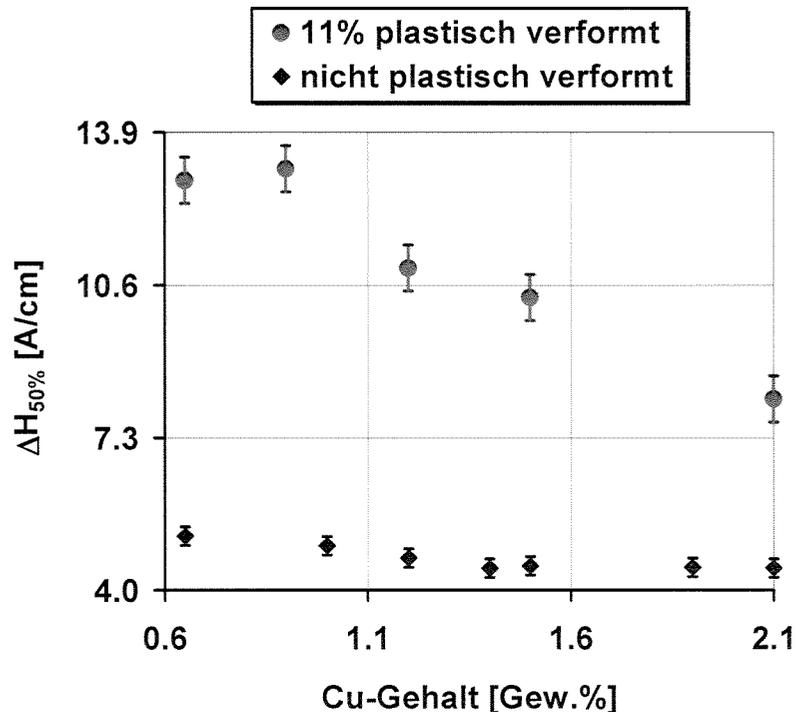


Abb. 4.34: Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve bei 50 % ($\Delta H_{50\%}$) der maximalen Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) als Funktion des Cu-Gehaltes

Man beobachtet, dass die Werte der Prüfgrößen $\Delta H_{25\%}$ und $\Delta H_{50\%}$ für die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen betragsmäßig über den Werten für die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen liegen. Dies ist auf die hohen Druckspannungen im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen zurückzuführen. Druckeigenstress bewirken eine Zunahme der Anzahl der 90° -Bloch-Wände (Siehe Kap. 2.3.1.1.3), was zur Zunahme der Kurvenaufweitung führt. Die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen führt zur Abnahme der Aufweitung der Barkhausenrauschprofilkurve ($\Delta H_{25\%}$ - 18% Siehe Kap. 4.6.2 und $\Delta H_{50\%}$ - 13%).

Man beobachtet, dass beide Prüfgrößen sowohl für die nicht plastisch verformten als auch für die plastisch verformten Fe-Cu-Proben mit steigendem Cu-Gehalt abnehmen. Die Abnahme der Prüfgröße $\Delta H_{25\%}$ für die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen (21%) liegt in der gleichen Größenordnung wie für die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen (18%). Dies bedeutet, dass die Zunahme der Versetzungsdichte keinen großen Einfluss auf das Prüfgrößenverhalten als Funktion des Cu-Gehaltes hat.

Man beobachtet, dass im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen die Abnahme der Prüfgröße $\Delta H_{50\%}$ größer (37%) ist als im Falle der nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen (13%).

Dies bedeutet, dass die Prüfgrößen $\Delta H_{25\%}$ und $\Delta H_{50\%}$ von der Zunahme der Versetzungsdichte unterschiedlich beeinflusst werden, was auch verständlich ist, da mit beiden Prüfgrößen unterschiedliche Bloch-Wandbewegungen und dadurch unter-

schiedliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen Versetzungen und Bloch-Wänden abgebildet werden.

4.7.4 Wirbelstromimpedanzmessungen

Abb. 4.35 zeigt die induzierte Spannung (U_i) abgeleitet aus der Wirbelstromimpedanzanalyse als Funktion des Cu-Gehaltes für die nicht plastisch verformten Proben und für die plastisch verformten Proben. Man beobachtet, dass die plastisch verformten eine leichte Zunahme der induzierten Spannung (U_i) aufweisen, was sich mit einer Abnahme der Wirbelstromverluste im Spulenkern erklärt. Die plastische Verformung bewirkt ebenso eine Zunahme der Steigung der Hysteresekurve, was zur Zunahme der magnetischen Permeabilität führt (Kap. 4.7.2). Die plastische Verformung erhöht die Versetzungsdichte.

Da die elektrische Leitfähigkeit wie im Kap. 2.3.6 beschrieben wesentlich durch Streuung der Leitungselektronen an Versetzungen beeinträchtigt wird, hat die plastische Verformung einen hohen Einfluss auf die Wirbelstromimpedanzmessungen. Die elektrische Leitfähigkeit ist proportional zur Konzentration der freien Elektronen und deren Beweglichkeit. Die Elektronen werden an den Gitterstörungen gestreut, was eine Abnahme der mittleren Elektronengeschwindigkeit bewirkt. Dadurch nimmt die elektrische Leitfähigkeit eines Materials ab. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Versetzungsdichte die elektrische Leitfähigkeit abnimmt [1, 49].

Die durch das Walzen eingebrachten Druckspannungen haben keinen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit, sie bewirken aber eine Abnahme der magnetischen Permeabilität. Die U_i -Werte für die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen liegen betragsmäßig niedriger als die U_i -Werte für die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen. Dies ist auf die niedrigeren Werte der relativen magnetischen Permeabilität zurückzuführen.

Die leichte Zunahme (ca. 15%) der Prüfgröße U_i mit steigendem Cu-Gehalt für die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen ist durch Überlagerung zweier Effekte zu erklären:

- 1) Die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen und der Druckspannungen führen zur Abnahme (ca. 53%) der U_i mit steigendem Cu-Gehalt.
- 2) **Die Zunahme der Versetzungsdichte mit steigendem Cu-Gehalt kompensiert diesen Effekt im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen.**

Die Überlagerung dieser beiden Effekte bewirkt eine leichte Zunahme der U_i mit steigendem Cu-Gehalt. Mittels Wirbelstromimpedanzmessungen ist eine Trennung zwischen plastisch verformten Fe-Cu-Proben und nicht plastisch verformten Fe-Cu-Proben möglich. Auch im Falle der plastisch verformten Fe-Cu-Proben lassen sich die kohärenten Cu-Ausscheidungen mittels der Prüfgröße U_i nachweisen. Das Fehlerband liegt in der Zeichengröße.

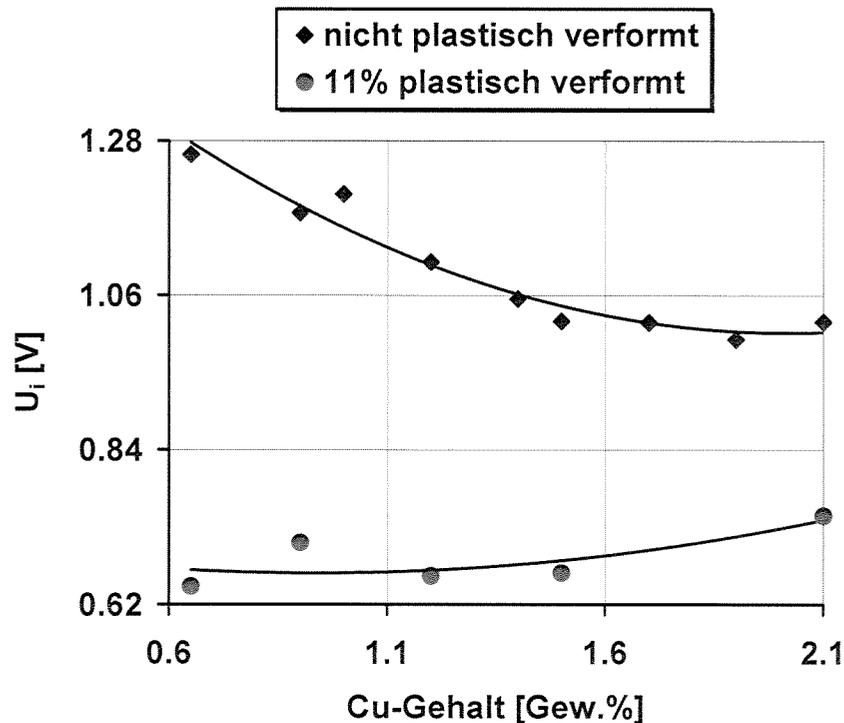


Abb. 4.35: Sekundärseitig induzierte Spannung (U_i) aus Wirbelstromimpedanzanalyse als Funktion des Cu-Gehaltes

4.7.5 Zusammenfassung zur Charakterisierung der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen

Ein weiteres wissenschaftliches Arbeitsziel der Dissertation war die Trennung des Einflusses der durch plastische Verformung eingebrachten Gitterstörungen vom Einfluss der kohärenten Cu-Ausscheidungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen. Hierfür wurden 5 plastisch verformte ($\varepsilon = 11\%$) Fe-Cu-Legierungen mit 0.65 bis 2.1 Gew. % Cu-Gehalt hergestellt.

Die an zwei Fe-Cu-Legierungen (Fe-0.65 Gew. %Cu und Fe-2.1 Gew. %Cu) durchgeführten röntgenografischen Untersuchungen haben gezeigt, dass beide Legierungen Druckeigenspannungen von 340 MPa bzw. 400 MPa an der Probenoberfläche enthalten. Diese Werte ergeben sich aus der Überlagerung von thermisch induzierten Druckeigenspannungen I und II. Art, Kohärenz- und Walzeigenspannungen.

Um den Einfluss der plastischen Verformung vom Einfluss der kohärenten Cu-Ausscheidungen trennen zu können, wurden...

- 1) Beide Probensätze mit den gleichen Prüfparametern untersucht und verglichen.
- 2) Die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Proben wurden unter Zuglastspannung untersucht, d. h. ohne Abschreck-Druckeigenspannungen.

Die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen weisen durch die höhere Menge an Gitterdefekten (Cu-Ausscheidungen und Versetzungen) höhere Härtewerte als die nicht

plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen auf (Abb. 4.30). Es wurde experimentell festgestellt, dass die 11-prozentige plastische Verformung eine kleinere Zunahme der mechanischen Härtewerte verursacht, als die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen.

Die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen weisen, wie zu erwarten, höhere H_C -Werte sowie eine höhere Zunahme (55%) der Koerzitivfeldstärke mit steigendem Cu-Gehalt als die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen (51%) auf (Abb. 4.31). Die Zunahme der H_C -Werte sowie die betragsmäßig höheren H_C -Werte sind auf die Zunahme der Versetzungsdichte bzw. der Druckeigenspannungen zurückzuführen.

Die plastische Verformung führt zu einer Erhöhung der magnetischen Permeabilität mit steigendem Cu-Gehalt, was auf die Zunahme der Versetzungsdichte zurückzuführen ist, aber über den gesamten Bereich von 0.65 bis 2.1 Gew.% Cu betragsmäßig niedrigere Werte, was mit den hohen Druckeigenspannungen zu erklären ist (Abb. 4.32).

Die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen zeigen mit steigendem Cu-Gehalt eine Abnahme der Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurven $\Delta H_{25\%}$ (21%) und $\Delta H_{50\%}$ (37%) (Abb. 4.33 und Abb. 4.34). Diese Effekte sind auf die Zunahme der Versetzungsdichte mit steigendem Cu-Gehalt zurückzuführen. Für die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen liegt die maximale Barkhausenrauschamplitude und die Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurven betragsmäßig unter denjenigen für die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen, was mit den hohen Druckeigenspannungen zu erklären ist.

Die plastische Verformung bewirkt betragsmäßig niedrigere Werte der sekundärseitig induzierten Spannung und eine geringe Zunahme (ca. 15%) dieser Prüfgröße mit steigendem Cu-Gehalt (Abb. 4.35).

Bezüglich der Koerzitivfeldstärke und Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve gehen die Kurvenverläufe der plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen konform mit denjenigen der nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen.

In den Prüfgrößen relative magnetische Permeabilität, maximale Barkhausenrauschamplitude und sekundärseitig induzierte Spannung zeigen die beiden Probensätze gegenläufige Tendenzen. Trotz der Plastifizierung ist aber mittels mikromagnetischer Prüfverfahren ein Nachweis der kohärenten Cu-Ausscheidungen möglich.

