

Mechanische Eigenschaften von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen

Thomas Eckardt

Mechanische Eigenschaften von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Thomas Eckardt

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Tilmann Beck
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser

Tag der mündlichen Prüfung: 04.07.2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Abstract

This work was performed at Forschungszentrum Jülich, IEK-2, within the joint research project “Development of high performance materials for high temperature heat exchangers and automobile exhaust systems – Ferrit 950”, funded by the German federal ministry of education and research.

The production of compact, powerful and efficient internal combustion engines leads to an increase of temperatures and mechanical loads in the exhaust system. Currently used chromia forming materials don't show sufficient strength in the temperature range of 900-1000°C.

In Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) systems high temperature heat exchangers are used to pre-heat the process gases. Chromia forming materials show high chromium evaporation, which could lead to accelerated ageing of the SOFC cathode. On the other hand, current alumina forming materials show relatively low high temperature strength.

The aim of this work was the development of both, a new chromia forming ferritic material with increased strength at 900-1000°C for the use in automotive exhaust systems and an alumina forming ferrite for the use in high temperature heat exchangers on the basis of the material Crofer 22 H. The increase of strength ought to be achieved by solid solution and precipitation strengthening by Laves phases with enhanced dissolution temperature.

Main focus of the subproject of Forschungszentrum Jülich - IEK2 was the experimental investigation of the high temperature material properties as well as accompanying microstructural investigation. High temperature strength, short time creep strength up to 1000 hours, the evolution of precipitates at temperatures of 900-1000°C as well as the thermomechanical fatigue behavior were investigated.

By increasing the dissolution temperature of the Laves phase an increase in short time stability of precipitation structure and long term stability of the grain structure could be achieved at temperatures up to 950°C. Due to the addition of aluminum the materials for the use in high temperature heat exchangers show a reduction of the number of precipitates of around 50 % in comparison to Crofer 22 H. In materials with high carbon and nitrogen as well as low titanium and aluminum contents, small amounts of the Fe₃Nb₃X phase have been detected. In comparison to the Laves phase this phase exhibited better high temperature stability.

Because of dynamic strain ageing, caused by Al atoms, the Al-added materials show superior high temperature strength and creep strength as well as a very strong increase of the thermomechanical fatigue strength compared to the standard material X6CrAl18-4 at maximum temperature - in spite of the lower amount of Laves phase.

Because of a higher number of precipitates the new chromia forming materials for the use in automotive exhaust systems show an increase in high temperature strength, short time creep strength and thermomechanical fatigue strength in comparison to the standard material 1.4509.

Kurzfassung

Diese Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojekts „Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen – Ferrit 950“ am Forschungszentrum Jülich.

In der Automobilindustrie führt der Bau kompakterer, leistungstärkerer Motoren zur Erhöhung der Abgastemperatur, wodurch Pkw-Abgasanlagen höheren Belastungen ausgesetzt sind. Aktuell eingesetzte chromoxidbildende, ferritische Werkstoffe weisen im Temperaturbereich von 900-1000 °C nur noch unzureichende Festigkeiten auf.

In Festoxidbrennstoffzellen-(SOFC-) Systemen werden zur Vorwärmung der Prozessgase Hochtemperaturwärmeübertrager eingesetzt. Chromoxidbildende Werkstoffe weisen hohe Chrom-Abdampfung auf, was zu verstärkter Alterung der Kathode der SOFC führen kann. Aktuell eingesetzte, aluminiumoxidbildende Werkstoffe zeigen dagegen eine geringe Hochtemperaturfestigkeit.

Das Ziel der Arbeit war die Entwicklung je eines neuen, ferritischen Werkstoffes mit erhöhter Festigkeit bei 900-1000 °C für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen mit Cr₂O₃-Schichtbildung und für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern mit Al₂O₃-Schichtbildung auf Basis des Werkstoffs Crofer 22 H. Die Festigkeitssteigerung sollte durch Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung mittels Laves-Phasen mit erhöhter Auflösungstemperatur erreicht werden.

Im Teilprojekt des Forschungszentrums Jülich - IEK-2 standen die experimentelle Ermittlung der Hochtemperaturwerkstoffeigenschaften sowie die flankierende mikrostrukturelle Analyse im Mittelpunkt. Kennwerte wie Warmfestigkeit, Kurzzeitkriechfestigkeit bis 1000 h, die zeitliche Entwicklung verfestigender Ausscheidungen bei Maximaltemperaturen von 900-1000 °C sowie das Werkstoffverhalten bei thermisch / mechanischer Ermüdungsbelastung durch niederfrequente Temperaturzyklen (Start-Stopp-Vorgänge) wurden ermittelt.

Durch die Erhöhung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase konnte die kurzzeitige Stabilität der Ausscheidungen im Korn und die Langzeitstabilität der Kornstruktur - über die Ausscheidung der Laves-Phase an Korngrenzen- bei Temperaturen über 900°C verbessert werden. Werkstoffe für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern zeigen im Vergleich zum Werkstoff Crofer 22 H durch Zulegieren von Al eine Halbierung der Ausscheidungsanzahl. In Werkstoffen mit hohen C- und N- und geringen Ti- und Al- Gehalten wurden geringe Mengen der Phase Fe₃Nb₃X mit im Vergleich zu Laves-Phasen höherer Hochtemperaturstabilität detektiert. Trotz der geringeren Menge an Laves-Phasen führt dynamische Reckalterung über Al-Atome in diesen Werkstoffen im Vergleich zum Standardwerkstoff X6CrAl18-4 bei Maximaltemperatur zu einer starken Erhöhung der Warmfestigkeit und Kurzzeitkriechfestigkeit sowie zu einer starken Erhöhung der thermomechanischen Ermüdungsfestigkeit.

Aufgrund erhöhter Ausscheidungsanzahl weisen Werkstoffe für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 bei Maximaltemperatur eine erhöhte Warmfestigkeit, Kurzzeitkriechfestigkeit und thermomechanische Ermüdungsfestigkeit auf.

Danksagung

Ich möchte mich bei Professor Dr.-Ing. Tilmann Beck und Professor Dr.-Ing. Lorenz Singheiser für die Möglichkeit diese Arbeit zu erstellen bedanken. Ein besonderer Dank geht an Professor Dr.-Ing. Tilmann Beck und Dr.-Ing. Bernd Kuhn für die intensive Betreuung, die anregenden Diskussionen und die wissenschaftliche Begleitung der Arbeit.

Für die intensive Zusammenarbeit danke ich Dr. Egbert Wessel, Harald Reiners, Alexander Moser, Burkhard Werner, Volker Gutzeit und Jörg Bartsch. Für anregende Diskussionen danke ich Tim Bause und Laura Garcia Fresnillo. Ich danke allen Kollegen des IEK-2, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich noch meinen Eltern und meinem Bruder für die ständige Unterstützung danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Kommerzielle Werkstoffe und Entwicklung	1
1.1.1	Pkw-Abgasanlagen	1
1.1.2	Hochtemperaturwärmeübertrager	2
1.2	Ziel des Projektes	3
1.2.1	Pkw-Abgasanlagen	4
1.2.2	Hochtemperaturwärmeübertrager	4
2	Kenntnisstand.....	5
2.1	Ferritischer rostfreier Stahl	5
2.2	Diffusion.....	6
2.3	Wärmeübertragung	6
2.4	Stabilität des Gefüges	7
2.4.1	Erholung	7
2.4.2	Rekristallisation	7
2.4.3	Kornvergrößerung	7
2.4.4	Ausscheidungs Vorgänge	8
2.5	Festigkeitssteigerung	8
2.5.1	Mischkristallverfestigung	9
2.5.1.1	Dynamische Reckalterung.....	9
2.5.1.2	Änderung des wirksamen Diffusionskoeffizienten	10
2.5.1.3	Änderung der Stapelfehlerenergie	10
2.5.2	Ausscheidungsverfestigung.....	11
2.6	Ausscheidungstypen in ferritischen Nb-haltigen Werkstoffen	13
2.6.1	Laves-Phasen	13
2.6.1.1	Erhöhung der Auflösungstemperatur	14
2.6.1.2	Kinetische Effekte	14
2.6.2	Fe ₃ Nb ₃ X-Phase.....	15
2.6.3	versprödende Phasen.....	15
2.7	Kommerzielle Werkstoffe und aktuelle Entwicklung für Pkw-Abgasanlagen und Hochtemperaturwärmeübertrager	16
2.7.1	Werkstoffe für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen	16
2.7.2	Werkstoffe für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern.....	17
2.8	Hochtemperatüreigenschaften ferritischer Werkstoffe für Pkw-Abgasanlagen und Hochtemperaturwärmeübertrager	18
2.8.1	Warmzugversuche.....	18
2.8.1.1	Warmzugeigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw- Abgasanlagen	18
2.8.1.2	Warmzugeigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern.....	20
2.8.2	Kriechen.....	20
2.8.2.1	Einfluss der Korngröße auf das Kriechverhalten.....	22
2.8.2.2	Kriecheigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw- Abgasanlagen	22
2.8.2.3	Kriecheigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern.....	23

2.8.3	Thermomechanische Ermüdung	23
2.8.3.1	Untersuchung des thermisch-mechanischen Ermüdungsverhaltens.....	24
2.8.3.2	TMF-Eigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw- Abgasanlagen	24
2.8.3.3	TMF-Eigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern.....	27
3	Versuchswerkstoffe.....	28
4	Versuchsmethoden	30
4.1	Probenpräparation	30
4.2	Mikroskopische Methoden.....	30
4.3	Gefügeuntersuchung	31
4.3.1	Korngröße und Rekristallisationsgrad	31
4.3.2	Ausscheidungsuntersuchung	31
4.3.3	Auflösungstemperatur der Laves-Phase	34
4.3.4	Ausscheidungsentwicklung	35
4.3.4.1	Ausscheidungsentwicklung aus dem Anlieferzustand im Warmzugversuch	35
4.3.4.2	Ausscheidungsentwicklung aus dem vollständig lösungsgeglühten Zustand.....	35
4.3.5	Bildung der Sigma-Phase.....	36
4.4	Mechanische Charakterisierung.....	36
4.4.1	Warmzugversuche.....	36
4.4.2	Kriechversuche	38
4.4.2.1	Standardkriechversuche an dünnen Blechen	38
4.4.2.2	Lastabsenkversuch	39
4.4.3	Thermomechanische Ermüdungsversuche	40
4.4.3.1	Versuchsbedingungen.....	40
4.4.3.2	Versuchsaufbau.....	42
4.4.3.3	Versuchsdurchführung.....	43
5	Ergebnisse und Diskussion	45
5.1	Gefügeuntersuchung	45
5.1.1	Ausgangsgefüge.....	45
5.1.2	Wärmebehandlungen zur Rekristallisation.....	46
5.1.3	Auflösungstemperatur der Laves-Phase	48
5.1.4	Ausscheidungsentwicklung	50
5.1.4.1	Ausscheidungsentwicklung aus dem Anlieferzustand in Warmzugversuchen	50
5.1.4.2	Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C ausgehend vom vollständig lösungsgeglühten Zustand	56
5.1.5	Auslagerung bei 500 °C für 5000 h.....	65
5.2	Mechanische Charakterisierung.....	66
5.2.1	Warmzugversuche.....	66
5.2.1.1	Dynamische Reckalterung.....	70
5.2.1.2	Verfestigungsanteil der Ausscheidungen bei Warmzugversuchen	72
5.2.1.3	Zugfestigkeiten neu entwickelter Laborschmelzen bei 900 °C.....	75
5.2.1.4	Einfluss der Mikrostrukturveränderung durch Langzeitauslagerung bei 900 °C auf die Warmzugeigenschaften	80
5.2.2	Kriechversuche	82

5.2.2.1	Minimale Kriechraten ausscheidungsverfestigter Werkstoffe bei hohen Temperaturen (900 °C)	82
5.2.2.2	Bestimmung und Bewertung der minimalen Kriechrate mit Lastabsenkversuchen	84
5.2.2.3	Einfluss der Mikrostrukturveränderung durch Langzeitauslagerung bei 900 °C auf die Kriecheigenschaften	87
5.2.3	Thermomechanische Ermüdungsversuche	88
5.2.3.1	Lebensdauern.....	88
5.2.3.2	Formstabilität.....	91
5.2.3.3	Wechselverformungsverhalten	92
5.2.3.4	Einfluss der Mikrostrukturänderung durch Langzeitauslagerung bei 900 °C auf die TMF-Eigenschaften	101
5.2.3.5	Einfluss der Mikrostrukturänderung durch Langzeitauslagerung bei 500 °C auf die TMF-Eigenschaften	103
5.2.3.6	TMF-Lebensdauer ferritischer Werkstoffe mit 3,5 % Al bei niedrigen Minimaltemperaturen	104
6	Zusammenfassung.....	107
6.1	Ausscheidungsentwicklung.....	107
6.2	Warmzugversuche	108
6.3	Kriechversuche	109
6.4	Thermomechanische Ermüdungsversuche	109
7	Verzeichnisse	113
7.1	Abbildungsverzeichnis	113
7.2	Tabellenverzeichnis	119
7.3	Literaturverzeichnis	120

1 Einleitung

1.1 Kommerzielle Werkstoffe und Entwicklung

1.1.1 Pkw-Abgasanlagen

Erhöhtes Umweltbewusstsein und das Ziel, den CO₂-Ausstoß zu senken führten zur Einführung der EURO 3, 4 und 5 Normen in der Automobilindustrie, mit denen der Schadstoffausstoß begrenzt wird. Dies kann beispielsweise durch Steigerung des spezifischen Vollastdrehmomentes in Verbindung mit Hubraumverkleinerung, dem so genannten „Down-Sizing“ [1], erreicht werden. Der Wirkungsgrad der Verbrennungsmotoren wird durch Erhöhung des Luft-Brennstoff-Verhältnisses (von 0,7 auf 1) erhöht [1] und der Brennstoffverbrauch verringert. Dies führt zur Entwicklung kleinerer, leichter und kompakterer Motoren ohne Leistungsverringerung. Nachteilig ist die Erhöhung der Abgastemperatur um 50-100 K, wodurch höhere Belastungen für Werkstoffe der Pkw-Abgasanlage, vor allem im Krümmer und dem vorderen Rohr, welche die Abgase direkt zum katalytischen Umwandler weiterleiten (Abbildung 1), entstehen.

Zur Gewährleistung ausreichender Abgasreinigung vor allem beim Start des Motors ist eine Absenkung der Abgastemperatur durch hohe Wärmekapazitäten dickwandiger Pkw-Abgasanlagen zu vermeiden, um das Erreichen der Betriebstemperatur des katalytischen Umwandlers nicht zu verzögern [2, 3].

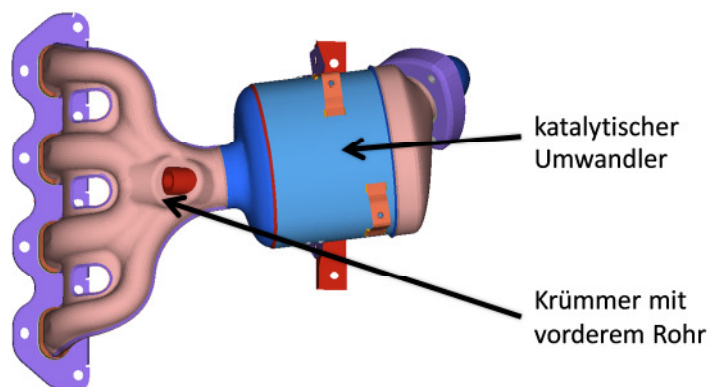


Abbildung 1: Vorderer Teil einer Pkw-Abgasanlage eines 1,8 l Benzinmotors [4]

Seit Mitte der 90er Jahre sind für höchste Temperaturen Gusswerkstoffe durch rostfreie Stähle ersetzt worden [5]. Hierbei haben sich ferritische Stähle durch Erreichen geforderter Lebensdauern von 10 Jahren [6] und der in der Euro 5 Norm vorgeschriebenen Laufleistung von 160000 km [7] aufgrund der Kombination guter Hochtemperaturfestigkeit, thermischer Ermüdungsfestigkeit und Oxidationsbeständigkeit gegenüber austenitischen Stählen durchgesetzt [5]. Trotz nachteiliger geringerer Umformbarkeit ferritischer Stähle im Vergleich zu austenitischen Stählen bei Raumtemperatur (siehe Kapitel 2.1) können durch

innovative neue Technologien komplex geformte Krümmer aus dünnwandigen, ferritischen Rohren hergestellt werden und so das Gewicht im Vergleich zu Gusswerkstoffen um 40 % gesenkt werden [5].

1.1.2 Hochtemperaturwärmeübertrager

In Abbildung 2 ist schematisch das Verfahrensschaubild eines mobilen Festoxidbrennstoffzellensystems (SOFC), das bei 700-800 °C arbeitet und aufgrund seines hohen Wirkungsgradpotentials als Stromquelle in zukünftigen Personen- und Nutzfahrzeugkonzepten [8] eingesetzt werden soll, dargestellt. Zur Erhöhung des Wirkungsgrades durch Energierückgewinnung werden Hochtemperaturwärmeübertrager eingesetzt [9, 10].

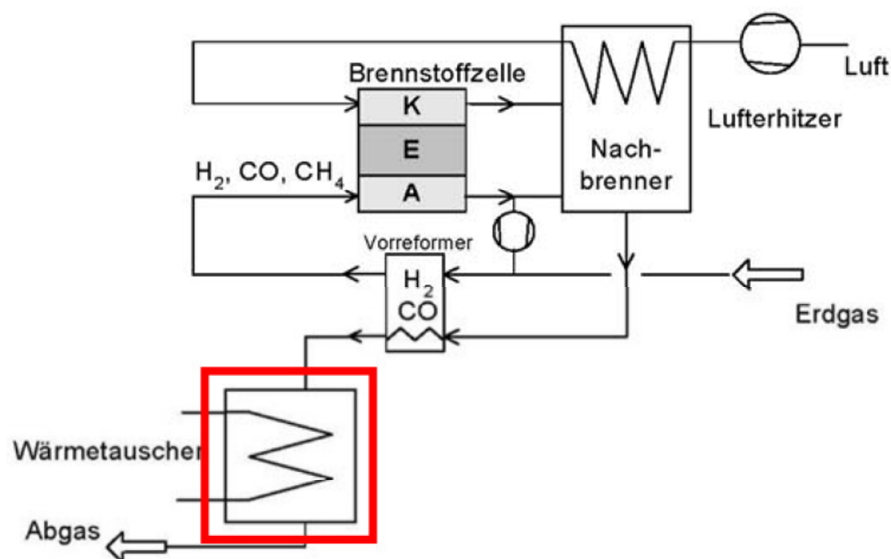


Abbildung 2: Hauptkomponenten eines SOFC-Systems [11]

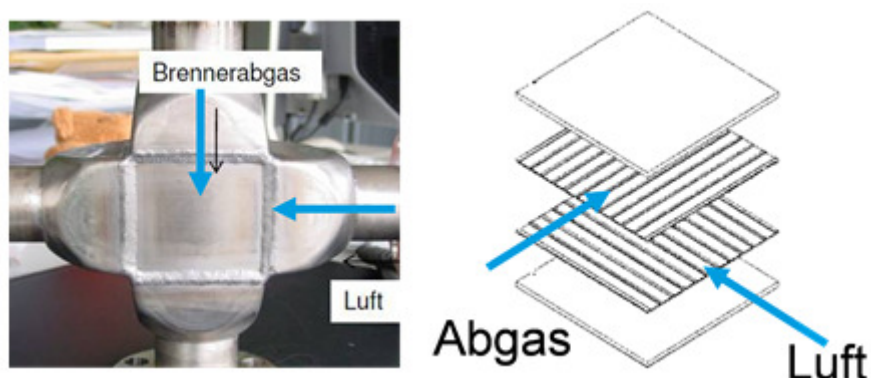


Abbildung 3: Hochtemperaturwärmeübertrager [12]

Abbildung 3 zeigt einen Hochtemperaturwärmeübertrager und dessen schichtweisen inneren Aufbau aus 0,3 mm dicken, strukturierten Blechen, die die Luft- und Abgasströme voneinander trennen und den Wärmeübergang ermöglichen. Diese Bleche sind hohen thermischen, mechanischen und oxidativen Belastungen ausgesetzt. Durch stark

wasserdampfhaltige Verbrennungsabgase können bei aktuell eingesetzten Chromoxid (Cr_2O_3)-bildenden Werkstoffen flüchtige Cr(III)-Oxide oder Chromoxyhydroxide entstehen [13, 14]. Diese verändern das ansonsten parabolische Oxidationsverhalten [15], bei dem das Wachstum der schützenden Oxidschicht durch Behinderung der Diffusion die Oxidation zunehmend verlangsamt [16]. Aufgrund der Flüchtigkeit der Oxidschicht kommt es zu einer Kombination aus anfangs parabolisch und anschließend linear verlaufender Oxidation [17]. Die flüchtigen Chromoxyhydroxide können einerseits zu starker Degradation der elektrochemisch aktiven Kernkomponenten des Systems, im Speziellen der Kathoden der Brennstoffzellen, und so zur Verringerung des Wirkungsgrades führen [18]. Andererseits kann es durch verstärkte Oxidation zu schneller Durchoxidation bei Verwendung dünner Bleche kommen [19], die eine Zerstörung des Wärmeübertragers durch Knallgas - Reaktion nach sich zieht. Ein weiterer Effekt starker Oxidation bei 900 °C in Luft vor allem bei 0,25 mm dünnen Blechen wurde kürzlich von [19, 20] festgestellt. Sie beschreiben eine Dehnung des Grundwerkstoffes aufgrund von Kriechen unter den durch Oxidschichtwachstum entstehenden mechanischen Spannungen. Infolgedessen kommt es zu stärkerer Oxidation. In höherfesten Werkstoffen wird eine Verringerung dieses Effektes beobachtet. Zur Verringerung linearer Oxidation kann die Erzeugung einer äußeren schützenden Al_2O_3 -Schicht vorteilhaft sein, die in wasserhaltigen Atmosphären geringere Mengen flüchtiger Verbindungen ($\text{Al}(\text{OH})_3$) bildet [16].

1.2 Ziel des Projektes

Am Forschungszentrum Jülich wurde der Werkstoff Crofer 22 APU für bipolare Platten in Hochtemperaturbrennstoffzellenstapeln entwickelt. Crofer 22 APU weist auch bei 800 °C Betriebstemperatur dauerhaft eine hohe elektrische Leitfähigkeit und einen an die keramischen Komponenten angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($22 \% \text{ Cr} : 13 \cdot 10^{-6} / \text{K}$), jedoch relativ geringe Hochtemperaturfestigkeit auf. Durch Zulegierung von Nb, W und Si konnte die Kurzzeitfestigkeit bis Temperaturen von 800 °C durch eine Kombination von Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung mittels intermetallischer Laves-Phasen stark verbessert werden [19]. Der daraus resultierende, patentierte Werkstoff [18] wird Crofer 22 H [21] genannt. Eine geringe Umformbarkeit und hohe Festigkeit Laves-Phasenverfestigter, ferritischer Werkstoffe bei Raumtemperatur wird von [22, 23] beschrieben. Crofer 22H weist nach geeigneter Lösungsglühung eine gute Umformbarkeit bei Raumtemperatur auf und bildet erst im Betrieb bei hoher Temperatur Laves-Phasen, die zur Festigkeit beitragen.

Aufbauend auf dieser Grundlage sollten je ein neuer ferritischer, hitzebeständiger, mit ähnlichem Mechanismus verfestigter Werkstoff für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

sowie in Hochtemperaturwärmeübertragern entwickelt werden. Durch Anhebung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase in Kombination mit Mischkristallverfestigung sollte eine verbesserte Festigkeit und verminderte Degradation der Werkstoffe bei Maximaltemperaturen von 900-1000 °C im Dauereinsatz bis 10000 h erreicht werden.

1.2.1 Pkw-Abgasanlagen

Durch Abbinden von C und N durch Ti und Nb kommt es zur Stabilisierung der ferritischen Matrix [15]. Aktuell wird der auf diesem Prinzip dual mittels Nb und Ti stabilisierte Werkstoff 1.4509 [24] in den heißesten Bereichen der Pkw-Abgasanlage (Krümmer) bis zur Maximaltemperatur von 950 °C eingesetzt [25]. Bei noch höheren, durch „Down-Sizing“ bedingten Abgastemperaturen weist dieser Werkstoff ungenügende Festigkeit auf. Deshalb sollte ein ferritischer, chromoxidbildender Werkstoff mit bei 900-1000 °C verbesserter Festigkeit entwickelt werden, um gewichtsoptimierte, dünnwandige Pkw-Abgasanlagen fertigen zu können und so effizientere Motoren und dadurch eine Verringerung der Abgasemissionen zu ermöglichen.

1.2.2 Hochtemperaturwärmeübertrager

Der für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern für mobile SOFC-Systeme aktuell eingesetzte Werkstoff X6CrAl18-4 [26] weist hohe Oxidationsbeständigkeit, aber nur geringe Festigkeit bei Maximaltemperaturen von 900-1000 °C auf.

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und Einsatztauglichkeit der SOFC-Systeme in der Praxis sollte ein neuer, ferritischer, aluminiumoxidbildender Werkstoff mit erhöhter Festigkeit entwickelt werden. Dadurch soll die Herstellung leistungsfähiger und langlebiger Hochtemperatur-Wärmeübertrager für mobile SOFC-Systeme zur umweltfreundlichen Stromerzeugung mit deutlich verringertem CO₂-Ausstoß gewährleistet werden.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojekts „Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen – Ferrit 950“ am Forschungszentrum Jülich. Im Mittelpunkt standen die experimentelle Ermittlung der Hochtemperaturwerkstoffeigenschaften sowie die flankierende mikrostrukturelle Analyse. Konkrete Kennwerte wie Warmfestigkeit, Kurzzeitkriechfestigkeit bis 1000 h, die zeitliche Entwicklung verfestigender Ausscheidungen bei Maximaltemperaturen von 900-1000 °C sowie das Werkstoffverhalten bei thermisch / mechanischer Ermüdungsbelastung durch niederfrequente Temperaturzyklen (Start-Stopp-Vorgänge) wurden ermittelt.

2 Kenntnisstand

Wenn nicht explizit aufgeführt, sind in dieser Arbeit alle Angaben chemischer Zusammensetzungen in Massen-% gegeben.

2.1 Ferritischer rostfreier Stahl

Wesentliche Eigenschaften ferritischer und austenitischer, nichtrostender Stähle sind in Tabelle 1 gegenübergestellt. Ferrite zeigen sehr gute Hochtemperaturoxidationseigenschaften. Die zulegierten, oxidschichtbildenden Elemente Cr und Al wirken ferritstabilisierend [27] und tragen durch hohe Diffusionsgeschwindigkeiten in der ferritischen Matrix dazu bei, geschädigte Oxidschichten durch schnellen Cr- oder Al-Transport aus dem Grundmaterial zur Oxidschicht auszuheilen [25]. Sie zeigen weiterhin sehr gute zyklische Oxidationsbeständigkeit aufgrund geringer Fehlpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten [25] von Legierung (Tabelle 1) und Oxidschicht ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 8,1 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,4 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ bei RT [28]).

Ferritische Stähle zeigen gegenüber austenitischen Stählen aufgrund besserer thermomechanischer Ermüdungseigenschaften [2, 29, 30] höhere Lebensdauern [31, 32] (siehe Kapitel 2.8.3.2).

Ein weiterer Vorteil ferritischer Stähle sind geringere Kosten aufgrund vergleichsweise geringer Ni-Anteile und die dadurch verringerten Preisschwankungen in Abhängigkeit des Ni-Preises [7].

Tabelle 1: Eigenschaften ferritischer und austenitischer, nichtrostender Stähle [15, 25, 27, 29, 32-34]

	Ferrit (AISI 400)	Austenit (AISI 300)
Kristallstruktur [33]	krz	kfz
Festigkeit bei 700 °C in MPa [15]	100	250 - 380
Umformbarkeit bei 20 °C in % [15]	27 - 33	60 - 70
Wärmeleitfähigkeit W / (m*K) bei RT [33]	45	15
thermischer Ausdehnungskoeffizient von niedrig legierten Stählen bei RT in $10^{-6} / \text{K}$ [33]	12	17
thermischer Ausdehnungskoeffizient von 200 - 900 °C in $10^{-6} / \text{K}$ [32]	13,1	20,3
Hochtemperaturoxidation: 950 °C / 400 h in Luft in g/m^2 [25]	25 (K44X)	225 (1.4828)
zyklische Oxidation: 300 Zyklen RT - 950 °C (100 h) in Luft g/m^2 [29]	20 (14Cr-Nb)	80 (1.4301)
Fe - Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion bei 900 °C in cm^2/s [27]	$8 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$
Kosten in € / t [34]	633 (1.4509)	1414 (1.4301)

Ferritische Stähle weisen jedoch zwei Nachteile auf. Sie besitzen bei Raumtemperatur eine geringe Bruchdehnung von etwa 35 % [7, 29], die bei der Umformung zu komplexen Bauteilen ungenügend sein kann [3, 35]. Eine ausreichende Umformbarkeit kann jedoch durch geeignete Kombination der Legierungselemente erzielt werden [36]. Eine Erhöhung der Verformbarkeit wird durch Verringerung des Cr-Gehalts von 18 % auf 14 % und des Si-Gehalts von 1 % auf 0,5 % erreicht [37]. Der entscheidende Nachteil von Ferriten gegenüber Austeniten ist deren geringere Hochtemperaturfestigkeit bei Temperaturen über 600 °C [2, 35, 38].

2.2 Diffusion

Im Hochtemperaturbereich ist die Diffusion der Atome auf Gitterplätzen ein entscheidender Elementarvorgang für die Stabilität des Werkstoffgefüges. Der Diffusionskoeffizient der Elemente kann mit Gl. 1 berechnet werden. D_0 ist ein temperaturunabhängiger Vorfaktor, Q die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion, T die Temperatur und R die allgemeine Gaskonstante [33].

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}} \quad (\text{Gl. 1})$$

2.3 Wärmeübertragung

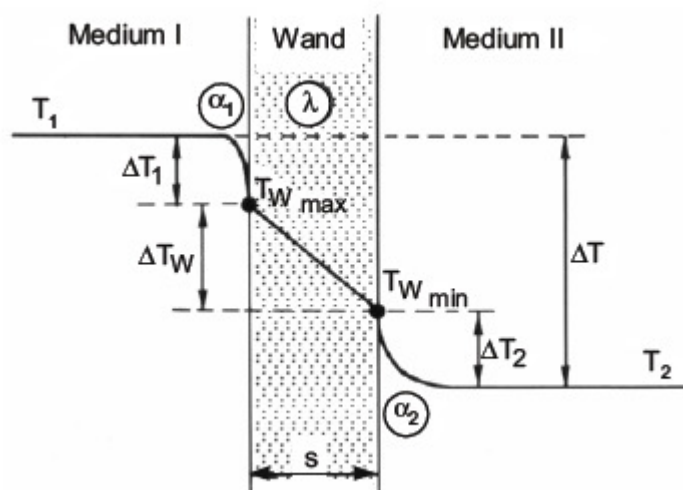


Abbildung 4: Temperaturverlauf beim Wärmedurchgang durch eine ebene Platte [33]

In Abbildung 4 ist das für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern essenzielle Prinzip des Wärmeüberganges dargestellt. Neben anderen, hier nicht aufgeführten Einflussgrößen führt eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit und Verringerung der Wandstärke zur Verringerung des Temperaturgradienten. Dies resultiert in der Verringerung

der thermischen Belastungen, verursacht durch Verringerung der Wärmespannungen und Oxidationsraten durch Erniedrigung der Maximaltemperatur in der Wand. Hierbei muss die Wandstärke den Betriebsparametern des Systems insbesondere dem Gasinnendruck angepasst werden. Durch den Einsatz höherfester Werkstoffe kann eine Verringerung der Wandstärke und Erhöhung der Leistungsdichte des Bauteils durch kompaktere Bauweise eingestellt werden [33].

2.4 Stabilität des Gefüges

Im Wesentlichen werden das Korngefüge und die Versetzungs- und Ausscheidungsstrukturen durch Verformungs-, Erholungs-, Rekristallisations-, Ausscheidungs- und Korn- sowie Ausscheidungsvergrößerungsvorgänge bei hohen Temperaturen ($> 0,4 T_S$; T_S - Solidustemperatur) verändert [33].

2.4.1 Erholung

Bei hohen Temperaturen (ca. $0,5 T_S$) laufen statische oder dynamische Erholungsvorgänge schnell genug ab, um zum Abbau und zur Umlagerung verformungsbedingter Gitterfehler zu führen, ohne jedoch die durch die Verformung entstandene Deformation der Körner zu verändern. Der bestimmende Mechanismus ist die Kletterbewegung der Stufenversetzungen über sonst nicht überwindbare Hindernisse durch Diffusion. Dieser Vorgang wird mit der Temperatur exponentiell und mit der Zeit linear gesteigert [33].

2.4.2 Rekristallisation

Rekristallisation ist eine Kornneubildung durch Bewegung von Großwinkelkorngrenzen und resultiert in einem neu gebildeten globularen Gefüge. Die Bewegung der Großwinkelkorngrenzen kann durch Ausscheidungen unterdrückt oder durch Mischkristallverfestigung beispielsweise durch Nb [39] und in geringerem Maße durch Al [40] verzögert werden. Der Verlauf der Rekristallisation kann in eine Keimbildungs- und eine schnelle Keimwachstumsphase bis zum Berühren der Körner unterteilt werden [33].

2.4.3 Kornvergrößerung

Anschließend an die Keimbildungs- und Keimwachstumsphase der Rekristallisation findet ein vergleichsweise langsames Wachstum der Korngröße (Kornvergrößerung) statt. Für Hochtemperaturanwendungen ist Kornvergrößerung weniger kritisch, da größere Körner zu gewünschter höherer Kriechfestigkeit führen und Kornvergrößerung durch Ausscheidungen stark behindert wird. Problematisch wird Kornvergrößerung beim Lösungsglühen, das meist

vor Umformprozessen durchgeführt wird, da grobes Korn bei der Umformung zu Oberflächendefekten (Orangenhaut) führen kann [33].

Bei Fe-Cr-Al-Legierungen, die aufgrund ihrer exzellenten Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit häufig als Heizleiterwerkstoffe im Ofenbau eingesetzt werden [15], tritt im Betrieb bei Temperaturen größer 1000 °C starkes Kornwachstum auf, wodurch ein sprödes Werkstoffverhalten bei niedrigen Temperaturen entsteht [41]. Dies wird in Kapitel 5.2.3.6 an neu entwickelten Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern untersucht.

2.4.4 Ausscheidungs Vorgänge

Der Prozess der Ausscheidung kann in 3 Stadien unterschieden werden: Keimbildung, Keimwachstum und Vergrößerung / Ostwald-Reifung. Die Ausscheidungsvergrößerung führt aufgrund der Auflösung kleiner Ausscheidungen mit hohem Oberfläche-Volumen-Verhältnis und Anlagerung der Atome an große Ausscheidungen zur Verringerung der Energie des Gesamtsystems. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Diffusionsgeschwindigkeit des zulegierten Elementes, da das matrixbildende Element überall vertreten ist. Dieser Prozess wird mit steigendem Abstand der Teilchen durch Zunahme des Diffusionsweges verlangsamt [33].

2.5 Festigkeitssteigerung

Bei der Hochtemperaturverformung tritt ständig eine dynamische Veränderung der Versetzungsstruktur bei gleichzeitiger Verfestigung durch Entstehung und Reaktion der Versetzungen, Ausscheidungsbildung an Versetzungen und auf Korngrenzen sowie Erholung durch Abbau und Umordnung der Versetzungen auf. Die Verformungsgeschwindigkeit bestimmt die Erholung und dadurch die vom Werkstoff aufbaubare Spannung durch den Zeiteinfluss der thermischen Aktivierung des Versetzungskletterns. Bei niedriger Verformungsgeschwindigkeit steigt die Wahrscheinlichkeit für thermisch aktivierte Kletttervorgänge, die durch Auslöschung entgegengesetzt gerichteter Versetzungen zur Verringerung der Versetzungsdichte führen, wodurch niedrigere Spannungen aufgebaut werden. Dieser Effekt wird als Viskoplastizität von Metallen bei hohen Temperaturen bezeichnet [33].

Die vier grundlegenden Mechanismen zur Steigerung der Festigkeit bei $T < 0,4 T_S$ sind die Versetzungs-, Feinkorn-, Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung. Für Hochtemperaturanwendungen bei $T > 0,4 T_S$ ist die Versetzungsverfestigung aufgrund der Erholung der Versetzungsstruktur (siehe Kapitel 2.4.1) sowie die Feinkornverfestigung aufgrund hohen Korngrenzengleitens nicht geeignet. Die effektivsten Varianten der

Festigkeitssteigerung bei $T > 0,4 T_S$ sind die Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung, die im Folgenden genauer beschrieben werden [33].

2.5.1 Mischkristallverfestigung

Bei der Bewegung der Versetzungen tritt eine Wechselwirkung mit Legierungsatomen, welche als Mischkristallreibung bezeichnet wird, auf. Die Behinderung der Versetzungsbewegung hängt von der Fremd- und Matrixatomsorte, der anliegenden Spannung und der Temperatur ab. Generell kann die Mischkristallverfestigung in parelastische und dielastische Wechselwirkungen und Änderung der Werkstoffparameter durch Fremdatome unterteilt werden. Zur Letzteren gehören die Änderung der Stapelfehlerenergie und der wirksamen Diffusionskoeffizienten. Die parelastische Wechselwirkung führt durch Ansammlung kleiner Fremdatome im Druckbereich und großer Fremdatome im Zugbereich der Versetzungen zur Verringerung der Verzerrungsenergie der Versetzungen. Bei der dielastischen Wechselwirkung erzeugen Fremdatome ungleichnamige Atombindungen, wodurch die Bindungskräfte im Atomgitter geändert werden. Dieser Effekt kann auch bei Elementen mit gleichem Atomradius auftreten [33].

Die zwei wichtigsten Mechanismen zur Erhöhung der Festigkeit, verursacht durch Wechselwirkung von Versetzungen mit Fremdatomen bei hohen Temperaturen, sind viskoses Gleiten, also ein Nachschleppen von Fremdatomwolken durch gleitende Versetzungen, und eine Behinderung der Versetzungsauslöschung durch Verzögerung der Kletttervorgänge von Stufenversetzungen [33].

2.5.1.1 Dynamische Reckalterung

Bei manchen Werkstoffen tritt bei hohen Temperaturen und geeigneten Verformungsraten ein anderer Mischkristallverfestigungsmechanismus auf. Es findet ein Losreißen gleitender Versetzungen von Fremdatomwolken mit anschließender Behinderung der Versetzungsbewegung an Hindernissen wie anderen Versetzungen, Ausscheidungen, Korn- und Subkorgrenzen und erneute Anlagerung der Fremdatomwolken an Versetzungen statt. Dieses Verhalten wird als dynamische Reckalterung bezeichnet, ist durch eine sägezahnförmige Verfestigungskurve sowie inverse Abhängigkeit der Spannung von der Dehnrage gekennzeichnet [33] und wird in Al-haltigen ferritischen Werkstoffen bei Temperaturen zwischen 200 °C und 600 °C beobachtet [42, 43].