5. Übertragung der an den Fe-Cu-Legierungen erhaltenen Erkenntnisse auf WB 36

Im Rahmen des GRS-BMBF-Forschungsvorhabens [2] wurden definierte Cu-Ausscheidungszustände der Blechschmelzen E2 und der Kesseltrommelschmelze E59 der Stahlgüte WB 36 mittels mikromagnetischer Prüfverfahren mit dem Ziel untersucht, die durch Cu-Ausscheidungen bedingten Werkstoffveränderungen zerstörungsfrei nachzuweisen.

Der Cu-Gehalt in der Schmelze E2 liegt bei 0.65 Gew.%. Von der Blechschmelze E2 wurden einige Proben bei 880 °C und andere bei 960 °C 15 Minuten lang vergütet und an der Luft abgekühlt. Beide gehärteten Zustände wurden bei Temperaturen von 600 °C und 650 °C 3h lang angelassen und an der Luft abgekühlt [1]. Diese Vergütungszustände der Blechschmelze E2 wurden anschließend einer simulierenden Betriebsbeanspruchung (Langzeitauslagerung bei 400 °C bis zu 3000 h) unterzogen. Die Auslagerung erfolgte in einem Umluftofen.

SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass im Falle des Ausgangszustandes (Schmelze E2) der mittlere Cu-Ausscheidungsradius bei 6.2 nm liegt und dass von ca. 0.65 Gew.% Cu nur etwa 0.3 bis 0.35 Gew.% in Form von ca. 46% kohärenten Cu-Teilchen mit einem Radius von 1.5 bis 5 nm, ca. 53% teilkohärente Cu-Teilchen mit einem Radius von 5 bis 15 nm und ca. 1% inkohärente Cu-Teilchen mit einem Radius von 15 bis 25 nm ausgeschieden sind, obwohl entsprechend dem Gleichgewichtszustand weniger als 0.01 Gew.% Cu bei 300 °C löslich sind [1]. Eine bei Betriebstemperatur von 400 °C ablaufende Ausscheidung weiteren Kupfers (ca. 0.3 Gew.%) erfolgt in Form feinsten Teilchen mit mittleren Radien von rd. 1 bis 1.5 nm, so dass beim Auftreten des Härtemaximums (1000 h) das gesamte Cu in Form von ca. 59% kohärenten Cu-Teilchen mit einem Radius von 1 bis 5 nm, ca. 38% teilkohärenten Cu-Teilchen mit einem Radius von 5 bis 15 nm und ca. 1% inkohärente Cu-Teilchen mit einem Radius von 15 bis 25 nm ausgeschieden ist. Der mittlere Radius nimmt in diesem Falle mit 1.25 nm ab.

Die Schmelze E59 wurde von einer im Betrieb eingesetzten Kesseltrommel nach einer Betriebsdauer von rd. 57000 h bei 350 °C entnommen und anschließend bei 550 °C 3 h lang erholungsgeglüht. SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass im Falle des betriebsbeanspruchten und erholungsgeglühten Zustandes, welcher dem Ausgangszustand entspricht, von ca. 0.65 Gew.% Cu nur etwa die Hälfte in Form von ca. 58% kohärenten Cu-Teilchen mit einem Radius von 1.5 bis 5 nm, ca. 39% teilkohärente Cu-Teilchen mit einem Radius von 5 bis 15 nm und ca. 3% inkohärente Cu-Teilchen mit einem Radius von 15 bis 25 nm ausgeschieden sind. Eine bei einer Temperatur von 350 °C Betriebsbeanspruchung führt zu weiterer Ausscheidung des noch gelösten Kupfers in Form feinsten Teilchen mit mittleren Radien von rd. 1.3 nm, so dass nach 57000 h das gesamte Cu in Form von ca. 76% kohärenten Cu-

Teilchen mit einem Radius von 1 bis 5 nm, ca. 23% teilkohärenten Cu-Teilchen mit einem Radius von 5 bis 15 nm und ca. 1% inkohärente Cu-Teilchen mit einem Radius von 15 bis 25 nm ausgeschieden ist. Der mittlere Radius nimmt in diesem Falle mit 1.6 nm ab.

Dies bedeutet, dass die Betriebsbeanspruchung der Schmelze E59 sowie die an den Proben der Schmelze E2 durchgeführte Betriebssimulation eine Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen, eine Abnahme der Menge an teilkohärenten Cu-Ausscheidungen und eine Abnahme des mittleren Ausscheidungsradius bewirkt. Es wurde festgestellt, dass der betriebsbeanspruchte Zustand der Schmelze E59 eine größere Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen enthält als der bei 400 °C 1000h lang betriebssimulierte Zustand der Schmelze E2.

SANS-Untersuchungen (Abb. 5.1) haben gezeigt, dass bis zum Härtemaximum die Betriebssimulation zur Nachausscheidung vom noch gelösten Kupfer führt. Diese Nachausscheidung beträgt ca. 0.26 Vol.% Cu [1]. Dies führt bedingt durch die zunehmende Betriebssimulationsdauer zu einer Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen herrührend von den Cu-Ausscheidungen und zu einer Zunahme der thermisch induzierten Druckeigenspannungen II. Art (durch Differenz zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten des Fe und des Cu) und I. Art (durch die Abkühlung nach der Betriebsbeanspruchung oder der Betriebssimulation) in der Matrix.

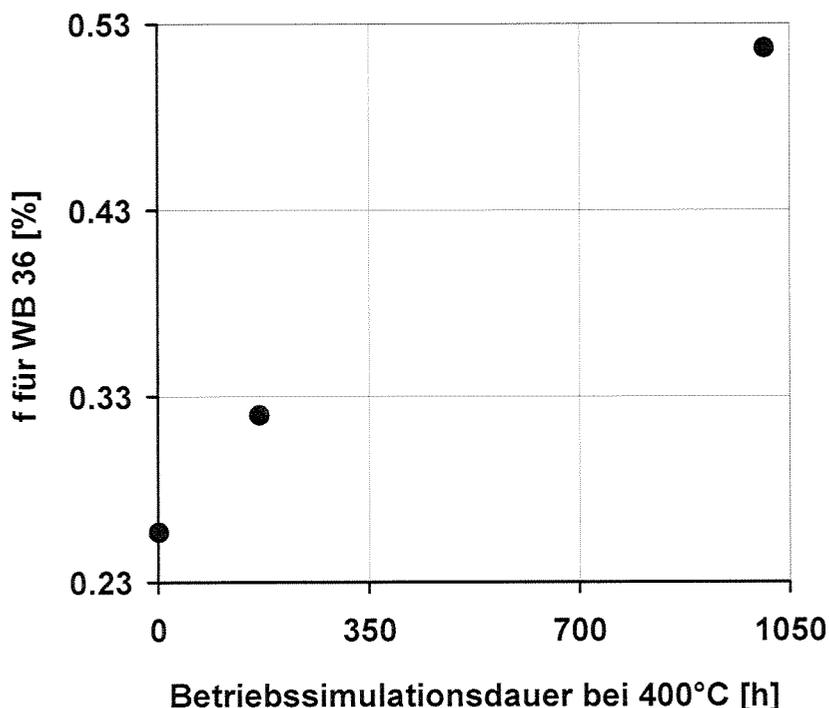


Abb. 5.1: Darstellung des Volumenbruchteils f an kohärenten Cu-Ausscheidungen (0.5-4 nm Radius) aus den SANS-Untersuchungen für WB 36, Schmelze E2 als Funktion der Betriebssimulationsdauer

Im Rahmen des o. g. Forschungsvorhabens wurden drei Verfahrensansätze ermittelt, die empfindlich auf den Cu-Ausscheidungszustand reagieren und somit zur Früherkennung der fortschreitenden Werkstoffveränderungen (Versprödung) durch Kupfer(nach)ausscheidung

in WB 36 geeignet sind: ein auf magnetischem Barkhausenrauschen und Oberwellenanalyse basierender Ansatz, ein Wirbelstrom-Ansatz und ein dynamischer Magnetostruktionsansatz [2].

Die Abbildungen 5.3, 5.5, 5.7, 5.10, 5.11 zeigen die aus den Messverfahren (Härtemessungen, Oberwellenanalyse im Zeitsignal der magnetischen Tangentialfeldstärke, Barkhausenrauschenanalyse und Wirbelstromimpedanzmessungen) abgeleiteten Prüfgrößen als Funktion der Betriebssimulationsdauer bei 400 °C.

Alle Prüfgrößen zeigen in der Umgebung der 1000 h Betriebssimulationsdauer einen Scheitelpunkt. In jedem Kurvenverlauf spiegelt sich die Umwandlung von kohärenten über teilkohärente in inkohärente Cu-Ausscheidungen während der Betriebssimulation wider. Bis ca. 1000 h überwiegen die kohärenten und teilkohärenten Cu-Ausscheidungen und nach 1000 h teilkohärente und inkohärente Cu-Ausscheidungen und es finden Ostwald-Reifungsprozesse statt. Bis ca. 1000 h überwiegen die kohärenten und teilkohärenten Cu-Ausscheidungen, was Durchmessern zwischen 1 nm bis 30 nm entspricht [1].

Die an den Fe-Cu-Legierungen zu erwartenden Messergebnisse erweitern das Grundlagenwissen als Basis für eine zerstörungsfreie Überwachung sicherheitsrelevanter Komponenten aus WB 36, bzgl. der betrieblichen Nachausscheidung von kohärenten Cu-Teilchen und der damit verbundenen unerwünschten Werkstoffveränderungen. Um größere Messeffekte zu erhalten, muss man entsprechend die Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen variieren (Kap. 3.2 und Kap. 4.2).

Während im Falle des Stahls WB 36 die Betriebssimulation bei 400 °C bis zu ca. 1000 h eine Nachausscheidung von Kupfer in Form von kohärenten Teilchen (0.26 Vol.%) bewirkt, was zur Werkstoffversprödung führt, wird im Falle der Fe-Cu-Legierungen bedingt durch den zunehmenden Cu-Gehalt eine Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen (1.42 Vol.%) und damit eine Werkstoffversprödung verursacht.

Um zu beweisen, dass die im Falle des Stahl WB 36 erzielten Messergebnisse ausschließlich auf die kohärenten Cu-Ausscheidungen zurückzuführen sind, wurde im Falle der Fe-Cu-Legierungen durch gezieltes Zulegieren vom Cu (von 0.65 bis zu 2.1 Gew.% Cu) ein größerer Bereich der Werkstoffversprödung (100 bis 250 HV 10) abgedeckt als im Falle des Stahl WB 36, welcher einen Bereich der Werkstoffversprödung von 190 bis 230 HV 10 abdeckt. Die Härte ist hierbei ein Maß für die Werkstoffversprödung. Die im Falle der Fe-Cu-Legierungen durch eine Härtezunahme von 100 bis 250 HV 10 erzielten Messergebnisse werden auf die im Falle des Stahls WB 36 erzielten Messergebnisse übertragen.

Auf Grund der geringen Anzahl an Proben der Schmelze E59 wurden hierzu die an den Proben der Schmelze E2 erzielte Messergebnisse verwendet. Um die am Stahl WB 36 erzielten Messergebnisse mit denen an Fe-Cu-Legierungen erzielten Messergebnissen besser ver-

gleichen zu können, werden die an den Fe-Cu-Legierungen sowie die am Stahl WB 36 erzielten mikromagnetischen Messergebnisse nachfolgend als Funktion der Härte dargestellt. Die an den Fe-Cu-Legierungen durchgeführten SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass die bedingt durch gezieltes Zulegieren vom Cu induzierte Zunahme der Menge an Cu-Ausscheidungen ca. 1.42 Vol. % Cu beträgt (Abb. 5.2). Im Falle der Fe-Cu-Legierungen bleibt der Durchmesser der kohärenten Cu-Ausscheidungen konstant. SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Fe-Cu-Legierungen Cu-Ausscheidungen mit einem mittleren Radius von 0.9 bis 1.8 nm enthalten (Kap. 4.3). Somit wurde im Falle der Fe-Cu-Legierungen durch das gezielte Zulegieren von Kupfer eine Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen erzielt, die um ca. 5.5-mal höher ist als diejenige im Falle des Stahls WB 36, die durch eine Betriebssimulation erzielt wurde.

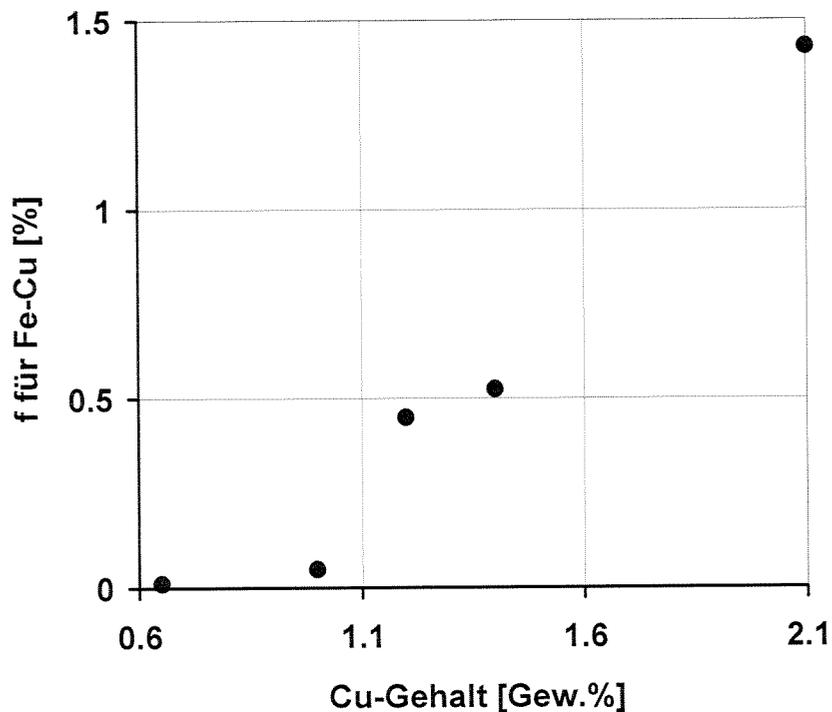


Abb. 5.2: Darstellung des Volumenbruchteils f an kohärenten Cu-Ausscheidungen (0.5-4 nm Radius) aus den SANS-Untersuchungen für die Fe-Cu-Legierungen als Funktion des Cu-Gehaltes

Um die bezüglich der Wechselwirkungsmechanismen zwischen den kohärenten Cu-Ausscheidungen und der magnetischen Struktur an den Fe-Cu-Legierungen erhaltenen Erkenntnisse auf WB 36 zu übertragen, werden die an den Fe-Cu-Legierungen unter Zuglastspannungen erzielten Messergebnisse mit denen am Stahl WB 36 erzielten verglichen. Hierbei werden für den Stahl WB 36 lediglich die Messergebnisse bis zu 1000 h Betriebssimulationsdauer berücksichtigt, da nur bis zu dieser Betriebssimulationsdauer die kohärenten Cu-Ausscheidungen mengenmäßig überwiegen. Die Fe-Cu-Proben und die WB 36-Proben wurden mittels der gleichen mikromagnetischen Verfahren, mit den gleichen Messeinrichtungen und den gleichen Messparametern untersucht.

Abb. 5.3 zeigt die magnetische (H_c) und mechanische Härte (HV 10) für den Stahl WB 36 als Funktion der Betriebssimulationsdauer bei 400 °C. Beide Prüfgrößen (H_c und HV 10) zeigen in der Umgebung der 1000 h Betriebssimulationsdauer ein Maximum.

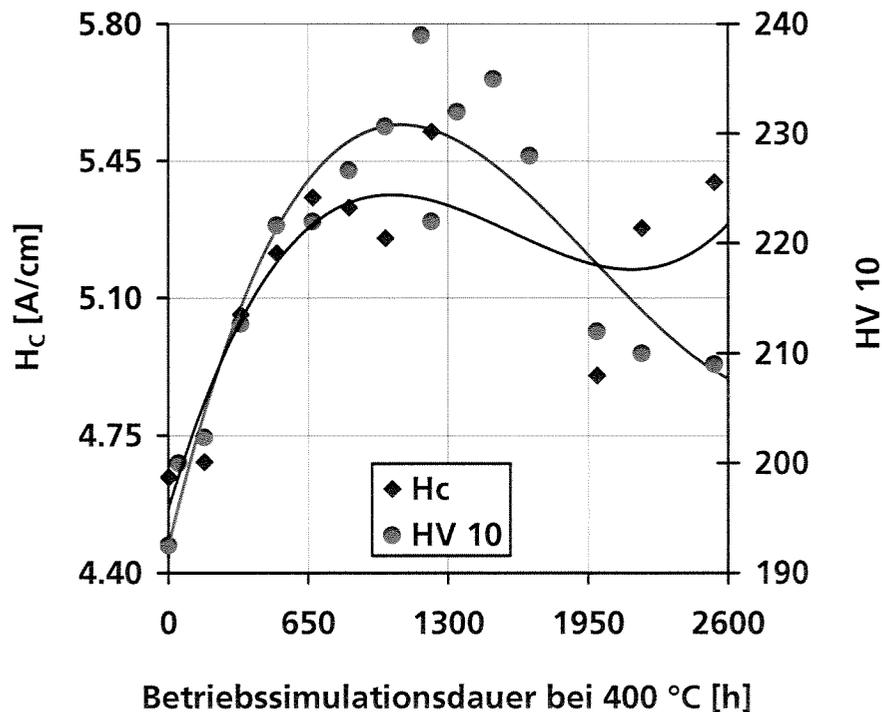


Abb. 5.3: Magnetische (H_c) und mechanische Härte (HV 10) für den Stahl WB 36 als Funktion der Betriebssimulationsdauer bei 400 °C

Abb. 5.4 zeigt, dass die mechanische Härte jeweils gemessen für WB 36 und für die Fe-Cu-Legierungen mit zunehmender Betriebssimulationsdauer bzw. zunehmendem Cu-Gehalt zunehmen. Im Falle beider Werkstoffe wird durch die Ausscheidung von kohärenten Cu-Teilchen eine Versprödung induziert. Man beobachtet, dass für den Stahl WB 36 die Zunahme der Härte 40 HV 10 (ca. 18%) beträgt, während für die Fe-Cu-Legierungen die Zunahme der Härte 150 HV 10 (ca. 140%) beträgt. Ursachen hierfür sind:

- 1) im Falle des Stahls WB 36 bewirkt die bedingt durch die Betriebssimulation niedrige Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen (ca. 0.26 Vol.% [1]) und die Abnahme des mittleren Ausscheidungsradius eine niedrigere Zunahme der Härte.
- 2) im Falle der Fe-Cu-Legierungen bewirkt die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen (ca. 1.42 Vol.%) eine höhere Zunahme der Härte.

Der Stahl WB 36 weist zu Beginn der Betriebssimulationsdauer höhere Härtewerte als die Fe-Cu-Legierung mit 0.65 Gew.% Cu auf. Das liegt daran, dass:

- 1) nach SANS-Untersuchungen im Ausgangszustand (Schmelze E2) des Stahls WB 36 eine größere Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen (0.257 Vol.%) als in der Fe-Cu-Legierung (0.0117 Vol.%) mit dem gleichen Cu-Gehalt vorliegt.

2) im Stahl WB 36 die guten Festigkeitseigenschaften außer durch die feindispersen Cu-Ausscheidungen durch die Carbidbildner Niob bzw. Molybdän verursacht werden, während in den Fe-Cu-Legierungen die Festigkeit nur durch die kohärenten Cu-Ausscheidungen bedingt ist.

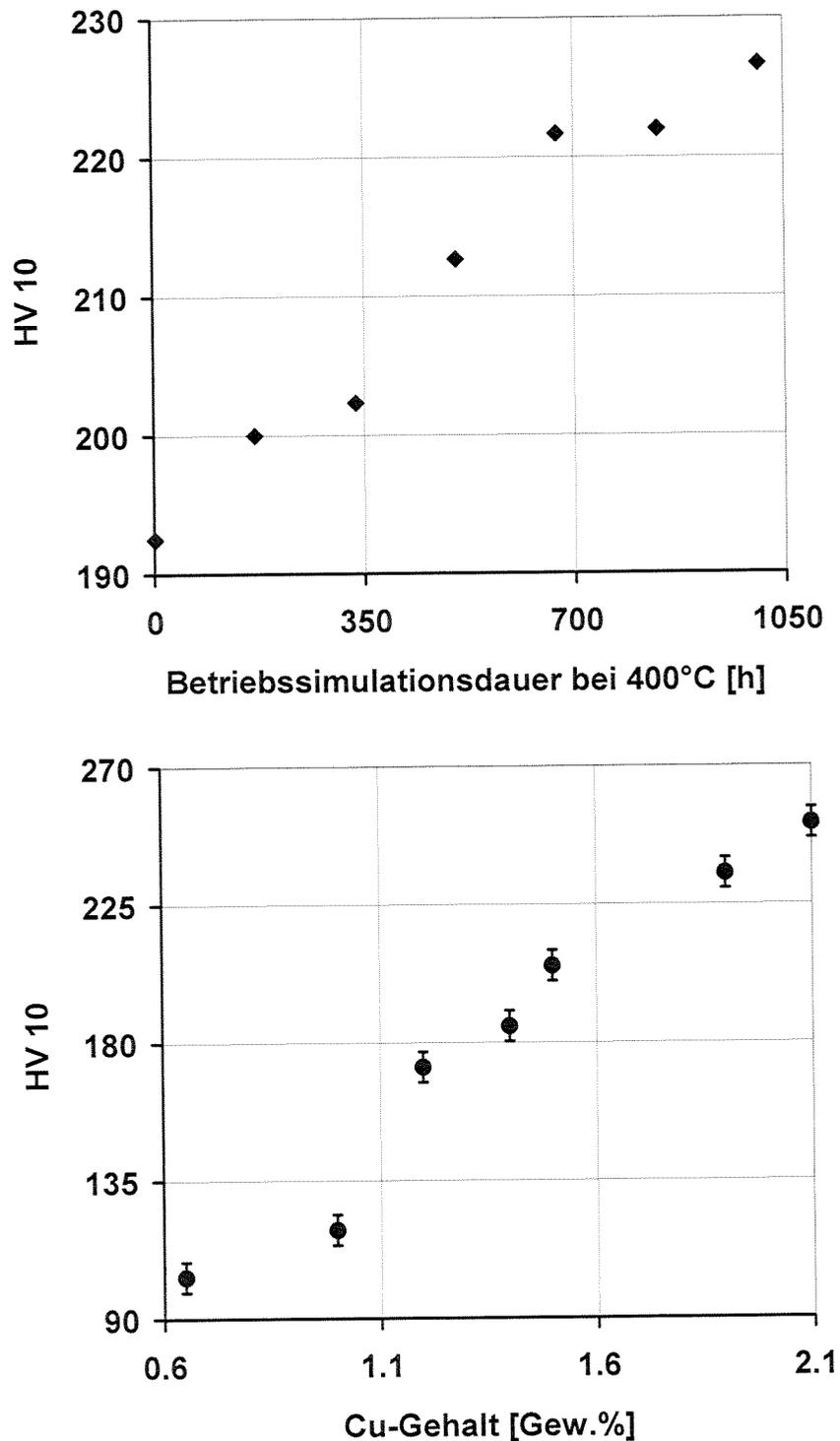


Abb. 5.4: Darstellung der mechanischen Härte jeweils gemessen für WB 36 als Funktion der Betriebssimulationsdauer (oben) und für die Fe-Cu-Legierungen als Funktion des Cu-Gehaltes (unten)

Abb. 5.5 zeigt, dass die Zunahme der Koerzitivfeldstärke für den Stahl WB 36 niedriger (ca. 13 %) als für die Fe-Cu-Legierungen (ca. 50 %) ist. Das liegt daran, dass im Falle des Stahls WB 36 die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen 5.5 mal niedriger als im Falle der Fe-Cu-Legierungen ist.

Die bedingt durch die Betriebssimulation induzierte Abnahme des mittleren Ausscheidungsdurchmessers führen im Falle des Stahls WB 36 zur Abnahme des Fremdkörpereffektes. Die geringe Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen und die Abnahme des mittleren Ausscheidungsdurchmessers bewirken die geringe Zunahme der Koerzitivfeldstärke. In WB 36 liegen neben den kohärenten Cu-Ausscheidungen auch teilkohärente Cu-Teilchen vor. Der Fremdkörpereffekt hängt vom Verhältnis der Bloch-Wanddicke zum Ausscheidungsdurchmesser sowie von der Teilchendichte ab. Der Fremdkörpereffekt wird mit zunehmendem Ausscheidungsdurchmesser stärker und ist, wenn der Ausscheidungsdurchmesser gleich der Bloch-Wanddicke ist, maximal. Die teilkohärenten Cu-Ausscheidungen liefern einen größeren Beitrag zum Fremdkörpereffekt als die kohärenten, da teilkohärente Cu-Ausscheidungen einen größeren Durchmesser als die kohärenten aufweisen und somit die Oberfläche der 180°-Bloch-Wand stärker verkleinern und damit die Bloch-Wandenergie stärker minimieren. Dadurch wird die Lage der Bloch-Wand stabiler und, um sich zu bewegen benötigen sie eine höhere Kraft, was sich in höheren Koerzitivfeldstärkewerten abbildet (Abb. 5.5).