2.5.1.2 Änderung des wirksamen Diffusionskoeffizienten

Fremdatome wie W und Mo können durch größere Atomradien zur Verringerung des wirksamen Diffusionskoeffizienten in Fe - Legierungen führen [33]. Eine starke Verringerung des wirksamen Diffusionskoeffizienten durch Nb und geringere Verringerung durch Mo in austenitischen Werkstoffen bei 875-1150 °C wird von [44] beschrieben. In Tabelle 2 sind Diffusionsparameter und die daraus nach Gl. 1 berechneten relativen Diffusionsgeschwindigkeiten von Elementen in ferritischen Werkstoffen dargestellt. Nach [45] ist die mischkristallverfestigende Wirkung von Nb in Ferrit bei 950 °C geringfügig höher als die von Cr. Aus den Diffusionsdaten von [46] kann im Vergleich zu Fe für W eine halbierte und für Mo eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit in Ferrit bei 850 °C berechnet werden (Tabelle 2), woraus eine mischkristallverfestigende Wirkung von W abgeleitet werden kann. Außerdem können verschiedene Fremdatome miteinander in Wechselwirkungen treten und dadurch ihre Diffusionsgeschwindigkeiten zusätzlich verringern [33].

Tabelle 2: Diffusionsdaten von [45, 46] und nach Gl. 1 berechnete Diffusionsgeschwindigkeiten

(750 – 875 °C) [46]	$D_0 \text{ cm}^2/\text{s}$	$Q \text{ kJ/mol}$	$D \text{ in nm}^2/\text{s}$ bei 850 °C
Mo	7800	306	4736
W	0,29	231	539
Fe	5,40	252	975
950-1000 °C [45]	$D_0 \text{ cm}^2/\text{s}$	$Q \text{ kJ/mol}$	$D \text{ in nm}^2/\text{s}$ bei 950 °C
Nb	1,3	240	7296
Cr	1,5	240	8419

2.5.1.3 Änderung der Stapelfehlerenergie

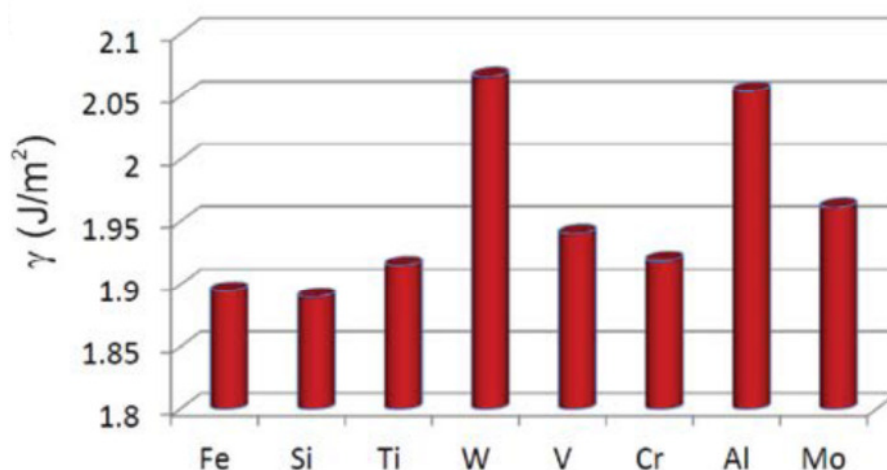


Abbildung 5: Simulation der Stapelfehlerenergie γ bei 0 K [47]

In quantenmechanischen Simulationen beim Projektpartner Max Planck Institut für Eisenforschung GmbH (MPIE) wurden die Einflüsse von Elementen auf die

Stapelfehlerenergien γ bei 0 K berechnet (Abbildung 5). Daraus ist eine Ableitung der Energiebarrieren für die Versetzungsbewegung und Mischkristalleffekte der Elemente möglich. Auch hier wurde für W ein hoher Mischkristalleffekt ermittelt. Trotz ähnlichem Atomradius [48] zeigte Mo einen geringeren Effekt als W. In Übereinstimmung mit [33] erzeugt Al einen hohen Mischkristalleffekt.

2.5.2 Ausscheidungsverfestigung

Ausscheidungen können kohärent, teilkohärent oder inkohärent zur Matrix sein. Zur Matrix kohärente Ausscheidungen geringer Größe können von Versetzungen geschnitten werden. Zur ferritischen, kubisch raumzentrierten Matrix [33] inkohärente Ausscheidungen wie hexagonale Laves-Phasen [49-51] stellen für Versetzungen nicht schneidbare Hindernisse dar [52], die umgangen werden müssen (Orowan-Mechanismus). Das Aufbringen höherer Spannungen führt zur Wölbung der Versetzungen zwischen den Ausscheidungen bis zur Berührung hinter der Ausscheidung, Ablösung der Versetzung und dem Zurücklassen eines Versetzungsringes um die Ausscheidung (Abbildung 6). Entscheidend für die Festigkeitssteigerung sind der Abstand zwischen den Ausscheidungen und der Durchmesser der Teilchen. l ist der mittlere Abstand der Mittelpunkte zweier Ausscheidungen, r der Radius der Teilchen, wodurch die freie Versetzungslänge zwischen zwei Ausscheidungen zu $(l - 2 \cdot r)$ berechnet werden kann. Für wirksame Verfestigung durch inkohärente Ausscheidungen sind ein großer Volumenanteil und ein kleiner mittlerer Durchmesser der Ausscheidungen nötig [53].

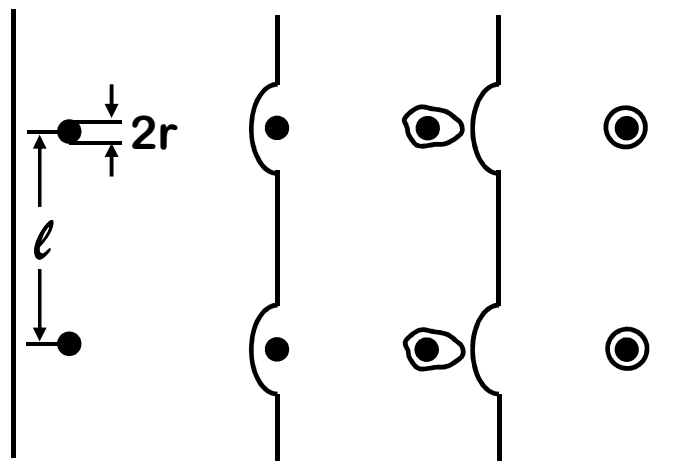


Abbildung 6: Verschiedene Stadien des Orowan-Mechanismus zur Umgehung von Partikeln [53]

$$R = \alpha * \frac{G * b}{l} \ln \frac{r}{b} \quad (\text{Gl. 2})$$

(R - Werkstoffwiderstand durch inkohärente Ausscheidungen [54], α - Werkstoffkonstante, G - Schubmodul, b - Burgers-Vektor)

Ausscheidungen, welche bei hohen Temperaturen durch diffusionskontrolliertes Klettern überwunden werden können, führen zur Verzögerung der Bewegung der Versetzungen, Verringerung der Erholung und Erhöhung des Verfestigungsanteils. Die Ausscheidungsverfestigung ist ein effektiver Mechanismus zur Steigerung der Festigkeit bei hohen Temperaturen, jedoch neigen Ausscheidungen mit geringer Hochtemperaturstabilität zur Vergrößerung, wodurch deren Festigkeitsbeitrag stark abnimmt [53].

- Berechnung des Festigkeitsanteils von Ausscheidungen

Die zur Umgehung inkohärenter Ausscheidungen benötigte Spannung kann nach Orowan mit Gl. 2 berechnet und so der Beitrag der Ausscheidungen zur Festigkeitssteigerung bestimmt werden. Aufgrund fehlender Werkstoffparameter wurden vergleichende Berechnungen zweier Gefügestände angestellt (Gl. 3). Der Burgers-Vektor für ferritische Stähle (Gitterkonstante $a = 0,2866 \text{ nm}$ eines kubisch raumzentrierten Gitters [55]) kann nach Gl. 4, der mittlere Teilchenradius r nach Gl. 5 und der Teilchenabstand, unter vereinfachter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung und der Globularität (ECD, siehe Kapitel 4.3.2) der Teilchen im gesamten Gefüge und der stereologischen Gleichheit des Volumenanteils bei der Volumenanalyse bzw. des Flächenanteils bei der Flächenanalyse des Gefüges [56], nach Gl. 6 berechnet werden.

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{\frac{1}{l_A} * \ln \frac{r_A}{b}}{\frac{1}{l_B} * \ln \frac{r_B}{b}} \quad (\text{Gl. 3})$$

$$b = \frac{1}{2} a \langle 111 \rangle = \frac{1}{2} * a * \sqrt{3} \quad (\text{Gl. 4})$$

(b - Burgers-Vektor im krz Gitter [57], a - Gitterkonstante)

$$r = \frac{1}{2} * \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n d_i \quad (\text{Gl. 5})$$

(r - mittlerer Teilchenradius [58], d_i - Partikeldurchmesser des i-ten Partikels, n - Gesamtanzahl der Partikel)

$$l = \frac{r}{\sqrt{f}} \quad (\text{Gl. 6})$$

(l - Teilchenabstand, f - Volumenanteil der Ausscheidung [53])

2.6 Ausscheidungstypen in ferritischen Nb-haltigen Werkstoffen

Im System Fe-Nb existieren als intermetallische Gleichgewichtsphasen die hexagonale Laves-Phase Fe_2Nb [49-51] und die rhomboedrische μ -Phase Fe_7Nb_6 [50, 51, 59, 60]. Die Si lösende, kubische Phase Fe_2Nb_3 , die eine Ti_2Nb -Kristallstruktur, eine Gitterkonstante von $a = 1,13 \text{ nm}$ [61] und Stabilisierung durch S und P [62, 63] aufweist, wird von [49, 64] beschrieben. Bei gleichzeitigem Vorliegen der Laves (Fe_2Nb)- und Fe_2Nb_3 -Phase wird eine geringere Menge der Phase Fe_2Nb_3 beobachtet [63].

Tabelle 3: Ausscheidungstypen in ferritischen Stählen [15, 65]

Ausscheidungstyp	Struktur	Gitterparameter in nm
NbC	kfz	0,447
NbN	kfz	0,439
M_6C ; $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$	kfz	1,13
Laves; Fe_2Nb	hdP	$a = 0,482$; $c = 0,787$
TiC	kfz	0,433
TiN	kfz	0,424
σ -Phase	tetragonal	$a = 0,88$; $c = 0,454$

Eine Zusammenstellung existierender Ausscheidungstypen in ferritischen Nb-haltigen Stählen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen und deren Strukturen ist in Tabelle 3 gegeben. Die Phase $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{C}$ besitzt eine ähnliche Gitterstruktur wie die oben erwähnte Fe_2Nb_3 -Phase und wird künftig als $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ (X-C, N, P, S) bezeichnet.

Im folgenden Abschnitt werden die eigenschaftsbestimmenden Ausscheidungstypen Laves-, $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ - und Sigma-Phase (Fe-Cr-reiche Phase) detaillierter beschrieben.

2.6.1 Laves-Phasen

Laves-Phasen weisen eine dichtgepackte A_2B -Struktur auf. Die Geometrie der Laves-Phasen-Partikel ist abhängig von der Wärmebehandlungstemperatur, dem Entstehungsort und der thermomechanischen Vorbehandlung. Im Temperaturbereich 600-700 °C entstehen stabförmige Partikel im Korninneren [66, 67]. Auf Korngrenzen, Subkorngrenzen und im Korninneren können bei Temperaturen größer 750 °C runde Partikel entstehen [66, 67].

Eine Erhöhung der Temperaturen in Richtung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase resultiert in einer Verringerung der Menge der Laves-Phase [23, 68, 69] und der Erhöhung der Partikelgröße durch Beschleunigung der Vergrößerung der Partikel [67, 70, 71].

Im Vergleich zu Mo und W besitzt Nb eine höhere Reaktivität im Temperaturbereich 800-900 °C, wodurch eine verstärkte Ausscheidung von Nb in Laves-Phasen beobachtet wird [65, 70]. Eine typische chemische Zusammensetzung der Laves-Phase in Crofer 22H ist zum Beispiel (in Atom-%) 52Fe-13Cr-4Si-19Nb-12W ($(\text{Fe, Cr, Si})_2(\text{Nb, W})$) [70].

2.6.1.1 Erhöhung der Auflösungstemperatur

a) Nb-Einfluss auf die Auflösungstemperatur der Laves-Phase

Laves-Phasen existieren in ferritischen 18Cr-Stählen mit 0,6 % Nb bei 950 °C [35] und mit 0,8 % Nb bei 1000 °C [31]. Das deutet auf eine Erhöhung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch Nb hin. Ähnliches kann aus der Wahl der Rekristallisationstemperaturen (900-1000 °C) bei Stählen mit 0,3-0,7 % Nb in [72] gedeutet werden. Höhere Auflösungstemperaturen könnten die in [52, 73] beschriebene Erhöhung der Menge der Laves-Phase bei Erhöhung des Nb-Gehalts erklären.

b) Si- und Al-Einfluss auf die Auflösungstemperatur der Laves-Phase

Si ist in Laves-Phasen lösbar [19, 70, 73, 74], besetzt Fe-Gitterplätze [68, 75, 76] und führt zur Erhöhung der Stabilität der Laves-Phase bei höheren Temperaturen [77, 78], wodurch eine Erhöhung der Menge der Laves-Phase im Vergleich zu Si-freien Legierungen beobachtet wird [73, 79, 80]. Werkstoffentwicklungen mittels Simulationsprogrammen wie ThermoCalc bis zur Version 6.0 zeigen durch fehlende Einbeziehung des Elements Si in die Simulation niedrigere simulierte als gemessene Auflösungstemperaturen der Laves-Phase [23, 70, 81]. Keinen Einfluss auf die Auflösungstemperatur der Laves-Phase hat Al [51].

2.6.1.2 Kinetische Effekte

Aktuelle Untersuchungen ferritischer 14-19Cr-Nb-Werkstoffe zeigen folgende Erkenntnisse: Im Temperaturbereich 500-1000 °C findet eine maximale Ausscheidung der Laves-Phase nach 1 h bei 700 °C statt [22]. Eine Ausscheidungsgröße von 20 nm nach einstündiger Auslagerung bei 700 °C und ein starkes Wachstum innerhalb von 1000 h auf 560 nm werden festgestellt [82, 83]. Entscheidend dafür ist die Nb-Diffusionsgeschwindigkeit [65].

Zugabe von Mo führt durch Behinderung der Nb-Diffusion [44] zur Verzögerung der Ausscheidungsbildung und Verlangsamung des Wachstums von Ausscheidungen [82, 83]. Kleinere Laves-Phasen-Partikel durch W-Zugabe werden von [19] beschrieben.

Eine Beschleunigung der Vergrößerung der Laves-Phase tritt durch Verformung auf [67]. Zulegieren von Si führt zur Verringerung der Löslichkeit von Nb und Mo [68, 75], Beschleunigung der Ausscheidung, Erhöhung der Anzahl und Verkleinerung der Partikelgröße der Laves-Phase [68, 78, 84]. Ähnliche Effekte des Elementes Si wurden an ferritisch-martensitischen 9Cr2Mo-Stählen festgestellt [77, 80, 85, 86].

2.6.2 Fe₃Nb₃X-Phase

Ein Großteil der Literatur geht von der Existenz der Phase Fe₃Nb₃X aus [31, 68, 72, 75, 82, 83]. Die Gruppe um Santacreu und Chassagne postuliert die Phase Fe₂Nb₃. Spätere Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe an den gleichen Werkstoffen widerlegen jedoch die Existenz der Fe₂Nb₃-Phase [87-89]. Eine stärkere Bildung der Phase Fe₃Nb₃X wird durch Verringerung des Ti-, Al- und Zr- Gehaltes festgestellt [36, 90]. In Stählen mit 0,2-0,6 % Nb zeigen Partikel der Phase Fe₃Nb₃X im Vergleich zu Partikeln der Fe₂Nb-Laves-Phase bei Auslagerungen im Temperaturbereich 650-1000 °C eine höhere Hochtemperaturstabilität [35, 36, 78, 91]. Partikel der Phase Fe₃Nb₃X sind kleiner, stabil bis 1050 °C und vergrößern langsamer als die Laves-Phase. Si besetzt die Fe-Gitter-Plätze [92] und führt zur Förderung der Bildung der Phase Fe₃Nb₃X [78]. Eine Verringerung der Menge der Laves-Phase und eine Erhöhung der Menge der Phase Fe₃Nb₃X mit Erhöhung der Auslagerungszeit bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1000 °C wird von [90] beschrieben.

2.6.3 Versprödennde Phasen

Die Sigma-Phase ist eine hoch Cr-haltige, intermetallische Phase hoher Härte und Sprödigkeit [93-95]. Chemische Zusammensetzungen können zum Beispiel 52 % Fe und 48 % Cr [15] oder 56 % Fe, 33 % Cr und 11 % W [94] sein. Im Temperaturbereich 540-870 °C kann eine massive Entstehung der Sigma-Phase [15, 96] an Korngrenzen und bei Erhöhung der Wärmeeinflusszeit ein Wachstum ins Korninnere [93] beobachtet werden. Dies führt zu starker Verringerung der Verformbarkeit bei Raumtemperatur bis hin zu Temperaturen von 600 °C [97]. Eine Förderung der Entstehung der Sigma-Phase durch Cr, Mo, Nb, Ti, V, Si [15, 96, 98, 99] und eine Hemmung durch Al [15] wird beobachtet. Eine Temperaturerhöhung führt zur Beschleunigung der Bildung der Sigma-Phase [100]. Beim Ersatz von Mo durch W wird eine Verzögerung der Bildung der Sigma-Phase [94] aufgrund geringerer Diffusionsgeschwindigkeit des Elementes W [46] festgestellt.

Neben der Versprödung durch die Sigma-Phase kann im Temperaturbereich 400-550 °C eine Versprödung durch spinodale Entmischung in Fe- und Cr- reiche Phasen, die sogenannte 475 °C-Versprödung, auftreten [101]. Die Entstehung dieser Phasen wird in Kapitel 5.1.5 untersucht.

2.7 Kommerzielle Werkstoffe und aktuelle Entwicklung für Pkw-Abgasanlagen und Hochtemperaturwärmeübertrager

2.7.1 Werkstoffe für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Zahlreiche Untersuchungen an Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen wurden durchgeführt und sind in Tabelle 4 in Gruppen zusammengefasst. In einem Übersichtsartikel wird die Entwicklung nichtrostender, ferritischer Stähle für Pkw-Abgasanlagen beschrieben [6]. Da C und N starke Austenitstabilisierung bewirken [27] und C an den Korngrenzen durch Bildung von Cr_{23}C_6 -Ausscheidungen zu Cr-Verarmung und dadurch zur Verringerung der Korrosionsbeständigkeit führt, wurden die ersten ferritischen Stähle vom Typ AISI 409 (11Cr-0,2Ti) im Jahre 1961 mittels Ti stabilisiert. Ti besitzt im Vergleich zu Cr eine höhere Affinität zu C und N, wodurch durch Zulegieren von Ti eine Abbindung dieser Elemente in Form von $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ erreicht wird. Die Einsatztemperatur dieses Werkstofftyps 11Cr-0,2Ti ist auf 800 °C begrenzt [7, 29], da starke Kornvergrößerung bei langen Einsatzdauern bei Temperaturen über 850 °C eintritt [25]. In heißeren Bereichen von Pkw-Abgasanlagen (Krümmer) wurden Ti-stabilisierte Werkstoffe mit erhöhtem Cr-Gehalt zur Steigerung der Korrosionsbeständigkeit eingesetzt (AISI 439).

Tabelle 4: Werkstoffbezeichnungen und chemische Zusammensetzungen für die Anwendung in Pkw Abgasanlagen [2, 3, 7, 22, 25, 29, 32, 35, 38, 45, 65, 68, 72, 75, 81, 82, 91, 102-112]

Werkstoff - Bezeichnungen	chemische Zusammensetzungen	Quellen
Cr - Ti		
AISI 409, SUH 409L, YUS 409D, 409LFSS, EN 1.4512	11Cr-0,2Ti	[25, 29, 32, 35, 103, 104, 106]
AISI 439, AISI 430Ti 1.4510	15-18Cr-0,2-0,4Ti-Si	[7, 25, 72, 103]
AISI 321, 1.4541; Austenit	18Cr-9Ni-0,5Si-1,3Mn-Ti	[29]
Cr - Ti - Nb		
AISI 409 + Nb	11Cr-0,2Ti-0,4Nb	[108]
AISI 441, EN 1.4509	17,5Cr-0,5Nb-0,15Ti-0,5Si	[7, 25, 29, 91, 103]
429M	14Cr-1,2Si-0,4Cu-0,4Nb-0,2Ti	[81]
Cr - Ti - Nb - Mo		
SUS 429, YUS 450 – MS	14Cr-0,5Mo-Ti-Nb	[2, 65]
AISI 444, SUS 444, YUS 190 – EM	19Cr-2Mo-Ti-Nb	[2, 22, 29]
	15-19Cr-Nb-Mo-Ti-Cu	[110]
Cr - Nb		
SUS 430J1L, YUS 180	17-19Cr-Nb-Si	[2, 31, 32, 35, 45, 65, 68, 75]
JFE429EX, R429EX, STS429, F14Nb, 1.4595;	14-15Cr-Nb-Si	[3, 20, 29, 35, 72, 82, 91, 105]
NSSHR-1	14Cr-1Si-0,5Nb-0,1Cu	[102, 106]
Cr - Nb - Mo		
AISI 436, JFE-MH1, RMH-1, FSSNEW	14-17Cr-Si-Nb-1,2-1,6 Mo	[3, 38, 82, 103, 107, 112]
R444EX, JFE434LN2, K44X, 1.4521	19Cr-0,5-0,6Nb-2Mo-Si	[3, 7, 25, 35, 38]
NSSEM-3, EM 2	18Cr-2Mo-0,5Nb-0,25Cu	[32, 106, 111]
	14Cr-Nb-Mo-Si-Cu	[109]

Zulegieren von mindestens 0,2 % Nb zu Ti-stabilisierten Werkstoffen (dualstabilisierte Werkstoffe) führt zur Verbesserung der Verformbarkeit und Schweißbarkeit sowie der Hochtemperatureigenschaften (Kriechfestigkeit, thermische Ermüdung, Oxidationsbeständigkeit). Der heutige Ti-Nb-dualstabilisierte Standardwerkstoff für Pkw-Abgasanlagen ist 17,5Cr-0,5Nb-0,15Ti-0,5Si (1.4509) [24], welcher mittels Fe_2Nb -Laves-Phasen verfestigt ist und bis 950 °C eingesetzt werden kann [25, 29, 36]. Neben Ti-Nb dualstabilisierten, ausscheidungsverfestigten (Laves-Phase) Werkstoffen (Cr-Ti-Nb) wurden zusätzlich Mo-mischkristallverfestigte Werkstoffe (Cr-Ti-Nb-Mo) mit höheren Festigkeiten bis 950 °C entwickelt. Werkstoffen mit 14 % Cr wurden zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und zur geringfügigen Erhöhung der Festigkeit bei höheren Temperaturen 0,5 % Mo hinzugefügt [7, 29, 65]. Ferritische Werkstoffe erreichen bei höchsten Temperaturen (950-1000 °C) durch Erhöhung der Cr- und Si-Gehalte höchste Korrosionsbeständigkeit sowie durch Erhöhung des Mo-Gehaltes höchste Festigkeit. Letzteres führt jedoch zu einer Verringerung der Verformbarkeit bei Raumtemperatur [3, 35, 67, 113]. Bei hohen Temperaturen tragen Cr [35] und Si [3, 31, 102, 113] dagegen nicht zur Festigkeitssteigerung bei, weshalb bei Einsatzbedingungen mit geringerer Korrosionsbelastung durch tiefere Maximaltemperaturen eine Verringerung der Cr- und Si-Gehalte der Werkstoffe vorgenommen wird. Dies führt zur Vereinigung hoher Hochtemperaturfestigkeit und hoher Verformbarkeit bei Raumtemperatur der Werkstoffe.

Aktuellste Entwicklungen setzen auf Nb - stabilisierte, ausscheidungsverfestigte (Laves- und $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase) Werkstoffe (Cr-Nb) sowie zusätzlich Mo-mischkristallverfestigte Werkstoffe (Cr-Nb-Mo). Letztere zeigen höchste Festigkeiten bei 950-1000 °C und hohe Langzeitstabilität durch Verringerung der Laves-Phasen-Ausscheidung und vermehrte $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Ausscheidung. Neben höchstfesten Werkstoffvarianten wurden Werkstoffe mit verbesserter Verformbarkeit bei Raumtemperatur aufgrund verringerter Cr- und Si-Gehalte sowie Cu-haltige Werkstoffe entwickelt. Dadurch entstanden Werkstoffe wie JFE-MH1 und Ti-Nb-Cu-stabilisierte Werkstoffe, die niedrig legierte austenitische Stähle durch bessere Hochtemperatureigenschaften ersetzen können [7, 29].

2.7.2 Werkstoffe für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Am Oak Ridge National Laboratory konnten durch Zulegierung von 2,5 % Al und 3 % Nb zu 15Cr-20Ni-2,5MoStählen Al_2O_3 -bildende Austenite (AFA's) mit hohen Festigkeiten und guter Wasserdampfoxidationsbeständigkeit bis 800 °C entwickelt werden, welche für den Einsatz in SOFC's geeignet wären [9, 10, 52, 114-116]. Diese sind aufgrund hoher zyklischer Belastungen und Temperaturen über 800 °C jedoch nicht für Hochtemperaturwärmeübertrager für mobile SOFCs geeignet. Für diese Anwendung werden die sonst primär in Heizleitern [15] und Katalysatoren [2] eingesetzten, bis 1200 °C

hochtemperaturoxidationsbeständigen, ferritischen Fe-Cr-Al-Legierungen bevorzugt, welche jedoch geringe Festigkeiten aufweisen. Fe-Cr-Al-ODS-Legierungen, welche hohe Hochtemperaturfestigkeiten aufweisen, sind jedoch aufgrund der für Umformprozesse zu geringen Bruchdehnungen unter 10 % bei Raumtemperatur und hoher Herstellungskosten für die Anwendung in mobilen SOFC-Systemen nicht geeignet [117].

Für die Umformbarkeit der Fe-Cr-Al-Legierungen bei Raumtemperatur ist die Zugabemenge von Al entscheidend [118]. Ab 6 % Al wird eine starke Verringerung der Umformbarkeit festgestellt. Al-Gehalte von 2-4 % bieten einen guten Kompromiss aus Verformbarkeit (bis zu 36 %) und Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit. Zulegieren von W, Mo, Nb, Mn, Cr, Ti, Si, Co, C verringert die Verformbarkeit zusätzlich, wobei Mn und Cr eine geringe und C, Si, Ti eine hohe Wirkung zeigen.

Die mechanischen Eigenschaften der Fe-Cr-Al-Legierungen sind bislang relativ wenig untersucht. Die von [42, 119-121] an Fe-24Cr-2Al und Fe-24Cr-4Al-Legierungen von Raumtemperatur bis 700 °C mittels Zug-, Kriech- und Ermüdungsversuchen ermittelten mechanischen Eigenschaften werden in den folgenden Kapiteln zusammengefasst dargestellt.

2.8 Hochtemperatureigenschaften ferritischer Werkstoffe für Pkw-Abgasanlagen und Hochtemperaturwärmeübertrager

2.8.1 Warmzugversuche

Der Werkstoff Crofer 22 H zeigt aufgrund der Laves-Phasen- und Mischkristallverfestigung durch Zulegieren von Nb, Si und W im Vergleich zum Werkstoff Crofer 22 APU bei 700 °C eine Erhöhung der Festigkeit um 120-140 % und bei 800 °C um 65-95 % [21, 70]. Ein prozentualer Anstieg des Festigkeitssteigerung mit steigender Temperatur wird von [122] beschrieben. Im Vergleich zu [70] werden von [122] bei Warmzugversuchen bei 800 °C mit einer Dehnraten von $8,3 \times 10^{-4} / \text{s}$ um 115 % höhere Warmzugfestigkeiten gemessen. Die Werkstoffe sind bis 800 °C untersucht.

2.8.1.1 Warmzugeigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

An allen in Tabelle 4 dargestellten Werkstoffen wurden Warmzugversuche im Dehnratenbereich $1-5 \times 10^{-3} / \text{s}$ bis Maximaltemperaturen von 900-1000 °C durchgeführt. Die wesentlichen Erkenntnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

a) Einfluss von Nb auf die Festigkeit

Zulegieren von $\geq 0,2$ % Nb führt zu starker Erhöhung der Festigkeit [31, 65, 81, 102]. Umfangreiche Untersuchungen des Einflusses von Legierungselementen auf die Festigkeit von 19Cr-0,02(C+N)-Stählen bei 950 °C wurden von [31] durchgeführt. Ein Zulegieren von 0,8 % Nb mit einer vorherigen Lösungsglühung bei 1000 °C führt zu einer Erhöhung der Festigkeit von ca. 4 MPa auf 18,6 MPa. Bei einer vorherigen Lösungsglühung bei 1250 °C nach Zulegieren von 1,5 % Nb kann eine Erhöhung der Festigkeit auf 35 MPa festgestellt werden. Ein Verbrauch von ca. 0,15 % Nb zur Abbindung von C und N in groben Nb(C, N)-Ausscheidungen wird von [65] beschrieben. Die Festigkeitssteigerung durch Nb wird generell der Mischkristallverfestigung zugeschrieben.

Lediglich von [72] wird bei 15Cr-0,8Si-Stählen im Temperaturbereich von 200-900 °C durch Ausscheidungsverfestigung eine Verdopplung der Zugfestigkeit durch 0,5 % Nb bei 700 °C (maximaler Effekt) im Vergleich zu 0,4 % Ti angegeben. Eine vollständige Ausscheidung von Nb während der Haltezeit (20 min) vor dem Versuch oder während des Versuches in 30 nm feinen Laves-Phasen wird beschrieben.

b) Einfluss von W oder Mo auf die Festigkeit

Die Bildung der Laves-Phase im Temperaturbereich 900-950 °C durch Zulegieren von Mo kann nicht festgestellt werden [35], weshalb eine Steigerung der Festigkeit proportional zur zugebenen Mo-Menge auf Mischkristallverfestigung zurückgeführt wird [31, 35, 65, 82, 123]. Zulegieren von 2-4 % W zu 19Cr-0,02(C+N)-Stählen führt zu einer Erhöhung der Festigkeit von ca. 4 MPa auf ca. 19 MPa [31]. Mo führt im Vergleich zu W zu einer ähnlichen Festigkeitssteigerung. Im Vergleich zu Nb sind die Festigkeitssteigerungen durch W und Mo geringer. Neben der Steigerung der Festigkeit führt Mo zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit [22, 25].

c) Langzeitstabilität der Werkstoffe

Die Langzeitstabilität der Werkstoffe wurde generell in Warmzugversuchen an ausgelagerten Proben untersucht. Warmzugversuche bei 700 °C an 15Cr-0,4-0,5Nb-Stählen zeigen nach Auslagerung bei 700 °C für 10 h eine Verringerung der Streckgrenze von 105 MPa auf 40 MPa [82] und nach Auslagerung bei 700 °C für 100 h eine Verringerung der Streckgrenze von 115-125 MPa auf 100-105 MPa [72]. Dies wird von [82] auf verringerte Mischkristallverfestigung durch Ausscheidung der Fe₂Nb- und Fe₃Nb₃X- Phasen und von [72] auf die Verringerung der Ausscheidungsverfestigung durch Vergrößerung der anfänglich 30 nm feinen Laves-Phase zurückgeführt.

Der Werkstofftyp Cr-Nb-Mo (19Cr-0,6Nb-2Mo (R444EX)) zeigt durch Mo-Zulegierung bei Temperaturen bis 950 °C und Zeiten bis 200 h im Vergleich zum Werkstofftyp Cr-Nb (19Cr-0,4Nb-0,54Cu (Typ430J1L)) aufgrund der Verhinderung eines Abfall der Streckgrenze um 25 % durch geringerer Vergrößerung der Fe₃Nb₃X- und Fe₂Nb-Phase eine höhere Langzeitstabilität [35].

Ein 40 % geringerer Abfall der Streckgrenze bei Warmzugversuchen bei 900 °C nach Auslagerung bei 900 °C für 500 h durch Zulegieren von Ti beim Werkstoff 14Cr-0,3Nb-0,1Ti-0,5Mo im Vergleich zum Werkstoff 19Cr-0,4Nb wird auf eine Verhinderung der Bildung grober Fe₃Nb₃X-Ausscheidungen zurückgeführt [65]. Diese Aussage sollte jedoch kritisch betrachtet werden, da hier die Werkstofftypen Cr-Nb und Cr-Ti-Nb-Mo miteinander verglichen werden.

2.8.1.2 Warmzugeigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Eine Erhöhung der Streckgrenze und Zugfestigkeit bei Fe-Cr-Al-Legierungen mit Al-Gehalten von 2-6 % im Temperaturbereich von 200-600 °C bei Dehnraten von $3,3 \times 10^{-5} / s$ - $2 \times 10^{-3} / s$ durch dynamische Reckalterung wird von [42, 43, 119] beschrieben. Im Gegensatz zu Beobachtungen von [43] wird eine gleichzeitige Erhöhung der Bruchdehnung im Temperaturbereich von 200-600 °C von [42] festgestellt.

2.8.2 Kriechen

Beim Anlegen einer äußeren Spannung bei $T > 0,4 T_s$ findet eine unter technischen Bedingungen langsam ablaufende zeitabhängige plastische Verformung statt. Die Verformung kann in Abhängigkeit der Temperatur und Verformungsgeschwindigkeit von Diffusionsprozessen (Diffusionskriechen) oder der Bewegung von Versetzungen (Versetzungskriechen) dominiert werden. Bei Letzterem führt ein Aufstauen von Versetzungen an Hindernissen wie anderen Versetzungen, Korngrenzen oder Partikeln zur Verfestigung des Werkstoffs. Stufenversetzungen können Hindernisse jedoch durch Klettern überwinden. Anschließende Auslöschung von Stufenversetzungen entgegengesetzten Vorzeichens führt zu Entfestigung. Der Bereich, in dem die Verfestigung gleich der Entfestigung ist wird als sekundärer Kriechbereich bezeichnet und zeichnet sich durch eine gleichbleibende minimale Kriechrate aus. Bei mittleren und niedrigen Spannungen kann die minimale Kriechrate in Abhängigkeit der Spannung mit einem Potenzgesetz, dem Norton'schen Kriechgesetz (Gl. 7), beschrieben werden [33].

$$\dot{\varepsilon} = A * \sigma^n \quad (\text{Gl. 7})$$

(A - Werkstoffkonstante, die von der Temperatur, dem Werkstoff und dem Werkstoffzustand abhängig ist, n – Spannungsexponent)

Bei doppeltlogarithmischer Auftragung des Norton'schen Kriechgesetzes kann der Spannungsexponent direkt aus der Steigung des Verlaufs der minimalen Kriechrate als Funktion der Spannung bestimmt werden (Abbildung 7). Beim Versetzungskriechen ist der Spannungsexponent bei Reinetallen $n \approx 4-5$, bei einphasigen Legierungen $n \approx 3$ und kann bei mehrphasigen Legierungen höher als 3 sein. Hohe Spannungsexponenten korrelieren mit hoher Verfestigung. Beim Diffusionskriechen ist $n \approx 1$ [33].

Die Kriechfestigkeit kann generell am effektivsten durch Mischkristallverfestigung und Ausscheidungsverfestigung gesteigert werden [33]. Kontrovers diskutiert wird ein von [124, 125] beschriebener geringer Einfluss der W-Mischkristallverfestigung in ferritisch-martensitischen 9-12Cr-Stählen bei 600-650 °C. Dagegen wird eine hohe Kriechbeständigkeit bei 600 °C bei langzeitiger (> 59000 h) Stabilisierung der Martensit-Struktur durch fein verteilte V(C, N)-Ausscheidungen erreicht [125].

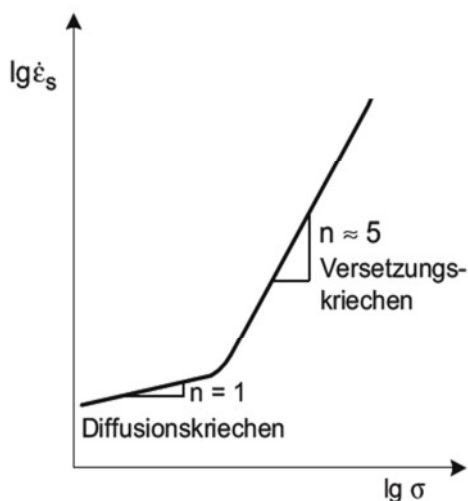


Abbildung 7: Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate, geänderte Variante nach [33]

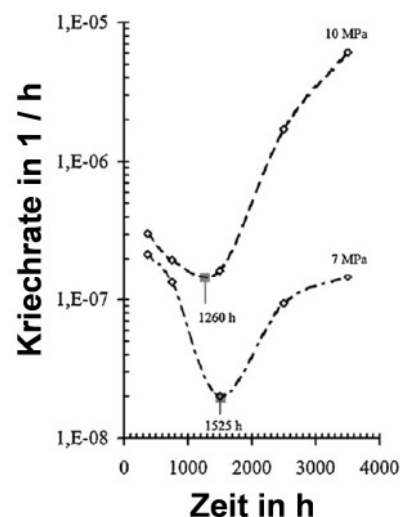


Abbildung 8: zeitabhängige Kriechrate des Werkstoffs Crofer 22H bei 800 °C bei niedrigen Spannungslevels (7 und 10 MPa) [70]

In ferritischen Stählen wie Crofer 22H tritt bei hohen Temperaturen eine ständige Änderung der Ausscheidungsstruktur auf, wodurch kein ausgeprägter Bereich minimaler Kriechrate (sekundärer Kriechbereich, Abbildung 8) existiert [70]. Nach einer kurzen Phase mit minimaler Kriechrate steigt die Kriechrate durch Vergrößerung der Ausscheidungen stetig an. In dieser Arbeit wird zur Bestimmung des Spannungsexponenten (Gl. 7) ferritischer Werkstoffe die minimale Kriechrate herangezogen.

2.8.2.1 Einfluss der Korngröße auf das Kriechverhalten

Neben der Behinderung der Bewegung von Versetzungen beeinflusst die Fläche der Korngrenzen in Abhängigkeit der Korngröße durch Korngrenzengleiten und Diffusion entlang der Korngrenzen das Kriechverhalten. Werkstoffe mit gröberem Gefüge zeigen in der Regel höhere Kriechfestigkeit [33].

Die Kriechfestigkeit kann durch Verringerung der Diffusion von Atomen durch Anreicherung und Wechselwirkung von Elementen an der Korngrenze und durch Bildung von Ausscheidungen auf Korngrenzen erhöht werden [33].