Im Falle der Fe-Cu-Legierungen ändert sich der mittlere Ausscheidungsdurchmesser kaum und die Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen nimmt deutlich mehr zu als im Falle des Stahls WB 36. Somit erklärt sich, dass im Falle des Stahls WB 36 der Fremdkörpereffekt stärker ist. Die Zunahme des Fremdkörpereffektes mit zunehmender Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen ist aber im Falle des Stahls WB 36 geringer.

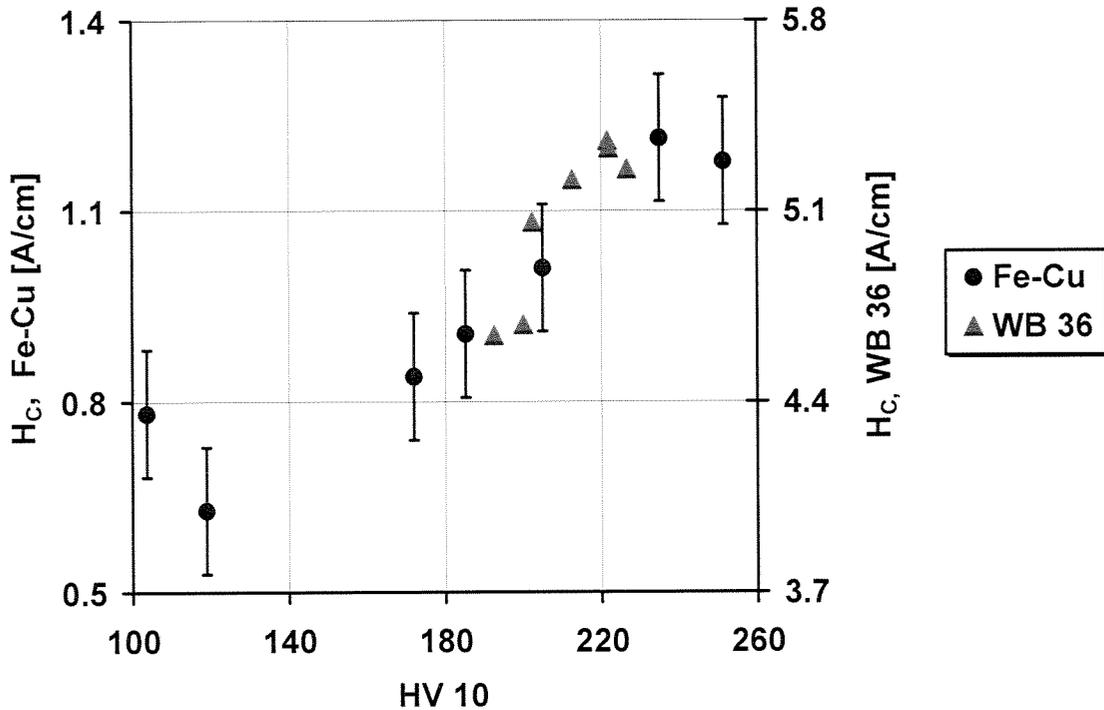


Abb. 5.5: Darstellung der magnetischen Härte (H_c) jeweils gemessen für WB 36 und für die Fe-Cu-Legierungen als Funktion der Härte (Werkstoffversprödung)

Abb. 5.6 zeigt die maximale Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) für den Stahl WB 36 als Funktion der Betriebssimulationsdauer bei 400 °C. Diese Prüfgröße weist in der Umgebung der Betriebssimulationsdauer von 1000 h ein Minimum auf.

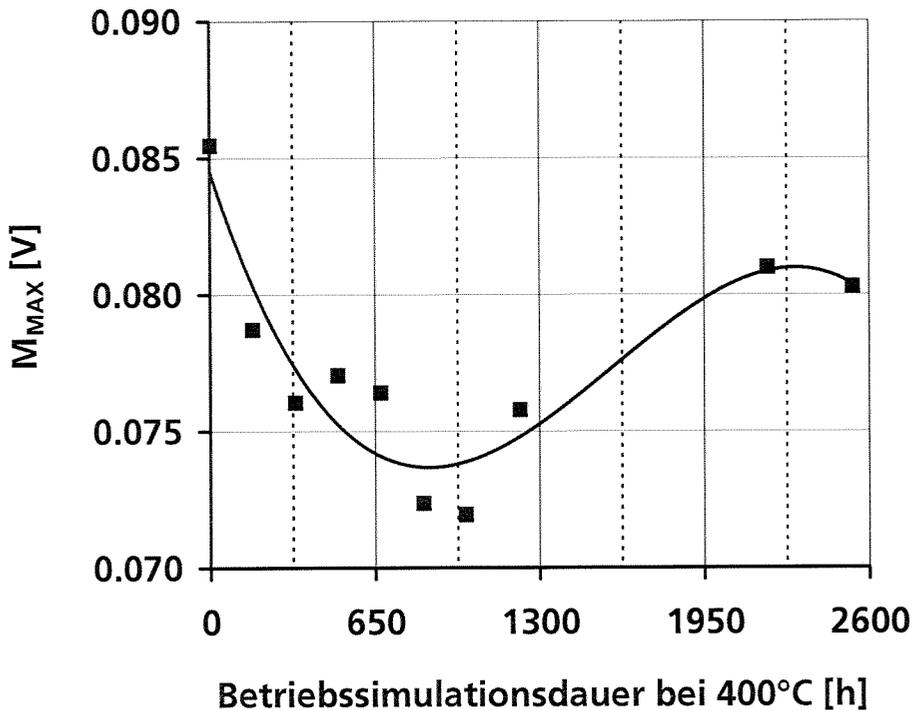


Abb. 5.6: Maximale Barkhausenrauschamplitude für den Stahl WB 36 als Funktion der Betriebssimulationsdauer bei 400 °C

Abb. 5.7 zeigt die maximale Barkhausenrauschamplitude für den Stahl WB 36 sowie für die Fe-Cu-Legierungen mit zunehmender Härte (Versprödung).

Die Fe-Cu-Legierungen zeichnen sich nur durch eine Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen aus, was kaum Einfluss auf die maximale Barkhausenrauschamplitude hat (Kap. 4.6.2).

Die maximale Barkhausenrauschamplitude für den Stahl WB 36 zeigt bis 1000 h Betriebssimulationsdauer eine Abnahme um 16 %. Bis 1000 h Betriebssimulationsdauer zeichnet sich der Stahl WB 36 durch eine Zunahme der Menge an kohärenten und eine Abnahme des mittleren Durchmessers aus. Im Kap. 4.6.2 wurde gezeigt, dass die Zunahme des Volumenanteils an kohärenten Cu-Ausscheidungen kaum Einfluss auf die maximale Barkhausenrauschamplitude hat. Die Abnahme des mittleren Ausscheidungsdurchmessers bewirkt eine Abnahme des Fremdkörpereffektes. Dies bedeutet, dass die Abnahme der Prüfgröße M_{MAX} auf eine bedingt durch die Abnahme des mittleren Ausscheidungsdurchmessers induzierte Abnahme des Fremdkörpers zurückzuführen ist. Dies deutet darauf hin, dass die maximale Barkhausenrauschamplitude eine geeignete Prüfgröße zum Nachweis der Änderung des Ausscheidungsdurchmessers ist.

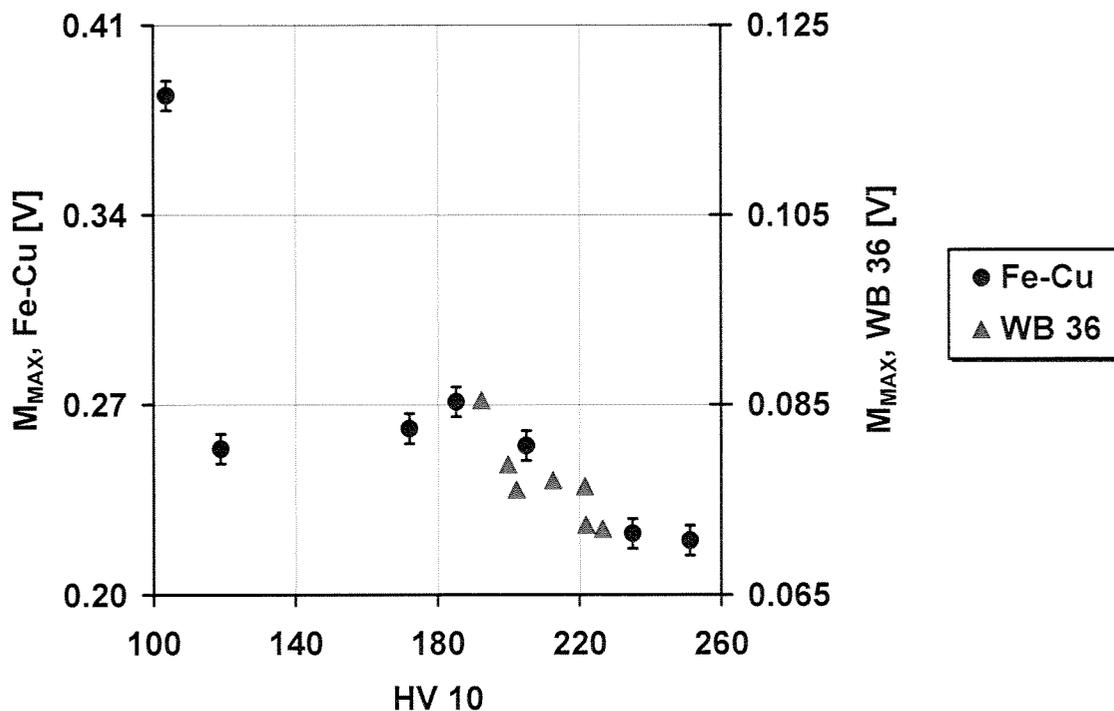


Abb. 5.7: Darstellung der maximalen Barkhausenrauschamplitude jeweils gemessen für WB 36 und für die Fe-Cu-Legierungen als Funktion der Härte (Werkstoffversprödung)

Abb. 5.8 zeigt den Verlauf des aus der Oberwellenanalyse ermittelten Klirrfaktors (K) bei zunehmender Betriebssimulationsdauer für den Stahl WB 36. Auch diese Prüfgröße erreicht in der Umgebung von 1000 h Betriebssimulationsdauer ein Minimum.

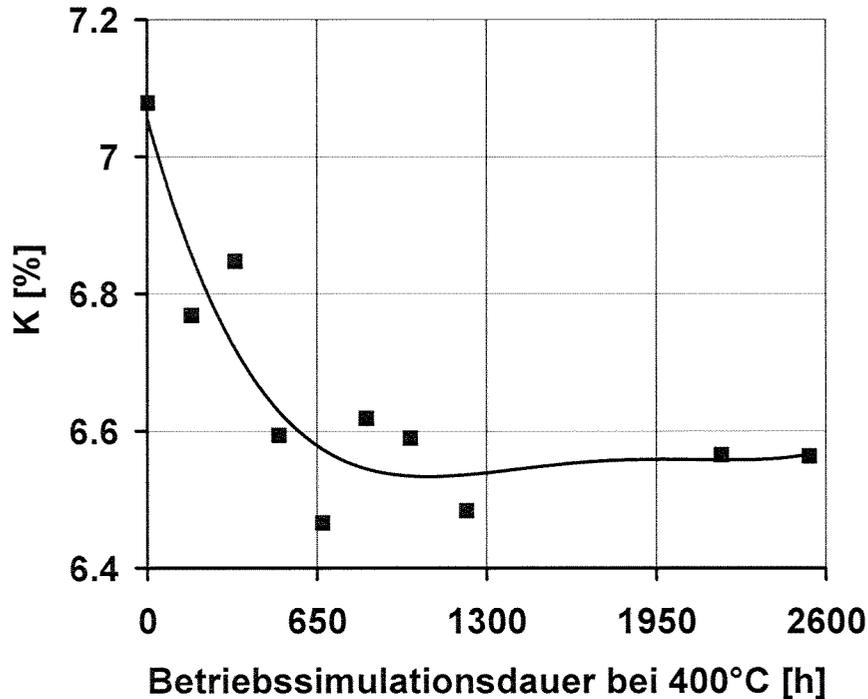


Abb. 5.8: Aus der Oberwellenanalyse ermittelter Klirrfaktor für den Stahl WB 36 als Funktion der Betriebssimulationsdauer bei 400 °C

Abb. 5.9 stellt den Klirrfaktor jeweils für den Stahl WB 36 und für die Fe-Cu-Legierungen als Funktion der Härte dar. Im Falle der Fe-Cu-Legierungen ist die Abnahme (ca. 65 %) um ca. 9-mal größer als im Falle des Stahls WB 36 (ca. 7 %). Die Fe-Cu-Legierungen zeichnen sich durch eine ca. 5.5-mal größere Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen aus. Dies führt zu einer höheren Abnahme der Neigung der Hysteresekurve im Falle der Fe-Cu-Legierungen als im Falle des Stahls WB 36. Die Prüfgröße K ist ein Maß für die Verzerrung der Hysteresekurve. Im Falle beider Werkstoffe verursacht die Versprödung eine Abnahme des Klirrfaktors.

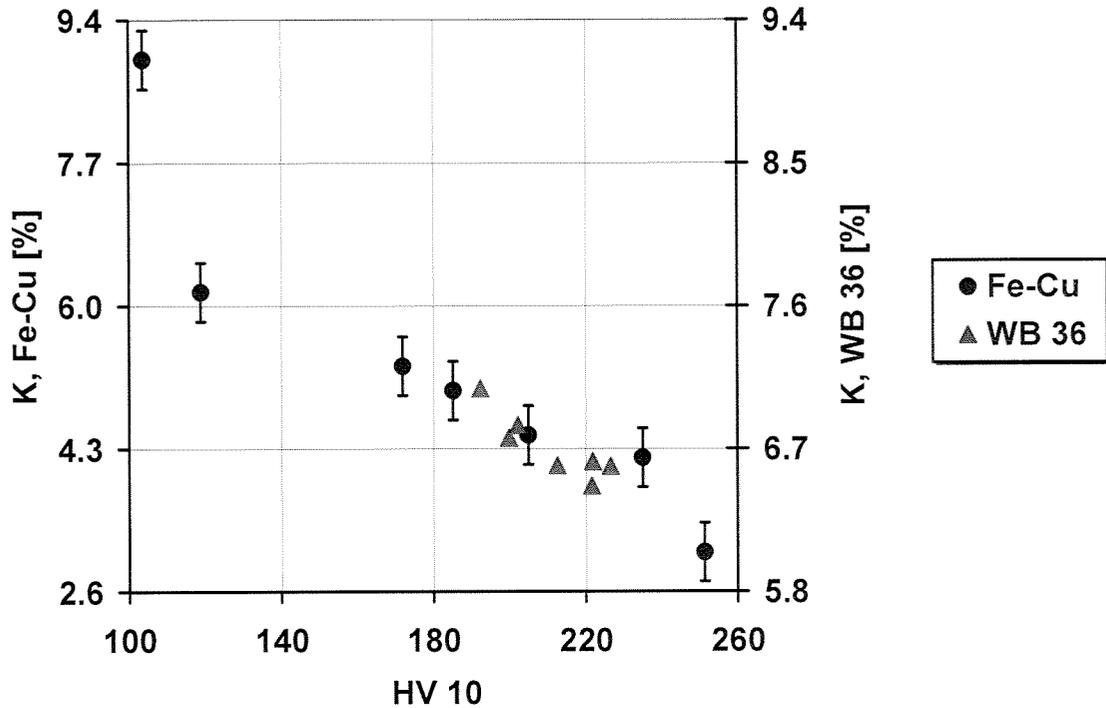


Abb. 5.10: Darstellung des Klirrfaktors jeweils gemessen für den Stahl WB 36 und für die Fe-Cu-Legierungen als Funktion der Härte (Werkstoffversprödung)

Abb. 5.11 zeigt den Verlauf der sekundärseitig induzierten Spannung (U_i) abgeleitet aus der Wirbelstromimpedanzanalyse mit zunehmender Betriebssimulationsdauer für den Stahl WB 36. Auch diese Prüfgröße erreicht in der Umgebung von 1000 h Betriebssimulationsdauer ein Minimum.

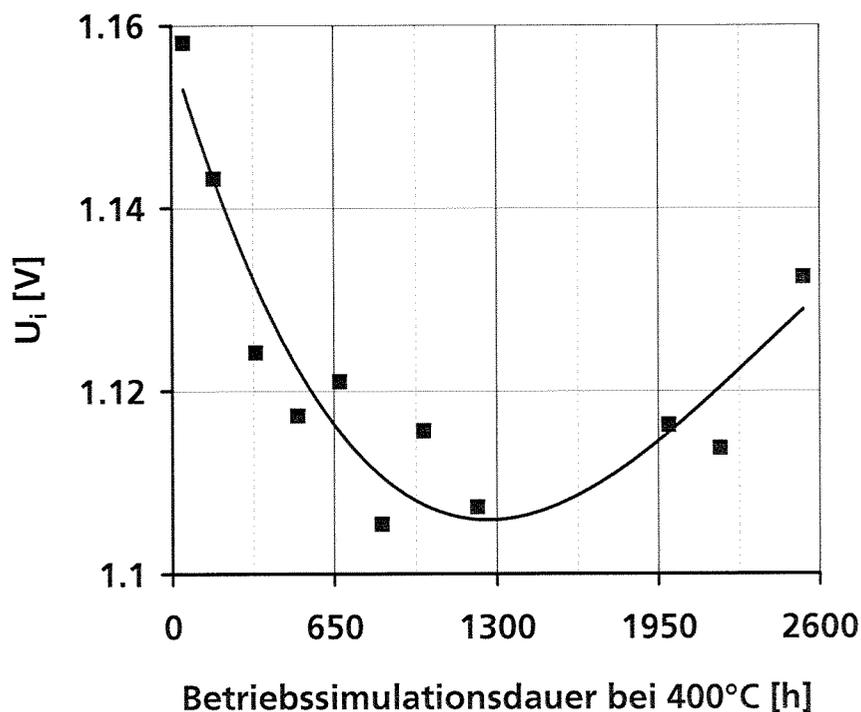


Abb. 5.11: Sekundärseitig induzierte Spannung (U_i) abgeleitet aus der Wirbelstromimpedanzanalyse für den Stahl WB 36 als Funktion der Betriebssimulationsdauer bei 400 °C

Abb. 5.12 stellt die sekundärseitig induzierte Spannung (U_i) aus der Wirbelstromimpedanzanalyse dar, jeweils gemessen für den Stahl WB 36 und für die Fe-Cu-Legierungen als Funktion der Härte (Werkstoffversprödung).

Die Abnahme der Prüfgröße U_i ist im Falle der Fe-Cu-Legierungen höher (ca. 19%) als im Falle des Stahls WB 36 (ca. 4%). Dies deutet darauf hin, dass im Falle der Fe-Cu-Legierungen mit zunehmender Werkstoffversprödung die Wirbelstromverluste größer sind als im Falle des Stahls WB 36. Dies wird durch zwei Effekte erklärt:

- 1) Da im Falle der Fe-Cu-Legierungen die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen ca. 5.5-mal größer ist als im Falle des Stahls WB 36, ist zu erwarten, dass die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit für die Fe-Cu-Legierungen größer ist als für den Stahl WB 36.
- 2) Grundsätzlich bewirkt eine Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen eine Abnahme der magnetischen Permeabilität. Auf Grund der größeren Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen ist zu erwarten, dass die Abnahme der magnetischen Permeabilität im Falle der Fe-Cu-Legierungen ebenfalls größer als die Abnahme der magnetischen Permeabilität im Falle des Stahls WB 36.

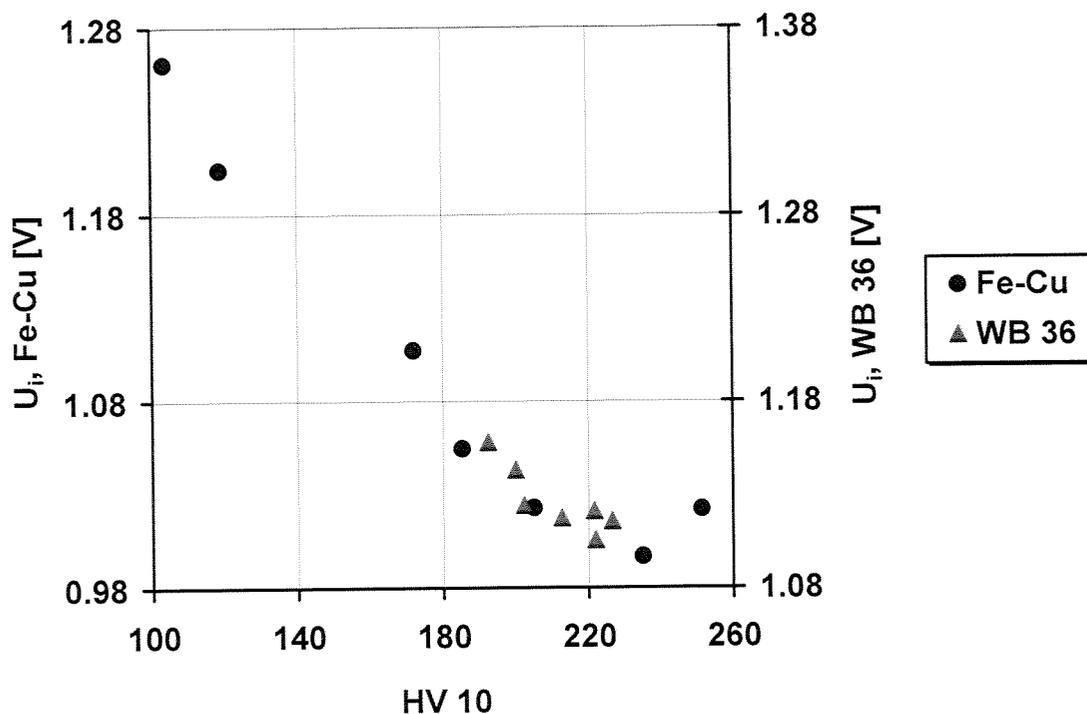


Abb. 5.12: Darstellung der sekundärseitig induzierten Spannung (U_i) aus der Wirbelstromimpedanzanalyse jeweils gemessen für WB 36 und für die Fe-Cu-Legierungen als Funktion der Härte (Werkstoffversprödung)

Quantitative Bestimmung der Kohärenz-Zugeigenspannungsänderung

Im Rahmen eines DFG-Projektes wurde ein Verfahrensansatz zur Ermittlung des Mikro-eigenspannungszustandes entwickelt, der auf der Lastspannungsabhängigkeit des Barkhausenrauschens basiert. Dieser Verfahrensansatz wurde an Fe-Zementit Proben für thermisch induzierte Zugeigenspannungen getestet und röntgenographisch bestätigt [6]. An diesen Proben mit Fe_3C -Gehalt von 1.1 bis 2.2 Gew.% wurden für einen Matrixwärmeausdehnungskoeffizient um ca. $12 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ größer als der Wärmeausdehnungskoeffizient der Fe_3C -Teilchen thermisch induzierte Mikro-Zugeigenspannungen II. Art in der Matrix von 50 bis 80 MPa gemessen.

Im Rahmen des GRS-Forschungsvorhabens [2] wurde die Übertragbarkeit dieses Verfahrensansatzes auf die Ermittlung der thermisch induzierten Eigenspannungen II. Art und der Kohärenz-Eigenspannungen an der Stahlgüte WB 36 untersucht. Es wurde gezeigt, dass zwischen dem betriebsbeanspruchten und einem erholungsgeglühten Zustand der Stahlgüte WB 36 eine Mikro-Zugeigenspannungsänderung von 11 MPa vorliegt. Die gemessenen Mikro-eigenspannungswerte bestehen aus zwei Arten von Mikro-eigenspannungen hervorgerufen durch die Gitterfehlpassung zwischen der Matrix und den Teilchen und durch der Differenz zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Matrix und den Teilchen. Durch die positive Gitterfehlpassung zwischen der α -Fe-Matrix und den kohärenten Cu-Ausscheidungen werden in der Matrix Mikro-Zugeigenspannungen III. Art induziert. Durch die Differenz zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten der α -Fe-Matrix und der Cu-Teilchen entstehenden in der α -Fe-Matrix thermisch induzierte Mikro-Druckeigenspannungen II. Art. Die Verschiebung des Maximums der $M_{\text{MAX}}(\sigma)$ -Kurve längs der Lastspannungsachse des betriebsbeanspruchten Zustandes zu niedrigeren Zuglastspannungswerten (Abb. 5.13) deutet darauf hin, dass dieser Zustand unter höheren Zugeigenspannungen als der erholungsgeglühte Zustand steht. Dies bedeutet, dass der Betrag der Kohärenz-Zugeigenspannungen größer als der Betrag der thermisch induzierten Druckeigenspannungen ist. Dieser Messwert konnte bislang nicht röntgenographisch bestätigt werden, da eine Spannungsänderung von 11 MPa im Fehlerband der röntgenographischen Eigenspannungsmessmethode liegt.