2.8.2.2 Kriecheigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Barteri und die Gruppe um Chassagne und Santacreu haben die Kriecheigenschaften der Werkstoffe für Pkw-Abgasanlagen mit dem SAG-Test bestimmt. Beim SAG-Test wird ein Blech im Ofen bei Versuchstemperatur auf zwei linienförmigen Auflagern positioniert, die Durchbiegung aufgrund des Eigengewichts gemessen und als relatives Maß für die Kriechfestigkeit benutzt. Eine geringere Durchbiegung ist ein Maß für eine hohe Kriechfestigkeit. Die wesentlichen Erkenntnisse werden im Folgenden beschrieben.

Nb führt zur Erhöhung der Kriechfestigkeit bei hohen Temperaturen [29, 81, 110]. In Kriechversuchen bei 950 °C bis 100 h weisen Nb-stabilisierte, mit der Phase Fe_2Nb_3 (statt der Fe_2Nb_3 -Phase in späteren Arbeiten [87-89] die $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase) ausscheidungsverfestigte Fe-14Cr-0,2Nb-Stähle (Cr-Nb) im Vergleich zu Nb-Ti-stabilisierten, mit der Laves-Phase ausscheidungsverfestigten Fe-14Cr-0,2Nb-0,1Ti-Stählen (Cr-Ti-Nb), 400 % höhere Kriechfestigkeiten auf [78, 109]. Eine Erhöhung der Kriechfestigkeit um 100-800 % in Kriechversuchen bei 1000 °C bis 100 h von Nb-stabilisierten (Cr-Nb-Mo) gegenüber Nb-Ti-stabilisierten (Cr-Ti-Nb-Mo) 19Cr-2Mo-Stählen wird von [36] beschrieben. Gegenüber dem Werkstoff 1.4509 (Cr-Nb-Ti) zeigt der nach diesem Prinzip verfestigte Werkstoff K44X (Cr-Nb-Mo) in Versuchen bei 950-1000 °C bis 100 h eine Erhöhung der Kriechfestigkeit um 200-600 % [7, 25, 91]. Der Werkstoff K44X erreicht beim Versuch bei 1000 °C bis 100 h im Vergleich zu den niedrig legierten austenitischen Werkstoffen 18Cr-8Ni-0,5Si-Mn (1.4301) und 20Cr-12Ni-2Si-Mn (1.4828) sogar eine Erhöhung der Kriechfestigkeit um 100-400 % [25].

Kriecheigenschaften bei 700-800 °C wurden am Werkstoff Crofer 22APU und Varianten mit Zulegierung von Nb und / oder W untersucht [19]. Durch Zulegieren von 1 % Nb zeigen mit Laves-Phasen ausscheidungsverfestigte Werkstoffe in Kriechversuchen bei 700 °C und einer Spannung von 10 MPa innerhalb von 23000 h Dehnungen unterhalb von 1 %, während Werkstoffe mit 1-2,7 % W-Mischkristallverfestigung ein Versagen innerhalb von 5000-10000 h aufweisen. Eine Kombination von 0,6 % Nb und 1,75 % W im Vergleich zum Zulegieren von 1 % Nb führt in Kriechversuchen bei 800 °C und einer Spannung von 10 MPa

durch Ausscheidung feinerer Laves-Phasen zu einer Erhöhung der Kriechdauer um das 15-Fache. Eine extreme Steigerung der Kriechfestigkeit des Nb- und W-legierten Werkstoffs Crofer 22H im Vergleich zum Werkstoff Crofer 22APU wird ebenfalls von [21, 70, 122] beschrieben, wobei der Effekt durch Ausscheidungsvergrößerung bei höheren Versuchsdauern abnimmt. In Kriechversuchen bei 800 °C mit Spannungen von 10 MPa [21] bzw. 17 MPa [70] liegen die Bruchzeiten von Crofer 22H bei 6000 h bzw. 1429 h und die von Crofer 22APU bei 320 h bzw. 17,5 h. Die von [122] ermittelten Kriechfestigkeiten von Crofer 22H sind vergleichbar zu denen von [21, 70].

2.8.2.3 Kriecheigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Es existieren wenige Untersuchungen zum Kriechverhalten von Fe-Cr-Al-Legierungen. Der Werkstoff Fe-24Cr-4Al zeigt bei 600-650 °C und Spannungen von 40-100 MPa gegenüber dem Verhalten reiner Metalle etwas erhöhte Spannungsexponenten von $n = 5,57-6$. Dies wird auf starke Wechselwirkung von Versetzungen und Al-Atomwolken zurückgeführt [42, 120]. Stark erhöhte Spannungsexponenten von $n \approx 10$ des ferritischen Werkstoffs 0,1C-18Cr-1Si-1Al bei 500 °C, verursacht durch starke Wechselwirkung von Versetzungen und Fremdatomen, werden von [126] beschrieben. Bei 750 °C sinken die Spannungsexponenten aufgrund höherer Diffusionsgeschwindigkeiten der Fremdatome auf $n \approx 5$.

2.8.3 Thermomechanische Ermüdung

In Hochtemperaturbauteilen entstehen beim Aufheizen (Anfahren) ungleichmäßige Temperaturverteilungen. Bereiche mit hoher Temperatur werden durch kälteres angrenzendes Material in ihrer thermischen Ausdehnung behindert. Dadurch entstehen Druckspannungen in heißen Werkstoffbereichen, die zu elastischer und gegebenenfalls plastischer Stauchung führen. Bei höheren Temperaturen und langen Zeiten werden elastische Verformungen durch Spannungsrelaxation in plastische Verformung umgewandelt. Werkstoffe mit hoher Kriechfestigkeit zeigen geringere plastische Verformung durch Spannungsrelaxation. Beim Abkühlen (Abfahren) entstehen durch Kontraktion der bei hoher Temperatur gestauchten Bereiche Zugspannungen, die beim Überschreiten der Streckgrenze zu plastischer Verformung führen können. Durch wiederholtes Auftreten solcher Zyklen kann der Werkstoff versagen. Dieses Verhalten wird als thermomechanische Ermüdung (Thermal Mechanical Fatigue - TMF) bezeichnet [33].

2.8.3.1 Untersuchung des thermisch-mechanischen Ermüdungsverhaltens

Zur Untersuchung des thermisch-mechanischen Ermüdungsverhaltens an Werkstoffproben kommen TMF-Versuche zum Einsatz. Hierbei wird die lokale Beanspruchung an einer versagenskritischen Position im Bauteil an einer gradientenfrei einachsrig beanspruchten Probe folgendermaßen abgebildet:

- Der lokale Temperatur-Zeit-Verlauf wird (meist unter Annahme konstanter Heiz- und Kühlraten) mit einer geeigneten Heizvorrichtung und Probenkühlung gradientenfrei auf die Probenmesslänge aufgebracht.
- Der durch Temperaturgradienten im Bauteil gegebene innere Zwang wird durch Vorgabe einer mechanischen Dehnung über die Prüfmaschine simuliert.

TMF-Versuche werden nach der Phasenverschiebung zwischen mechanischer Dehnung und Temperatur unterschieden. Die wichtigsten Varianten sind die In-Phase (IP) und Out-of-Phase (OP) Versuche. Bei IP-Versuchen wird eine dem Temperaturverlauf gleichgerichtete und bei OP-Versuchen eine entgegengesetzte, um 180 ° phasenverschobene, mechanische Dehnung aufgebracht [33]. Weitere Varianten können [127] entnommen werden.

$$\epsilon_t = \epsilon_{th} + \epsilon_{me} \quad (\text{Gl. 8})$$

Die Totaldehnung eines Werkstoffs beim TMF-Versuch wird nach Gl. 8 berechnet [127]. Das Verhältnis aus mechanischer und thermischer Dehnungsamplitude wird bei OP-TMF-Versuchen als Totaldehnungsbehinderung bezeichnet.

Bei extremen TMF-Test-Bedingungen kann bei Werkstoffproben sogenanntes „Barreling“ auftreten. Hierbei führen geringe Temperaturunterschiede in der Probe zu lokal geringerer Festigkeit und dadurch beim Aufheizen zu stärkerer Verformung. In diesen Bereichen wird die Querschnittsfläche erhöht, wodurch beim Abkühlprozess entstehende Zugspannungen lokalisierte plastische Verformungen in angrenzenden Bereichen geringeren Querschnitts bewirken und dort verstärkte Einschnürung stattfindet [33].

2.8.3.2 TMF-Eigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Der thermische Ausdehnungskoeffizient und die thermische Leitfähigkeit eines Werkstoffs sowie die zeitliche Änderung der Temperatur sind entscheidend für die in Bauteilen auftretende thermomechanische Ermüdungsbelastung [33]. Ferritische Stähle zeigen durch geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Tabelle 1) und geringere Temperaturgradienten (siehe Kapitel 2.3), aufgrund höherer thermischer Leitfähigkeit

(Tabelle 1), gegenüber austenitischen Stählen eine höhere thermische Ermüdungsfestigkeit [2, 29, 30].

Die TMF-Eigenschaften sind einer der wichtigsten begrenzenden Faktoren für Bauteile bei hohen Temperaturen. Aufgrund der Erhöhung der Maximaltemperaturen des Abgases auf 950 °C müssen Krümmer, welche den höchsten Temperaturen ausgesetzt sind, hohen TMF-Belastungen standhalten können. Eine TMF-Lebensdauer von mindestens 1500 Zyklen wird von [128] angegeben. Aufgrund der höheren Komplexität des TMF-Versuches werden traditionell die einfacheren Low Cycle Fatigue (LCF)-Versuche bei konstanter Temperatur durchgeführt, welche die realen Belastungen jedoch ungenügend abbilden [38]. Die Standardprobengeometrie für TMF-Versuche ist eine Rundprobe, bei der die Gefahr des Ausknickens im Druckbereich gering ist. Bei der Untersuchung von Blechmaterial ist die Gefahr des Ausknickens hoch, weshalb eine vereinfachte Untersuchung an in Pkw-Abgasanlagen eingesetzten Blechdicken von 2 mm durchgeführt wurde [128]: Fest eingespannte, V-förmig gebogene Bleche wurden mittels Widerstandsheizung und Luftkühlung thermischer Ermüdung unterzogen (Abbildung 9).

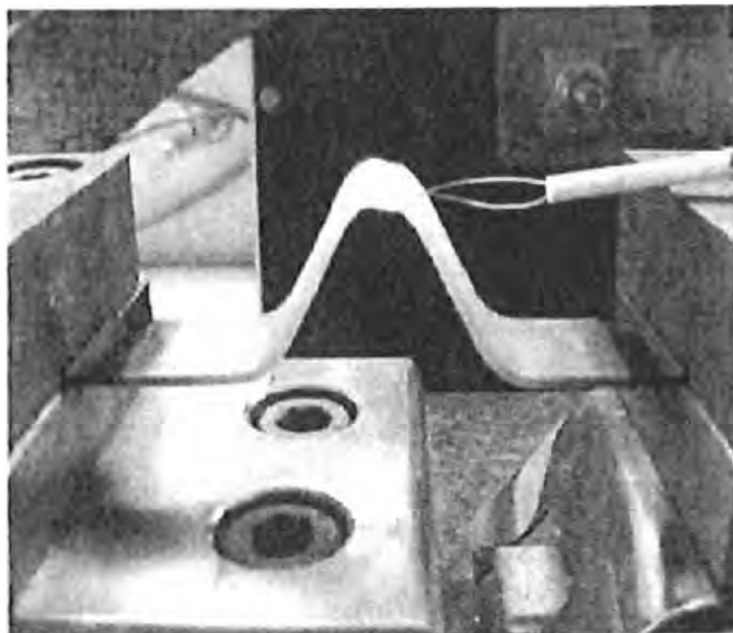


Abbildung 9: Untersuchung thermischer Ermüdung an V-förmig gebogenem Blechmaterial der Dicke 2 mm [25]

Untersuchungen der thermischen Ermüdungseigenschaften ferritischer Werkstoffe für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen wurden im Temperaturbereich von 100-1000 °C mit Totaldehnungsbehinderungen von 30-100 % durchgeführt (Tabelle 5). Die wesentlichen Erkenntnisse daraus können in 2 Bereiche eingeteilt werden:

Tabelle 5: OP-TMF-Ermüdungsbedingungen [3, 25, 29, 31, 32, 35, 91, 106]

Werkstoffe	Probenform	Temperaturbereich	Totaldehnungsbehinderung	Quellen
19Cr-0,5-0,6Nb-2Mo 11Cr-0,2Ti 17,5Cr-0,5Nb-0,15Ti	1,5 mm Blech, V - Form	100 - 1000 °C	nicht definiert	[25]
19Cr-0,5-0,6Nb-2Mo 14-15Cr-Nb 17-19Cr-Nb	Rundprobe	100 - 800 °C	30 - 70 %	[35]
18Cr-2Mo-0,5Nb-0,25Cu 11Cr-0,2Ti 17-19Cr-Nb	Rundprobe	200 - 900 °C	100 %	[32]
17-19Cr-Nb	2 mm Blech	150 - 930 °C 150 - 980 °C	100 %	[31]
11Cr-0,2Ti 17,5Cr-0,5Nb-0,15Ti	2 mm Blech, V - Form	250 - 950 °C	nicht definiert	[29]
18Cr-2Mo-0,5Nb-0,25Cu 11Cr-0,2Ti 14Cr-1Si-0,5Nb-0,1Cu	Rundprobe	200 - 900 °C	50 %	[106]
14-15Cr-Nb 11Cr-0,2Ti 17-19Cr-Nb	1,5 mm Blech, V - Form	250 - 900 °C 250 - 950 °C	nicht definiert	[91]
14-17Cr-Nb-1,2-1,6 Mo	Rundprobe	100 - 800 °C	50 %	[3]

a) Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit

Erhöhung der Festigkeit führt zur Erhöhung der maximalen Zugspannungen in Wechselverformungskurven [32, 35]. Nb in 14-19Cr-Nb-(Ti)-Werkstoffen führt im Vergleich zum Werkstoff 11Cr-0,2Ti (Cr-Ti) zu einer Erhöhung der Lebensdauer [25, 29, 91, 106]. Eine Steigerung des Nb-Gehalts von 0,4 % auf 0,8 % führt zur Erhöhung der Lebensdauer [31]. Höherfeste Werkstoffe des Typs 14-19Cr-Nb-(Ti)-Mo zeigen im Vergleich zum Typ 14-19Cr-Nb-(Ti) bei Totaldehnungsbehinderungen bis 70 % höhere maximale Zugspannungen und höhere Lebensdauern [25, 32, 35, 106]. Eine ähnliche Lebensdauer bei einer Totaldehnungsbehinderung von 100 % wird von [32] beschrieben. Letzteres könnte auf eine Erhöhung der Festigkeit und gleichzeitige Verringerung der Verformbarkeit bei minimaler Versuchstemperatur zurückgeführt werden [77].

b) Erhöhung der Verformbarkeit bei Raumtemperatur

Das Zulegieren von Cr führt zu keiner Erhöhung der Hochtemperaturfestigkeit [35]. Beim Einsatz von Werkstoffen bei niedrigeren Maximaltemperaturen als 950 °C führt eine Verringerung des Cr-Gehalts von 17-19 % auf 14-15 % durch Erhöhung der Verformbarkeit bei Raumtemperatur zur Erhöhung der Lebensdauer in TMF-Versuchen [3, 35, 91].

2.8.3.3 TMF-Eigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Zu TMF-Versuchen an Fe-Cr-Al-Legierungen existieren keine Veröffentlichungen. Lediglich die im Vergleich zum TMF-Versuch einfacheren isothermen LCF-Untersuchungen wurden an den Legierungen Fe-25Cr-4Al und Fe-25Cr-2Al durchgeführt [42, 119]. In LCF-Versuchen bei 400-600 °C mit vollständig reversibler Belastung im Zug-Druckbereich und Dehnungsamplituden von 0,3-0,5 wird durch Wechselwirkung von Versetzungen mit Al-Atomwolken eine starke Verfestigung durch dynamische Reckalterung beschrieben. Bei 800 °C tritt keine Verfestigung durch dynamische Reckalterung mehr auf.

3 Versuchswerkstoffe

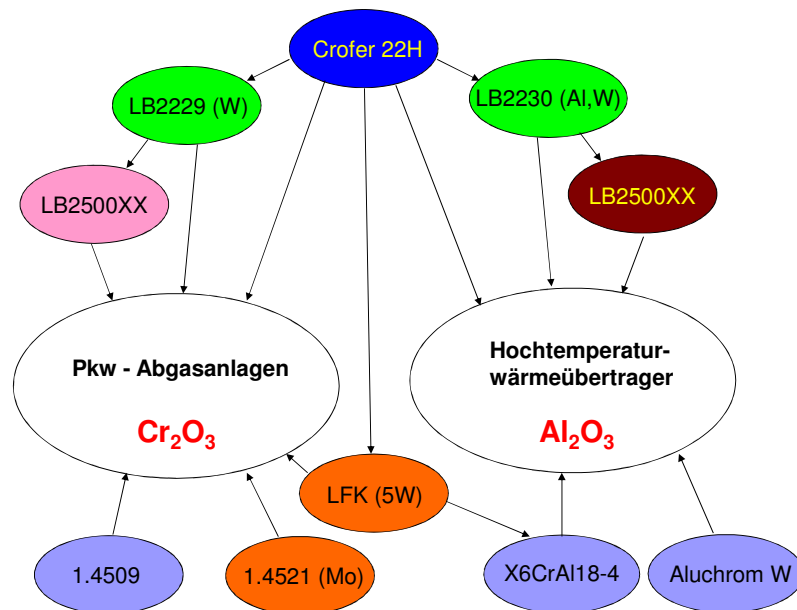


Abbildung 10: Werkstoffübersicht für die Anwendungen in Pkw-Abgasanlagen und Hochtemperaturwärmeübertragern

Abbildung 10 zeigt eine Übersicht der Cr_2O_3 -bildenden und Al_2O_3 -bildenden Werkstoffe entsprechend der geplanten Anwendungen.

Crofer 22H dient als Basis für die Entwicklung der ersten geringfügig abgewandelten Laborschmelzen LB2229 (W) für Pkw-Abgasanlagen und LB2230 (Al, W) für Hochtemperaturwärmeübertrager. Neben einer Verringerung des Cr-Gehaltes von 23 % auf 19 % wurde auf die Zulegierung von La verzichtet. Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern wurden 3,5 % Al zulegiert.

Zur Erhöhung der Auflösungstemperaturen der Laves-Phasen wurde bei den Laborschmelzen LB2500XX der Nb-Gehalt von 0,45 % auf 0,7-1 % erhöht und der Si-Gehalt variiert (siehe Kapitel 2.6.1.1).

Zusätzlich wurden Kombinationen von W mit Mo oder Substitutionen von W durch Mo oder Co entwickelt. Der Werkstoff LFK (5W) wird zur Bestimmung des Einflusses reiner Mischkristallverfestigung bei 900 °C herangezogen. Der Werkstoff 1.4521 (Mo) mit verringertem Ti-Gehalt ähnelt dem in [36] beschriebenen, primär $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -verfestigten, Werkstoff. Die aktuell eingesetzten Standardwerkstoffe sind 1.4509 (Pkw-Abgasanlagen) sowie X6CrAl18-4 und Aluchrom W (Hochtemperaturwärmeübertrager). Die chemischen Zusammensetzungen der Werkstoffe sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Werkstoffe wurden konventionell mittels Lichtbogenschmelzen im Vakuum hergestellt und durch Warm- und Kaltwalzen zu Blechmaterial verarbeitet. Die Wärmebehandlungen zur Rekristallisation der Blechmaterialien (Tabelle 7) wurden so gewählt, dass globulares,

möglichst feinkörniges Gefüge mit guter Umformbarkeit bei Raumtemperatur entsteht. Erhöhte Rekristallisationstemperaturen wurden durch Erhöhung des Nb-Gehalts [72] eingestellt. Ein vollständig lösungsgeglühter Anlieferungszustand wurde nicht angestrebt.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der Werkstoffe in %

Werkstoff	C + N	Cr	Si	Mn	Nb	Ti	Al	W	Mo	Co	La	Ti + Al + Zr
1.4509	0,020	17,6	0,63	0,44	0,40	0,15						0,173
X6CrAl18-4	0,022	18,3	0,17	0,18			4,21					
Aluchrom W	0,021	14,9	0,21	0,38			4,69					
1.4521 (Mo)	0,030	19,0	0,60	0,30	0,60				1,6			
LFK (5W)	0,013	22,5	0,24	0,45		0,04		4,9				
Crofer 22H	0,022	22,9	0,21	0,43	0,51	0,07		1,9			0,08	0,090
LB2229 (W)	0,003	18,6	0,26	0,39	0,45	0,04		2,0				0,050
LB2230 (Al, W)	0,003	18,9	0,28	0,39	0,46	0,01	3,40	2,0				
LB250023 (Al, W)	0,009	18,8	0,08	0,15	1,00		3,44	2,0				
LB250030 (Al, Mo)	0,012	18,4	0,29	0,15	0,72		3,27	0,1	1,9			
LB250031 (Al, W, Mo)	0,002	19,0	0,30	0,15	0,68		3,30	2,0	1,0			
LB250035 (Al, Co)	0,007	18,8	0,27	0,15	0,68		3,04			3,0		
LB250033 (Mo)	0,040	17,6	0,27	0,35	0,83	0,06	0,03	0,2	2,0			0,087
LB250028 (W, Mo)	0,034	15,5	0,23	0,35	0,78	0,04		1,4	0,9			
LB250024	0,008	17,6	0,30	0,35	0,83	0,10	0,10		0,1			0,201

Tabelle 7: Wärmebehandlungsparameter zur Rekristallisation der Werkstoffe

Werkstoff	Blechdicke in mm	Wärmebehandlung zur Rekristallisation	Blechdicke in mm	Wärmebehandlung zur Rekristallisation	Blechdicke in mm	Wärmebehandlung zur Rekristallisation
1.4509	6,4	1050 °C / 2,5 min	1,5	1050 °C / 4 min	0,3	
X6CrAl18-4	6,4	1050 °C / 2,5 min	1,5		0,3	
Aluchrom W			1,5		0,3	
Crofer 22H	12	1075 °C / 22 min	1,5	1050 °C / 4 min	0,3	1050 °C / 1 min
LB2229 (W)	16	1075 °C / 40 min	1,5	1050 °C / 4 min	0,3	1050 °C / 2 min
LB2230 (Al, W)	16	1075 °C / 40 min	1,5	1050 °C / 4 min	0,3	1050 °C / 2 min
LB2500XX	12	1075 °C / 40 min	1,5	1070 °C - 1090 °C / 4 min		

4 Versuchsmethoden

4.1 Probenpräparation

Die Standardprobenpräparation und die hierzu verwendeten Geräte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Probenpräparationsschritte und verwendete Geräte

	Mittel	Gerät
Kalteinbetten	Epoxidharz	
Warmeinbetten	Bakelit	Simplimet 1000
Schleifen	P60 - P1200	ATM Saphir 550,
Polieren	6 µm - hartes Chemiefasertuch perforiert	Halbautomatische
	3 µm - hartes Seidentuch	Präparation
	1 µm - weiches Kunstfasertuch	Rubin 520
Vibrationspolieren	0,05 µm Tonerde (Al ₂ O ₃)	VibroMed 2

Versprödende Phasen

Bei der Probenpräparation kann durch Ätzung mit Groisback-Lösung [95] oder Emanuel-Reagenz [129] eine auf der Sigma-Phase im Lichtmikroskop schwarz erscheinende Deckschicht gebildet werden. In dieser Arbeit wurde eine NaOH-Lösung mit ähnlicher Deckschichtbildung verwendet.

4.2 Mikroskopische Methoden

Die Werkstoffe wurden makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Die verwendeten bildgebenden Untersuchungsverfahren und Geräte sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Zur Beurteilung der Formstabilität wurden TMF-Proben nach Beanspruchung (siehe Kapitel 5.2.3.2) mit einer Digitalkamera (Nikon D2X) aufgenommen.

Aufnahmen der Kornstruktur und grober Ausscheidungen wurden mit dem Lichtmikroskop (Axioplan 2 der Firma Zeiss in Kombination mit der Digitalkamera Jenoptik Prog Res CF scan) erstellt.

Analysen der Ausscheidungsentwicklung in mechanischen Versuchen und bei isothermer Auslagerung wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM, Zeiss Merlin) untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen und kristallographische Untersuchungen der Phasen wurden mit integrierten EDX (energy dispersive X-ray) und EBSD (electron beam scattering diffraction) - Systemen der Firma Oxford Instruments bestimmt.

3-dimensionale Ausscheidungsstrukturen wurden durch schichtweisen Abtrag (Schichtdicke jeweils 60 nm) des Materials mit einer Ionenfeinstrahlanlage (Focused Ion Beam - FIB, Zeiss Auriga) ermittelt. Die tomographischen Darstellungen der Ausscheidungsstrukturen wurden

durch das Zusammensetzen einzelner rasterelektronenmikroskopisch analysierter Schichten erstellt.

Kleinste, aus der Werkstoffmatrix extrahierte Ausscheidungen wurden im Transmissionselektronenmikroskop (TEM, Zeiss Libra 200 Cs) untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen der Teilchen wurden mit einem EDX-System der Firma Oxford Instruments bestimmt.

Tabelle 9: Verwendete bildgebende Untersuchungsverfahren und Geräte

Verfahren	Zusatz	Bezeichnung des Gerätes
Makroaufnahme		Nikon D2X
Lichtmikroskopie		Axioplan 2, Zeiss
	Digitalkamera	Jenoptik Prog Res CF scan
Rasterelektronenmikroskopie (REM)		Zeiss Merlin
	EDX, EBSD	Oxford Instruments
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)		Zeiss Libra 200 Cs
	EDX	Oxford Instruments
Ionenfeinstrahlanlage (FIB)		Zeiss Auriga

4.3 Gefügeuntersuchung

4.3.1 Korngröße und Rekristallisationsgrad

Die Korngrößen und der Rekristallisationsgrad wurden nach dem Linienschnittverfahren [130] mit der Software Lince der technischen Universität Darmstadt bestimmt.

4.3.2 Ausscheidungsuntersuchung

Der Mengenanteil an Ausscheidungen kann an von der Matrix extrahierten und anschließend aufgelösten Ausscheidungen mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) ermittelt werden [68, 75]. Mit dieser Methode ist eine Bestimmung der Größenverteilung und Lage der Ausscheidungen jedoch nicht möglich. Chemische Analysen, Größenverteilungen und die Lage kleiner Ausscheidungen im Bereich 20-130 nm vom Typ MX oder $M_{23}C_6$ werden standardmäßig mittels energiegefilterter Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) [131] und Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskopie (FEG-TEM) [85] untersucht [69, 71]. Laves-Phasen, welche typischerweise 250-800 nm groß und dadurch dicker als TEM-Lamellen (110 nm) sind, werden so häufig am Rand angeschnitten. Zur Untersuchung der Laves-Phasen sind diese Geräte aufgrund aufwendiger Probenpräparation und Analyse kleiner Flächen mit hoher Inhomogenität und geringer Partikeldichte nur bedingt geeignet. Die Analysen zeigen geringe statistische Absicherung [69, 131].

Hochauflösende Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FEG-REM) mit einfacher Probenpräparation und Analysemöglichkeit großer Flächen (gute Statistik) stellt eine geeignete Alternative zur Untersuchung der Laves-Phasen dar [71]. Eine hohe Anreicherung schwerer Elemente (hohe Atommasse) wie Nb, W und Mo in Laves-Phasen führt zu starker Reflexion von Elektronen im REM, wodurch eine gute Unterscheidung zwischen Laves-Phasen und Matrix mittels Z-Kontrast möglich ist. Eine Unterscheidung zwischen Laves-Phasen und $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ ist aufgrund ähnlich hoher Anteile schwerer Elemente mit dieser Methode nicht möglich [132].

Ausscheidungsanalysen an Gefügen der Werkstoffe im Anlieferungszustand, nach Warmzugversuchen und an ausgelagerten Zuständen wurden an REM-Aufnahmen durchgeführt. Aufgrund der stereologischen Gleichheit des Volumenanteils der Ausscheidungen bei der Volumenanalyse und des Flächenanteils der Ausscheidungen bei der Flächenanalyse des Gefüges [56] wird die Analyse der Ausscheidungsstruktur der Werkstoffe größtenteils an 2-dimensionalen Schliffbildern durchgeführt. Die Einflüsse der Parameter Ätzung der Probenoberfläche, Modus der Bilderzeugung im REM, Einstellung des Graustufenbereiches bei der Bildanalysesoftware AnalysisPro und der Auswahl des Gefügebereiches werden im Folgenden an einer Probe des Werkstoffes Crofer 22H* (vollständig rekristallisiert, zusätzliche Wärmebehandlung bei 1075 °C für 2,5 min, Korngröße 136 μm) 1,5 mm Dicke nach einem Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Versuchszeit: 17 h) untersucht.

Im REM aufgenommene Bilder der Gefüge wurden mit der Bildanalysesoftware AnalysisPro ausgewertet. Zur Erkennung der Partikel (helle Ausscheidungen in Abbildung 11 a) wird ein Graustufenbereich zwischen 0 und 255 eingestellt (Abbildung 11 b) und daraus ein Binärbild mit weißen Ausscheidungen und schwarzer Matrix erzeugt (Abbildung 11 c). Zur Minimierung des Fehlers bei der Auswahl der Partikel wird nach sukzessivem Annähern an den Grauwertbereich, also einer mehrfachen Einstellung unterschiedlicher Grauwertbereiche und Überprüfung der ausgewählten Partikel, ein Sicherheitsfaktor (Grauwertbereich um 5 Graustufen erweitert) hinzugefügt. Die zusammenhängenden, weißen Bildbereiche werden als einzelne Partikel detektiert und in farblich unterscheidbare Größenklassen eingeteilt (Tabelle 10). Eine solche Bildanalyse mit farblich markierten Partikeln ist in Abbildung 12 dargestellt. Zusammenhängende Ausscheidungen auf Korngrenzen werden als längliche, große Ausscheidungen detektiert.

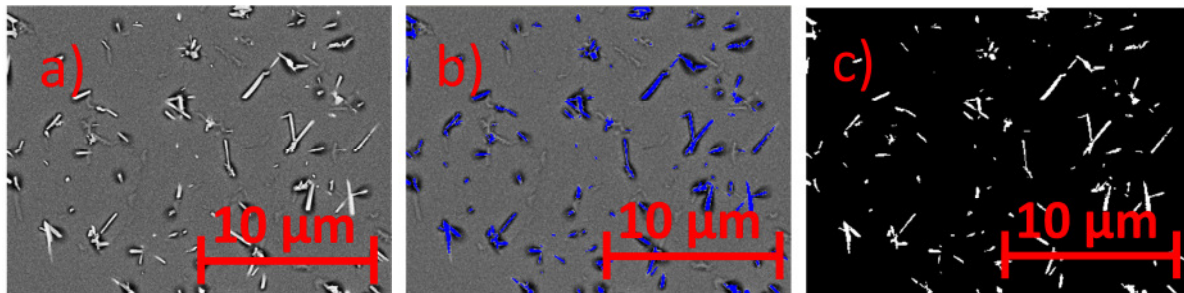


Abbildung 11: Auswahl des Bildbereiches (Ausscheidungen), a) REM-Aufnahme, b) Bildbereiche mit Grauwerten von 164 bis 255 ausgewählt und blau markiert, c) Binärbild

Tabelle 10: Farbliche Markierung der Partikelgrößen von 0 – 1,5 µm bei 20 Größenklassen

ID Klasse	2nd phase	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Von	µm	0,00	0,08	0,15	0,23	0,30	0,38	0,45	0,53	0,60	0,68	0,75	0,83	0,90	0,98	1,05	1,13	1,20	1,28	1,35	1,43
Bis	µm	0,08	0,15	0,23	0,30	0,38	0,45	0,53	0,60	0,68	0,75	0,83	0,90	0,98	1,05	1,13	1,20	1,28	1,35	1,43	1,50

Aufgrund unterschiedlich geformter Partikel wurden zur Vereinfachung der Analysen die Partikelgrößen im Analyseprogramm nach dem Equivalent Circle Diameter (ECD)-Parameter bestimmt. Der ECD gibt den Durchmesser eines Kreises an, der die gleiche Fläche wie der gemessene, unrunde Partikel besitzt. Zur Limitierung des Fehlers bei der Auswahl des Bildbereiches wurde die kleinste analysierte Größenklasse (kleiner 0,08 µm) nicht berücksichtigt.

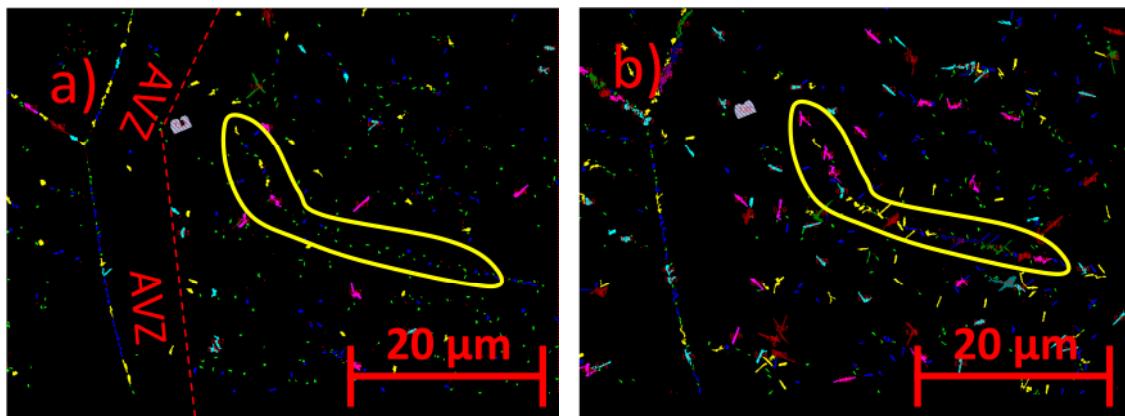


Abbildung 12: Ausscheidungen im Gefüge nach Größenklassen (Tabelle 10) farblich markiert, a) nicht geätzt, b) geätzt (Blech 1,5 mm Dicke; Ätzung = 2 V / 10 s)

Bei der Probenpräparation mit finaler Polierstufe wäre durch ein Anschneiden von Partikeln eine Korrektur der Partikelgröße bei Ausscheidungsanalysen nötig [71]. Durch Nutzung des Vibrationspolierverfahrens als letzten Präparationsschritt [69] und leichte Ätzung [71] kann auf eine Korrektur der Partikelgröße verzichtet werden. Abbildung 12 zeigt den Gefügeunterschied ohne und mit leichter Ätzung. Stabförmige Ausscheidungen (gelb umrandet) werden im ungeätzten Gefüge (Abbildung 12 a) als kleine, runde Ausscheidungen

dargestellt, wodurch stark verfälschte Analysen entstehen können. Aus diesem Grund wurde die hier beschriebene leichte Ätzung standardmäßig durchgeführt.

Ein weiterer Faktor bei der Abgrenzung der Partikel von der Matrix bei der Bildverarbeitung ist der Modus der Bilderzeugung im REM. Häufig genutzte Modi sind Rückstreuielektronen- (backscattered electrons - BSE) und Sekundärelektronendetektion (secundary electrons - SE). Die beste Abgrenzung wird mit der BSE-Methode festgestellt [69].

Die Auswahl des Gefügebereiches kann ein weiterer Faktor bei der Ausscheidungsanalyse sein. Zwischen Korngrenzen und dem Inneren der Körner existieren ausscheidungsverarmte Zonen (Abbildung 12, AVZ), verursacht durch verstärkte Anreicherung der ausscheidungsbildenden Elemente an den Korngrenzen. Aufgrund dieser Inhomogenität im Gefüge ist die Analyse einer möglichst großen Fläche mit vielen Körnern bei hohen Vergrößerungen (5000-fach) zur Detektion feinsten Ausscheidungen entscheidend für eine tragfähige statistische Analyse. Eine gute quantitative Analyse mit hohen Partikelzahlen (bis 10000 Mo-reiche Partikel) bei großer Fläche (ca. 46000 μm^2) wird von [69] beschrieben. In dieser Arbeit wurde, wenn nicht anders erwähnt, mindestens eine Fläche von 36000 μm^2 des Gefüges je Probe bestehend aus mehreren Körnern analysiert und die Ergebnisse zur besseren Vergleichbarkeit auf 10000 μm^2 normiert.

4.3.3 Auflösungstemperatur der Laves-Phase

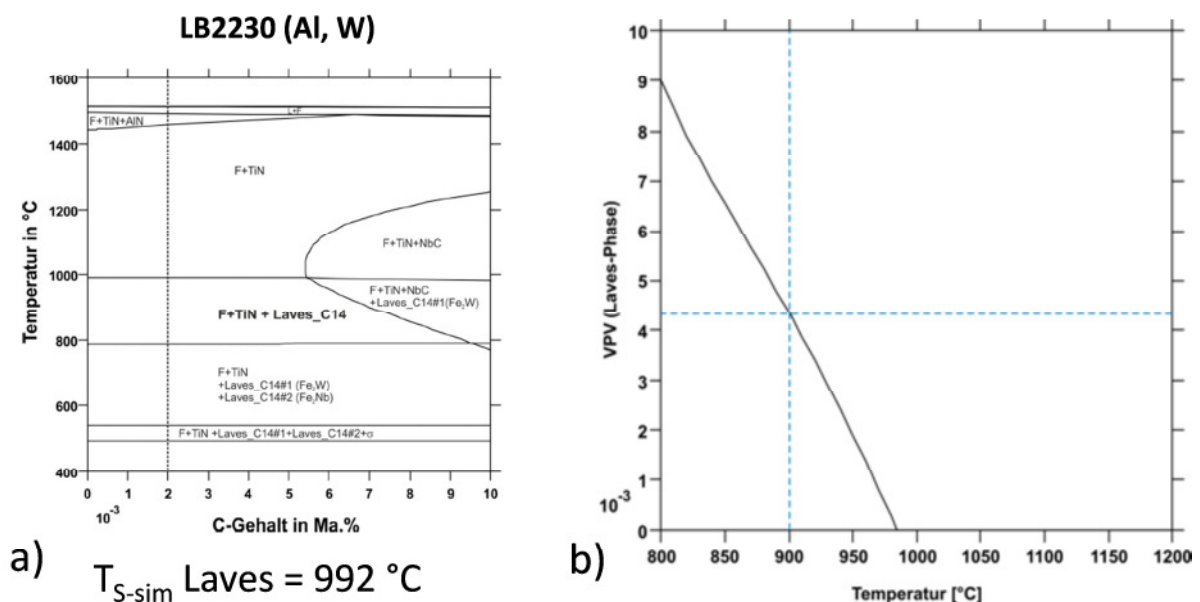


Abbildung 13: Werkstoff LB2230 (Al, W) a) Simulierte Auflösungstemperatur der Laves-Phase (T_{S-sim} Laves) [133], b) simulierter Volumenanteil der Laves-Phase in Abhängigkeit der Temperatur [134]

Zur Kontrolle der beim Projektpartner Ruhr-Universität-Bochem (RUB) simulierten Auflösungstemperatur der Laves-Phasen (T_{S-sim} Laves, Bsp. LB2230 (Al, W): Abbildung 13 a)

wurden diese stichprobenartig mittels Wärmebehandlungen im Bereich der simulierten Auflösungstemperatur untersucht. Proben der Geometrie 10 mm x 20 mm x 1,5 mm wurden zur Erzeugung eines vollständig lösungsgeglühten Gefüges bei 1100-1150 °C für 5 min ausgelagert und an Luft abgekühlt. Hier sei darauf hingewiesen, dass die Lösungsglühtemperatur nicht gleichbedeutend mit der T_{S-sim} Laves ist, da die Lösungsglühung zeitabhängig ist und T_{S-sim} Laves den Gleichgewichtszustand wiedergibt. Zur Verringerung des Analyseaufwandes wurde zur Erzeugung großer, im Lichtmikroskop sichtbarer Ausscheidungen auf Korngrenzen eine Wärmebehandlung bei 900 °C für 24 h gewählt. Anschließend wurden Proben bei Temperaturen im Bereich der simulierten Auflösungstemperaturen der Laves-Phasen zur Auflösung 1 h geätzt und die Entwicklung der Ausscheidungen auf den Korngrenzen lichtmikroskopisch bewertet. Die chemischen Zusammensetzungen der Ausscheidungen auf den Korngrenzen nach der Wärmebehandlung wurden mittels REM / EDX bestimmt.