Abb. 5.13 zeigt die Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude (M_{MAX}) für zwei Zustände des Stahls WB 36 Schmelze E59: betriebsbeanspruchter (57000 h/350 °C) und erholungsgeglühter Zustand (57000 h/350 °C + 3 h/600 °C).

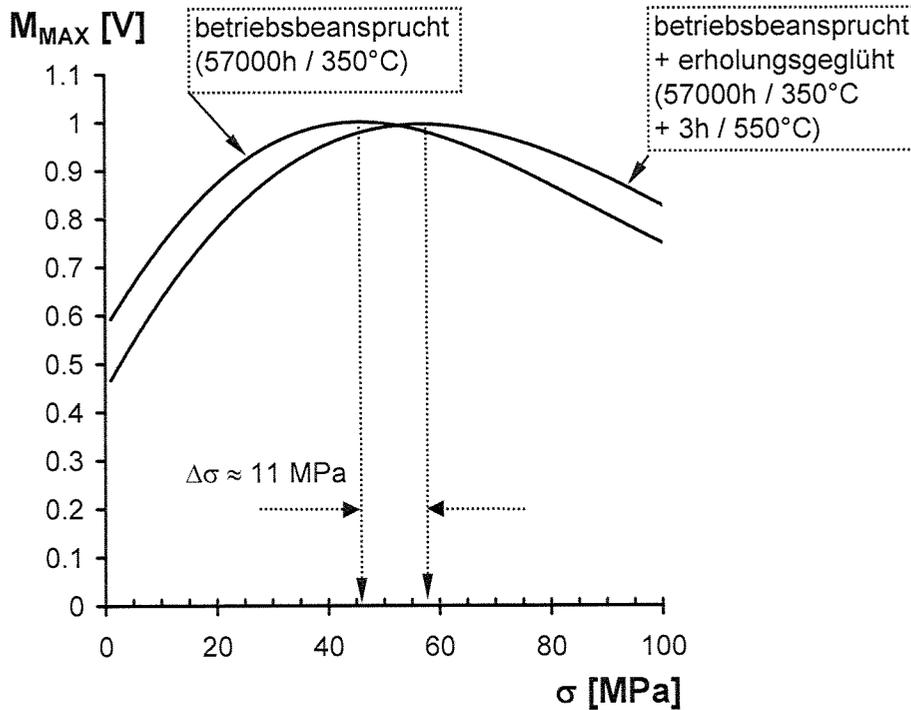


Abb. 5.13: Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude für zwei Zustände der WB 36 Schmelze E59 (Messdaten durch Polynome approximiert und amplitudennormiert)

Im Falle der Fe-Cu-Legierungen durchläuft das Maximum der Barkhausenrauschamplitude unter Zuglastspannung im Gegensatz zum Stahl WB 36 kein Maximum, sondern ein Minimum (Kap. 4.6.4). Die Verschiebung der $M_{\text{MAX}}(\sigma)$ -Kurvenminima längs der Zuglastspannungsrichtung der beiden Fe-Cu-Legierungen beträgt 50 MPa (Abb. 5.14). Wie im Kap. 4.6.4 gezeigt wurde, entspricht diese Verschiebung einer Änderung der Kohärenz-Zugeigenspannungen zwischen den Fe-Cu-Legierungen mit 0.65 Gew.% Cu und mit 2.1 Gew.% Cu von ca. 50 MPa. Dieser Betrag konnte röntgenographisch bestätigt werden (Siehe Kap. 4.1).

Die Kohärenz-Zugeigenspannungen hängen von der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen ab. Im Falle der Fe-Cu-Legierungen wurde bedingt durch das gezielte Zuliegen von Cu eine 5.5-mal größere Zunahme des Volumenanteils an kohärenten Cu-Ausscheidungen induziert als im Falle des Stahls WB 36 durch die Betriebssimulation bzw. Betriebsbeanspruchung.

Dadurch bedingt ist die maximale Änderung der Kohärenz-Zugeigenspannungen für die Fe-Cu-Legierungen ca. 5-mal größer als im Falle des Stahls WB 36 Schmelze E59.

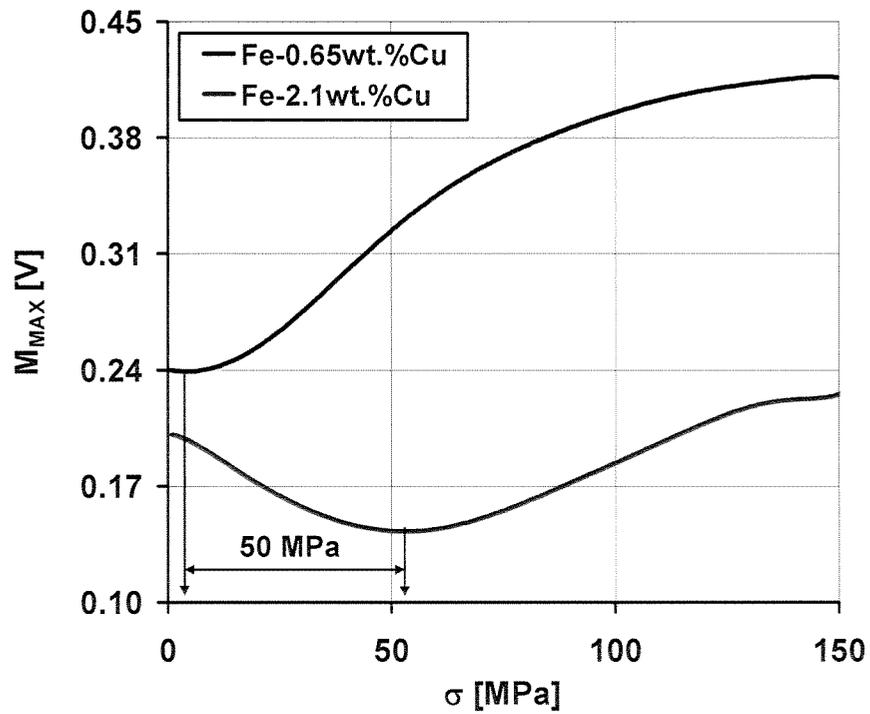


Abb. 5.14: Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude für zwei Fe-Cu-Legierungen

6. Zusammenfassung

Das Hauptziel der vorliegenden Dissertation bestand in dem mikromagnetischen Nachweis der Werkstoffalterung infolge von kohärenten Cu-Ausscheidungen. Hierzu wurden drei wissenschaftliche Arbeitsziele verfolgt:

- 1) Mikrogefügecharakterisierung von plastisch verformten und nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen mit Hilfe mikromagnetischer Prüfverfahren unter Zugrundelegung der Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Mikrostruktur und der magnetischen Struktur an Fe-Cu-Legierungen
- 2) Bestimmung der Kohärenz-Zugeigenspannungsänderung herrührend von kohärenten Cu-Ausscheidungen in nicht plastifizierten Fe-Cu-Legierungen
- 3) Übertragung der an den Fe-Cu-Legierungen gewonnenen Erkenntnisse auf den Stahl WB 36.

Die Kenntnis über diese Wechselwirkungsmechanismen ist für ein tieferes physikalisches Verständnis der Vorgänge im realen Werkstoff WB 36, der in deutschen Kraftwerken als Rohrleitungswerkstoff bei Betriebstemperaturen bis ca. 300 °C sowie als Behälterwerkstoff bei Betriebstemperaturen von rund 340 °C eingesetzt wird, notwendig. Im Falle des Stahls WB 36 ergaben SANS-Untersuchungen der MPA Stuttgart, dass die Werkstoffversprödung (Verschiebung der Sprödbbruchübergangstemperatur um 70 K und Abnahme der Kerbschlagarbeit von ca. 40 J) nach längerer Betriebsbeanspruchung (siehe Kap. 5) durch die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen im Größenbereich von 1 bis 1.5 nm Radius verursacht wird. Da im Stahl WB 36 neben kohärenten Cu-Ausscheidungen auch teil- und inkohärente Cu-Teilchen sowie andere Legierungselemente vorhanden sind, lässt sich der Einfluss kohärenter Cu-Ausscheidungen sowie der Einfluss der Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen mit zunehmender Betriebsbeanspruchungsdauer auf mikromagnetische Prüfgrößen und damit die Wechselwirkung zwischen der magnetischen Struktur und der Mikrostruktur nicht eindeutig studieren.

Die Fe-Cu-Legierungen, wie sie in der vorliegenden Dissertation hergestellt und untersucht wurden, liefern die Voraussetzungen dafür, diese Wechselwirkung ungestört von Fremdeinflüssen wie anderen Legierungselementen oder teil- und inkohärenten Cu-Teilchen untersuchen zu können.

Es wurden Fe-Cu-Legierungen mit Cu-Gehalten von 0.65 bis 2.1 Gew.% hergestellt. **Durch eine geeignete Wärmebehandlung (zweistündige Homogenisierung bei 1000 °C, Abschrecken im Wasserbad und eine abhängig vom Cu-Gehalt 5 bis 10-minütige Auslagerung bei 550 °C) wurden kohärente Cu-Ausscheidungen eingestellt (siehe Kap. 3.2).** Da kleine (< 1.5 nm Radius), kohärente Cu-Ausscheidungen sich mittels transmissionselektronenmikroskopischer-Untersuchungen nicht nachweisen lassen, wurden an den Fe-Cu-

Legierungen SANS-Untersuchungen durchgeführt. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass im hier hergestellten Probensatz der Volumenanteil an ausgeschiedenem Cu mit steigendem Cu-Gehalt zunimmt und dass die Cu-Ausscheidungen einen mittleren Radius von 0.9 bis 1.8 nm haben (siehe Kap. 4.2). Damit zeigen die Cu-Ausscheidungen wie Voruntersuchungen bewiesen haben (siehe Kap. 2.1.2.1) eine Kohärenz mit der α -Fe-Matrix. **Auf diese Weise wurde mittels SANS indirekt nachgewiesen, dass die im Rahmen vorliegender Dissertation hergestellten Fe-Cu-Legierungen tatsächlich kohärente Cu-Ausscheidungen enthalten und dass der Volumenanteil an Cu-Ausscheidungen mit steigendem Cu-Gehalt zunimmt.**

Die an zwei abgeschreckten Fe-Cu-Legierungen (Fe-0.65 Gew.% Cu und Fe-2.1 Gew.% Cu) röntgenographisch und mittels Ausdreh- und Bohrlochmethode durchgeführten Eigenspannungsmessungen haben gezeigt, dass an der Probenoberfläche durch das Abschrecken im Wasserbad Druckeigenspannungen I. Art von 210 MPa bzw. 290 MPa induziert wurden.

Durch die Auslagerung bei 550 °C wurden zusätzliche Eigenspannungen induziert. Diese Eigenspannungen bestehen aus einer Überlagerung von:

- 1) Kohärenz-Zugeigenspannungen (σ^{III}) herrührend von der positiven Gitterfehlpassung zwischen den kohärenten Cu-Ausscheidungen und der α -Fe-Matrix
- 2) thermisch induzierten Druckeigenspannungen II. Art (σ^{II}) hervorgerufen durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Kupfers und des Eisens
- 3) thermisch induzierten Druckeigenspannungen I. Art (σ^I) bedingt durch die Abkühlung von der Auslagerungstemperatur auf Raumtemperatur

Der Gesamteigenspannungszustand der Proben nach der Auslagerung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde ebenfalls röntgenographisch und mittels Ausdreh- und Bohrlochmethode ermittelt. Aus der Kenntnis des Gesamteigenspannungszustandes und des Eigenspannungszustandes im abgeschreckten Zustand wurde berechnet, dass die Kohärenz-Zugeigenspannungen für die Fe-Cu-Legierung mit 0.65 Gew.% Cu bei über 90 MPa liegen und für die Fe-Cu-Legierung mit 2.1 Gew.% Cu bei über 110 MPa. Dies entspricht einer maximalen Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen von über 20 MPa (siehe Kap. 4.1).

Zum mikromagnetischen Nachweis der Werkstoffalterung wurden an den Fe-Cu-Legierungen die Wechselwirkungsmechanismen zwischen den kohärenten Cu-Ausscheidungen und der Domänenstruktur studiert. Wegen der herstellungsbedingten thermisch induzierten Druckeigenspannungen I. Art war es notwendig, die Proben mit Zuglastspannungen zu beaufschlagen. Dadurch wurde der Einfluss der Druckeigenspannungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen unterdrückt. Dies ermöglichte die Erforschung des Einflusses von kohärenten Cu-Ausscheidungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen. In Fe-

Werkstoffen unterscheidet man zwischen 180°- und 90°-Bloch-Wänden. Diese Bloch-Wände wechselwirken mit der Mikrostruktur, im vorliegenden Fall mit den kohärenten Cu-Ausscheidungen und sind somit die eigentlichen Sensoren im Material. Hierbei lassen sich zwei Wechselwirkungsmechanismen unterscheiden:

- **Fremdkörpereffekt**, welcher auf der Wechselwirkung zwischen den kohärenten Cu-Ausscheidungen und den 180°-Bloch-Wänden beruht
- **Spannungseffekt**, welcher auf der Wechselwirkung zwischen den Mikro-Zugeigenspannungen herrührend von kohärenten Cu-Ausscheidungen und den 90°-Bloch-Wänden beruht

Diese zwei Wechselwirkungsmechanismen beschreiben die Behinderung der Bloch-Wandbewegung. Aufgrund ihrer Kohärenz-Zugeigenspannungsfelder beeinflussen die kohärenten Cu-Ausscheidungen ähnlich wie Zuglastspannungen die Dichte der Bloch-Wände.

Die in der Tabelle 6.1 aufgelisteten Prüfgrößen, welche unterschiedliche Bloch-Wandbewegungen widerspiegeln, zeigen unterschiedliche Messempfindlichkeiten bezüglich der Zunahme des Cu-Gehaltes, was auf die unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen zurückzuführen ist. Es wurde festgestellt, dass sich die Zusammenhänge zwischen sämtlichen mikromagnetischen Prüfgrößen und dem Cu-Gehalt mittels Polynomen 3. Grades beschreiben lassen.

Mittels eines Verfahrensansatzes zur zerstörungsfreien Ermittlung von Mikroeigenstressänderungen, der auf der Lastspannungsabhängigkeit der maximalen Barkhausenrauschamplitude und der quasi statischen Längsmagnetostriktion basiert, wurde eine Zunahme der Kohärenz-Zugeigenspannungen zwischen der Fe-Cu-Legierung mit dem niedrigsten Cu-Gehalt (0.65 Gew.% Cu) und der Fe-Cu-Legierung mit dem höchsten Cu-Gehalt (2.1 Gew.% Cu) von ca. 50 MPa gemessen (siehe Kap. 4.7.4). Diese Messergebnisse wurden durch die Messergebnisse der Referenzverfahren (röntgenographische-, Ausbohr- und Zerlegemethode) bestätigt. Die Messergebnisse der Referenzverfahren korrelieren gut mit den aus dem mikromagnetischen Verfahrensansatz abgeleiteten Werten, wenn man das Fehlerband (± 25 MPa [56]) der Referenzverfahren berücksichtigt.

Durch die Verknüpfung der empfindlichsten Prüfgrößen unterschiedlicher Informationsinhalte ist es gelungen die Zielgröße Volumenanteil an kohärenten Cu-Ausscheidungen unabhängig von Störgrößen wie Teilchenabstand, Teilchenradius oder Abschreck-Eigenstressungen zerstörungsfrei zu bestimmen. Es wurde eine sehr gute Korrelation ($r^2 = 0.97$) zum mittels SANS ermittelten Volumenanteil erzielt. Die Standardabweichung betrug ± 0.18 . Dieses Messergebnis muss aber noch an einem größeren Probensatz statistisch abgesichert werden.

| Messgröße | Prüfgröße | Sensoren im Material | Änderung der Prüfgröße mit dem Cu-Gehalt (von 0.65 bis zu 2.1 Gew.%) |
|--|--|---------------------------------|--|
| Hysteresekurve | Koerzitivfeldstärke, H_C | 180°-BW | 51 % Zunahme |
| | relative magnetische Permeabilität im Bereich von H_C , μ_{rc} | 180°-BW | 33 % Abnahme |
| Barkhausenrauschen | Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve bei 25% der maximalen Barkhausenrauschamplitude, $\Delta H_{25\%}$ | 90°-BW und Drehprozesse | 18 % Abnahme |
| Oberwellen | Klirrfaktor, K | 180°-BW | 65 % Abnahme |
| Wirbelstrom | sekundärseitig induzierte Spannung, U_i | freie Leitungselektronen und BW | 19 % Abnahme |
| Barkhausenrauschen unter Zuglastspannung | Verschiebung des Minimums σ_{MMIN} der $M_{MAX}(\sigma)$ -Kurve | 180°-BW | 50 MPa |

Tabelle 6.1: Einfluss der kohärenten Cu-Ausscheidungen auf die mikromagnetischen Prüfgrößen

Weiterhin wurde untersucht, ob der Einfluss der Versetzungen von demjenigen der kohärenten Cu-Ausscheidungen mikromagnetisch zu trennen ist. Hierfür wurden fünf plastisch verformte ($\varepsilon = 11\%$) Fe-Cu-Legierungen mit 0.65 bis 2.1 Gew.% Cu-Gehalt in gleicher Weise wie die nicht plastisch verformten Proben hergestellt und kalt gewalzt (siehe Kap. 3.3). Dieser Probensatz zeichnet sich durch die Zunahme sowohl der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen als auch der Versetzungsdichte aus. Röntgenographische Eigenspannungsmessungen haben gezeigt, dass die plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen höhere Druckeigenspannungen enthalten als die nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen. Diese Druckeigenspannungen wurden durch das abschließende Walzen induziert. In den plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen spielen neben den kohärenten Cu-Ausscheidungen und den Druckeigenspannungen auch die Versetzungen eine große Rolle.

In den mikromagnetischen Prüfgrößen relative magnetische Permeabilität μ_r , maximale Barkhausenrauschamplitude M_{MAX} und sekundärseitig induzierte Spannung U_i zei-

gen beide Probensätze „plastisch verformt“ und „nicht plastisch verformt“ gegenläufige Tendenzen (Tabelle 6.2). Somit ist mittels dieser Prüfgrößen grundsätzlich eine Trennung zwischen Versetzungseinfluss und Einfluss von kohärenten Cu-Ausscheidungen möglich (Kap. 4.7).

Bzgl. der Prüfgrößen Koerzitivfeldstärke H_C , Kurvenaufweitung der Barkhausen-rausch-Profilkurve $\Delta H_{25\%}$ und $\Delta H_{50\%}$ wirkt die plastische Verformung verstärkend. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass sich die kohärenten Cu-Ausscheidungen mittels mikromagnetischer Prüfverfahren auch in den plastisch verformten Fe-Cu-Proben nachweisen lassen.

| Messgröße | Prüfgröße | Prüfgrößenänderung mit dem Cu-Gehalt | |
|--------------------|--|--------------------------------------|-------------------------|
| | | Nicht plastisch verformt | 11 % plastisch verformt |
| Hysteresekurve | Koerzitivfeldstärke, H_C | 51 % Zunahme | 55 % Zunahme |
| | relative magnetische Permeabilität im Bereich von H_C , μ_{rC} | 33 % Abnahme | 11 % Zunahme |
| Barkhausenrauschen | maximale Barkhausenrauschamplitude, M_{MAX} | Kein Einfluss | 72 % Zunahme |
| | Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve $\Delta H_{25\%}$ | 18 % Abnahme | 21 % Abnahme |
| | Aufweitung der Barkhausenrausch-Profilkurve $\Delta H_{50\%}$ | 13 % Abnahme | 37 % Abnahme |
| Wirbelstrom | sekundärseitig induzierte Spannung, U_i | 19 % Abnahme | 15 % Zunahme |

Tabelle 6.2: Einfluss der kohärenten Cu-Ausscheidungen und der plastischen Verformung auf die mikromagnetischen Prüfgrößen

Ein weiteres wissenschaftliches Arbeitsziel der vorliegenden Dissertation bestand darin, die aus den Fe-Cu-Legierungen gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Mikrostruktur und der magnetischen Struktur auf den realen kupferhaltigen Stahl WB 36 zu übertragen. Mit Hilfe der an den nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen erhaltenen Messergebnisse wurden die am Stahl WB 36 erhaltenen Messergebnisse interpretiert.

Die an den Proben aus der Stahlgüte WB 36 durchgeführten SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Betriebssimulation bzw. die Betriebsbeanspruchung zu einer Abnahme des mittleren Cu-Ausscheidungsdurchmessers und zu einer Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen von ca. 0.26 Vol.% führt.

Die an den Fe-Cu-Legierungen durchgeführten SANS-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zunahme der Menge an Cu-Ausscheidungen mit zunehmendem Cu-Gehalt ca. 1.42 Vol.% Cu beträgt. Somit wurde im Falle der Fe-Cu-Legierungen durch das gezielte Zulagieren von Kupfer eine Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen erzielt, die um ca. 5-mal höher als diejenige im Falle des Stahls WB 36 ist, die durch eine Betriebssimulation eingestellt wurde. Im Stahl WB 36 liegen neben den kohärenten auch teilkohärente sowie wenige inkohärente Cu-Ausscheidungen vor. Infolge der durch die Betriebsbeanspruchung induzierten Nachausscheidung von Kupfer bilden sich Cu-Teilchen im Größenbereich von 1 bis 1.5 nm Radius, die für die Werkstoffversprödung verantwortlich sind.

Die kohärenten Cu-Ausscheidungen beeinflussen durch ihre umgebenden Kohärenz-Zugeigenspannungen die Bloch-Wandbewegung stark. Dagegen beeinflussen die teilkohärenten Cu-Ausscheidungen die Bloch-Wandbewegung wenig, weil durch den Verlust ihrer Kohärenz mit der α -Fe-Matrix die Kohärenz-Zugeigenspannungen abgebaut werden. Dadurch wird die Wechselwirkungsintensität zwischen teilkohärenten Cu-Ausscheidungen und den Bloch-Wänden niedriger als zwischen kohärenten Cu-Ausscheidungen und den Bloch-Wänden.

Grundsätzlich bewirken für einen bestimmten Cu-Gehalt kleine, kohärente Cu-Ausscheidungen einen kleineren Fremdkörpereffekt als teilkohärente Cu-Ausscheidungen, da ihr Durchmesser kleiner ist. Folglich ist zu erwarten, dass der Fremdkörpereffekt im Falle des Stahls WB 36 höher ist, als der im Falle einer Fe-Cu-Legierung gleichen Cu-Gehaltes, was z. B. in den betragsmäßig höheren Koerzitivfeldstärkewerten des Stahls WB 36 zum Ausdruck kommt. Da im Falle der Fe-Cu-Legierungen die Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen 5-mal größer als im Stahl WB 36 ist, wird die Zunahme des Fremdkörpereffektes mit steigendem Cu-Gehalt im Falle der Fe-Cu-Legierungen höher sein als im Falle des Stahls WB 36, was sich ebenfalls durch die Messungen der Koerzitivfeldstärke (Kap. 5) bestätigt hat.

Durch die 5-mal größere Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen wird die Bloch-Wandbewegung im Falle der Fe-Cu-Legierungen viel stärker beeinflusst als im Falle des Stahls WB 36, was sich in den entsprechenden Prüfgrößen (wie z. B. H_c , K , U_i) niederschlägt.

Zusammenfassend stellt die Tabelle 6.3 sowohl für die Fe-Cu-Legierungen als auch für den Stahl WB 36 die Effekte der Werkstoffversprödung dar. Wie erwartet, wurden im Falle der Fe-Cu-Legierungen, die einen größeren Bereich der Werkstoffversprö-

ung (100 bis 250 HV 10) abdecken, größere Effekte erzielt als im Falle des Stahls WB 36, der einen Bereich der Werkstoffversprödung von nur 190 bis 230 HV 10 abdeckt.

Aufgrund der 5-mal höheren Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen ist auch eine ca. 5-mal höhere Kohärenz-Zugeigensspannungsänderung in den Fe-Cu-Legierungen zu erwarten. Diese Hypothese konnte experimentell tatsächlich bestätigt werden (Tabelle 6.3).