4.3.4 Ausscheidungsentwicklung

Zur Interpretation mechanischer Kurz- und Langzeiteigenschaften ausscheidungsverfestigter Werkstoffe bei hohen Temperaturen ist deren Ausscheidungsentwicklung entscheidend. Die Entwicklung der Ausscheidungen auf Korngrenzen (KG) und im Korninneren (KI) ist dabei zu unterscheiden.

4.3.4.1 Ausscheidungsentwicklung aus dem Anlieferzustand im Warmzugversuch

Die Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsentwicklung in der Laborschmelze LB2229 (W) nach Warmzugversuchen im Anlieferungszustand bei 800 °C, 900 °C und 950 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / s$ (Versuchszeit 17 h) wurde untersucht. Mittels Tomographieuntersuchungen durch schrittweisen Abtrag in einer Ionenfeinstrahlanlage (Zeiss Auriga) wurden aus schichtweisen Analysen des Gefüges dreidimensionale Abbildungen generiert.

4.3.4.2 Ausscheidungsentwicklung aus dem vollständig lösungsgeglühten Zustand

Vollständig lösungsgeglühte (siehe 4.3.3) und anschließend bei 900 °C für 1 h, 24 h, 192 h und 720 h (30 Tage) ausgelagerte Blechproben ausgewählter Werkstoffe wurden zur Ermittlung der Einflüsse der Legierungselemente Nb, W, Mo und Al auf die Entwicklung der Ausscheidungen untersucht.

4.3.5 Bildung der Sigma-Phase

Tabelle 11: Simulierte Auflösungstemperaturen der Sigma-Phase (T_{S-sim} Sigma) verschiedener Werkstoffe [135]

Cr ₂ O ₃ - bildnende Werkstoffe		Al ₂ O ₃ - bildnende Werkstoffe	
Werkstoff	T_{S-sim} Sigma in °C	Werkstoff	T_{S-sim} Sigma in °C
LB2229 (W)	644	X6CrAl18-4	495
Crofer 22H	704	LB2230 (Al, W)	540
LB250024	614	LB250030 (Al, Mo)	512
LB250028 (W, Mo)	690	LB250031 (Al, W, Mo)	545
LB250033 (Mo)	585		

Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen können durch inhomogene Temperaturverteilungen (Hochtemperaturwärmeübertrager) oder Anwendung in anderen Bereichen, beispielsweise den hinteren Bereichen der Pkw-Abgasanlage, tieferen Temperaturen ausgesetzt sein. Bei hoch Cr- und Mo-haltigen Eisenbasiswerkstoffen können im Temperaturbereich 500-700 °C (Tabelle 11) nach langen Zeiten versprödende Sigma-Phasen entstehen, welche die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe drastisch verschlechtern können [93-95]. Die simulierten Auflösungstemperaturen der Sigma-Phase Al-haltiger Werkstoffe (Tabelle 11, rechte Seite) sind im Vergleich zu nicht Al-haltigen Werkstoffen 50-100 K niedriger. Zur Minimierung des Versuchsaufwandes wurden alle Werkstoffe bei 500 °C bis 5000 h ausgelagert. In Intervallen von 1000 Stunden wurde die Entwicklung des Gefüges überprüft.

4.4 Mechanische Charakterisierung

4.4.1 Warmzugversuche

Meist werden Werkstoffeigenschaften bei hohen Temperaturen an massiven Rundproben (Abbildung 14 c) bestimmt. Verschiebungen werden an Schneiden in der Messstrecke abgenommen und über ein Gestänge zu den Dehnungsaufnehmern, welche außerhalb des Ofens angebracht sind, übertragen. Zur Verringerung des Materialeinsatzes und zur Abbildung der mechanischen Eigenschaften in der praktischen Anwendung typischer Werkstoffdicken wurden Warmzugversuche in der vorliegenden Arbeit primär an dünnen Blechproben durchgeführt.

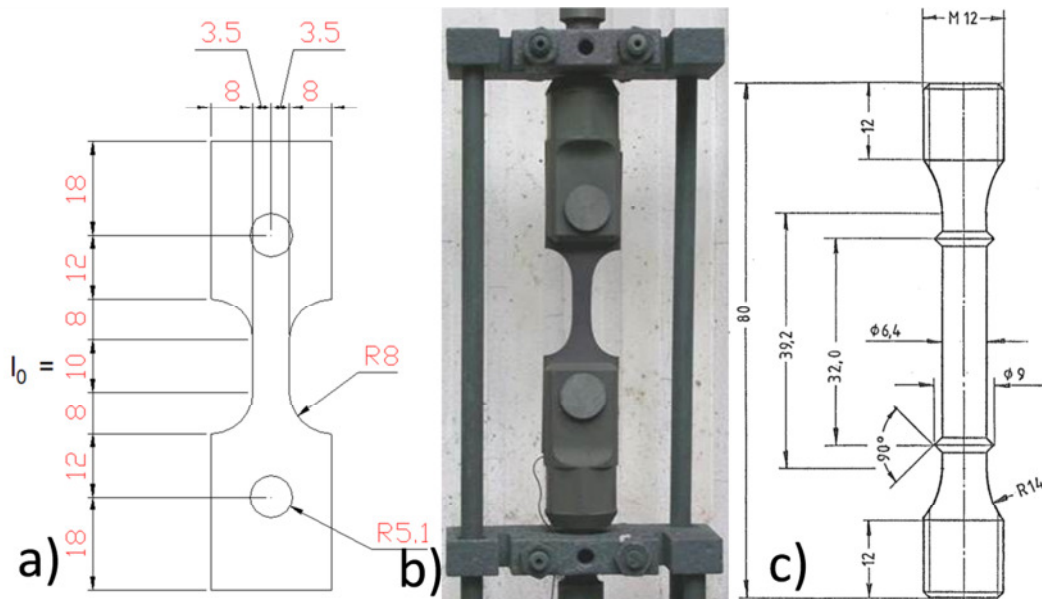


Abbildung 14: a) Geometrie einer Flachzugprobe, b) Flachzugprobe des Werkstoffes Crofer 22H (1,5 mm Dicke) im Gestänge nach einem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / s$ mit ca. 65 % Dehnung, c) Geometrie einer Rundprobe für Warmzugversuche

In Pkw-Abgasanlagen liegen die Blechdicken im Bereich 1-1,5 mm, in Hochtemperaturwärmeübertragern im Bereich 0,3-0,5 mm. Zur Messung der mechanischen Hochtemperatureigenschaften lasergeschnittener Blechproben mit verjüngter Messstrecke (Abbildung 14 a) wurde ein Gestänge zur Probenaufnahme für vorhandenen Prüfmaschinen (Instron Typ 1362 mit Widerstandsheizung, Instron Typ 8862 mit 24 KW Halogenlampenofen: elektromechanischer Antrieb, 10 kN Kraftmessdose) entwickelt (Abbildung 14 b). Die gesamte Längenänderung der Probe wird über ein Gestänge zu den außerhalb des Ofens angebrachten Dehnungsaufnehmern übertragen.

Wenn nicht explizit erwähnt, wurden die Warmzugversuche mittels einer Prüfmaschine Instron Typ 1362 an 0,3-1,5 mm dicken Flachzug- und 6,4 mm dicken Rundproben im Temperaturbereich 800-1000 °C mit den Dehnrates $10^{-3} / s$ und $10^{-5} / s$ zur Bestimmung der Warmzugfestigkeit unter Berücksichtigung der zeitlichen Veränderung der Ausscheidungsverfestigung durchgeführt.

Da bei allen Werkstoffen außer Aluchrom W und X6CrAl-18-4 Ausscheidungsprozesse stattfinden, ist eine identische Ofentemperaturführung (Abbildung 15) während aller Versuche entscheidend für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Werkstoffe. Nach einer Aufheizphase von 1,5 h ($10 K / min$) wurde zur Homogenisierung der Temperatur im 3-Zonen-Ofen (Genauigkeit von $\pm 2 K$) eine Haltezeit von 1,5 h angeschlossen. Nach Warmzugversuchen mit Dehnrates von $10^{-3} / s$ (Versuchszeit = 0,25 h) und $10^{-5} / s$ (Versuchszeit = 17 h) wurden die Proben im Ofen abgekühlt.

Generell können die Gefüge der Flachzugproben in verformten (Messstrecke) und nicht verformten Bereichen (oberhalb der Einspannung) untersucht werden. Dadurch kann der Einfluss der Temperatur und Zeit sowie der zusätzlichen Verformung unterschieden werden.

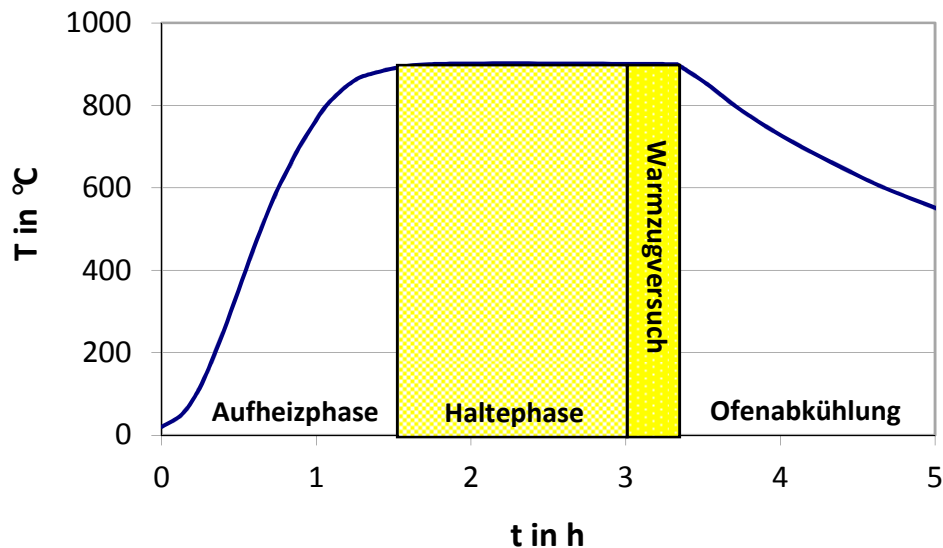


Abbildung 15: Temperaturverlauf beim Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-3} / s

4.4.2 Kriechversuche

4.4.2.1 Standardkriechversuche an dünnen Blechen

Zur Ermittlung bauteilrelevanter Eigenschaften erfolgten die Kriechversuche an Flachzugproben (Abbildung 14 a). Das in Abbildung 14 b dargestellte Gestänge zur Flachzugprobenaufnahme wurde auch für Einzelproben-Hebelarmkriechmaschinen (Abbildung 16 a) adaptiert. Aufgrund der geringen Festigkeit ferritischer Werkstoffe bei 900 °C (siehe Kapitel 5.2.1) und auf 1,5 mm verringerter Probendicken wurden Kriechmaschinen mit Prüflasten von ursprünglich 300-25000 N für geringere minimale Prüflasten umgebaut. Mittels verstellbarem Hebelarmsystem (Abbildung 16 b) konnten für diese Arbeit Lasten im Bereich 40-200 N eingestellt werden. Diese wurden vor Versuchsbeginn mittels Miniatur-Kraftaufnehmer DS021A9 (Firma: Disynet, bis 200 N) an der Probenposition (Abbildung 16 c-e) bestimmt. Die Temperaturen im 3-Zonen-Ofen wurden mittels kalibrierter Mantelthermoelemente des Typs S (Pt / Pt-Rh) nahe der Probe mit einer Genauigkeit von ± 2 K ermittelt. Eine durchgängige Dehnungsmessung wurde durch Übertragung der Dehnung über Gestänge (Abbildung 14 b) zu zwei außerhalb des Ofens angebrachten parallelen Dehnungsaufnehmern realisiert. Die Proben wurden zur Verringerung der Gefahr des Ausknickens bei geringer Vorlast auf 900 °C aufgeheizt und nach je 2 h Aufheiz- und Haltezeit belastet.

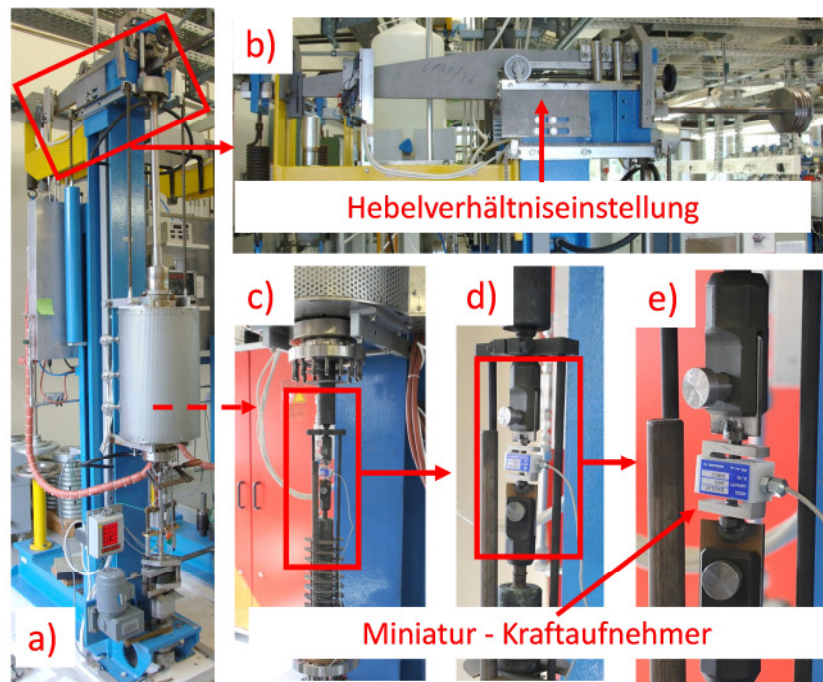


Abbildung 16: a) Hebelarmkriechmaschine, b) verstellbares Hebelsystem, c) an Stelle der Probe eingebauter Miniatur-Kraftaufnehmer, d) und e) Detailansichten

4.4.2.2 Lastabsenkversuch

Zur Bestimmung der Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate (siehe Gl. 7) wurden Lastabsenkversuche (Abbildung 17) durchgeführt. Der Versuch wurde bei höchster Spannung (ca. 70 % der Zugfestigkeit im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} /s, Abbildung 65) bis zum Erreichen der minimalen Kriechrate vergleichbar zu einem normalen Kriechversuch gefahren. Anschließend wurde die Spannung bei einer Mindestverformung von 0,036 % ($\approx$ 6-faches minimales Messintervall) stufenweise verringert, wodurch mit sinkenden Spannungen die Haltezeiten ansteigen. Anschließend wurde die minimale Kriechrate bei der jeweiligen Spannung bestimmt. Eine obere Grenzdehnung von 1 % wurde festgelegt, um eine Verfälschung der Ergebnisse aufgrund beginnender Schädigung oder Einschnürung zu vermeiden.

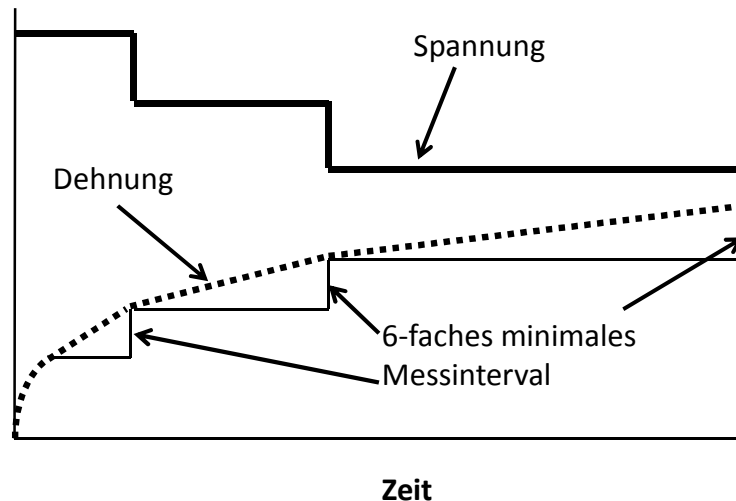


Abbildung 17: Lastabsenkversuch

4.4.3 Thermomechanische Ermüdungsversuche

TMF-Versuche wurden an Rundproben mit 5 mm Messstreckendurchmesser (Abbildung 18) durchgeführt. Die Versuche wurden entsprechend dem European Code of Practice for Strain Controlled TMF Testing [127] durchgeführt.

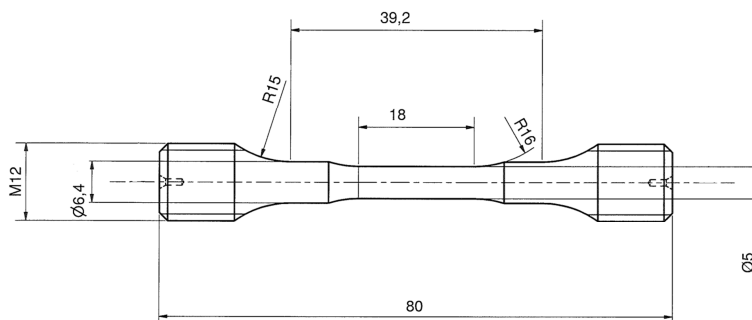


Abbildung 18: Form der TMF-Proben

4.4.3.1 Versuchsbedingungen

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten TMF-Versuche ist ein Werkstoffvergleich bei realitätsnahen Belastungen in relativ kurzer Zeit. Daher wurde eine hohe Aufheiz- und Abkühlrate von 10 K / s gewählt. Die Versuche wurden totaldehnungskontrolliert durchgeführt. Das Lastverhältnis (minimale Dehnung ($\epsilon_{\min}$) / maximale Dehnung ($\epsilon_{\max}$)) siehe Abbildung 19 a) war $R = -\infty$.

Es wurden 3 Temperaturintervalle (50-900 °C, 250-900 °C, 250-650 °C) gewählt. Die Zyklen wurden mit 180° Phasenverschiebung von thermischer und mechanischer Dehnung (OP, siehe Kapitel 2.8.3.1) gefahren (Abbildung 19). Eine dreieckförmige Temperaturführung ohne Haltezeit wurde festgelegt, um die Versuchszeit gering zu halten. Bei Versuchen mit

$T_{\max} = 900 \text{ °C}$ wurde entsprechend Gl. 9 eine der thermischen Dehnung entgegengesetzte, betragsgleiche mechanische Dehnung aufgebracht (100 % Totaldehnungsbehinderung).

Beim Versuch mit dem Temperaturintervall 250-900 °C entsteht eine totale mechanische Dehnschwingbreite von $\Delta\epsilon_{me} \approx 9 \text{ ‰}$ (Abbildung 19 a). Eine Erhöhung der Temperaturdifferenz im Versuch 50-900 °C führt bei 100 % Totaldehnungsbehinderung zur Erhöhung der aufgetragenen mechanischen Dehnschwingbreite ($\Delta\epsilon_{me} \approx 11 \text{ ‰}$, Abbildung 19 b).

Beim Versuch mit dem Temperaturintervall 250-650 °C (Abbildung 19 c) wurde im Vergleich zum Versuch bei 250-900 °C entsprechend Gl. 10 eine ähnlich große mechanische Dehnschwingbreite eingestellt, was einer Totaldehnungsbehinderung von 180 % entspricht. Die Parameter aller Versuche stellen für ferritische Werkstoffe extrem hohe TMF-Beanspruchungen dar.

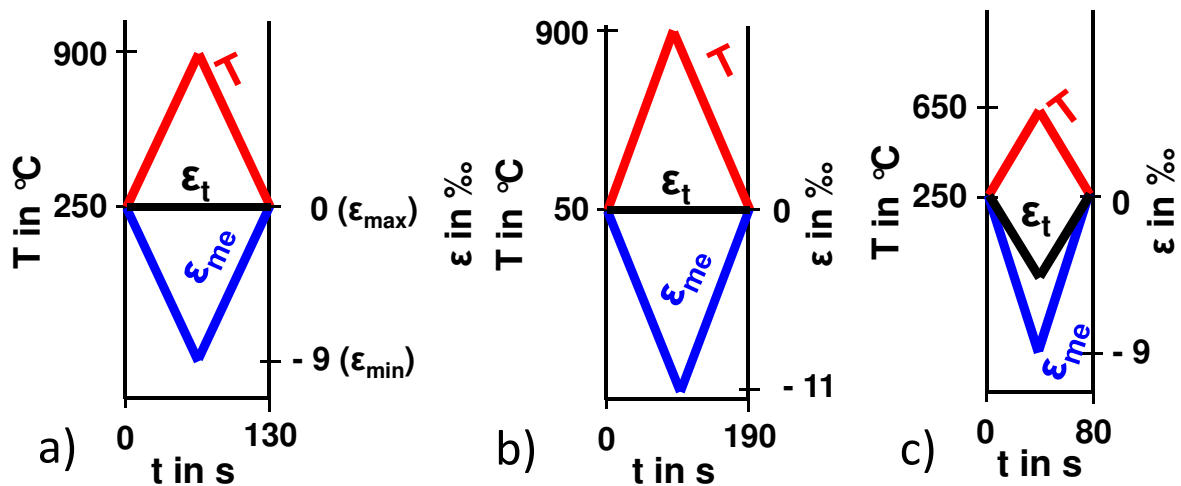


Abbildung 19: TMF-Versuch mit 180° Phasenverschiebung (OP) von 250-900 °C (a), von 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung (b) und von 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung (c)

$$\epsilon_t = \epsilon_{th} + \epsilon_{me} = 0 \rightarrow \epsilon_{me} = -\epsilon_{th} \quad (\text{Gl. 9})$$

$$\epsilon_t = \epsilon_{th} + \epsilon_{me} \text{ und } \epsilon_{me} = -1,8 * \epsilon_{th} \rightarrow \epsilon_t = -0,8 * \epsilon_{th} \quad (\text{Gl. 10})$$

4.4.3.2 Versuchsaufbau

Die TMF-Versuche wurden mit einer servohydraulischen Prüfmaschine durchgeführt (Abbildung 20 a), in der die Probe mit hydraulischen Spannzeugen (Abbildung 20 b) gehalten wurde. Der Bereich der Probenaufnahme ist in Abbildung 21 vergrößert dargestellt.

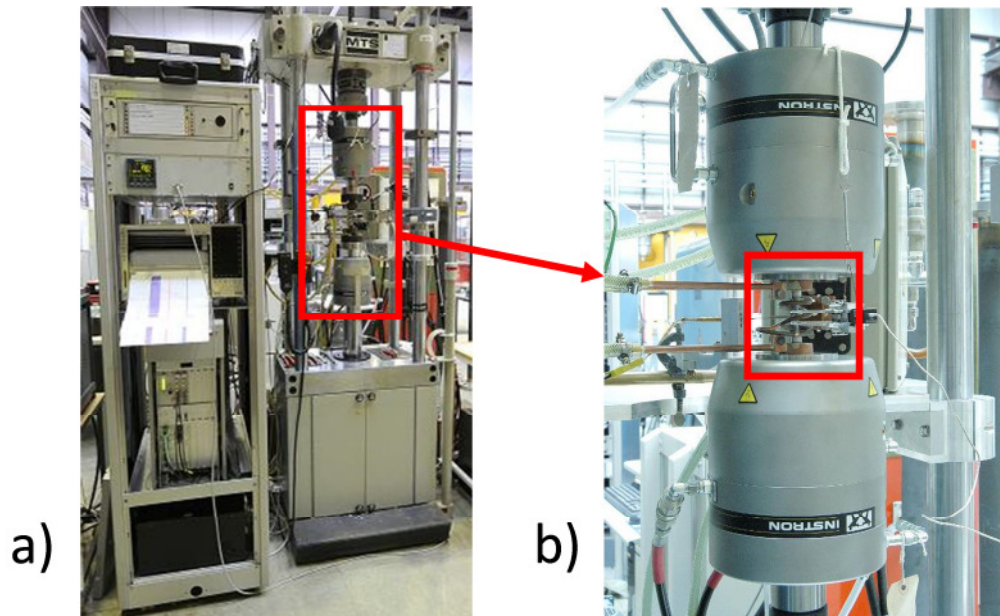


Abbildung 20: Servohydraulische TMF-Prüfmaschine des Herstellers MTS (Modell: 311.11) mit hydraulischen Spannzeugen des Herstellers Instron (Modell: 8800)

Die Probe wurde induktiv beheizt. Ein durch Dehnungsaufnehmer in der Mitte des verjüngten Bereiches der TMF-Proben aufgebracht Biegemoment [35] konnte durch Nutzung eines Glasrohr-Gegenhalters minimiert werden. Der Abstand der Dehnungsaufnehmerstäbe beträgt 11,9 mm. In der Mitte der Probe wurde über ein Bandthermoelement des Typs S (Pt / Pt-Rh) die Temperatur der Probe im Messbereich bestimmt. An den Enden der Probe sind wassergekühlte Kupfermanschetten installiert, um eine schnelle Abkühlung auf Minimaltemperatur zu gewährleisten (Abbildung 21). Zusätzlich wurde die Probe über eine vom Temperaturregler gesteuerte Anblasvorrichtung mittels Pressluft gekühlt, um die hohen Kühlraten von 10 K / s zu erreichen. Bei 900 °C Maximaltemperatur liegt die Temperaturabweichung innerhalb der Messlänge bei maximal 10 K.

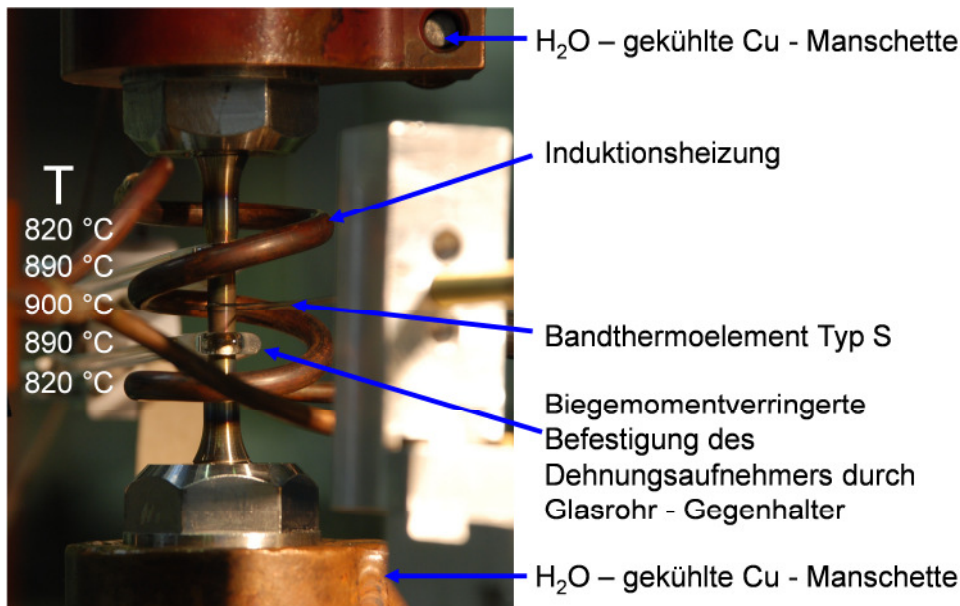


Abbildung 21: Eingespannte Probe mit Induktionsspule, Thermoelement und Dehnungsaufnehmer

4.4.3.3 Versuchsdurchführung

Zuerst wurde ein Aufheiz- und Abkühlzyklus durchlaufen und in Kraftregelung mit $F = 0$ die thermische Dehnung in Abhängigkeit der Soll-Temperatur aufgezeichnet. Anschließend wurde zur Kontrolle der gemessenen thermischen Dehnung ein sogenannter „Zero-Stress-Test“, bei dem in Dehnungsregelung eine der zuvor bestimmten thermischen Dehnung gleiche Totaldehnung ($\epsilon_{th} = \epsilon_t$) aufgebracht wird, durchgeführt. Die während des Versuches gemessene Spannung sollte im Idealfall jederzeit gleich null sein. Anschließend wurde der TMF-Versuch totaldehnungsgeregelt mit den in Gl. 9 bzw. Gl. 10 beschriebenen Dehnungsbedingungen durchgeführt und die dabei entstehenden Spannungen aufgezeichnet.

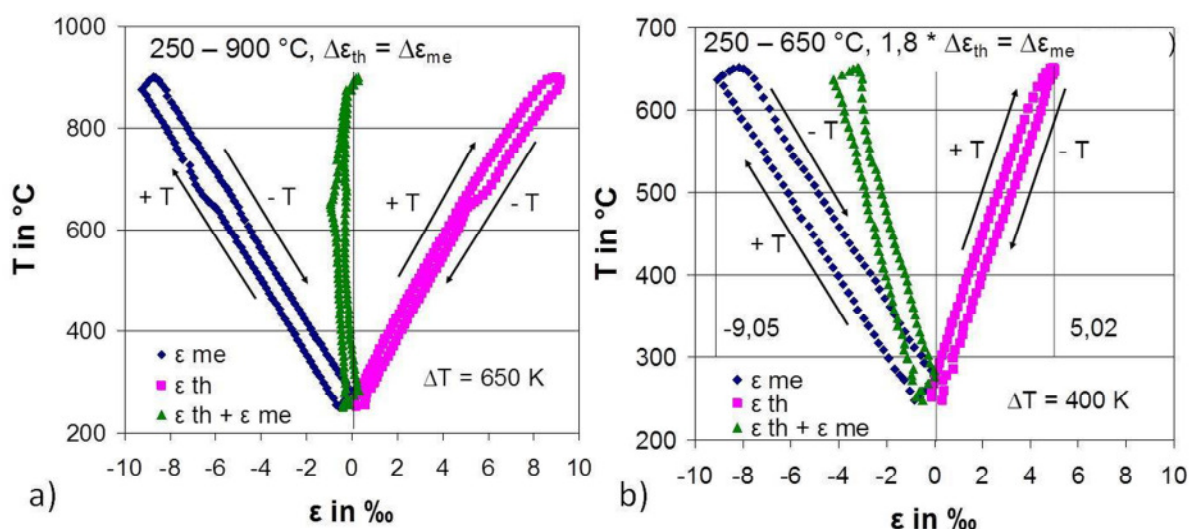


Abbildung 22: Mechanische, thermische und totale Dehnung über der Ist-Temperatur für TMF-Versuche
a) 250-900 °C und b) 250-650 °C der Laborschmelze LB250033 (Mo)

In Abbildung 22 sind die mechanische, thermische und totale Dehnung zweier typischer TMF-Zyklen gegen die Ist-Temperatur aufgetragen. Die nicht lineare Kurvenform der thermischen Dehnung (ϵ_{th}) beim Aufheizen und Abkühlen kann mit dem temperaturabhängigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten erklärt werden [27]. Die zu erkennende Hysterese von Temperatur und thermischer Dehnung entsteht durch die relativ hohen Aufheiz- und Abkühlraten (10 K / s): Die Energie der induktiven Heizung koppelt vorwiegend in die Oberfläche der Probe ein, wodurch ein radialer Temperaturgradient in der Rundprobe entsteht. Bei der gemessenen Maximaltemperatur an der Oberfläche der Probe wird daher die maximale thermische Dehnung der Probe noch nicht erreicht, sondern stellt sich erst zu Beginn des Abkühlvorgangs ein. Daher eilt auch die mechanische Dehnung der gemessenen Oberflächentemperatur der Probe voraus, wodurch eine Hysterese der mechanischen Dehnung gegen die Ist-Temperatur entsteht.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Gefügeuntersuchung

5.1.1 Ausgangsgefüge

Tabelle 12: Korngrößen und Rekristallisationsgrad der Werkstoffe im Anlieferungszustand

Werkstoff	Dicke in mm	Korngröße in μm	Dicke in mm	Korngröße in μm	Werkstoff	Dicke in mm	Korngröße in μm
1.4509	1,5	49 ± 6	0,3	35 ± 6	LB250024	1,5	81 ± 9
X6CrAl18-4	1,5	26 ± 6 *	0,3	19 ± 2	LB250028 (W,Mo)	1,5	58 ± 5
Aluchrom W	1,5	25 ± 5 *	0,3	19 ± 2	LB250033 (Mo)	1,5	57 ± 4
Crofer 22H	1,5	48 ± 8 *	0,3	24 ± 4	LB250023 (Al,W)	1,5	49 ± 5
LB2229 (W)	1,5	91 ± 11	0,3	40 ± 9 *	LB250030 (Al,Mo)	1,5	60 ± 2
LB2230 (Al,W)	1,5	85 ± 9	0,3	38 ± 7	LB250031 (Al,W,Mo)	1,5	91 ± 7

* in der Blechmitte unvollständig rekristallisiert

Die mittels Linienschnittverfahren (siehe Kapitel 4.3.1) ermittelten Korngrößen warmgewalzter Bleche der Dicke 12-20 mm liegen im Bereich von 200 μm bis 500 μm .

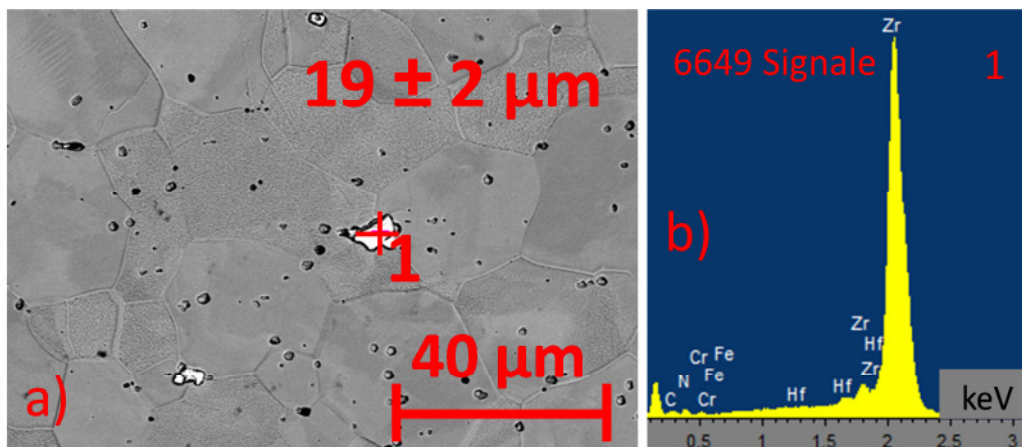


Abbildung 23: a) Gefüge des Standardwerkstoffs Aluchrom W, Blechdicke 0,4 mm im Anlieferungszustand, b) Spektrum der Ausscheidung

Rekristallisationsgrad und Korngrößen der Werkstoffe verschiedener Blechdicken im Anlieferungszustand sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die nicht ausscheidungsverfestigten Standardwerkstoffe Aluchrom W (Abbildung 23) und X6CrAl18-4 zeigen im Anlieferungszustand nur wenige, bis 10 μm große Oxide (Abbildung 23 a) der sauerstoffaffinen Elemente Y, Zr oder Hf (Abbildung 23 b, hier Zr), welche zur Verbesserung der Oxidationseigenschaften [18] zulegiert wurden. Vollständig rekristallisierte, ausscheidungsverfestigte Werkstoffe zeigen im lösungsgeglühten Zustand wenige, 1,5-4 μm große Ausscheidungen im Gefüge des Anlieferungszustandes (Abbildung 24). Hochschmelzende TiN-Partikel wirken als Keimstellen für NbC (Abbildung 25 a). Neben von NbC-Säumen umgebenen TiN- werden reine NbC-Ausscheidungen detektiert (Abbildung 25 b) (siehe Kapitel 2.6, Tabelle 3).

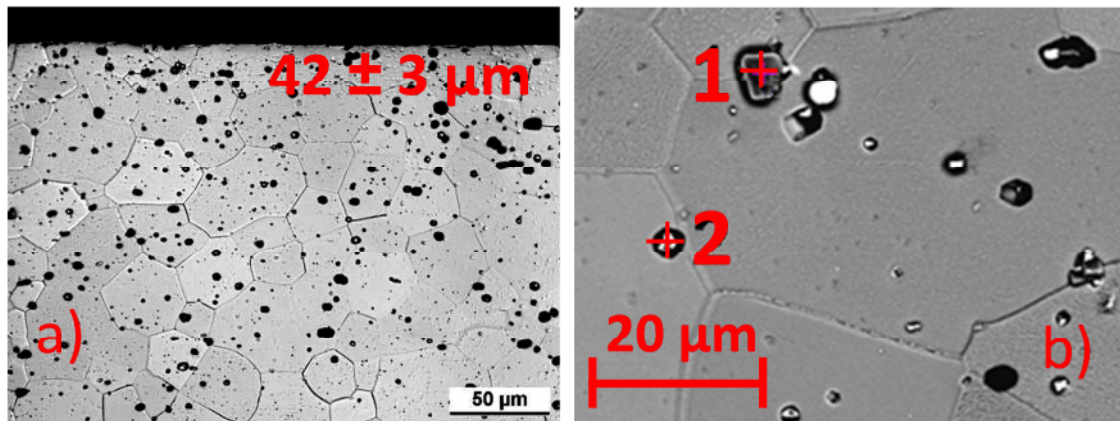


Abbildung 24: a) Gefüge von Crofer 22H, Blechdicke 1,5 mm an der Blechoberfläche im Anlieferungszustand, b) Detailansicht

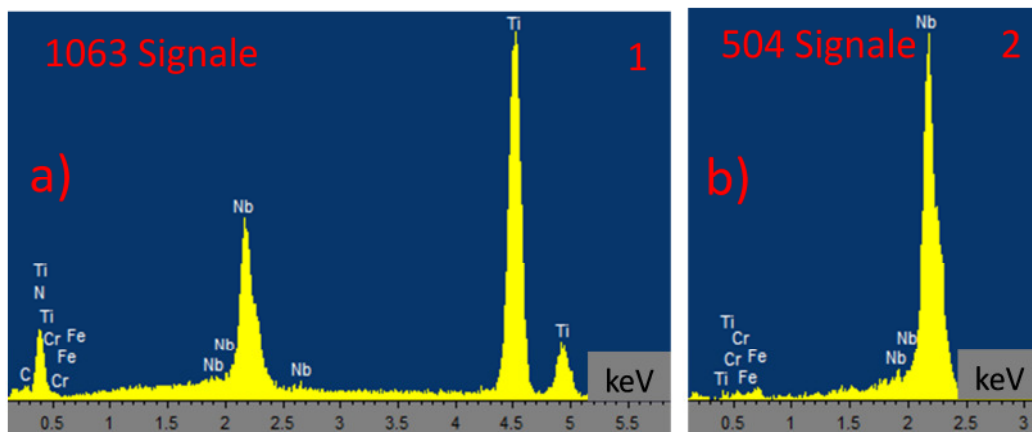


Abbildung 25: Spektren der Ausscheidungen im Gefüge von Crofer 22H, Blechdicke 1,5 mm im Anlieferungszustand (Abbildung 24 b)), a) TiN umgeben von NbC, b) NbC

5.1.2 Wärmebehandlungen zur Rekristallisation

Bleche des Werkstoffs Crofer 22H der Dicken 0,3 mm (Abbildung 26) und 1,5 mm (Abbildung 27) lagen im Anlieferungszustand nicht vollständig rekristallisiert vor. Feine Ausscheidungen in der Blechmitte, welche Laves- (siehe Kapitel 2.6.1) oder $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ - (siehe Kapitel 2.6.2) Phasen sein könnten, jedoch aufgrund ihrer Partikelgröße mittels REM und EDX nicht analysierbar sind, wurden bei der Wärmebehandlung zur Rekristallisation (Tabelle 7) nicht vollständig aufgelöst und behinderten diese. Um einen vollständig rekristallisierten Zustand zu erzeugen, wurden Wärmebehandlungen bei 1075 °C, 1125 °C und 1200 °C für 2-10 min mit anschließender Luftabkühlung durchgeführt.