Der Vergleich der Fe-Cu-Legierungen mit dem Stahl WB 36 lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- 1) Die an den Fe-Cu-Legierungen erhaltenen Prüfgrößenänderungen sind grundsätzlich mit denjenigen an WB 36 erzielten vergleichbar.
- 2) Damit wurde bewiesen, dass die am Stahl WB 36 erhaltenen Messeffekte tatsächlich ausschließlich auf die Zunahme der Menge an kohärenten Cu-Ausscheidungen zurückzuführen sind.

| Prüfgröße | Prüfgrößenänderung durch die Werkstoffversprödung | |
|---|---|--------------|
| | Fe-Cu | WB 36 |
| Koerzitivfeldstärke, H_c | 51 % Zunahme | 13 % Zunahme |
| Maximale Barkhausenrauschamplitude, M_{MAX} | Kein Einfluss | 16 % Abnahme |
| Klirrfaktor, K | 65 % Abnahme | 7 % Abnahme |
| Sekundärseitig induzierte Spannung, U_i | 19 % Abnahme | 4 % Abnahme |
| Kohärenz-Zugeigensspannungsänderung | 50 MPa | 11 MPa |

Tabelle 6.3: Einflüsse der Werkstoffversprödung auf die mikromagnetischen Prüfgrößen im Falle der Fe-Cu-Legierungen mit steigendem Cu-Gehalt und im Falle des Stahls WB 36 mit zunehmender Betriebssimulationsdauer

Somit wurden die drei wissenschaftlichen Arbeitsziele der Dissertation erreicht:

- 1) Mikrogefügecharakterisierung von plastisch verformten und nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen mit Hilfe mikromagnetischer Prüfverfahren unter Zugrundelegung der Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Mikrostruktur und der magnetischen Struktur
- 2) Entwicklung eines Verfahrensansatzes zur Ermittlung der Kohärenz-Zugeigensspannungsänderung herrührend von kohärenten Cu-Ausscheidungen

- 3) Übertragung der an den nicht plastisch verformten Fe-Cu-Legierungen gewonnenen Erkenntnisse auf den Stahl WB 36.**

Literatur

- [1] Willer, D., Zies, G., Kuppler, D., Föhl, J., Katerbau K.-H.: „*Betriebsbedingte Eigenschaftsänderungen kupferhaltiger ferritischer Behälter- und Rohrleitungsbaustähle*“, Reaktorsicherheitsforschung, Förderkennzeichen 150 1087, Abschlussbericht MPA Stuttgart, 2001
- [2] Altpeter, I., Dobmann, G., Szielasko, K.: „*Nachweis von Cu-Ausscheidungen mittels mikromagnetischer Prüfverfahren*“, GRS-Reaktorsicherheitsforschung Förderkennzeichen 1501219, Abschlussbericht Nr.: 020120-TW, IZFP Saarbrücken, 2002
- [3] Fiedler, U., Kröning, M., Theiner, W.: „*Nondestructive Evaluation of Material Parameters using Neural Networks*“, in Bartos, A.L. (Hsrg) u.a.: *Nondestructive Characterization of Materials VII. Part 1*, Zürich: Trans Tech Publications, 1996
- [4] Dobmann, G.: „*Progress in the micro-magnetic multi-parameter microstructure and stress analysis (3MA)*“, in: *Non-Destructive Characterisation of Materials vol. 3*, Berlin Springer, 1989, S. 516
- [5] Altpeter, I., Becker, R., Dobmann, G., Kern, R., Theiner, W., Yashan, A.: „*Robust Solutions of Inverse Problems in Electromagnetic Non-Destructive Evaluation*“, in: *Inverse Problems* 18, 2002, S. 1907-1921
- [6] Altpeter, I., Dobmann, G., Kern, R., Theiner, W. A.: „*Verfahren zur Erfassung thermisch induzierter Eigenspannungen mittels temperatur- und lastspannungsabhängiger Barkhausenrauschmessungen*“, Patent-Nr.: EU 95 107 743.7-2204
- [7] Altpeter, I.: „*Spannungsmessung und Zementitgehaltsbestimmung in Eisenwerkstoffen mittels dynamischer magnetischer und magnetoelastischer Messgrößen*“, Saarbrücken, 1990, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät des Universität des Saarlandes
- [8] Ayère, Q.: „*Analyse von Mikrogefügezuständen ausscheidungshärtender Modell-Legierungen mit transmissionselektronenmikroskopischen Verfahren und mikromagnetischen zerstörungsfreien Messgrößen*“, Saarbrücken 1988, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät des Universität des Saarlandes
- [9] Kersten, M.: „*Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivfeldkraft*“, Leipzig, 1944
- [10] Néel, L.: *Physica* XV, No. 1-2, 1949, S. 225
- [11] Dijkstra, L. J., Wert, C.: *Physical Review* 79, 1950, S. 479
- [12] Kneller, E.: „*Ferromagnetismus*“, Springer Verlag, Berlin, 1962, S. 364
- [13] Seeger, A.: „*Moderne Probleme der Metallphysik*“, Springer Verlag, Berlin, 1966, S. 232

- [14] Hornbogen, E.: „Werkstoffe – Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen“, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [15] Völkl, R.: Ausscheidungshärtung, <http://www.uni-jena.de/matwi>
- [16] Hu, S. Y., Li Y.L., Watanabe, K.: „*Calculation of internal stresses around Cu precipitates in the b.c.c. Fe Matrix by atomic simulation*“, in: Modelling Simulation Materials' Science and Engineering 7, 1999, S. 641-655
- [17] Le Bouar, Y.: „*Atomistic study of the coherency loss during the B.C.C.-9R transformation of small copper precipitates in ferritic steels*“, in: Acta Materialia 49, 2001, S. 2661-2669
- [18] Miller, M. K., Russel, K. F., Paraige, P., Starink, M. J., Thomson, R. C.: „*Low temperature copper solubilities in Fe-Cu-Ni*“, in: Materials Science and Engineering A250, 1998, S. 49-54
- [19] Osetsky, Yu. N., Serra, S.: „*Study of copper precipitates in α -iron by computer simulation. II. Interatomic potential for Fe-Cu interaction and properties of coherent precipitates*“, in: Philosophical Magazine A73, 1996, S. 249-263
- [20] Monzen, R., Jenkins, M. L.: „*The bcc-to-9R martensitic transformation of Cu precipitates and the relaxation process of elastic strains in an Fe-Cu alloy*“, in: Philosophical Magazine A80, 2000, S.
- [21] Murayama, M., Takahiro, K., Nagata, S., Konno, T., Yamaguchi, S.: „*Copper precipitation in Cu-implanted Fe films*“, in: Surface and Coatings Technology 83, 1996, S. 74-77
- [22] Barbu, A., Mathon, M.H., Maury, F., Beneu, B., de Novion, C.H., Belliard, J.F.: „*A comparison of the effect of electron irradiation and thermal aging on the hardness of FeCu Binary alloys*“, in: Journal of Nuclear Materials 257, 1998, S. 206-211
- [23] Hornbogen, E.: „*The role of the strain energy during precipitation of copper and gold from alpha iron*“, in: Acta Metallurgica 10, 1962, S. 525-533
- [24] Deschamps, A., Militzer, M., Poole, W.J.: „*Precipitation kinetics and strengthening of a Fe-0.8wt%Cu alloy*“, in: ISIJ International 41, 2, 2001, S. 196-205
- [25] Golubov, S. I., Serra, A., Osetsky, Yu. N., Barashev, A. V.: „*On the validity of the cluster model to describe the evolution of Cu precipitates in Fe-Cu alloys*“, Journal of Nuclear Materials 277, 2000, S. 113-115
- [26] F. Soisson, G. Martin, A. Barbu: „*Monte Carlo Simulation of Copper Precipitation in Dilute Iron-Copper Alloys during Thermal Ageing and under Electron Irradiation*“, in: Acta Metallurgica 44, 9, 1996, S. 3789-3800
- [27] Nagai, Y., Hasegawa, M.: „*Positron confinement in Ultrafine embedded particles: Quantum-dot-like state in an Fe-Cu alloy*“, in: Physical Review B 61, 10, 2000, S. 6574-6578

- [28] Goodman, S. R., Brenner, S. S., Low, J. R.: „*FIM-Atom Probe Study of the Precipitation of Copper from Iron-1.4 At.Pct.Copper*“, in: Metallurgical Transaction 4, 1973, S. 2363-2369
- [29] Othen, P. J., Jenkins, M. L., Smith, G. D. W., Phythian, W. J.: „*Transmission electron microscope investigation of the structure of copper precipitates in thermally aged Fe-Cu and Fe-Cu-Ni*“, in: Philosophical Magazine Letters 64, 6, 1991, S. 383-391
- [30] Golubov, S. I., Serra, A., Osetsky, Yu. N., Barashev, A. V.: „*The evolution of copper precipitates in binary Fe-Cu alloys during ageing and irradiation*“, in: Journal of Nuclear Materials 226, 1995, S. 252-255
- [31] Hirotsugu, O., Ledbetter, H., Kim, S.: „*Snoek relaxation in a copper-precipitated alloy steel*“, in: Journal of Alloy and Compounds 310, 2000, S. 432-435
- [32] Othen, P. J., Jenkins, M. L., Smith, G. D. W.: „*High-resolution electron microscopy studies of the structure of Cu precipitates in α -Fe*“, in: Philosophical Magazine A70, 1, 1994, S. 1-24
- [33] Schmauder, S., Binkele, P.: „*Atomistic Computer Simulation of the Formation of Cu-Precipitates in Steels*“, MPA Stuttgart
- [34] K. Stiller, M. Hättestrand, F. Danoix: „*Precipitation in 9Ni-12Cr-2Cu Maraging Steels*“, Acta Metallurgica 46, 17, 1998, S. 6063-6073
- [35] Auger, P., Pareige, P., Akamatsu, M., Blavette, D.: „*APFIM investigation of clustering in neutron-irradiated Fe-Cu alloys and pressure vessel steels*“, in: Journal of Nuclear Materials 225, 1995, S. 225-230
- [36] Chairuangsi, T., Edmonds, D. V.: „*The precipitation of copper in abnormal ferrite and pearlite in hyper-eutectoid steels*“, in: Acta Materialia 48, 2000, S. 3931-3949
- [37] Murayama, M., Katayama, Y., Hono K.: „*Microstructural Evolution in a 17-4 PH Stainless Steel after Aging at 400°C*“, in: Metallurgical and Materials Transaction A30, 1999, S. 345-353
- [38] Staron, P.: „*Frühstadien der Entmischung in einer Ni-13at.%Al-Legierung – polarisierte Neutronen-Kleinwinkelstreuung und clusterdynamische Modellierung*“, 1997, Dissertation, Fachbereich Physik der Universität Hamburg
- [39] Pranzas, P. K., Pîrlog, M.: „*Characterization of the Precipitation Process in Fe-Cu Model Alloys by SANS*“, Deutsche Neutronentagung, Dresden, 2004
- [40] Hübner, A., Schäfer, R.: „*Magnetic Domains – The Analysis of Magnetic Microstructures*“, Springer – Verlag, 1998
- [41] Schulze, G. R.: „*Metallphysik*“, Akademie-Verlag, Berlin, 1967
- [42] R. A. McCurrie: „*Ferromagnetic materials - structure and properties*“, Academic Press Ltd., 1994

- [43] Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J. (Hrsg.): *“Electronic and magnetic properties of metals and ceramics”* Materials Science and Technology, Bd. 3A und 3B; Damien Gignoux: *“Magnetic properties of metallic systems”*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994
- [44] Jiles, D.: *“Introduction to magnetism and magnetic materials”*, Chapman and Hall, 1990
- [45] Berkowitz, A. E., Kneller, R.: *“Magnetism and Metallurgy”* I, Academic Press, New York and London, 1969
- [46] Dyjcktras, L. J., Träuble, H.: *“Magnetism and Metallurgy”* II, Academic Press, New York and London, 1969
- [47] Pitsch, H.: *„Die Entwicklung und Erprobung der Oberwellenanalyse im Zeitsignal der Tangentialfeldstärke als neues Modul des 3MA-Ansatzes (Mikromagnetische Multiparameter Mikrostruktur- und Spannungsanalyse)“*, Saarbrücken, 1989, Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät des Universität des Saarlandes
- [48] Dobmann, G., Pitsch, H.: *„Magnetic tangential field-strength-inspection, a further tool for 3MA“* in *„Nondestructive Characterization of Materials“*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1989
- [49] *“Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys”* in *Metals Handbook Vol. 1*, 1990
- [50] Hering, E., Martin, R., Stohrer, M.: *„Physik für Ingenieure“* 8. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002
- [51] *“Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials”*, *Metals Handbook Vol. 2*, 1990
- [52] ASM Handbook, *“Vol. 4 – Heat Treating”*
- [53] Macherauch, E., Kloos, K. H.: *„Origin, Measurement and Evaluation of Residual Stresses“* in *Residual Stresses in Science and technology*, DGM Informationsgesellschaft-Verlag, 1987
- [54] Kubaschewski, O.: *“Iron - Binary Phase Diagrams”*, 1982
- [55] ASM Handbook, *“Vol. 3 – Alloys Phase Diagrams”*
- [56] Kockelmann, H.: persönliche Mitteilung, Materialprüfanstalt Stuttgart
- [57] Das, S. K., Joarder, A., Mitra, A.: *“Magnetic Barkhausen emissions and microstructural degradation study in 1.25Cr-0.50Mo steel during high temperature exposure”*, in: *NDT&E International* 37, 2004, S. 243-248
- [58] Koblé, T.: *„Nutzung mechanisch ausgelöster Magnetisierungsänderungen zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung“*, Saarbrücken, 1993, Dissertation, Technische Fakultät des Universität des Saarlandes