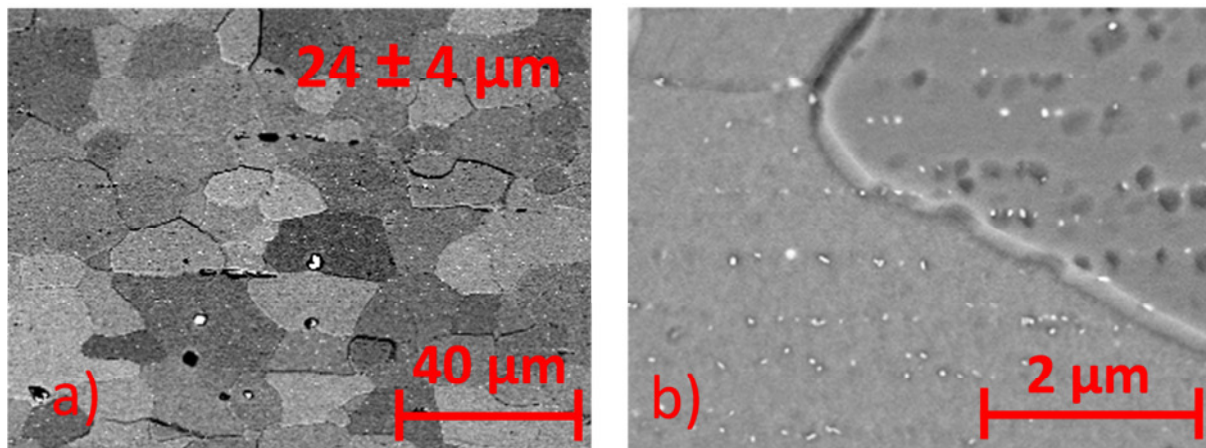


Abbildung 26: Gefüge von Crofer 22H, Blechdicke 0,3 mm in der Blechmitte im Anlieferungszustand (a), Detailansicht mit sehr feinen Ausscheidungen (b)

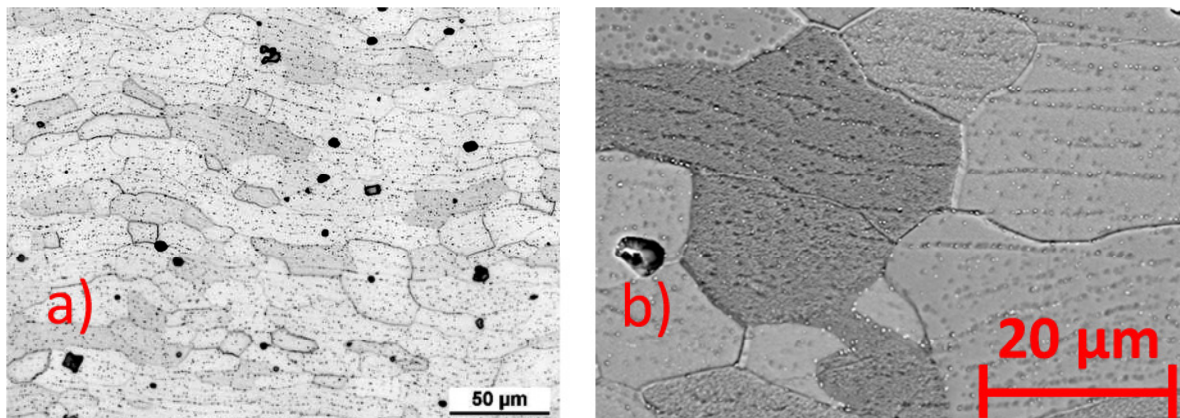


Abbildung 27: Gefüge von Crofer 22H, Blechdicke 1,5 mm in der Blechmitte im Anlieferungszustand (a), Detailansicht mit sehr feinen Ausscheidungen (b)

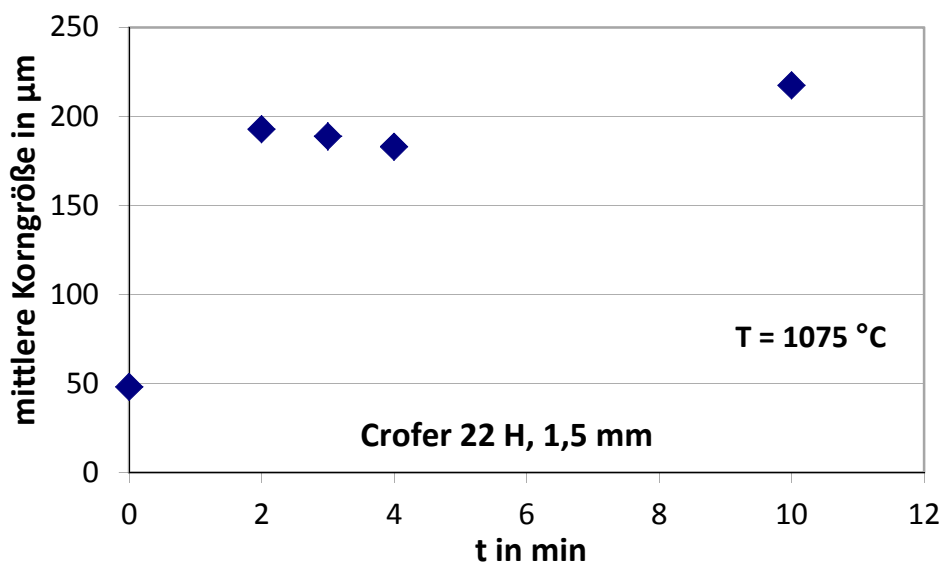


Abbildung 28: Entwicklung der mittleren Korngröße während der Wärmebehandlung bei $1075\ ^\circ\text{C}$ für 2-10 min zur vollständigen Rekristallisation des 1,5 mm dicken Crofer 22H Blechmaterials

Alle Wärmebehandlungen führen nach Auflösung der feinen Ausscheidungen zu vollständig rekristallisiertem Gefüge. Bereits nach 2 Minuten zusätzlich zu der schon im Produktionsprozess stattgefundenen Wärmebehandlung (Tabelle 7) kann ein starkes Wachstum der Korngröße von 48 μm auf 190 μm festgestellt werden (Abbildung 28). In Übereinstimmung mit der Literatur [33] führt eine weitere Erhöhung der Wärmebehandlungsdauer bis auf 10 min zu geringer Kornvergrößerung.

Die Wärmebehandlungsversuche zeigen ein starkes Wachstum der Korngröße nach Auflösung feiner Ausscheidungen, weshalb im industriellen Herstellprozess eine nicht vollständige Auflösung der Ausscheidungen angestrebt wird, um gute Kaltumformeigenschaften einzustellen.

5.1.3 Auflösungstemperatur der Laves-Phase

Die Auflösungstemperatur der Laves-Phase wurde an verschiedenen Werkstoffvarianten gemäß Abschnitt 4.3.3 untersucht.

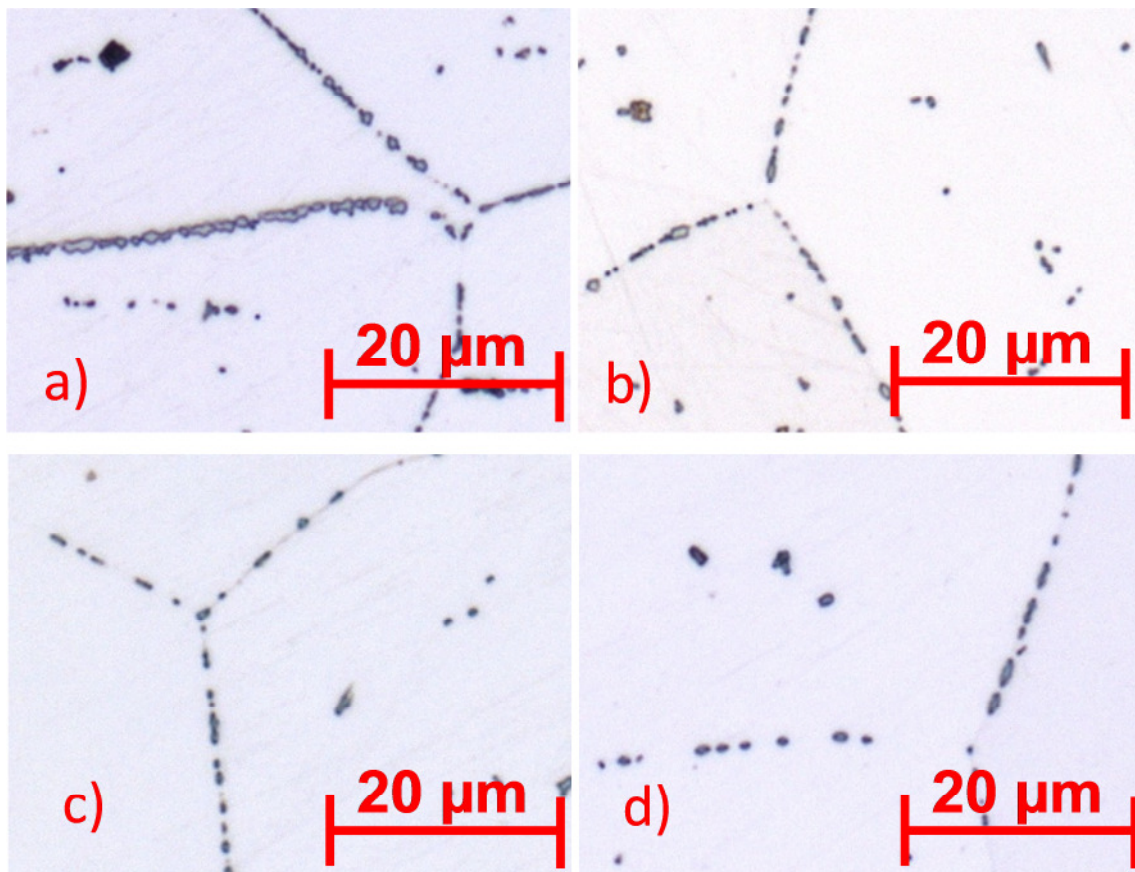


Abbildung 29: a) Auslagerung der Laborschmelze LB2230 (Al, W) bei 900 °C für 24 h, Auslagerung (900 °C für 24 h) + einstündige Wärmebehandlung bei b) 970 °C, c) 1000 °C, d) 1030 °C

Die simulierte Auflösungstemperatur der Laves-Phase der Laborschmelze LB2230 (Al, W) beträgt 992 °C (Abbildung 13 a, [133]). Das Gefüge nach Auslagerung bei 900 °C für 24 h zeigt große Ausscheidungen auf den Korngrenzen (Abbildung 29 a). Nach zusätzlicher einstündiger Wärmebehandlung bei 970 °C (Abbildung 29 b) sind aufgrund der Temperaturerhöhung geringere Mengen an Ausscheidungen auf den Korngrenzen, tendenziell vergleichbar zur Simulationen des Volumenanteils der Laves-Phase in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 13 b) zu erkennen. Bei zusätzlicher Wärmebehandlung bei 1000 °C und 1030 °C (Abbildung 29 c, d), also Temperaturen oberhalb der simulierten Auflösungstemperatur der Laves-Phase, sind die Korngrenzen immer noch mit Ausscheidungen belegt. Die Untersuchung der Ausscheidungen auf Korngrenzen der Probe nach einstündiger Wärmebehandlung bei 1030 °C im REM bestätigt die Existenz der Laves-Phase mit typischer chemischer Zusammensetzung von ca. 2 : 1 ((Fe, Cr, Si, Al)₂(Nb, Mo) 69 : 31). Zum Ausschluss einer zu kurzen Wärmebehandlungszeit zur Auflösung großer Ausscheidungen wurde eine Probe bei 1030 °C für 21 h ausgelagert. Auch hier kann die Laves-Phase experimentell detektiert werden. Dies weist auf eine Auflösungstemperatur der Laves-Phase im Werkstoff LB2230 (Al, W) oberhalb von 1030 °C hin. Die auf Basis kommerziell verfügbarer Datenbanken simulierten Auflösungstemperaturen der Laves-Phase scheinen die tatsächlichen Verhältnisse also zu unterschätzen.

Tabelle 13: Werkstoffe und Wärmebehandlungen zur Untersuchung der Auflösungstemperaturen der Laves-Phase

Werkstoff	Lösungsglüh-T in °C / 5 min	T _{S-sim} in °C [137]	T _{in} °C / 1h	T _{in} °C / 1h	T _{in} °C / 1h	T _{in} °C / 21h	Ausscheidungstyp auf Korngrenzen (REM-Analyse)
1.4509	1100	956	930	970	1000		
Crofer 22H	1100	952	930	970	1000		Laves-Phase
LB2230 (Al, W)	1100	992	970	1000	1030	1030	Laves-Phase
LB250024	1150	1058	1030	1070	1100		Laves-Phase
LB250030 (Al, Mo)	1150	1059	1030	1070	1100		Laves-Phase
LB250033 (Mo)	1150	1001	1030	1070	1100	1100	1h: Fe ₃ Nb ₃ X, Laves-Phase; 21h: Fe ₃ Nb ₃ X
keine Ausscheidungen mehr auf Korngrenzen				Ausscheidungsuntersuchung im REM			

In Tabelle 13 sind weitere Ergebnisse experimenteller Untersuchungen der Auflösungstemperaturen der Laves-Phasen in Werkstoffen und deren mit ThermoCalc auf Grundlage der Datenbank TCFE6.1 simulierten Auflösungstemperaturen zusammengefasst. Am Beispiel 1.4509 (0,4 % Nb) und LB250024 (0,7 % Nb), welche sich größtenteils im Nb-Gehalt unterscheiden, kann eine Erhöhung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch Steigerung des Nb-Gehaltes bestätigt werden (siehe Kapitel 2.6.1.1). Im Vergleich zur Simulation mit TCFE3.0 (Auflösungstemperatur der Laves-Phase: 875 °C) [23] kann mit der

neueren, Si in die Simulation einbeziehenden Version TFCE6.1 eine höhere simulierte und mit der experimentell ermittelten übereinstimmende Auflösungstemperatur der Laves-Phase von ungefähr 950 °C des Werkstoffs 1.4509 festgestellt werden. Jedoch kann offensichtlich auch die aktuelle Version nicht die Effekte des W-, Mo-Zulegierens korrekt abbilden. Werkstoffe mit diesen Zulegierungen zeigen tiefere simulierte als experimentell ermittelte Auflösungstemperaturen der Laves-Phasen.

Die Erhöhung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch Legieren mit Si [77, 78] wurde bei der Entwicklung der Legierung LB250023 (Al, W) berücksichtigt. Der Si-Gehalt konnte durch Steigerung des Nb-Gehalts (von 0,7 % auf 1 %) von 0,3 % auf 0,1 % bei Erhaltung der simulierten Auflösungstemperatur von 1050 °C verringert werden. Experimentell wurde der Effekt von Si aufgrund gleichzeitiger Änderung zweier Parameter (Nb und Si) bei der Legierung LB250023 (Al, W) und der nicht genauen Zuweisbarkeit einer eventuellen Veränderung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase zu den Nb- und Si-Gehalten nicht untersucht.

Bei der Laborschmelze LB250033 (Mo) werden nach einstündiger Wärmebehandlung bei 1100 °C die Laves- und die $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase auf den Korngrenzen detektiert. Nach 21-stündiger Auslagerung kann nur noch die $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase detektiert werden. Hier könnte in Übereinstimmung mit der Literatur [90] die $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase zu einer Auflösung der Laves-Phase geführt haben.

5.1.4 Ausscheidungsentwicklung

5.1.4.1 Ausscheidungsentwicklung aus dem Anlieferzustand in Warmzugversuchen

In Kapitel 5.1.3 wurde gezeigt, dass in den untersuchten Werkstoffen primär die Laves-Phase aber auch die $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase existiert. Diese beiden Phasen sind bei der Untersuchung der Ausscheidungsentwicklung im REM schwer differenzierbar [132], weshalb diese im Folgenden nur noch als Ausscheidungen bezeichnet werden.

In Abbildung 30 ist eine Übersichtsaufnahme einer Ausscheidungsanalyse eines $36000\text{ }\mu\text{m}^2$ großen Bereichs eines nicht verformten Gefüges (Probenschulter) der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h) dargestellt. Der untersuchte Bereich enthält viele Körner und zeigt eine hohe Ausscheidungsmenge, welche in Abbildung 31 quantifiziert ist. Größtenteils wurden Ausscheidungen kleiner $0,5\text{ }\mu\text{m}$ detektiert. Im Korninneren (KI, schraffiert) wurden aufgrund des höheren Flächenanteils im Vergleich zu den Korngrenzen (KG, gefüllt) die 6,5-fache Anzahl und 82 % des Flächenanteils der Ausscheidungen detektiert.

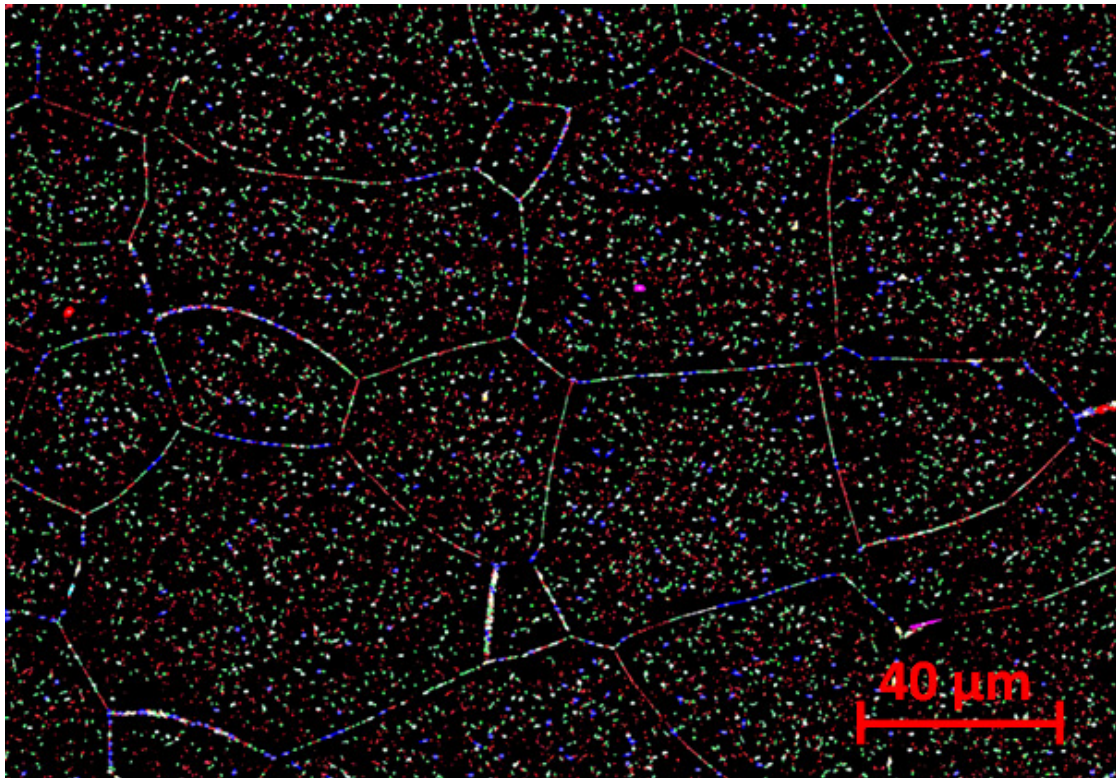


Abbildung 30: Ausscheidungsanalyse im nicht verformten Bereich einer Zugprobe der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h)

Das unverformte Gefüge nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s ist in Abbildung 32 a und im Detail in Abbildung 32 b dargestellt und zeigt in Übereinstimmung mit Untersuchungen an anderen Werkstoffen in der Literatur [66, 67] vor allem stabförmige Laves-Phasen. An den Korngrenzen sind im Vergleich zum unverformten Zustand nach dem Warmzugversuch bei 800 °C (Abbildung 30) größere Ausscheidungen zu erkennen.

Eine quantitative Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Ausscheidungsentwicklung im nicht verformten Bereich der Zugproben der Laborschmelze LB2229 (W) nach Warmzugversuchen mit der Dehnrates 10^{-5} / s ist in Abbildung 33 dargestellt. Mit steigender Temperatur sinken die Anzahl (Linie) und der Flächenanteil (gestrichelte Linie) der Ausscheidungen im Korninneren stark. Auf den Korngrenzen steigt der Flächenanteil mit steigender Temperatur. Durch exponentielle Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit von ausscheidungsbildenden Elementen mit steigender Temperatur (siehe Gl. 1) findet in Übereinstimmung mit Untersuchungen an anderen Werkstoffen in der Literatur [67, 70, 71] eine schnellere Auflösung der Ausscheidungen im Korninneren, Anreicherung an Korngrenzen und dortige Vergrößerung der Ausscheidungen statt.

Die simulierte tendenzielle (Abbildung 13 a) sowie die in der Literatur [23, 68, 69] beschriebene Verringerung der Menge an Laves-Phasen durch Erhöhung der Temperatur in Richtung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase kann durch die Verringerung der Ausscheidungsfläche (Abbildung 33 gestrichelt) von 2,99 % (2,44 % Korninneres (KI) + 0,55 %

Korngrenze (KG)) bei 800 °C auf 2,04 % (1,27 % KI + 0,77 % KG) bei 900 °C und 1,34 % (0,48 KI + 0,86 KG) bei 950 °C qualitativ bestätigt werden.

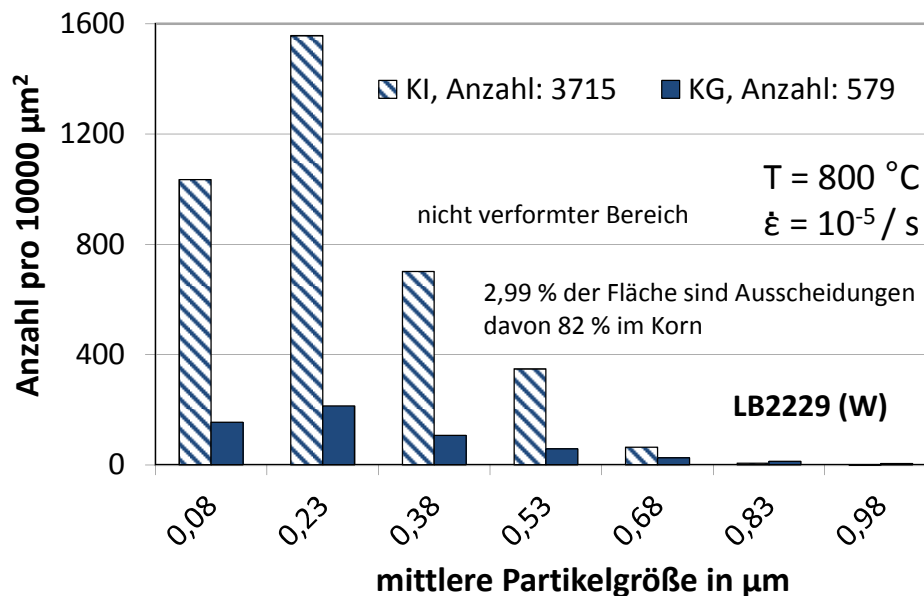


Abbildung 31: Ausscheidungsverteilung im nicht verformten Bereich einer Zugprobe der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h)

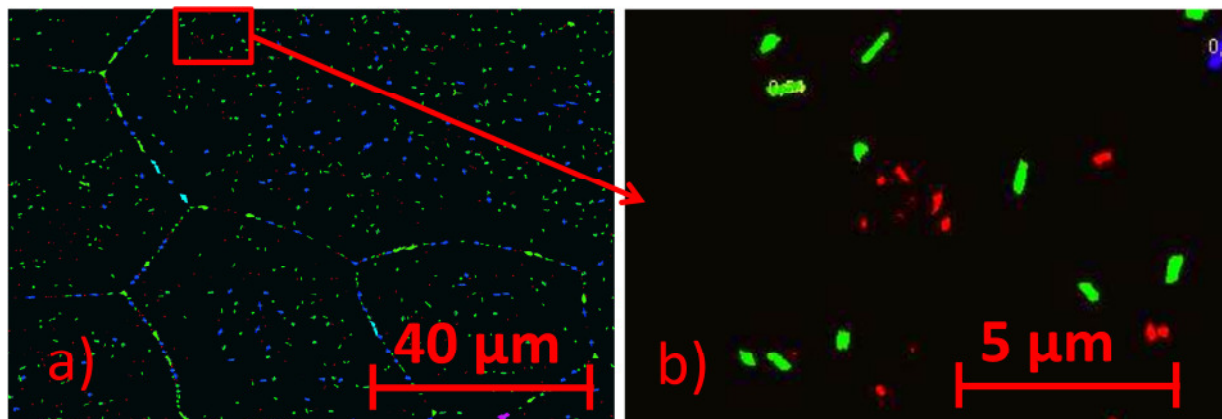


Abbildung 32: Ausscheidungsanalyse im nicht verformten Bereich einer Zugprobe der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h, a), Detailansicht (b)

Eine zusätzliche Verformung des Werkstoffs LB2229 (W) (Abbildung 34, gefüllte Säulen) führt zu einer Erhöhung der Versetzungsdichte und damit zu größerer Anzahl an Diffusionspfaden, wodurch die Auflösung feiner Ausscheidungen und das Wachstum naheliegender großer Ausscheidungen im Korninneren beschleunigt werden [67]. Eine bei steigender Temperatur dennoch starke Belegung der Korngrenzen mit Ausscheidungen führt zur Stabilisierung der Kornstruktur. Im Folgenden werden Beispiele charakteristischer Gefügeentwicklungen beschrieben.

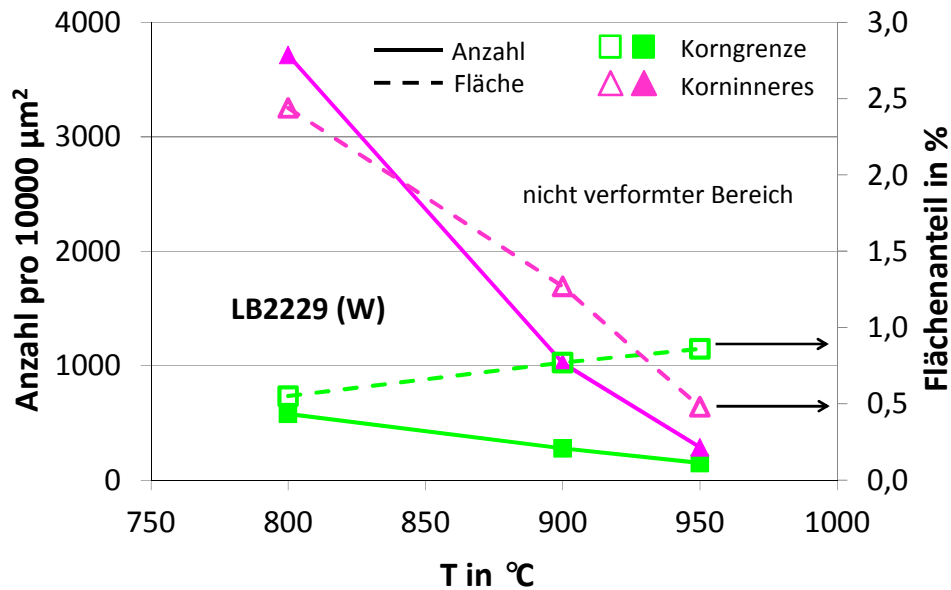


Abbildung 33: Temperaturabhängige Entwicklung der Ausscheidungen im nicht verformten Bereich der Zugproben der Laborschmelze LB2229 (W) nach Warmzugversuchen mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Versuchszeit 17 h)

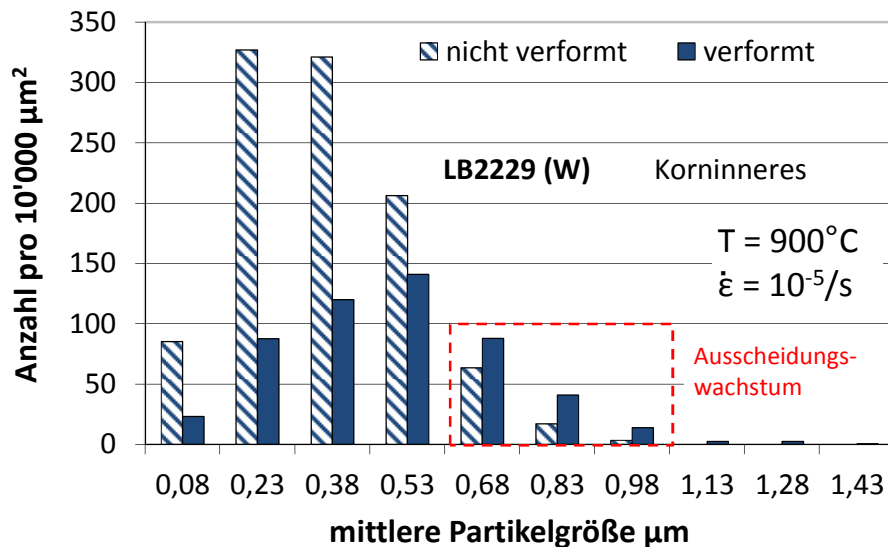


Abbildung 34: Ausscheidungsverteilung im nicht verformten und verformten Bereich einer Zugprobe der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 900°C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Versuchszeit 17h)

Die Gefüge der Werkstoffe Aluchrom W, LB2229 (W) und 1.4509 nach Warmzugversuchen bei Versuchsbedingungen die zu geringer (800°C , Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ (0,25 h Versuchszeit), nicht verformter Bereich) und starker (950°C , Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (17 h Versuchszeit), verformter Bereich) Änderung der Ausscheidungsstruktur führen, sind in Abbildung 35-37 dargestellt und werden im Folgenden je Werkstoff verglichen. Der nicht ausscheidungsverfestigte Standardwerkstoff für Hochtemperaturwärmeübertrager Aluchrom W zeigt, in Übereinstimmung mit Untersuchungen anderer FeCrAl-Werkstoffe in

der Literatur [41], aufgrund fehlender Belegung der Korngrenzen mit Ausscheidungen starkes Kornwachstum von $26\text{ }\mu\text{m}$ auf $320\text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 35). Der Standardwerkstoff für Pkw-Abgasanlagen 1.4509 zeigt trotz Ausscheidungsverfestigung bei den Versuchsbedingungen, die zu starker Änderung der Ausscheidungsstruktur führen, deutliches Kornwachstum (Abbildung 36). Eine bis $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausreichende Stabilisierung der Korngrenzen kann aufgrund der geringen Auflösungstemperatur der Laves-Phase (Tabelle 13) nicht erreicht werden.

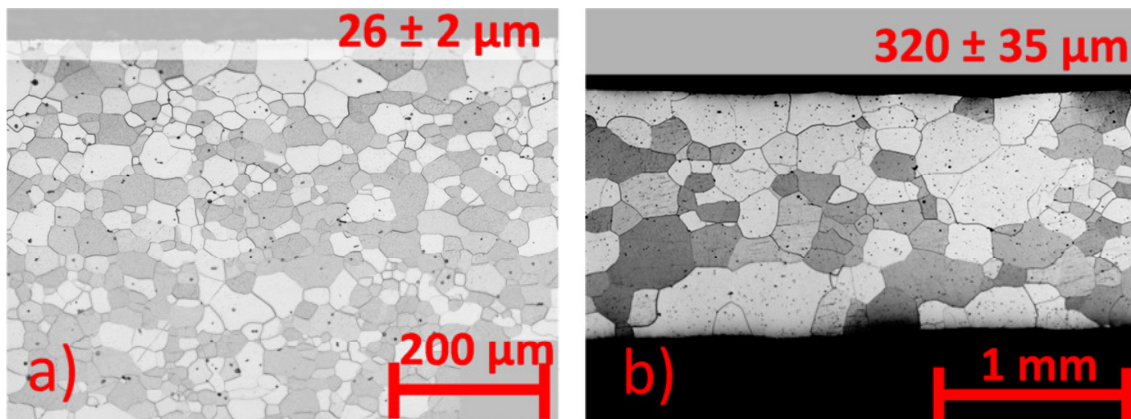


Abbildung 35: Gefüge des Werkstoffs Aluchrom W der Dicke 1,5 mm nach dem Warmzugversuch bei a) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Dehnrates 10^{-3} / s (Versuchszeit 0,25 h, nicht verformter Bereich) und b) $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Dehnrates 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h, verformter Bereich)

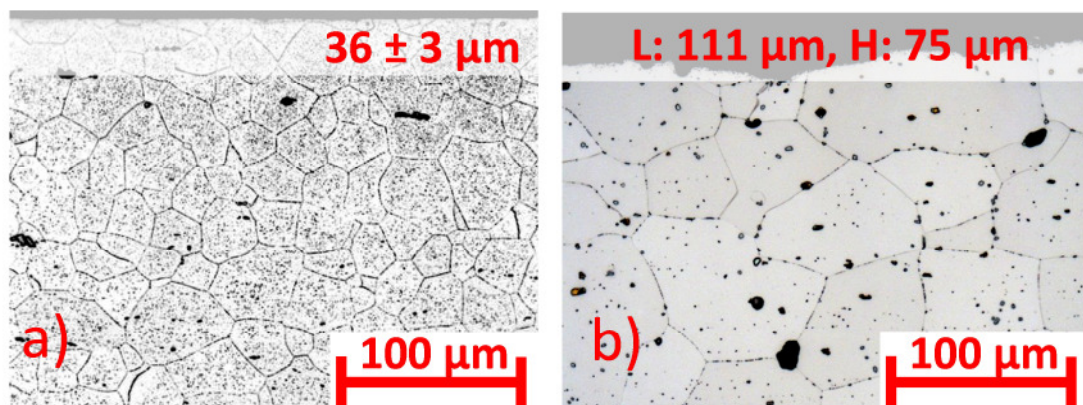


Abbildung 36: Gefüge des Werkstoffs 1.4509 der Dicke 1,5 mm nach dem Warmzugversuch bei a) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Dehnrates 10^{-3} / s (Versuchszeit 0,25 h, nicht verformter Bereich) und b) $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit der Dehnrates 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h, verformter Bereich)

Bei der Laborschmelze LB2229 (W) kann durch eine höhere Auflösungstemperatur der Laves-Phase (Tabelle 13, vergleichbar mit Crofer 22H) bei den Versuchsbedingungen, die zu starker Änderung der Ausscheidungsstruktur führen, ein Kornwachstum aufgrund der Stabilisierung der Korngrenzen mit hohen Ausscheidungsmengen verhindert werden (Abbildung 37).

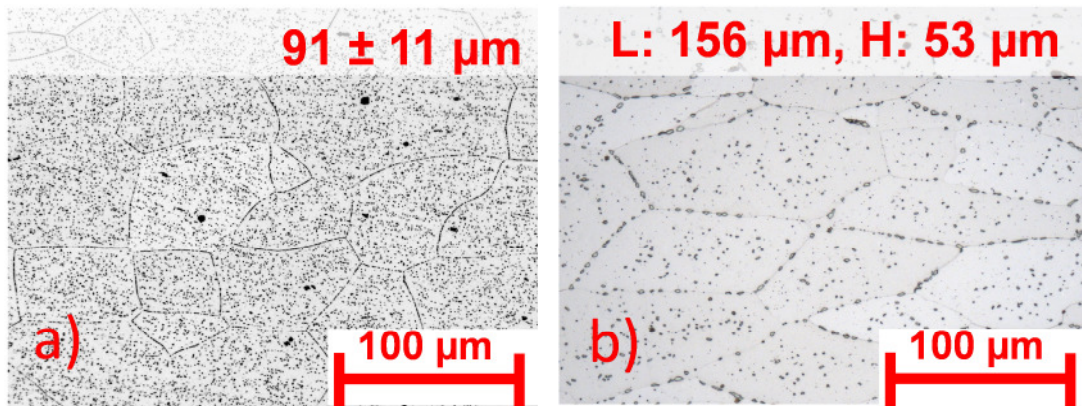


Abbildung 37: Gefüge der Laborschmelze LB2229 (W) der Dicke 1,5 mm nach dem Warmzugversuch bei a) 800 °C mit der Dehnrates 10^{-3} / s (Versuchszeit 0,25 h, nicht verformter Bereich) und b) 950 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h, verformter Bereich)

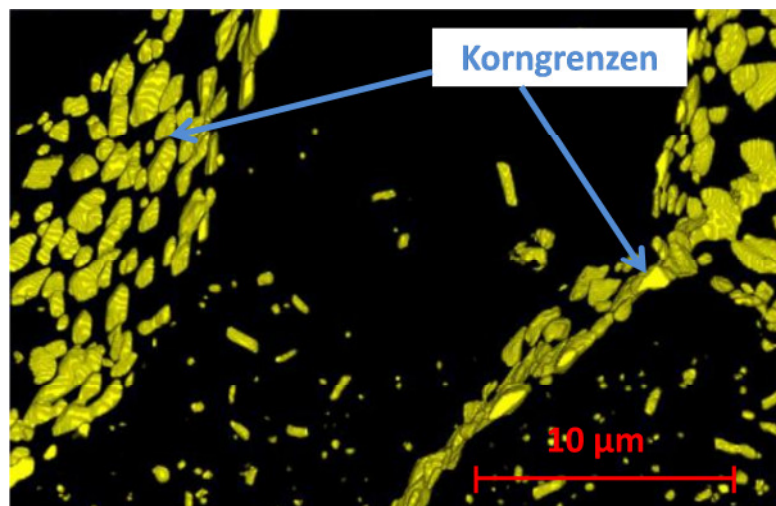


Abbildung 38: FIB-Tomographieaufnahme des Gefüges der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h), kleines Korn, wenige stabförmige Laves-Phasen und sehr kleine Ausscheidungen im Korninneren

Generell hat die Korngröße des analysierten Gefügeausschnitts einen Einfluss auf die Ausscheidungspopulation im Korn und auf Korngrenzen. Untersuchungen des Gefüges der Laborschmelze LB2229 (W) mittels FIB-Tomographie zeigen nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h) eine starke Belegung der Korngrenzen mit großen Ausscheidungsmengen (Abbildung 38, Abbildung 39). In kleinen Körnern (Abbildung 38) werden im Korn im Vergleich zu großen Körnern (Abbildung 39) geringere Ausscheidungsmengen festgestellt. Aufgrund kurzer Diffusionswege vom Korninneren zur Korngrenze findet eine starke Auflösung der stabförmigen Laves-Phasen-Partikel im Korninneren statt [33], wodurch kleine, runde ca. 200 nm große Ausscheidungen, welche eine hohe Hochtemperaturstabilität aufweisen, deutlicher erkennbar werden. Diese könnten vom Typ $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ (siehe Abbildung 47, Abbildung 48, [35, 36, 78, 91]) sein.

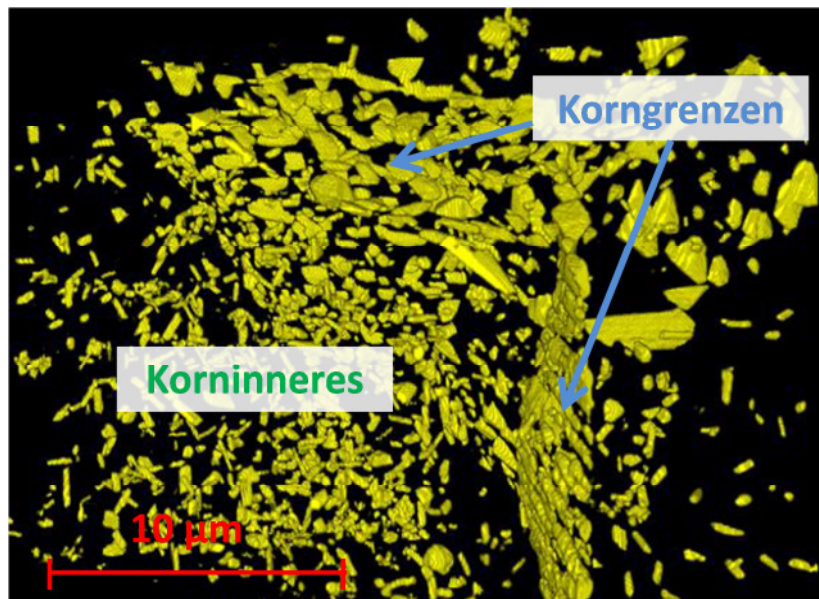


Abbildung 39: FIB-Tomographieaufnahmen des Gefüges der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h), Teil eines großen Kornes mit vielen stabförmigen Laves-Phasen

Außerdem weist ein Gefüge mit kleinen Körnern einen prozentual höheren Volumenanteil an Korngrenzen, an denen Ausscheidungen entstehen können, auf, worauf in den folgenden, vergleichenden Untersuchungen der Ausscheidungsentwicklung geachtet werden sollte.

Aufgrund der starken Verringerung der Ausscheidungsanzahl durch Temperaturerhöhung von 800 °C auf 900 °C (Abbildung 33) und dem geplanten Einsatz der Werkstoffe bei Temperaturen von 900-1000 °C wurde der Einfluss des Zulegierens von Al (Werkstoffe für Hochtemperaturwärmeübertrager), W und Mo sowie der Einfluss erhöhter Auflösungstemperaturen der Laves-Phase durch erhöhte Nb-Gehalte der neu entwickelten Laborschmelzen LB2500XX auf die Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C untersucht.

5.1.4.2 Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C ausgehend vom vollständig lösungsgeglühten Zustand

Die Korngrößen in zur Ermittlung der Ausscheidungsentwicklung verschiedener Werkstoffe analysierten Gefügebereichen sind in Abbildung 40 dargestellt. Diese können zu einer korngößenbedingten Änderung der Geschwindigkeit der Ausscheidungsauflösung im Korninneren führen (siehe 5.1.4.1), was beim Vergleich von Werkstoffen unterschiedlicher Korngröße berücksichtigt werden sollte. Aufgrund ähnlicher Korngrößen des Standardwerkstoffs 1.4509 und der Laborschmelzen LB2229 (W) und LB2230 (Al, W) (erste Abwandlungen von Crofer 22H) wurden im Folgenden die Einflüsse des Zulegierens von W und Al untersucht.

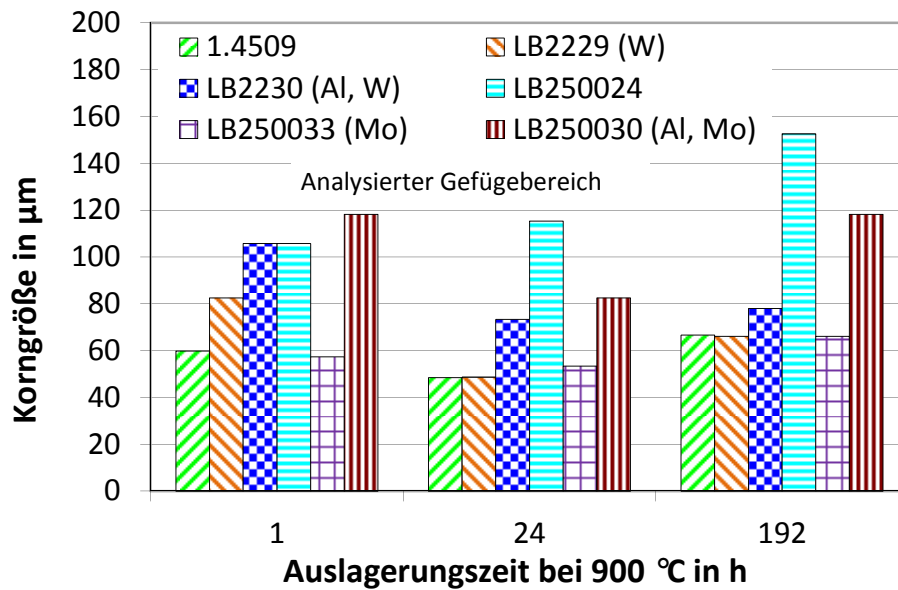


Abbildung 40: Korngrößen analysierter Gefügebereiche der Werkstoffe

a) 1.4509 und erste Abwandlungen des Werkstoffs Crofer 22H (LB2229 (W) und LB2230 (Al, W))

In Abbildung 41 sind die Ausscheidungsanzahl und in Abbildung 42 der Flächenanteil der Ausscheidungen in Gefügen nach Auslagerung bei 900 °C für 1h bis 720 h (siehe Kapitel 4.3.4.2) der Laborschmelzen LB2229 (W), LB2230 (Al, W) (erste Abwandlungen des Werkstoffs Crofer 22H) und 1.4509 dargestellt. Bereits nach einstündiger Auslagerung wird die Bildung vieler, im Schnitt 200 nm großer Ausscheidungen beobachtet. Es kann eine deutliche Beschleunigung des Wachstums der Partikel bei 900 °C im Vergleich zu Ergebnissen in der Literatur bei 700 °C (100 h: 200 nm Partikelgröße) [82, 83] festgestellt werden.

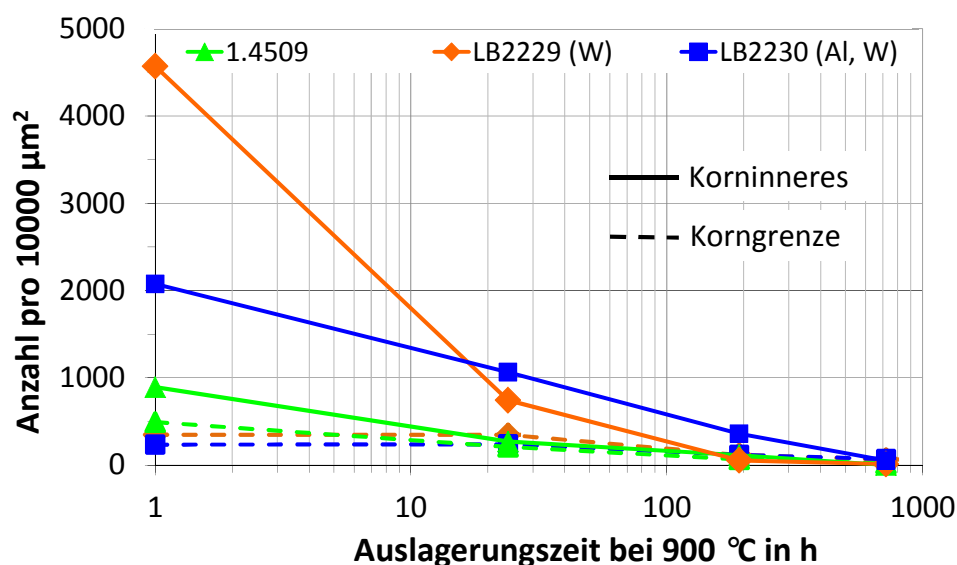


Abbildung 41: Entwicklung der Ausscheidungsanzahl im Korninneren und auf Korngrenzen im Gefüge unterschiedlicher Werkstoffe bei Auslagerung bei 900 °C für 1-720 h

Im Vergleich zum Korninneren (Linien) werden auf Korngrenzen (gestrichelte Linien) geringere Ausscheidungsmengen vergleichbar zu den Ausscheidungsanalysen an Warmzugproben (siehe Kapitel 5.1.4.1) gemessen. Auf den Korngrenzen entstehen langgestreckte Ausscheidungen (Abbildung 43 a) gestricheltes Kästchen), wodurch ein hoher Flächenanteil bei geringer Anzahl an Ausscheidungen detektiert wird. Bei verringertem Nachschub ausscheidungsbildender Elemente aus dem Korninneren entstehen aus langgestreckten Ausscheidungen (Abbildung 43 a) gestricheltes Kästchen) massive runde Ausscheidungen (Abbildung 43 b) gestricheltes Kästchen), wodurch die Belegung der Korngrenzen verringert wird.

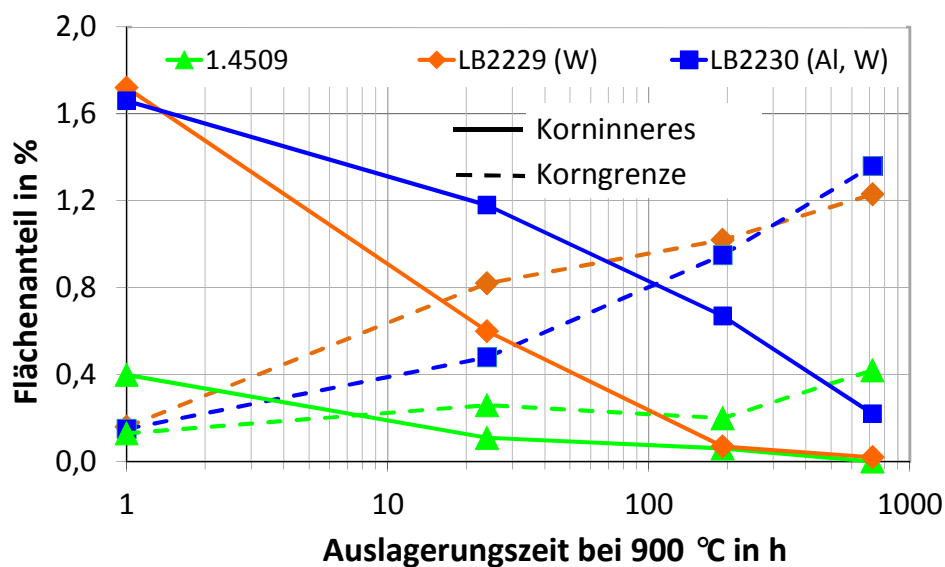


Abbildung 42: Entwicklung des Flächenanteils der Ausscheidungen im Korninneren und auf Korngrenzen im Gefüge unterschiedlicher Werkstoffe bei Auslagerung bei 900 °C für 1-720 h

- Einfluss des Legierungselementes W auf die Ausscheidungsentwicklung

Die Laborschmelze LB2229 (W) (Abbildung 43 a) mit 2 % W zeigt nach einstündiger Auslagerung bei 900 °C im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 (Abbildung 44 a) vor allem im Korninneren deutlich höhere Ausscheidungsmengen (Abbildung 41, Linien; Abbildung 42, Linien). In Übereinstimmung mit Literaturdaten [136] tritt eine mit steigender Auslagerungsdauer starke Auflösung der Ausscheidungen im Korninneren und Anreicherung an Korngrenzen (Abbildung 43 b; Abbildung 42, gestrichelt) auf. Die Erhöhung der Ausscheidungsmenge durch Zulegieren von W bei der Laborschmelze LB2229 (W) kann mit einer Erhöhung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase (Tabelle 13, LB2229 (W) vergleichbar mit Crofer 22 H) und Erhöhung der Menge sich in den Ausscheidungen anreichernder Elemente (Tabelle 6) erklärt werden. Die daraus resultierende langfristige Erhöhung der Belegung der Korngrenzen bei der Laborschmelze LB2229 (W) (Abbildung 43 b)

im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 (Abbildung 44 b) führt zu einer Verbesserung der Langzeitstabilisierung des Gefüges.

- Einfluss des Legierungselementes Al auf die Ausscheidungsentwicklung

Die Laborschmelze LB2230 (Al, W) mit 3,5 % Al zeigt im Vergleich zur Laborschmelze LB2229 (W) ähnliche Flächenanteile an Ausscheidungen (Abbildung 42), jedoch nach einstündiger Auslagerung nur eine halbierte Ausscheidungsanzahl (Abbildung 41). Mit zunehmender Auslagerungsdauer (bis 192 h) ist eine geringere Auflösung der Ausscheidungen bei LB2230 (Al, W) im Korninneren zu erkennen (Abbildung 42), welche durch einzelne, im analysierten Gefüge vorliegende sehr große Körner (längere Diffusionswege zur Korngrenze und dadurch langsamere Auflösung der Ausscheidungen, siehe Kapitel 5.1.4.1) hervorgerufen werden könnte. Zulegieren von Al führt nicht zu einer Unterdrückung der Entstehung der Laves-Phasen, jedoch zu geringeren Keimzahlen (gleiche Ausscheidungs menge (Abbildung 42, 1h) und geringere Ausscheidungsanzahl (Abbildung 41, 1h)). Eine Erklärung hierfür könnte die in [33] beschriebene Wechselwirkung des Elementes Al mit anderen Elementen liefern, wodurch die Bildung eines stabilen Keimes durch Behinderung der Diffusion der Elemente verzögert würde. Eine Veränderung der Auflösungskinetik durch Al kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden und sollte in folgenden Arbeiten näher untersucht werden.

Aufgrund der höheren Ausscheidungsanzahl im Korninneren werden im Folgenden Ergebnisse der Ausscheidungsuntersuchung auf Korngrenzen nicht dargestellt. Wegen der schnellen Auflösung und daher geringen Anzahl an Ausscheidungen bei Auslagerungen bis 720 h (30 Tage) werden im Folgenden nur Ergebnisse der Ausscheidungsuntersuchungen bis 192 h gezeigt.

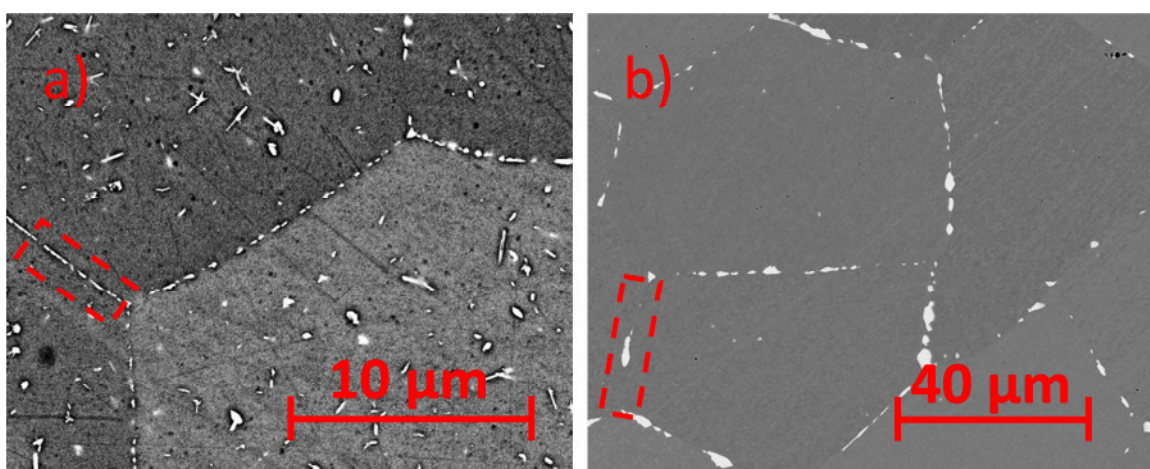


Abbildung 43: Gefügaufnahmen der Laborschmelze LB2229 (W) nach Auslagerung bei 900 °C für 1 h (a) und 720 h (b)

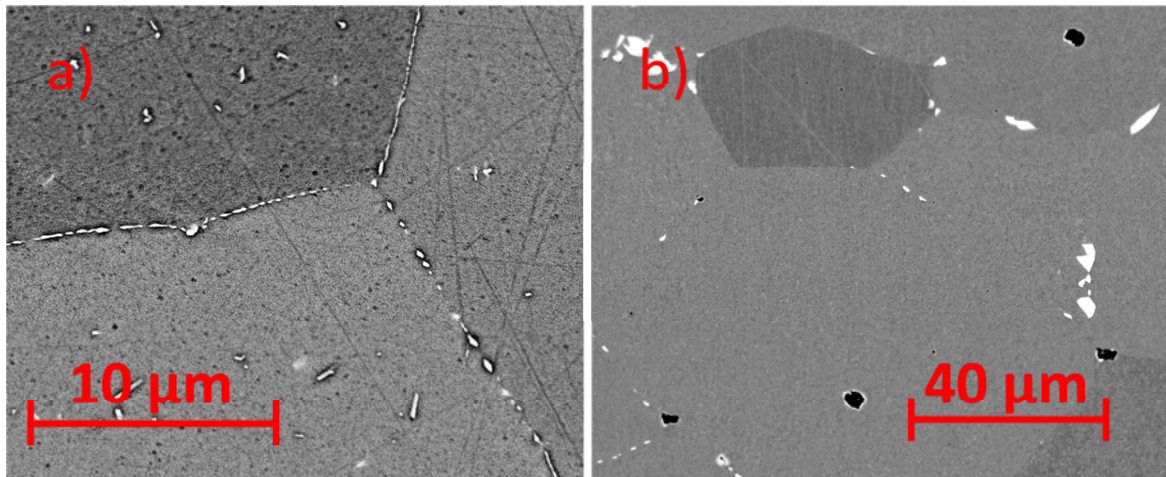


Abbildung 44: Gefügeaufnahmen des Werkstoffs 1.4509 nach Auslagerung bei 900 °C für 1 h (a) und 720 h (b)

b) Laborschmelzen mit erhöhter Auflösungstemperatur der Laves-Phase aufgrund erhöhter Nb-Gehalte (LB2500XX)

Generell ist die Entwicklung der Ausscheidungen bei den Laborschmelzen LB2500XX nicht auf einen Effekt allein zurückzuführen, da diese Werkstoffe Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen, den Korngrößen und teilweise den Ausscheidungstypen (Laves- und $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase) aufweisen.

- Einfluss hoher C- und N- sowie niedriger Ti-, Al- und Zr- Gehalte auf die Ausscheidungsentwicklung

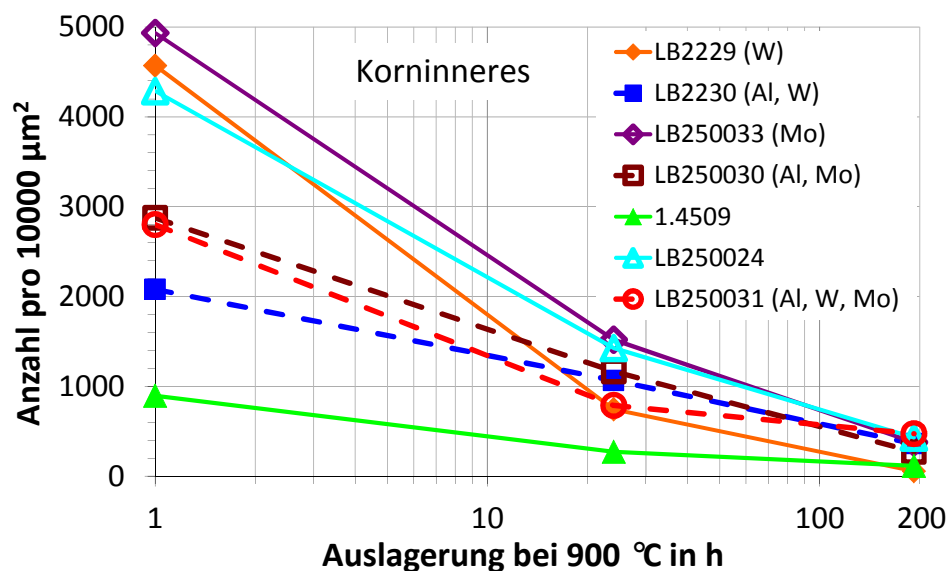


Abbildung 45: Entwicklung der Ausscheidungsanzahl im Korninneren des Gefüges unterschiedlicher Werkstoffe bei Auslagerung bei 900 °C für 1-192 h

Die Laborschmelze LB250033 (Mo) zeigt nach einstündiger Auslagerung eine im Vergleich zur Laborschmelze LB250024 höhere Anzahl an Ausscheidungen ($+ 600 / 10000 \mu\text{m}^2$) und eine schnellere Auflösung der Ausscheidungen im Korninneren mit steigender Auslagerungszeit (Abbildung 45), welche auf eine geringerer Korngröße zurückgeführt werden könnte.

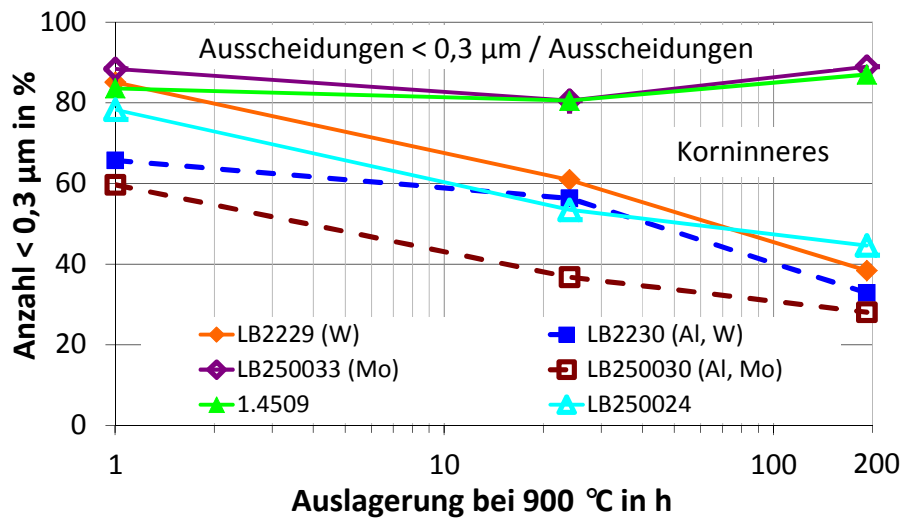


Abbildung 46: Prozentuale Entwicklung der Partikelanzahl kleiner $0,3 \mu\text{m}$ im Korninneren des Gefüges unterschiedlicher Werkstoffe bei Auslagerung bei 900 °C für 1-192 h

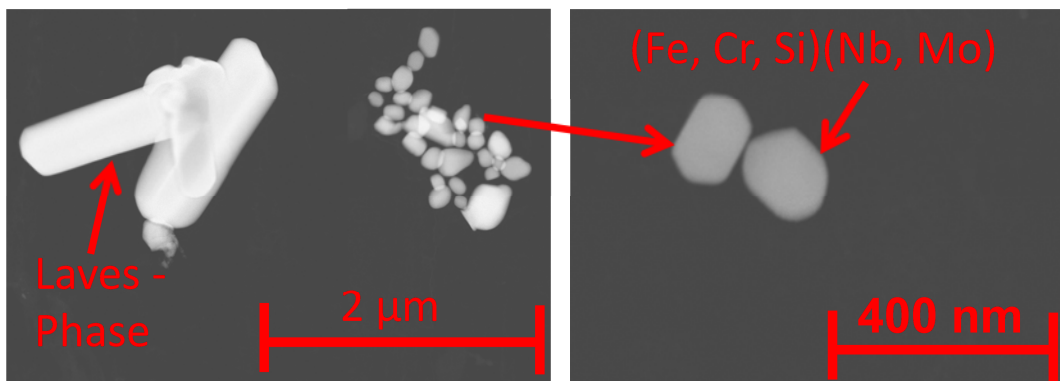


Abbildung 47: Ausscheidungstypen in der Laborschmelze LB250033 (Mo) bei Auslagerung bei 900 °C für 192 h (extrahierte Partikel)

Ein Vergleich der Anzahl der kleinsten Ausscheidungen ($< 0,3 \mu\text{m}$), welche sich aufgrund ihres hohen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses am schnellsten auflösen [33], ist in Abbildung 46 dargestellt. Die Laborschmelze LB250024 zeigt bei Auslagerung bis 192 h eine typische starke prozentuale Verringerung der Ausscheidungsanzahl im Größenbereich von $< 0,3 \mu\text{m}$. Die Laborschmelze LB250033 (Mo) zeigt dagegen einen nahezu konstanten prozentualen Anteil feiner Ausscheidungen im Größenbereich von $< 0,3 \mu\text{m}$. Nähere Betrachtungen der Ausscheidungen bei Auslagerung für 192 h (Abbildung 47 a) zeigen extrem unterschiedliche Ausscheidungsformen und -größen. Stabförmige Laves-Phasen und feine, 100-200 nm große, runde Ausscheidungen (Abbildung 47 b) mit der chemischen

Zusammensetzung (Atom-%) 37,5Fe-8Cr-5,5Si-44,5Nb-4,5Mo ((Fe, Cr, Si):(Nb, Mo) $\approx$ 1:1). Diese Ausscheidungen sind keine Laves-Phasen und könnten vom Typ Fe_6Nb_7 [50, 51, 59, 60] oder $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ sein. Die Partikelgrößen sind jedoch für kristallographische Untersuchungen zu gering.

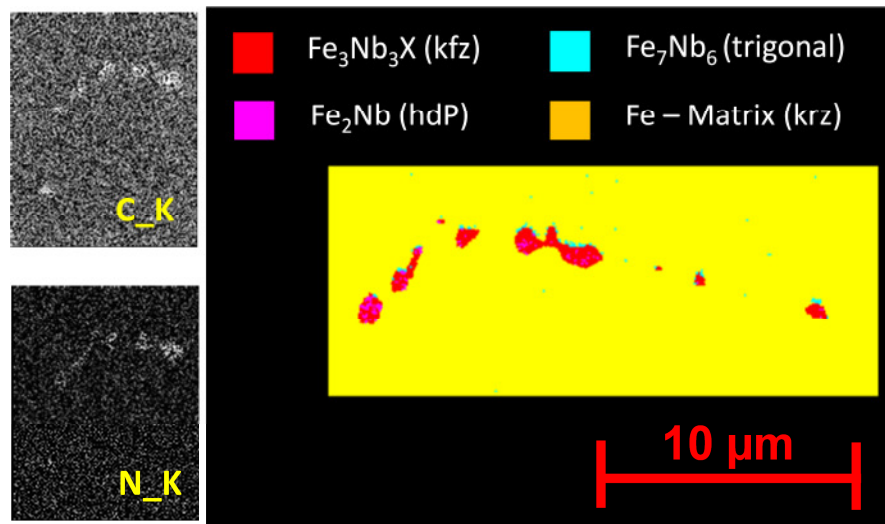


Abbildung 48: Kristallographische Untersuchung mittels EBSD am Ausscheidungstyp (Fe, Cr, Si):(Nb, Mo) $\approx$ 1:1 der Laborschmelze LB250033 (Mo) nach einstündiger Auslagerung bei 1100 °C

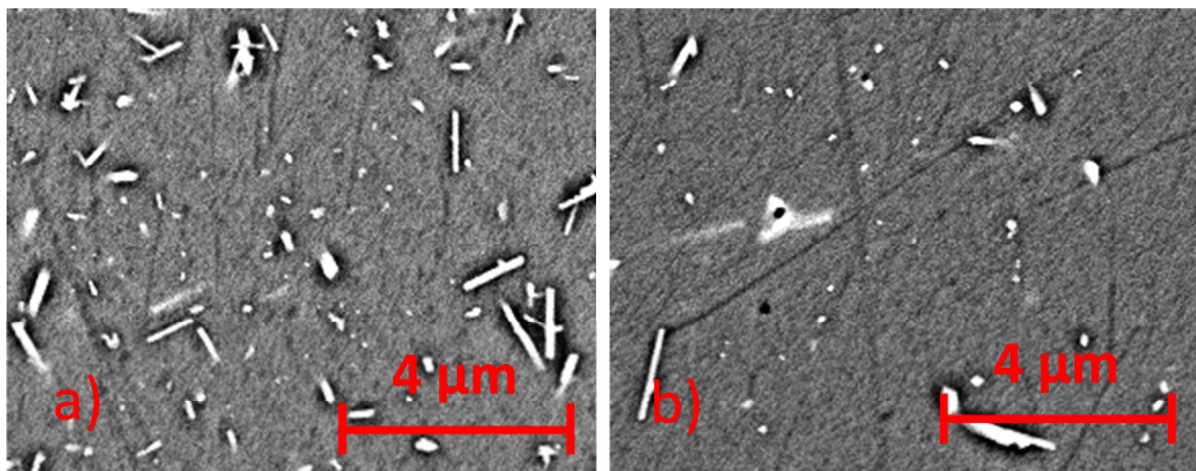


Abbildung 49: LB250033 (Mo) Auslagerung bei 900 °C für a) 1 h und b) 24 h

1-2 μm große Ausscheidungen auf Korngrenzen nach Auslagerung bei 1100 °C für 1 h (Tabelle 13) weisen ähnliche Zusammensetzungen auf. An diesen Partikeln kann eine Ermittlung des Kristalltyps mittels EBSD-Untersuchungen im REM durchgeführt werden (Abbildung 48). Die Partikel weisen eine kubisch flächenzentrierte Struktur auf. In Kombination mit der Detektion der Elemente C und N im Mapping-Modus kann eine Phase mit der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Struktur [65] bestätigt werden. Die nach Auslagerung bei 900 °C für 192 h 100-200 nm feinen $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phasen weisen in Übereinstimmung mit Literaturdaten [35, 36, 78, 91] im Vergleich zu Laves-Phasen eine höhere Hochtemperaturstabilität auf. Die hohe

Menge der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase in LB250033 (Mo) im Vergleich zur Laborschmelze LB250024 kann durch die Kombination hoher C- und N-Gehalte (Tabelle 6, LB250033 (Mo): 0,04 %, LB250024: 0,008 %) mit (ebenfalls in der Literatur [36, 90] beschrieben) niedrigen Ti-, Al- und Zr-Gehalten (Tabelle 6, LB250033 (Mo): 0,087 %, LB250024: 0,201 %) erklärt werden. Geringere Mengen C und N werden im Abkühlprozess aus der Schmelze [15] in Form von (Ti, Zr)-(C, N) und AlN abgebunden und stehen zur Stabilisierung der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase zur Verfügung.

Die Ausscheidungsentwicklung der Laborschmelze LB250033 (Mo) in Abbildung 46 kann folgendermaßen erklärt werden. Nach einstündiger Auslagerung sind in Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur [63] viele Laves- und eine geringere Anzahl $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phasen (Abbildung 49 a) entstanden. Nach 24 h sind viele, vor allem kleine Laves-Phasen im Korninneren aufgelöst (Abbildung 49 b), die Gesamtanzahl der Ausscheidungen stark verringert (Abbildung 45) und der Anteil von Ausscheidungen im Größenbereich von $< 0,3 \mu\text{m}$ prozentual leicht von 90 % auf 80 % gesunken. Bei Auslagerung bis 192 h sind auch die großen Laves-Phasen-Partikel größtenteils aufgelöst und die Gesamtanzahl an Ausscheidungen weiter verringert, wodurch der prozentuale Anteil der Ausscheidungen im Größenbereich $< 0,3 \mu\text{m}$, bestehend aus nach 1 h schon existierenden $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phasen, ansteigt. Eine ähnliche Entwicklung wird bei 1.4509 (Abbildung 46) beobachtet. Durch geringere Mengen der Laves-Phase aufgrund tieferer Auflösungstemperatur der Laves-Phase (Tabelle 13) werden $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Ausscheidungen bei 900 °C deutlicher detektierbar.

Die bei einstündiger Auslagerung bei 900 °C höhere Anzahl an Ausscheidungen ($+ 600 / 10000 \mu\text{m}^2$) der Laborschmelze LB250033 (Mo) im Vergleich zur Laborschmelze LB250024 (Abbildung 45) könnte auf eine hohe Anzahl von Partikeln der Phase $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ und auf eine höhere Menge der Laves-Phase aufgrund höherer Auflösungstemperatur der Laves-Phase (Tabelle 13) zurückgeführt werden.

- Einfluss des Legierungselementes Mo auf die Ausscheidungsentwicklung

Aufgrund der in der Laborschmelze LB250033 (Mo) zusätzlich detektierten $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase und der deutlich kleineren Korngrößen der analysierten Gefügebereiche (Abbildung 40) im Vergleich zur Laborschmelze LB250024 kann keine deutliche Verzögerung der Ausscheidung und der Ausscheidungsauflösung durch Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit von Nb durch Mo [44] festgestellt werden (Abbildung 45). Zur Sicherstellung des Effektes von Mo auf die Ausscheidungsentwicklung sind weitere Versuche nötig.

- Einfluss des Legierungselementes Al auf die Ausscheidungsentwicklung bei den Laborschmelzen LB2500XX

Bei der Laborschmelze LB250030 (Al, Mo) führt die Zulegierung von 3,5 % Al (Abbildung 50) im Vergleich zur Laborschmelze LB250033 (Mo) (Abbildung 49) in Übereinstimmung mit Ergebnissen an anderen Werkstoffen in der Literatur [36, 90] zur Unterdrückung der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase. Vergleichbar zu den Ergebnissen der Untersuchung der Laborschmelzen LB2229 (W) und LB2230 (Al, W) wird nach einstündiger Auslagerung etwa die halbe Ausscheidungsanzahl (Abbildung 45) detektiert. Eine Änderung der Vergrößerungs- und Auflösungskinetik durch höhere Auflösungstemperatur der Laves-Phase kann nicht festgestellt werden.

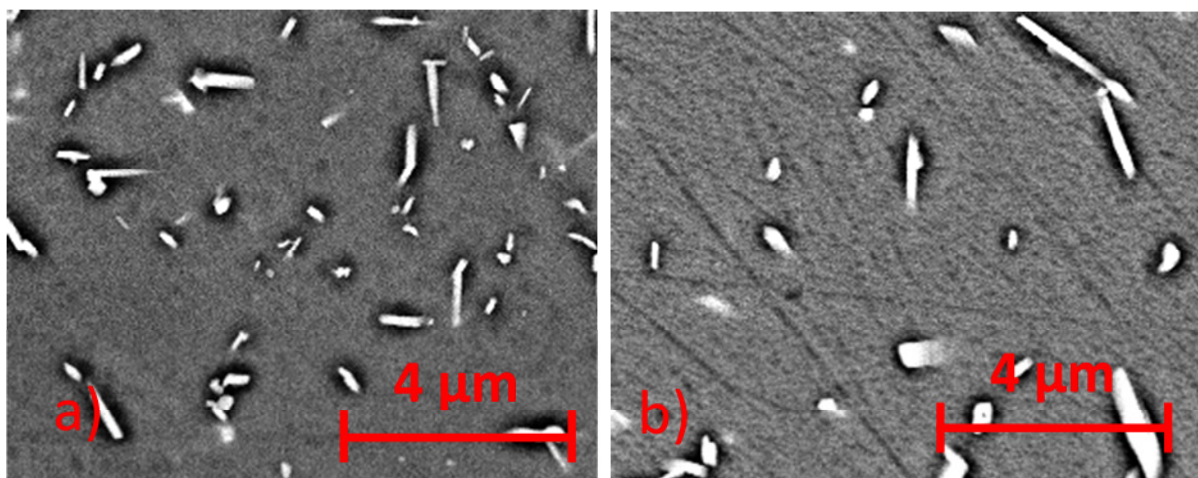


Abbildung 50: LB250030 (Al, W) Auslagerung bei 900 °C für 1 h (a) und 24 h (b)

- Einfluss erhöhter Auflösungstemperatur der Laves-Phase aufgrund erhöhter Nb-Gehalte auf die Ausscheidungsentwicklung

Die Laborschmelze LB250024 (0,83 % Nb, Tabelle 6) ist eine Variante des Werkstoff 1.4509 (0,40 % Nb, Tabelle 6) mit erhöhter Auflösungstemperatur der Laves-Phase (Tabelle 13), welche, aufgrund eines erhöhten Nb-Gehalts, nach einstündiger Auslagerung bei 900 °C die ca. 4,5-fache Anzahl (Abbildung 45) an Ausscheidungen aufweist.

Die Laborschmelze LB250033 (Mo) mit im Vergleich zur Laborschmelze LB2229 (W) erhöhtem Nb-Gehalt (LB250033 (Mo): 0,83 % Nb, LB2229 (W): 0,45 % Nb, Tabelle 6) zeigt bei der Auslagerung bis 192 h eine geringere Abnahme der Ausscheidungsanzahl bei ähnlicher Korngröße des analysierten Gefügebereichs (Abbildung 40). Dies könnte auf die höhere Anzahl der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Ausscheidungen und deren geringere Auflösungs geschwindigkeit zurückgeführt werden. Unter der Annahme einer Vergleichbarkeit der 2 % Mo- und 2 % W-legierten Varianten (LB250033 (Mo): 2 % Mo, LB2229 (W): 2 % W, Tabelle 6) kann keine Änderung der Auflösungs geschwindigkeit der Laves-Phase aufgrund erhöhter Auflösungs-temperatur durch Erhöhung des Nb-Gehalts festgestellt werden. Allerdings sind weitere

Untersuchungen zur Ausscheidungsentwicklung von 2 % Mo- und 2 % W- und unterschiedlich hoch Nb-legierten Varianten nötig, um eine sichere abschließende Aussage über den Einfluss erhöhter Nb-Gehalte auf die Ausscheidungsentwicklung treffen zu können.

- Einfluss des Legierungselementes Si auf die Ausscheidungsentwicklung bei den Laborschmelzen LB2500XX

Neben dem in Kapitel 5.1.3 bereits erwähnten Einfluss des Elements Si auf die Auflösungstemperatur der Laves-Phase in der Laborschmelze LB250023 (Al, W) kann Si zur Beschleunigung der Ausscheidung führen [77, 80, 85, 86]. Aufgrund gleichzeitiger Änderung des Nb- und Si-Gehalts ist eine separate Ermittlung des in der Literatur erwähnten Si-Effekts auf die Entwicklung der Laves-Phase nicht möglich. Aufgrund der im Vergleich zur Laves-Phase hohen Hochtemperaturstabilität und der in der Literatur [78] beschriebenen Förderung der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase durch Zulegieren von Si wäre eine Untersuchung des Si-Einflusses auf die Ausscheidung der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase jedoch interessant.

5.1.5 Auslagerung bei 500 °C für 5000 h

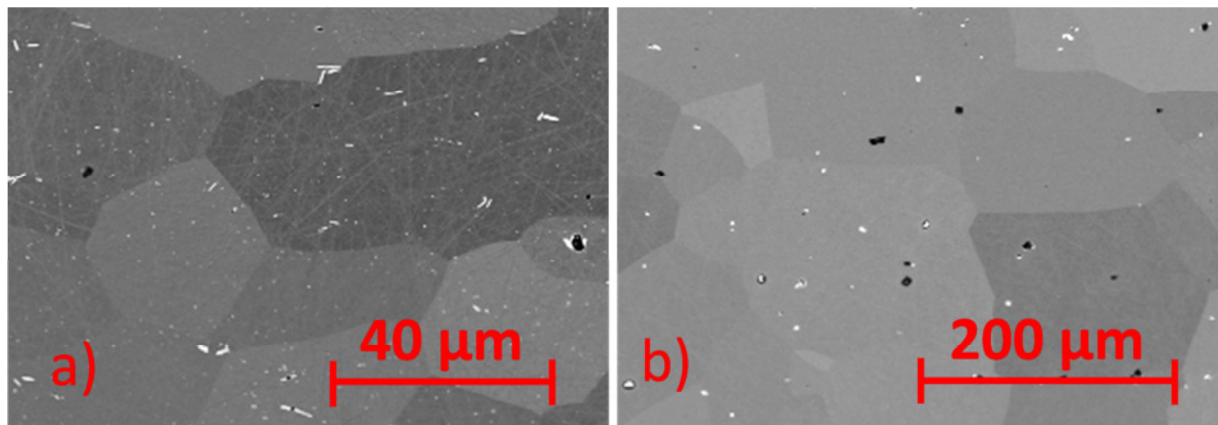


Abbildung 51: REM Aufnahme, Auslagerung bei 500 °C für 5000 h, a) 1.4521 (Mo), b) Crofer 22H

Alle in Tabelle 6 abgebildeten Werkstoffe wurden einer Auslagerung bei 500 °C bis 5000 h unterzogen. Die Bildung der Sigma-Phase oder Entmischung der Elemente Fe und Cr (475 °C-Versprödung) konnte mittels Analyse im Lichtmikroskop und stichprobenartiger Analysen im REM bei keinem Werkstoff festgestellt werden. Exemplarisch sind die Gefüge der Werkstoffe 1.4521 (Mo) und Crofer 22H in Abbildung 51 dargestellt.

5.2 Mechanische Charakterisierung

5.2.1 Warmzugversuche

Aufgrund geringer Materialmengen vor allem der Laborschmelzen wurde jeder Versuch meist nur einmal je Werkstoff durchgeführt. Eine gute Reproduzierbarkeit der Warmzugversuche zeigt die Übereinstimmung der vier Warmzugversuche bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s an Proben eines Bleches der Laborschmelze LB250027 (Mo, vergleichbar zu LB250033 (Mo), Abbildung 52).

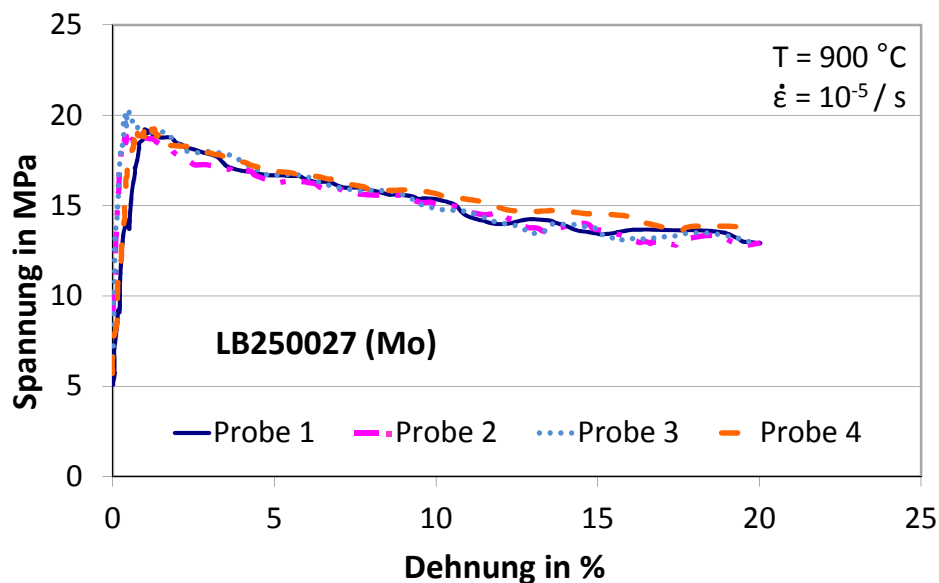


Abbildung 52: Zugverfestigungskurven von vier unterschiedlichen Proben eines Bleches der Laborschmelze LB250027 (Mo) (vergleichbar mit LB250033 (Mo)) im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s

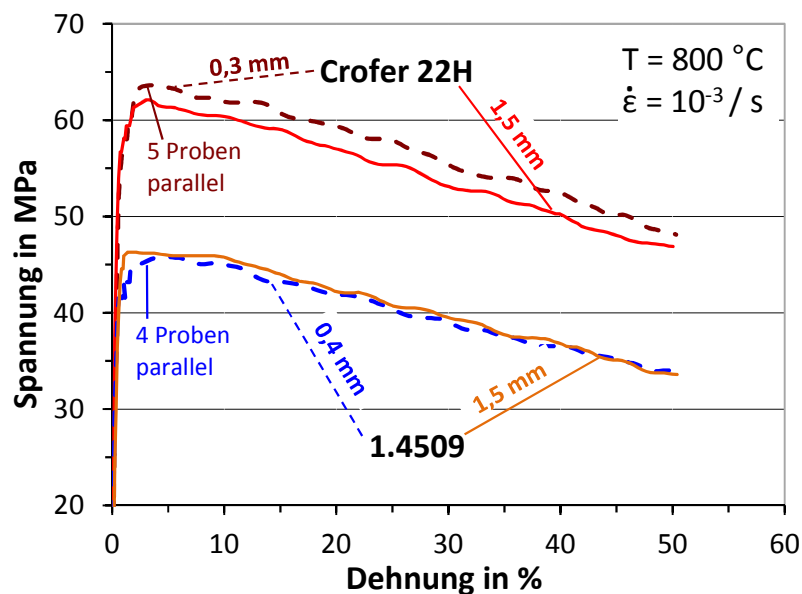


Abbildung 53: Verfestigungskurven beim Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrates 10^{-3} / s an den Werkstoffen Crofer 22H und 1.4509 mit 0,3 - 0,4 mm und 1,5 mm Blechdicken

Wegen der geringen Festigkeiten ferritischer Werkstoffe bei hohen Versuchstemperaturen und der geringen Blechdicken der Werkstoffe für Hochtemperaturwärmeübertrager wurden Stapel aus 3-5 parallelen, 0,25-0,4 mm dicken Blechen in Warmzugversuchen untersucht. Die Verfestigungskurven der Blechdicken 0,25-0,4 mm und 1,5 mm im Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrates 10^{-3} / s zeigen je Werkstoff eine gute Übereinstimmung (Abbildung 53). Die ermittelten Zugfestigkeiten bei 800 °C mit einer Dehnrates von 10^{-3} /s sind im Vergleich zu Angaben in der Literatur (1.4509: 42 MPa [24], Crofer 22H: 55 MPa [21]) 7-13 % höher.

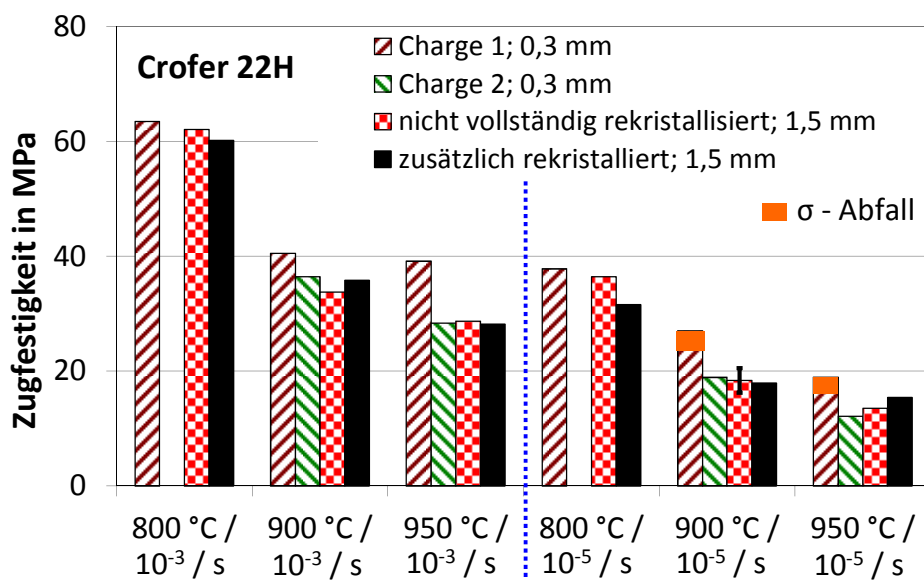


Abbildung 54: Zugfestigkeiten der Crofer 22H-Chargen bei Warmzugversuchen bei 800 °C, 900 °C, 950 °C mit den Dehnrates 10^{-3} / s und 10^{-5} / s

Die Zugfestigkeiten zweier Chargen des Werkstoffs Crofer 22H in Warmzugversuchen bei 800 °C, 900 °C, 950 °C mit den Dehnrates 10^{-3} / s und 10^{-5} / s (Abbildung 54) sinken mit steigender Temperatur und sinkender Verformungsgeschwindigkeit (10^{-5} / s). Der dargestellte Spannungsabfall wird in Abbildung 56 erläutert. In den dazugehörigen Ausscheidungsuntersuchungen der Charge 1 (Dicke 0,3 mm, im Anlieferungszustand und nach Warmzugversuchen (Abbildung 55)) ist die Entstehung vieler, feiner Ausscheidungen im Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrates 10^{-3} / s zu erkennen. Mit steigender Temperatur und Versuchszeit (17 h, Dehnrates 10^{-5} / s) kann eine starke Verringerung der Ausscheidungsanzahl festgestellt werden. Die verformungsgeschwindigkeitsabhängigen Erholungsprozesse in Metallen bei hohen Temperaturen, sogenannte Viskoplastizität [33], und die stärkere Verringerung der Ausscheidungsanzahl durch erhöhte Versuchsdauer (Abbildung 55) können die tieferen Zugfestigkeiten bei der Dehnrates 10^{-5} / s im Vergleich zur Dehnrates 10^{-3} / s (Abbildung 54) erklären. Die Verringerung der Zugfestigkeit mit steigender Temperatur kann mit verstärkter Erholung aufgrund erhöhter Diffusionsgeschwindigkeiten

(Gl. 1) und sinkenden Ausscheidungsanzahlen (Abbildung 55) erklärt werden. Die im Anlieferungszustand vorliegenden, sehr feinen Ausscheidungen (Abbildung 55) könnten vom Typ $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ sein. Deren höhere Auflösungstemperatur (siehe Kapitel 5.1.3) und geringe Vergrößerung (siehe Kapitel 5.1.4.2 b) könnte bei der Rekristallisationswärmebehandlung ($1050\text{ °C} / 4\text{ min}$, Tabelle 7) zur unvollständigen Auflösung der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase geführt haben. Die Behinderung der Korn- und Subkorngrenzenbewegung durch diese feinen Ausscheidungen könnte zur Entstehung des sehr feinen Gefüges (Tabelle 12: Korngröße $24\text{ }\mu\text{m}$) geführt haben. Dies sollte in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

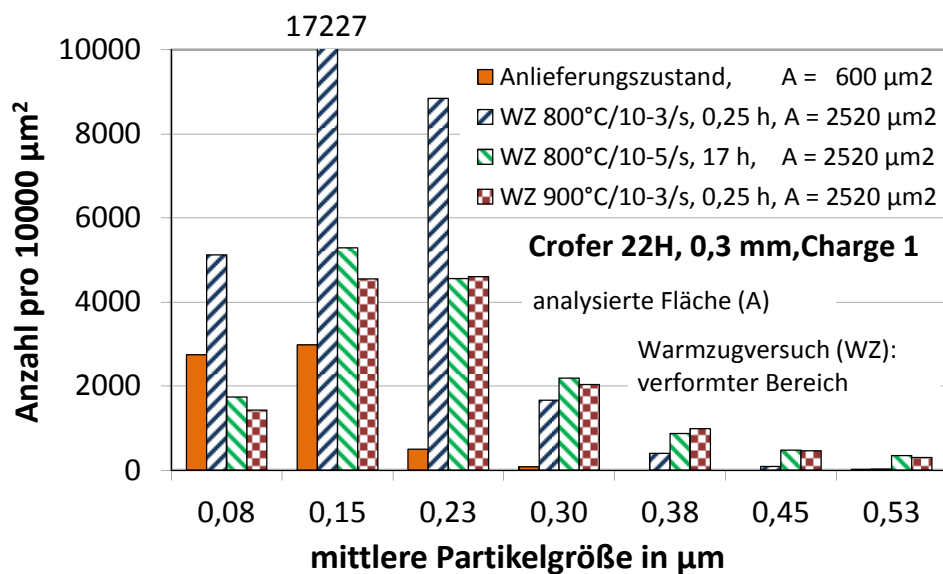


Abbildung 55: Ausscheidungsverteilungen im Gefüge der Charge 1 des Werkstoffs Crofer 22H, Dicke 0,3 mm im Anlieferungszustand und nach Warmzugversuchen

Die Zugfestigkeiten bei Warmzugversuchen bei 800 °C (Abbildung 54) zeigen keine deutlichen Unterschiede verschiedener Chargen und Blechdicken. In Warmzugversuchen bei 900 °C und 950 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ und 950 °C mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ zeigt die Charge 1 (Dicke $0,3\text{ mm}$) deutlich höhere Zugfestigkeiten, welche auf ein im Anlieferungszustand zusätzlich mit Ausscheidungen stabilisiertes, feinkörniges Gefüge mit höherer Ausscheidungsichte (Tabelle 14, Abbildung 55) zurückgeführt werden könnte. Dies wird detaillierter im folgenden Abschnitt beschrieben. Die Charge 2 (Dicke $0,3\text{ mm}$) dagegen zeigt bei allen Warmzugversuchen aufgrund ähnlicher Korngröße und ähnlichem Ausscheidungs Zustand (Tabelle 14) ähnliches Verformungsverhalten wie die nicht vollständig rekristallisierte Charge der Dicke $1,5\text{ mm}$. Die höhere Festigkeit des feinkörnigen Gefüges (Charge 1, Dicke $0,3\text{ mm}$) im Vergleich zum grobkörnigen Gefüge (nicht vollständig rekristallisierte und die zusätzlich bei 1075 °C für $2,5\text{ min}$ rekristallisierte Charge, Korngröße $136\text{ }\mu\text{m}$) könnte auf verstärkte Stabilisierung der Korngrenzen durch Ausscheidungen [33] zurückgeführt werden.

Tabelle 14: Ausscheidungszustand und Korngrößen der Crofer 22H-Chargen verschiedener Dicken

Crofer 22H - Charge	Blechdicke	Korngröße in μm	Ausscheidungen
Charge 1	0,3	24	viele, feine Ausscheidungen
Charge 2	0,3	48	
nicht vollständig rekristallisiert	1,5	42	wenige, feine Ausscheidungen in Blechmitte
zusätzlich rekristallisiert 1075 °C / 2,5 min	1,5	136	

Die ähnlichen Festigkeiten (Abbildung 54) bei ähnlicher Korngröße (Tabelle 14) der Charge 2 (Dicke 0,3 mm) und der lediglich in der Blechmitte unvollständig rekristallisierten Variante (Dicke 1,5 mm) zeigen die Unabhängigkeit der Werkstoffeigenschaften von der Blechdicke bei ähnlichem Gefüge, weshalb im Folgenden nur Bleche der Dicke 1,5 mm beschrieben werden.

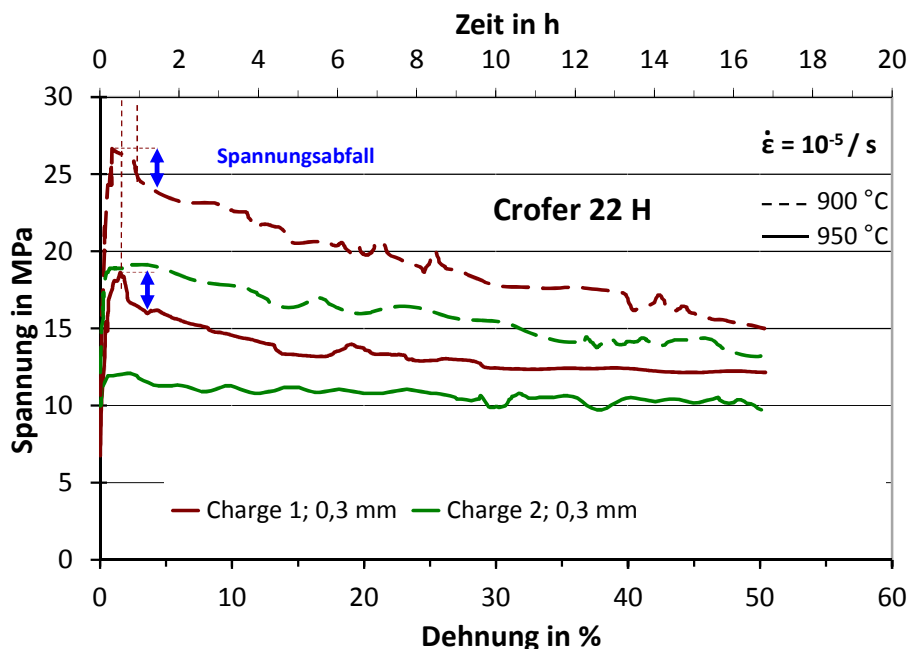


Abbildung 56: Verfestigungskurven aus Warmzugversuchen bei 900 °C und 950 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ an den Crofer 22H-Chargen mit 0,3 mm Blechdicke

Die Charge 1 des Werkstoffes Crofer 22H der Dicke 0,3 mm zeigt bei Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ nach 1h und bei 950 °C nach 0,5 h Versuchszeit einen starken Spannungsabfall nach Erreichen der Zugfestigkeit (Abbildung 56). Anschließend tritt eine teilweise Annäherung der Spannung-Dehnung-Verläufe an die Kurven der Charge 2 auf. Ausscheidungsanalysen des Gefügestandes der Charge 1 vor dem Spannungsabfall (10 min) im Warmzugversuch bei 950 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Abbildung 57) zeigen sehr hohe Mengen sehr feiner Ausscheidungen. Aufgrund der geringen Korngröße wurde zur Verringerung des Analyseaufwandes auf eine Differenzierung zwischen Korngrenzen und Korninnerem verzichtet. Das Gefüge nach dem Spannungsabfall (Abbildung 57: schraffiert,

80 min Versuchszeit) zeigt eine starke Verringerung der Anzahl und Fläche sehr feiner Ausscheidungen, wodurch der starke Spannungsabfall und die starke Verringerung der Festigkeit bis zum Versuchsende erklärt werden kann. Ein starker Spannungsabfall wird bei Versuchen mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ aufgrund kürzerer Warmzugversuchsdauer (15 min) nicht beobachtet (Abbildung 54).

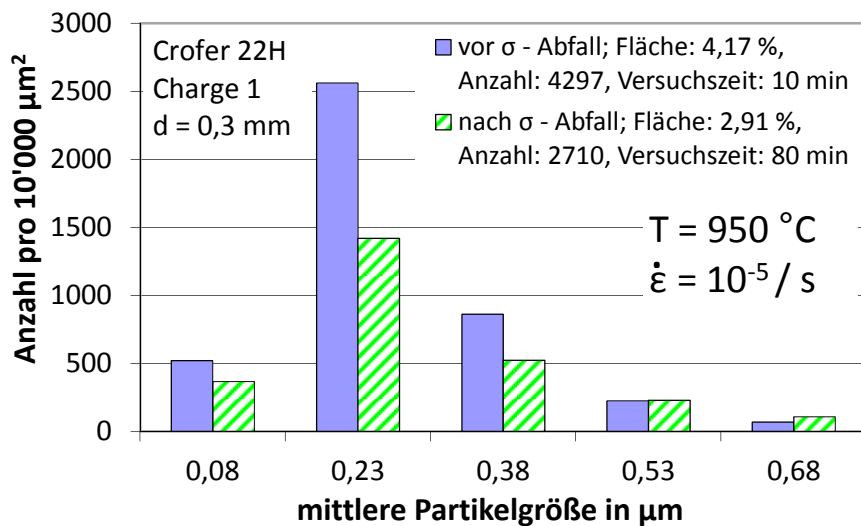


Abbildung 57: Ausscheidungsverteilungen im gesamten Gefüge (KI + KG) der Charge 1 des Werkstoffs Crofer 22H, Dicke 0,3 mm, nach Warmzugversuchen bei 950 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ vor (10 min) und nach (80 min) starkem Spannungsabfall

5.2.1.1 Dynamische Reckalterung

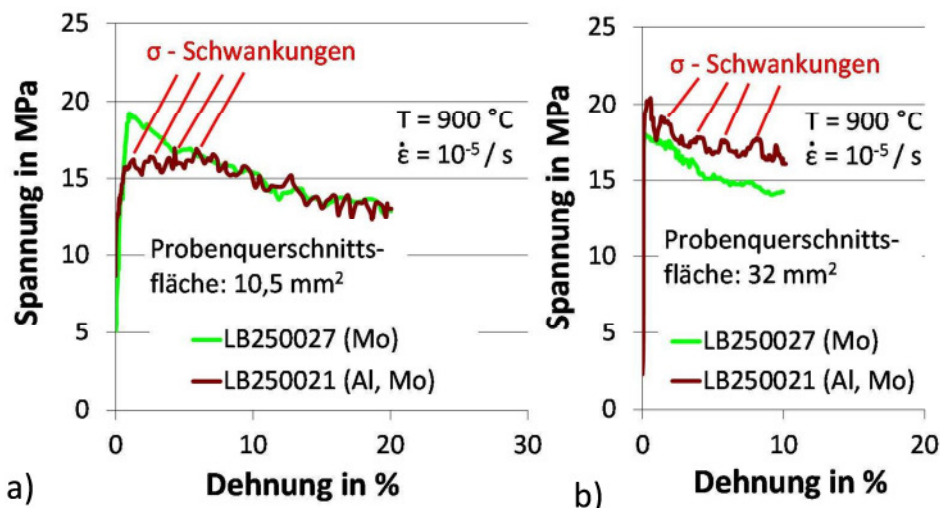


Abbildung 58: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven der Laborschmelzen LB250027 (Mo) und LB250021 (Al, Mo) im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$: a) Flachzugproben (Probenquerschnittsfläche $A = 10,5 \text{ mm}^2$), b) Rundproben ($A = 32 \text{ mm}^2$)

Die Laborschmelze LB250021 (Al, Mo) (vergleichbar mit LB250030 (Al, Mo)) zeigt im Vergleich zur Laborschmelze LB250027 (Mo) (vergleichbar mit LB250033 (Mo)) (Abbildung

58 a) eine sägezahnförmige Spannung-Dehnung-Kurve. Diese Spannungsschwankungen können möglicherweise auf dynamische Reckalterung, welche bereits für Fe-Cr-Al-Legierungen bei Temperaturen bis 600 °C beschrieben wurde [42, 43, 119], zurückgeführt werden. Dynamische Reckalterung bei 900 °C könnte bei den hier untersuchten Werkstoffen durch Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit von Al durch Wechselwirkung mit anderen Legierungselementen wie Nb, Mo oder W hervorgerufen werden [33]. Aufgrund geringer Festigkeiten der Werkstoffe bei diesen Versuchsbedingungen (900 °C, Dehnrate $10^{-5} / \text{s}$, $A = 10,5 \text{ mm}^2$) und der dadurch sehr geringen entstehenden Kräfte könnten die Schwankungen auch aus Instabilitäten der Maschinenregelung resultieren. Um dies zu überprüfen, wurden Versuche an Rundproben mit größerem Querschnitt ($A = 32 \text{ mm}^2$) an den gleichen Werkstoffen mit den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Da der Werkstoff LB250021 (Al, Mo, $A = 32 \text{ mm}^2$) in Abbildung 58 b auch in dieser Probengeometrie, bei der wesentlich höhere Kräfte auftreten, starke Spannungsschwankungen zeigt, konnten Instabilitäten der Maschinenregelung als Ursache der gezackten Messkurven ausgeschlossen werden.

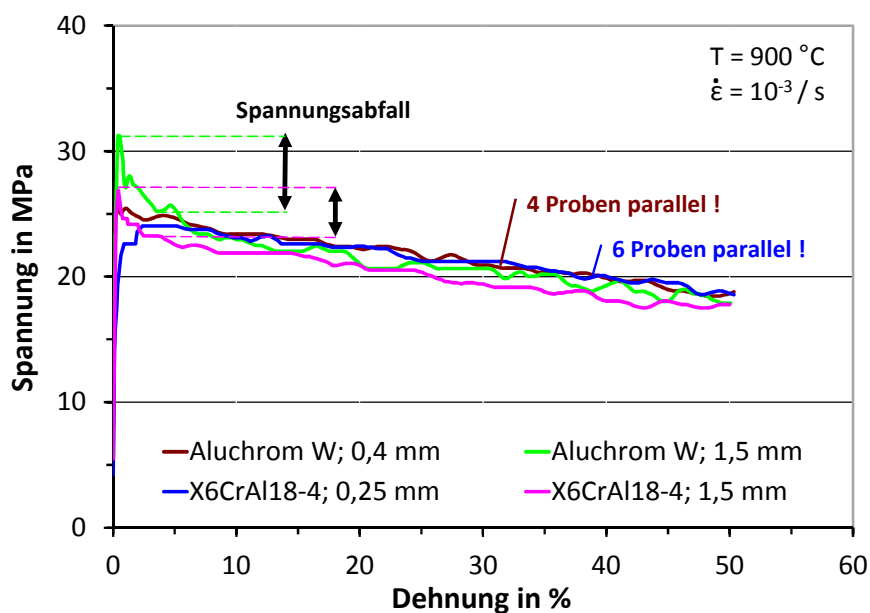


Abbildung 59: Verfestigungskurven der Werkstoffe Aluchrom W und X6CrAl18-4 unterschiedlicher Blechdicke im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrate $10^{-3} / \text{s}$

In den Verfestigungskurven der Standardwerkstoffe für Hochtemperaturwärmeübertrager Aluchrom W und X6CrAl18-4 treten bei den Blechdicken 1,5 mm im Gegensatz zu 0,3 mm Blechdicke zu Beginn der Warmzugversuche bei 900 °C mit der Dehnrate $10^{-3} / \text{s}$ starke Spannungsabfälle auf (Abbildung 59). Diese einmaligen Spannungsabfälle könnten auf die schon oben erwähnte dynamische Reckalterung durch Al zurückgeführt werden: Zu Beginn der Verformung werden hohe Verformungsgeschwindigkeiten durch wenige, sich schnell

bewegende Versetzungen realisiert. Aufgrund einer höheren Geschwindigkeit der Versetzungen im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit von Al wird die Bewegung der Versetzungen durch dynamische Reckalterung gehemmt, was zu einem Anstieg der Spannung führt. Mit zunehmender Verformung entstehen höhere Versetzungsdichten, was eine Verringerung der mittleren Versetzungsgeschwindigkeit und dadurch Verringerung der Festigkeit aufgrund geringerer dynamischer Reckalterung durch Al bewirkt. Dies sollte in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

5.2.1.2 Verfestigungsanteil der Ausscheidungen bei Warmzugversuchen

Die Ausscheidungsentwicklung in Gefügen nach Warmzugversuchen bei 800 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Versuchszeit 17 h) wurde in verformten Bereichen der Zugproben untersucht. In Tabelle 15 sind die Mengen und Größen der Ausscheidungen und die daraus laut Gl. 6 berechneten Abstände zwischen den Ausscheidungen dargestellt. Die im Vergleich zur Laborschmelze LB2229 (W) kleineren Partikeldurchmesser des Werkstoffs 1.4509 könnten durch geringeres Wachstum aufgrund fehlender Laves-Phasen bildender Elemente wie W und höhere Mengen der Phase $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ (siehe Kapitel 5.1.4.2 b) entstanden sein. Die Laborschmelze LB2230 (Al, W) zeigt ca. $\frac{1}{4}$ der Ausscheidungsanzahl im Vergleich zu LB2229 (W). Das widerspricht den Ergebnissen der Untersuchungen der Ausscheidungsentwicklung am vollständig lösungsgeglühten Zustand bei 900 °C (Abbildung 41), welche ca. ein Verhältnis von 1:2 zeigten.

Tabelle 15: Ausscheidungsmengen, Partikelradien und Abstände zwischen Partikeln im gesamten Gefüge verformter Bereiche der Proben der Werkstoffe 1.4509, LB2229 (W) und LB2230 (Al, W) nach Warmzugversuchen bei 800 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$

WZ 800 °C / $10^{-5} / \text{s}$	Anzahl / 10000 μm^2	r in μm	Abstand l in μm
LB2229 (W)	3359	0,13	0,97
1.4509	3157	0,09	1,00
LB2230 (Al, W)	840	0,24	1,95

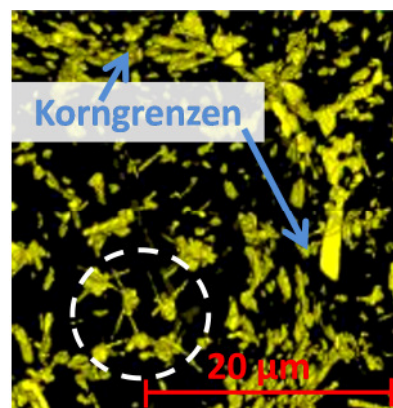


Abbildung 60: Tomographieaufnahmen der Laborschmelze LB2230 (Al, W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Versuchszeit 17 h): große Ausscheidungen mit dünnen stabförmigen „Auswüchsen“

Tomographische Untersuchungen des Gefüges mittels FIB nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Abbildung 60) zeigen massiv dekorierte Korngrenzen und große, runde Ausscheidungen, an denen dünne, stabförmige „Auswüchse“ (gestrichelter

Kreis) entstanden sind. Die in Kapitel 5.1.3 beschriebene, im Vergleich zur Simulation höhere, experimentell ermittelte Auflösungstemperatur der Laves-Phase (Tabelle 13) deutet auf einen aufgrund zu niedrig angesetzter Lösungsglühparameter (Tabelle 7: 1050 °C, 4 min) unzureichend lösungsgeglühten Anlieferungszustand der Laborschmelze LB2230 (Al, W) hin und erklärt die geringe Ausscheidungsanzahl in LB2230 (Al, W) (Tabelle 15).

Vergleichende Abschätzungen der Verfestigungsanteile der Ausscheidungen nach Orowan [54] in Gefügen nach Warmzugversuchen bei 800 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Abbildung 61, Versuchszeit 17 h) des Werkstoffs 1.4509 sowie der Laborschmelzen LB2229 (W) und LB2230 (Al, W) (Tabelle 14) nach Gl. 3 ergaben Verhältnisse von $R_{\text{LB2229 (W)}} / R_{1.4509} = 1,11$ und $R_{\text{LB2230 (Al, W)}} / R_{\text{LB2229 (W)}} = 0,55$. Auf Basis dieser Abschätzungen und der Tendenzen aus der Untersuchung der Ausscheidungsentwicklung bei 900 °C (Abbildung 41, 800 °C, langsamere Auflösung durch geringere Diffusionsgeschwindigkeit, Vergleiche Gl. 1) könnten die Verformungskurven in Abbildung 61 wie folgt interpretiert werden:

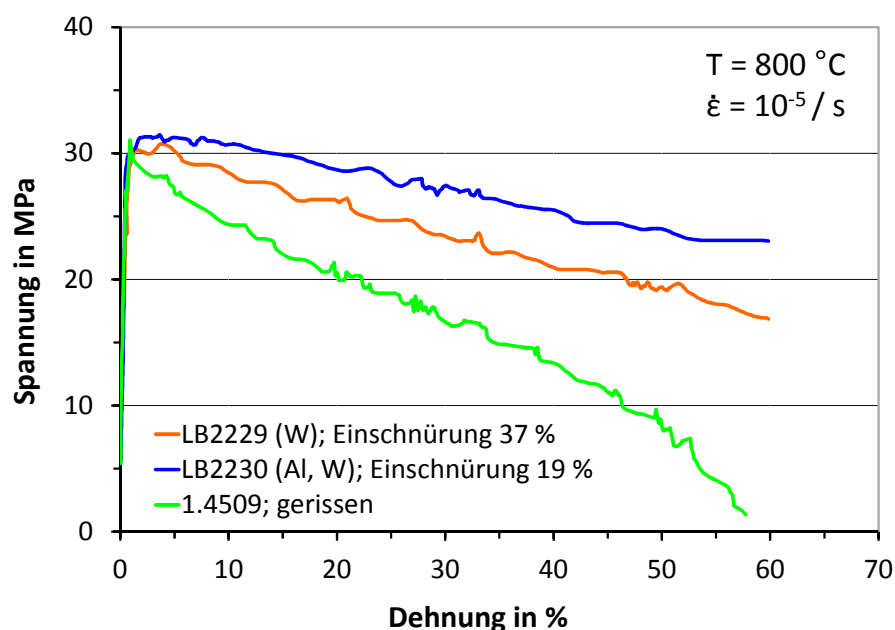


Abbildung 61: Verfestigungskurven unterschiedlich ausscheidungsverfestigter Werkstoffe bei Warmzugversuchen bei 800 °C mit der Dehnrates von $10^{-5} / \text{s}$

Der stärkere Abfall der Verfestigungskurve (Einschnürung und Bruch der Probe) des Werkstoffs 1.4509 kann durch geringere Behinderung der Versetzungsbewegung durch geringere Mengen und kleinere Durchmesser der Ausscheidungen gegenüber LB2229 (W) ($R_{\text{LB2229 (W)}} / R_{1.4509} = 1,11$) sowie das Fehlen von Mischkristallverfestigung durch W erklärt werden. Die im Vergleich zur Laborschmelze LB2229 (W) höhere Festigkeit und geringere Einschnürung (19 %, LB2229 (W): 37 %) der Laborschmelze LB2230 (Al, W) könnte auf eine

Überkompensation des verringerten Festigkeitsanteils der Ausscheidungen ($R_{LB2230 (Al, W)} / R_{LB2229 (W)} = 0,55$) aufgrund dynamischer Reckalterung durch Al zurückgeführt werden.

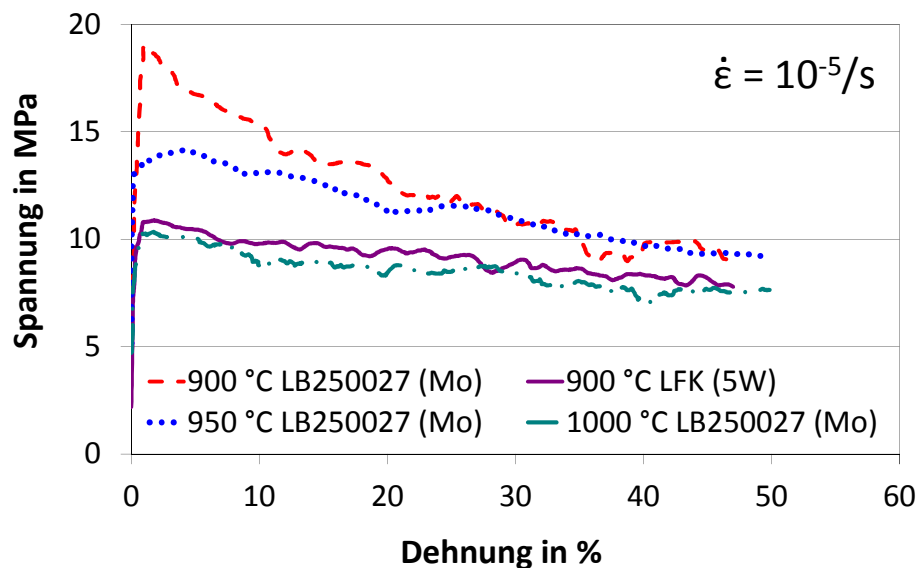


Abbildung 62: Verfestigungskurven des ausscheidungsverfestigten, ferritischen Werkstoffs LB250027 (Mo) in Warmzugversuchen bei 900 °C, 950 °C und 1000 °C und LFK (5W) bei 900 °C mit einer Dehnrates von $10^{-5} / s$

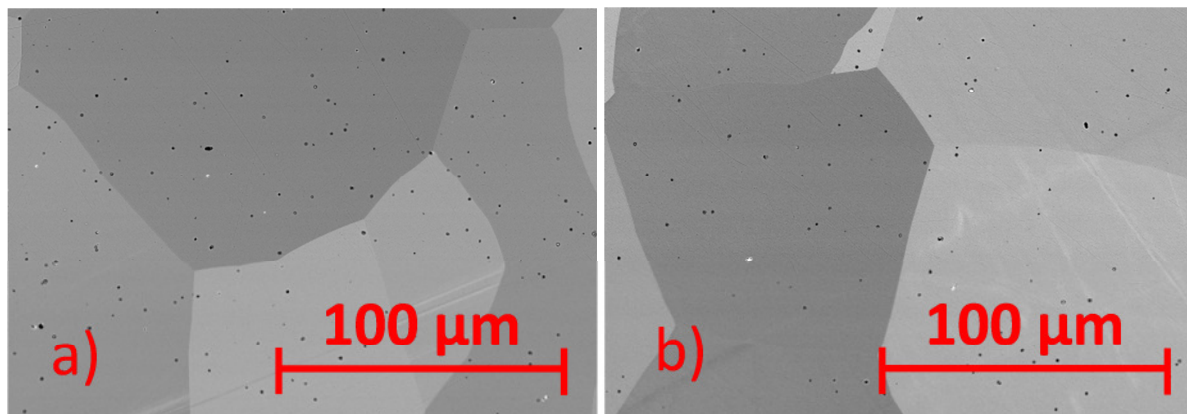


Abbildung 63: Gefüge der Charge LFK (5W) nach Auslagerung bei 900 °C für 1h (a) und 24 h (b)

Neben der Orowanabschätzung kann der Anteil der Ausscheidungsverfestigung aus den Verfestigungskurven der Laborschmelze LB250027 (Mo) (vergleichbar mit LB250033 (Mo)) bei 900 °C, 950 °C und 1000 °C mit einer Dehnrates von $10^{-5} / s$ (Abbildung 62) gedeutet werden. Bei 900 °C zeigt die Laborschmelze LB250027 (Mo) einen Anstieg der Spannung auf 19 MPa und einen anschließenden starken Abfall. Zum Vergleich sind die Ergebnisse eines rein mischkristallverfestigten Werkstoffs (LFK (5W)), welcher bei Auslagerung bei 900 °C bis 24 h keine verfestigenden Ausscheidungen aufweist (Abbildung 63), hinzugefügt, bei dem die Spannung weniger stark ansteigt und die Spannung-Dehnung-Kurve flacher verläuft. Der zuerst stark ansteigende und danach stark abfallende Spannung-Dehnung-Verlauf der Laborschmelze LB250027 (Mo) kann also auf Ausscheidungsverfestigung zurückgeführt

werden, deren Einfluss durch Vergrößerung der Ausscheidungen mit zunehmender Versuchsdauer verringert wird. Bei Erhöhung der Warmzugversuchstemperatur auf 950 °C und 1000 °C sinken die Festigkeiten durch geringere Ausscheidungs- und Mischkristallverfestigung.

5.2.1.3 Zugfestigkeiten neu entwickelter Laborschmelzen bei 900 °C

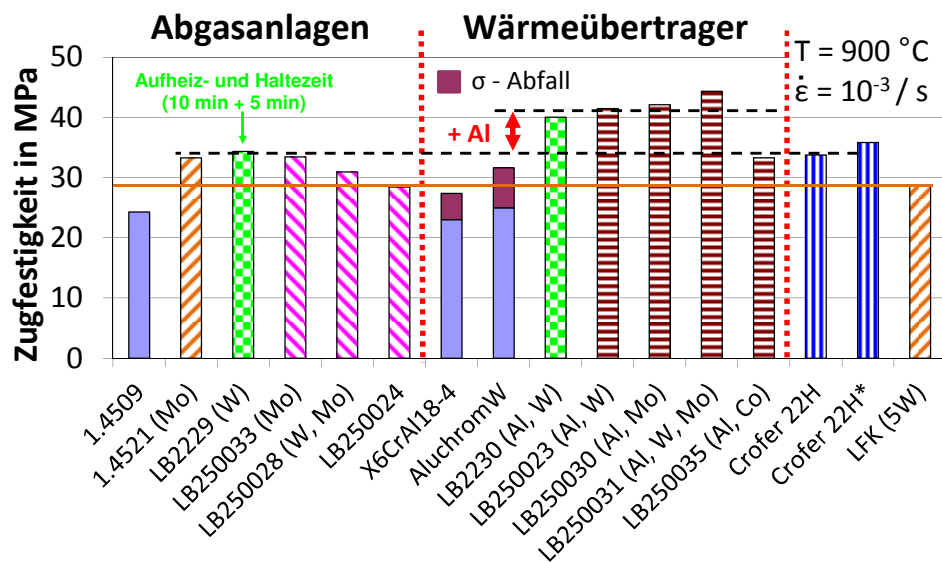


Abbildung 64: Zugfestigkeiten von Werkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen in Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$

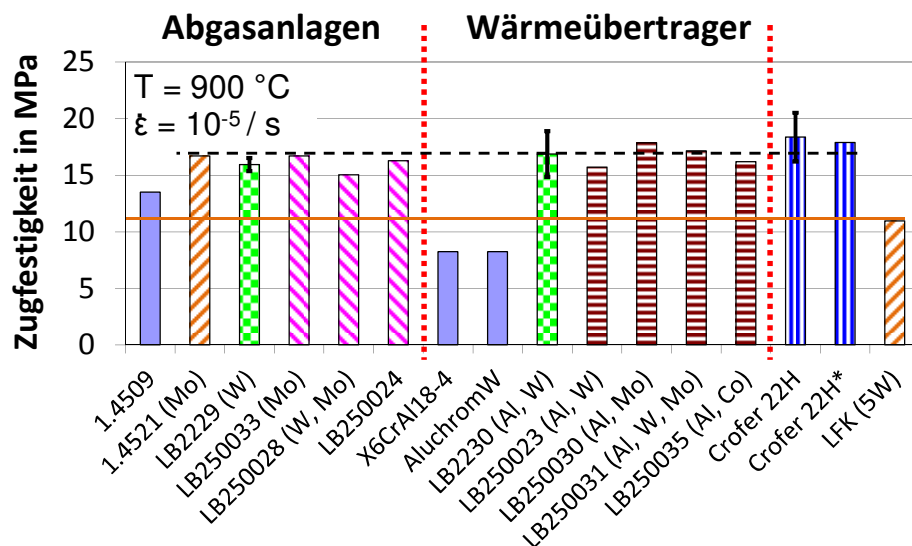


Abbildung 65: Zugfestigkeiten von Werkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen in Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$

Die Zugfestigkeiten aller untersuchten Werkstoffe in Warmzugversuchen bei 900 °C sind für die Dehnraten 10^{-3} / s in Abbildung 64 und für die Dehnraten 10^{-5} / s in Abbildung 65 zusammengestellt. Im Folgenden werden die Werkstoffe entsprechend ihrer geplanten Anwendung verglichen.

a) Werkstoffe für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

In Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnraten 10^{-3} / s (Abbildung 64) weist die Laborschmelze LB2229 ((W), erste Abwandlung des Werkstoffs Crofer 22H) im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 aufgrund höherer Ausscheidungsanzahl (Abbildung 45) und zusätzlicher Mischkristallverfestigung durch 2 % W eine Erhöhung der Zugfestigkeit um 40 % auf. Hier sollte jedoch darauf hingewiesen werden, dass der Warmzugversuch an der Laborschmelze LB2229 (W) in der Universalprüfmaschine Instron 8862 mit 24 kW Halogenlampenofen mit kürzerer Aufheiz- (10 min) und Haltezeit (5 min) durchgeführt wurde, wodurch die Festigkeit des Werkstoffs aufgrund geringerer Zeit zur Vergrößerung / Auflösung (Abbildung 45) der Ausscheidungen erhöht ist. Aufgrund der geringen verfügbaren Werkstoffmengen war eine Wiederholung des Versuches mit Aufheiz- (1,5 h) und Haltezeiten (1,5 h) vergleichbar zu den Versuchen an 1.4509 nicht möglich.

Bei geringerer Dehnraten (10^{-5} / s, Abbildung 65) weist die Laborschmelze LB2229 (W, erste Abwandlung des Werkstoffs Crofer 22H) im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 eine Erhöhung der Festigkeit um 20 % auf.

Die neu entwickelten Laborschmelzen LB250033 (Mo), LB250028 (W, Mo) und LB250024 sowie der Werkstoff 1.4521 (Mo) zeigen bei beiden Dehnraten gegenüber der Laborschmelze LB2229 (W) vergleichbare Zugfestigkeiten.

b) Werkstoffe für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

In Warmzugversuchen bei 900 °C weist die ausscheidungs- (Abbildung 45) und 2 % W-mischkristallverfestigte Laborschmelze LB2230 ((Al, W), erste Abwandlung des Werkstoffs Crofer 22H) im Vergleich zu den Standardwerkstoffen Aluchom W und X6CrAl18-4 nach dem steilen Abfall der Spannung (Abbildung 59) bei der Dehnraten 10^{-3} / s (Abbildung 64) eine Erhöhung der Zugfestigkeit um 60 % und bei der Dehnraten 10^{-5} / s (Abbildung 65) um 100 % auf.

Die neu entwickelten Laborschmelzen LB250023 (Al, W), LB250030 (Al, Mo) und LB250031 (Al, W, Mo) zeigen bei beiden Dehnraten gegenüber der Laborschmelze LB2230 (Al, W) vergleichbare Zugfestigkeiten. Die Laborschmelze LB250035 (Al, Co) weist dagegen bei der Dehnraten 10^{-3} / s eine ca. 15 % geringere und bei der Dehnraten 10^{-5} / s ähnliche Zugfestigkeit auf.

Im Folgenden werden aus den Zugfestigkeiten der Werkstoffe bei Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-3} / s (Abbildung 64) und 10^{-5} / s (Abbildung 65) wesentliche zur Festigkeit beitragende Effekte abgeleitet und diskutiert.

- Ausscheidungsverfestigung

Die mischkristall- und ausscheidungsverfestigten Werkstoffe Crofer 22H (2 % W, 0,5 % Nb, Tabelle 6) und LB2229 ((W); 2 % W, 0,45 % Nb, Tabelle 6) zeigen in Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-3} / s (Abbildung 64) im Vergleich zum mischkristallverfestigten Werkstoff LFK ((5W); 5 % W, Abbildung 63) eine Erhöhung der Zugfestigkeit um 30 %. Bereits nach einstündiger Auslagerung bei 900 °C zeigt die Laborschmelze LB2229 (W) (Abbildung 66, Tabelle 16) eine vollständige Ausscheidung des Elements Nb, wodurch eine in der Literatur beschriebene Nb-Mischkristallverfestigung [31, 65, 81, 102] ausgeschlossen werden kann. Die Festigkeitserhöhung durch Nb, wird, wie an anderen Werkstoffen in der Literatur gezeigt [72], auf die Bildung vieler feiner Ausscheidungen während der Haltezeit (1,5h) vor den Warmzugversuchen zurückgeführt.

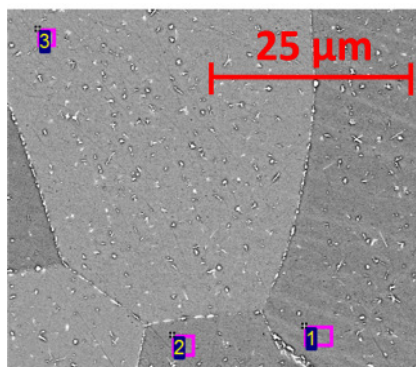


Tabelle 16: chemische Zusammensetzungen der Matrix der Laborschmelze LB2229 (W) nach der Auslagerung bei 900 °C für 1h

	Si	Cr	Fe	Nb	W
P1	0,3	19,6	77,9	0,0	2,3
P2	0,2	19,3	78,1	0,0	2,3
P3	0,2	19,5	77,7	0,0	2,6

Abbildung 66: EDX-Analyse der Laborschmelze LB2229 (W) nach der Auslagerung bei 900 °C für 1h

Eine höhere Ausscheidungsanzahl (Abbildung 45) aufgrund höherer Auflösungstemperatur der Laves-Phase (Tabelle 13) durch höhere Nb-Gehalte der Laborschmelze LB250024 (0,83 % Nb) im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 (0,4 % Nb) führt zu einer Erhöhung der Festigkeit um 20 %.

Der zusätzlich zur Untersuchung hinzugezogene, mit $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phasen hoch ausscheidungs- und Mo-mischkristallverfestigte Werkstoff 1.4521 (Mo) zeigt im Vergleich zur hoch Laves-Phasen-ausscheidungs- und Mo-mischkristallverfestigten Laborschmelze LB250033 (Mo) eine ähnliche Festigkeit.

- neu entwickelte Laborschmelzen mit erhöhter Auflösungstemperatur der Laves-Phase aufgrund der Erhöhung des Nb-Gehalts (LB2500XX)

Die neu entwickelten Laborschmelzen LB2500XX mit erhöhter Auflösungstemperatur der Laves-Phase aufgrund der Erhöhung des Nb-Gehalts (Tabelle 13: 0,7-1,0 % Nb) zeigen im Vergleich zu Crofer 22H (Tabelle 13: 0,5 % Nb) und zu dessen ersten Abwandlungen entsprechend der Anwendungen (LB2229 (W), LB2230 (Al, W), Tabelle 13: 0,45 % Nb) bei den Dehnraten 10^{-3} / s (Abbildung 64) und 10^{-5} / s (Abbildung 65) keine deutlichen Erhöhungen der Zugfestigkeiten. Eine weitere Erhöhung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch Erhöhung des Nb-Gehalts zum Beispiel bei der Laborschmelze LB250030 (Al, Mo, 0,72 % Nb, Tabelle 13) führt zu keiner weiteren Erhöhung der Ausscheidungsanzahl (siehe Kapitel 5.1.4.2) und deshalb zu keiner weiteren Festigkeitssteigerung.

- Mischkristallverfestigung

In Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrate 10^{-3} / s (Abbildung 64) zeigt die Laborschmelze LFK (5W) mit 1,5 Atom-% W (Tabelle 17) im Vergleich zum Standardwerkstoff X6CrAl18-4 mit 8,2 Atom-% Al (Tabelle 17) eine ähnliche Zugfestigkeit (X6CrAl18-4: Festigkeit vor dem steilen Abfall der Spannung (Abbildung 59)). Daraus könnte ein höherer, langzeitstabilerer Mischkristalleffekt von W im Vergleich zur festigkeitssteigernden dynamischen Reckalterung durch Al abgeleitet werden, der auf die gegenüber Al ca. 6-fache Atommasse von W (Tabelle 17) und die dadurch geringere Beweglichkeit der W-Atome bei hohen Temperaturen im Vergleich zu Al-Atomen zurückgeführt werden kann.

Tabelle 17: Atommassen der Elemente [48] und chemische Zusammensetzung der Werkstoffe in Atom-%

	Fe	Cr	Si	Nb	Al	W	Mo
Atommasse in u	55,8	52,0	28,1	92,9	26,9	183,8	96,0
Legierung							
LB250023	72,2	19,6	0,2	0,6	6,9	0,6	
LB250030	72,3	19,0	0,6	0,4	6,5		1,1
X6CrAl18-4	72,9	18,5	0,3		8,2		
LFK(5W)	73,5	24,5	0,5			1,5	

Die Laborschmelzen LB250023 (Al, W) mit 2 % W und LB250030 (Al, Mo) mit 2 % Mo erreichen in Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrate 10^{-3} / s (Abbildung 64) ähnliche Zugfestigkeiten. Aufgrund etwa doppelter Anzahl von Mo-Atomen der Laborschmelze LB250030 (Al, Mo) im Vergleich zu W-Atomen der Laborschmelze LB250023 (Al, W) (Tabelle 17) kann in Übereinstimmung mit quantenmechanischen Simulationen bei 0 K [47] auch bei 900 °C ein höherer Mischkristalleffekt von W abgeleitet werden.

Eine Wechselwirkung der mischkristallverfestigenden Elemente W und Mo [33] bei der Laborschmelze LB250028 (W, Mo) kann aufgrund ähnlicher Zugfestigkeiten im Vergleich zur Laborschmelze LB250033 (Mo) bei Warmzugversuchen bei 900 °C (Abbildung 64 und Abbildung 65) nicht festgestellt werden. Die im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ (Abbildung 65) im Vergleich zu den Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB250030 (Al, Mo) höhere Zugfestigkeit der Laborschmelze LB250031 (Al, W, Mo) kann auf höhere W- und Mo-Gehalte (Tabelle 6, W+Mo = 3 %; LB250023 (Al, W): 2 % W, LB250030 (Al, Mo): 2 % Mo) zurückgeführt werden.

Zulegieren von Co bei der Laborschmelze LB250035 (Al, Co) führt im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ (Abbildung 65) im Vergleich zum Zulegieren von W- oder Mo bei den Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB250030 (Al, Mo) zu deutlich geringerer Zugfestigkeit.

Vermutlich bewirkt dynamische Reckalterung aufgrund einer Wechselwirkung der mischkristallverfestigenden Elemente W und / oder Mo mit Al, vergleichbar zu Ergebnissen bei Warmzugversuchen bei 800 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ an LB2229 (W) und LB2230 (Al, W) in Kapitel 5.2.1.1, bei Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ bspw. bei der Laborschmelze LB250030 (Al, Mo) im Vergleich zur Laborschmelze LB250033 (Mo) trotz geringerer Ausscheidungsverfestigung (Abbildung 45) eine Erhöhung der Zugfestigkeit um 25 %.

- Mischkristallverfestigung in Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit

In Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ (Abbildung 64, horizontale Linie) weist der mischkristallverfestigte (Abbildung 63) Werkstoff LFK (5W) eine höhere Zugfestigkeit als der ausscheidungsverfestigte Standardwerkstoff 1.4509 und eine zur ausscheidungsverfestigten Laborschmelze LB250024 vergleichbare Zugfestigkeit auf. Bei geringerer Verformungsgeschwindigkeit (Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$, Abbildung 65, horizontale Linie) zeigt der Werkstoff LFK (5W) im Vergleich zum ausscheidungsverfestigten Standardwerkstoff 1.4509 und zur ausscheidungsverfestigten Laborschmelze LB250024 eine deutlich geringere Zugfestigkeit. Ähnliche Verringerungen der Zugfestigkeit mit geringerer Verformungsgeschwindigkeit können bei allen mischkristallverfestigten Werkstoffen beobachtet werden. Al_2O_3 -bildende, ausscheidungs- und mischkristallverfestigte Laborschmelzen (Anwendung: Hochtemperaturwärmeübertrager) zeigen im Vergleich zu ähnlichen, Cr_2O_3 -bildenden Laborschmelzen (Anwendung: Pkw-Abgasanlagen) bei Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ im Gegensatz zu Warmzugversuchen mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ (Abbildung 64) nur noch ähnliche Zugfestigkeiten. Dies könnte auf einen sinkenden Mischkristalleffekt bei verringerter Verformungsgeschwindigkeit hindeuten.

Zahlreiche weitere Warmzugversuche wurden bei 800-1000 °C mit Dehnraten 10^{-3} / s und 10^{-5} / s an Blechproben mit Dicken von 0,3 mm, 1,5 mm und 6,4 mm durchgeführt. Die Zugfestigkeiten sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Zugfestigkeiten von 800-1000 °C mit Dehnraten 10^{-3} / s und 10^{-5} / s an Blechproben mit Dicken von 0,3 mm, 1,5 mm und 6,4 mm

Material	Blechdicke in mm	800 °C / 10^{-3} / s	900 °C / 10^{-3} / s	950 °C / 10^{-3} / s	800 °C / 10^{-5} / s	900 °C / 10^{-5} / s	950 °C / 10^{-5} / s	1000 °C / 10^{-5} / s
1.4509	1,5	47,3	24,3	20,3	31,1	13,5	9,5	
X6CrAl18-4	1,5	49,6 (-3,6)***	27,4 (-4,4)***	23,4 (-4,4)***	16,5	8,3	9,6	
Aluchrom W	1,5	52,3 (-5,3)***	31,7 (-6,7)***	25,1 (-4,1)***	19,3	8,3	9,8	
LB2229 (W)	1,5		34,3		30,5	15,9 ($\pm 0,6$)**	13,8	
LB2230 (Al, W)	1,5		40,0		31,3	16,9 ($\pm 2,0$)**	13,3	
Crofer 22H	1,5	62,1	33,8	28,7	36,5	18,4 ($\pm 2,2$)**	13,5	
Crofer 22H*	1,5	60,2	35,8	28,2	31,6	17,9	15,1 ($\pm 2,0$)**	11,1
LB250023 (Al, W)	1,5		41,5			15,7		
LB250030 (Al, Mo)	1,5		42,1			17,9	14,1	9,5
LB250031 (Al, W, Mo)	1,5		44,3			17,1		
LB250035 (Al, Co)	1,5		33,3			16,2		
LB250033 (Mo)	1,5		33,4			16,7	14,2	10,3
LB250028 (W, Mo)	1,5		30,9			15,0		
LB250024	1,5		28,4			16,3		
1.4521 (W)	1,5		33,3			16,7		
LFK (5W)	3		28,6			11,0		
1.4509	0,4	46,5	24,9	17,4	29,0	15,0	8,7	
X6CrAl18-4	0,25	50,6 (-2,6)***	24,0	21,2	21,1	12,7	8,5	
Aluchrom W	0,4	51,7 (-3,2)***	25,8 (-0,9)***	25,0 (-2,0)***	18,5	11,4	10,8	
LB2229	0,3					19,3		
LB2230(Al)	0,3					19,9		
Crofer 22H	0,3	63,5	40,5	39,2	37,8	27,0 (-3,0)***	18,9 (-2,9)***	
Crofer 22H****	0,3		36,5	28,4		18,9	12,2	
1.4509	6,4					10,5		
X6CrAl18-4	6,4					12,6 (-2,6)***		
LB2229 (W)	6,4					15,9 ($\pm 0,7$)**		
LB2230 (Al, W)	6,4					19,7		
Crofer 22H	6,4					16,2		
* zusätzlich rekristallisiert bei 1075 °C für 2,5 min)			** Standard - Abweichung bei mehreren Versuchen					
*** schneller Spannungsabfall zu Beginn des Versuchs			**** Charge 2					

5.2.1.4 Einfluss der Mikrostrukturveränderung durch Langzeitauslagerung bei 900 °C auf die Warmzugeigenschaften

Zur Bestimmung der Auswirkung der Mikrostrukturveränderung durch Langzeitauslagerung auf die Warmzugeigenschaften wurden Versuche an Proben nach Auslagerung bei 900 °C für 600 h durchgeführt. In Warmzugversuchen bei 900 °C mit den Dehnraten 10^{-3} / s (Abbildung 67, Linien) und 10^{-5} / s (Abbildung 68, Linien) zeigen die ausgelagerten Werkstoffe im Vergleich zum Anlieferungszustand (gestrichelt) aufgrund geringerer Ausscheidungsanzahl (Abbildung 45) eine geringere Festigkeit. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen an anderen ausscheidungsverfestigten Werkstoffen in der Literatur [72]. Im Vergleich zum Anlieferungszustand des mischkristallverfestigten Werkstoffs LFK (5W, Abbildung 63) werden aber aufgrund der Fixierung der Korngrenzen (Abbildung 42:

Ausscheidungsentwicklung auf Korngrenzen bspw. bei LB2229 (W) vergleichbar zu LB250033 (Mo)) dennoch höhere Festigkeiten erreicht.

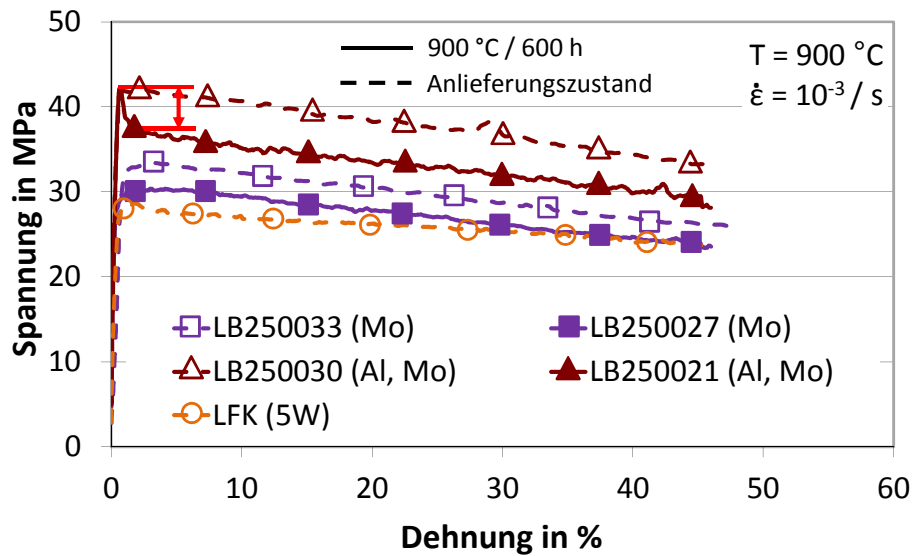


Abbildung 67: Verfestigungskurven von Werkstoffen im Anlieferungszustand (gestrichelt) und überalterten Zustand (Linien, 900 °C / 600 h) im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrade $10^{-3} / s$

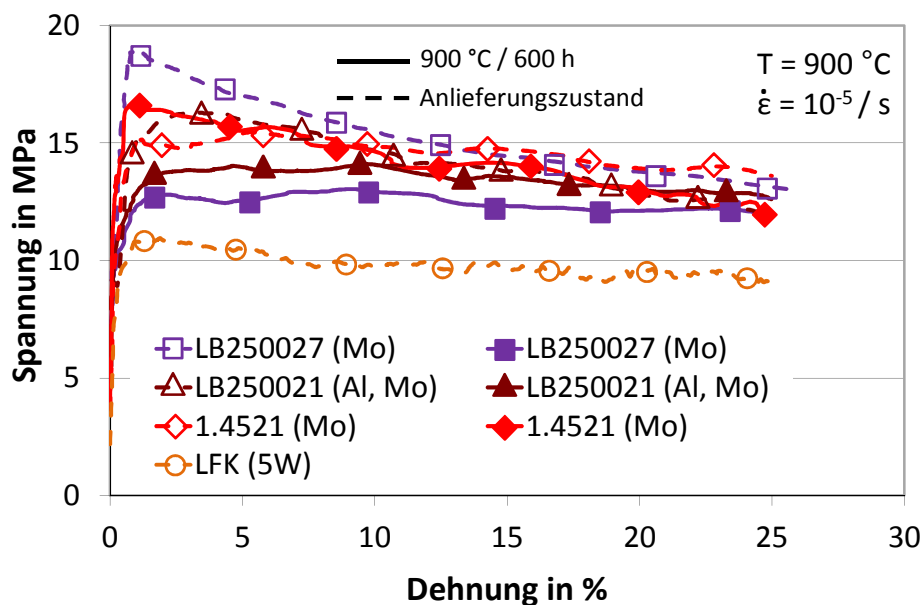


Abbildung 68: Zugverfestigungskurven von Werkstoffen im Anlieferungszustand (gestrichelt) und überalterten Zustand (Linien, 900 °C / 600 h) im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrade $10^{-5} / s$

Der steile Abfall der Spannung nach Erreichen der Zugfestigkeit bei der Laborschmelze LB250030 (Al, Mo) im ausgelagerten Zustand könnte aufgrund geringerer Ausscheidungsanzahl (Abbildung 45) auf die im Kapitel 5.2.1.1 an den Standardwerkstoffen Aluchrom W und X6CrAl18-4 (Abbildung 59) beschriebene starke Verringerung der Festigkeit durch Verringerung der dynamischen Reckalterung zurückgeführt werden.

Der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phasen- und mischkristallverfestigte Werkstoff 1.4521 (Mo) zeigt beim Warmzugversuch mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Abbildung 68) im Vergleich zur Laves-Phasen- und mischkristallverfestigten Laborschmelze LB250027 (Mo) aufgrund geringerer Auflösung und Vergrößerung der $\text{Fe}_3\text{Nb}_3\text{X}$ -Phase im Vergleich zur Laves-Phase (siehe 5.1.4.2 b) eine weniger ausgeprägte Verringerung der Festigkeit und dadurch eine höhere Langzeitstabilität. Dies sollte in zukünftigen Arbeiten weiter verfolgt werden.

5.2.2 Kriechversuche

Die Kriecheigenschaften dünner Bleche verschiedener Werkstoffe wurden mittels Kriech- und Lastabsenkversuchen gemäß Abschnitt 4.4.2.1 und 4.4.2.2 untersucht. Die Versuche am Werkstoff Crofer 22H wurden an einer zusätzlich bei 1075 °C für 2,5 min rekristallisierten Variante (Crofer 22H*) durchgeführt.

5.2.2.1 Minimale Kriechraten ausscheidungsverfestigter Werkstoffe bei hohen Temperaturen (900 °C)

- Stationäre / minimale Kriechrate

Kriechversuche an nicht ausscheidungsverfestigten Werkstoffen zeigen sekundäre Kriechbereiche mit ausgeprägter stationärer Kriechrate vergleichbar zu X6CrAl18-4 (Abbildung 69). Ferritische, ausscheidungsverfestigte Werkstoffe wie der Standardwerkstoff 1.4509 zeigen in Kriechversuchen bei hohen Temperaturen (900 °C) aufgrund des sich ständig verändernden Gefüges (Abbildung 41) in Übereinstimmung mit Untersuchungen am Werkstoff Crofer 22H in der Literatur [70] nur kurzzeitig eine minimale Kriechrate, an welche sich eine verlängerte Phase steigender Kriechrate anschließt (Abbildung 69).

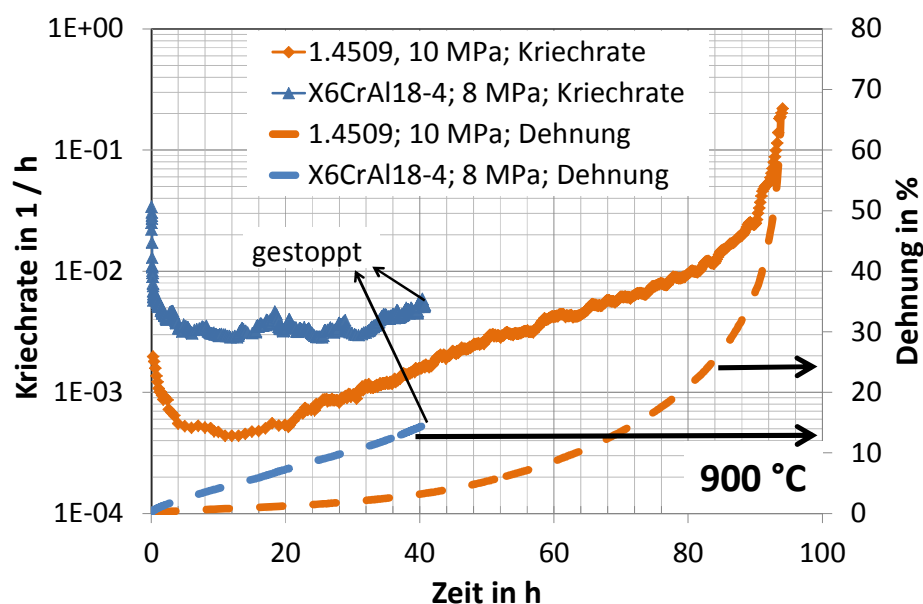


Abbildung 69: Formen von Kriechkurven

- Bruchzeiten bei ähnlicher minimaler Kriechrate

Bei ähnlichen minimalen Kriechraten können aufgrund unterschiedlicher Gefügestabilität (Abbildung 45, LB250031 (Al, W, Mo) vergleichbar mit LB250026 (Al, W, Mo)) unterschiedliche Bruchzeiten auftreten (Abbildung 70). Die in Kapitel 5.2.2.2 dargestellten, mittels Lastabsenkversuchen bestimmten minimalen Kriechraten dienen einem schnellen Werkstoffvergleich mit geringem Material- und Zeitaufwand und eignen sich deswegen nicht zur Abschätzung der Bruchzeit eines Werkstoffs.

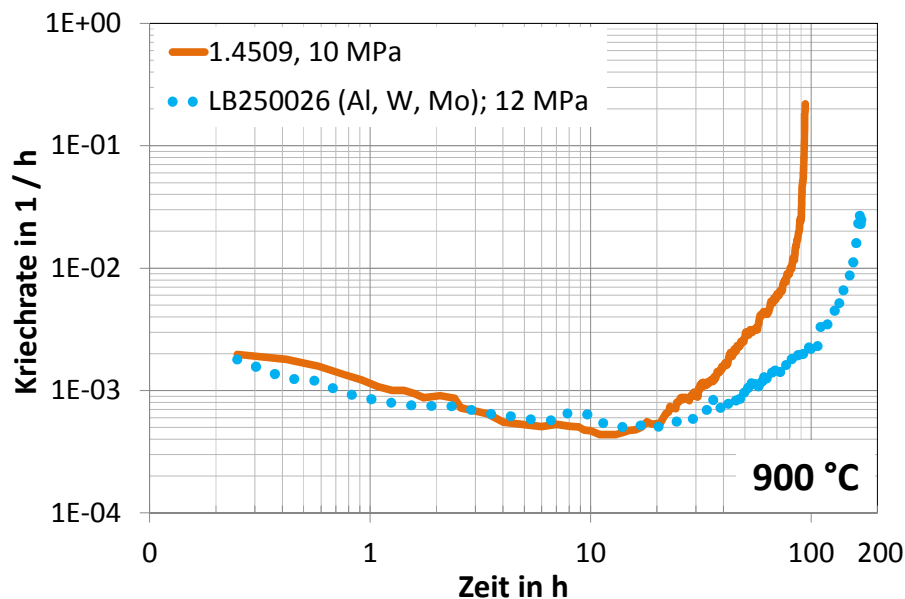


Abbildung 70: Kriechkurven ausscheidungsverfestigter Werkstoffe mit ähnlicher minimaler Kriechrate

- Einstellung der minimalen Kriechrate bei unterschiedlichen Spannungen

Die Kurzzeitkriecheigenschaften des Standardwerkstoffs 1.4509 bei 900 °C wurden an je einer Probe bei 4 unterschiedlichen Spannungen untersucht (Abbildung 71). Eine in der Literatur [70] am Werkstoff Crofer 22H festgestellte, antiproportionale spannungszeitabhängige (hohe Spannung → kurze Zeit) Einstellung der minimalen Kriechrate kann in Kriechversuchen an 1.4509 ebenfalls beobachtet werden und könnte auf eine bei hohen Spannungen schnellere Ausscheidung der Laves-Phase aufgrund höherer Versetzungsdichte durch stärkere Verformung zurückgeführt werden. Nach schneller Einstellung der minimalen Kriechrate bei hohen Spannungen wird eine starke Erhöhung der Kriechrate festgestellt. Bei verringerten Spannungen führt eine Erweiterung des primären Kriechbereichs zu einer Erhöhung der Versuchsdauer bis zum Erreichen der minimalen Kriechrate. Im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 zeigen höherfeste Werkstoffe wie Crofer 22H* (Abbildung 65) eine weitere Erhöhung der Dauer zur Einstellung der minimalen Kriechrate (Abbildung 71, Spannungsniveau 10 MPa: Crofer 22H*: 33 h, 1.4509: 12 h). Bei 6 MPa wird die minimale Kriechrate innerhalb von 100 h nicht erreicht (Abbildung 71).

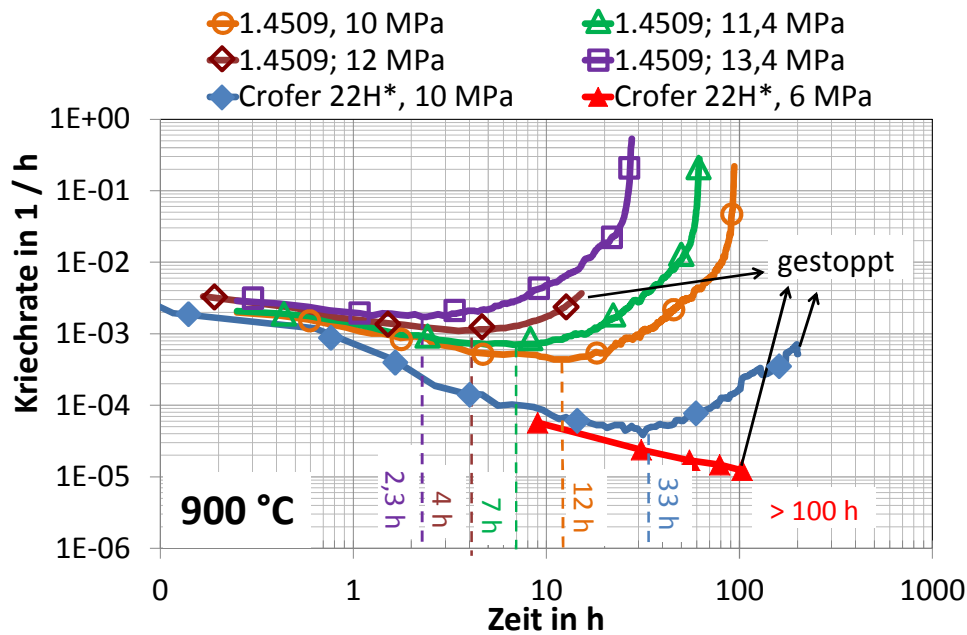


Abbildung 71: Dauer zum Erreichen der minimalen Kriechrate ausscheidungsverfestigter Werkstoffe in Kriechversuchen

5.2.2.2 Bestimmung und Bewertung der minimalen Kriechrate mit Lastabsenkversuchen

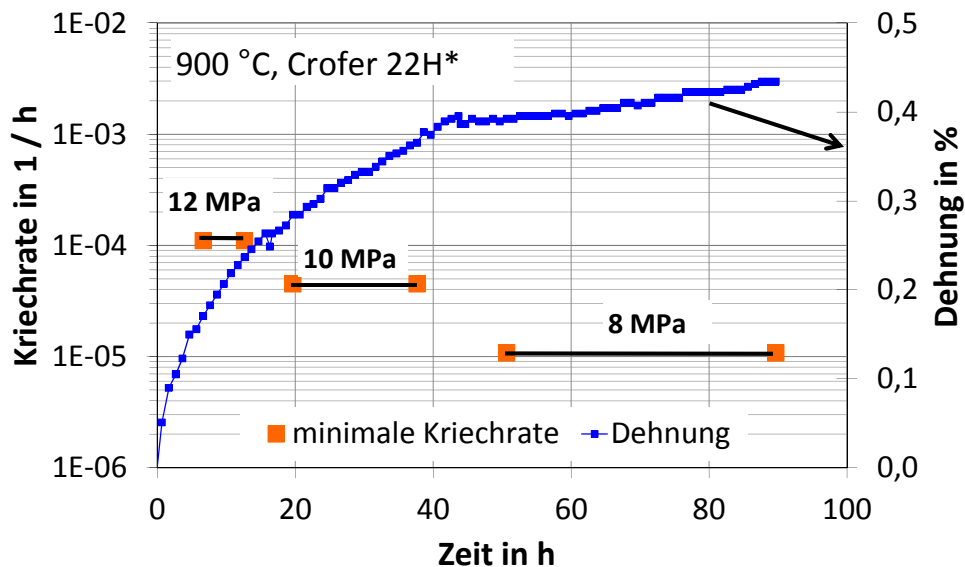


Abbildung 72: Lastabsenkversuch von 12 MPa – 8 MPa bei 900 °C am Werkstoff Crofer 22H*

Zur Verringerung des Proben- und Zeitaufwandes wurde die minimale Kriechrate mittels Lastabsenkversuchen ermittelt. Der Lastabsenkversuch weist im Vergleich zum Kriechversuch zwei wesentliche Vorteile auf: Einerseits ist die Ermittlung der minimalen Kriechrate bei verschiedenen Spannungen mit einer Probe möglich. Andererseits ermöglicht er durch schnelles Durchlaufen des Primärkriechbereichs mit hoher Last eine schnelle Bestimmung der minimalen Kriechrate bei niedrigen Spannungen und verkürzt so die

Versuchszeit. Als Beispiel zeigt Abbildung 72 exemplarisch die Bestimmung der minimalen Kriechraten des Werkstoff Crofer 22H* im Lastabsenkversuch bei 12 MPa und 10 MPa und Abbildung 71 im Kriechversuch bei lediglich 10 MPa innerhalb von 33-38 h.

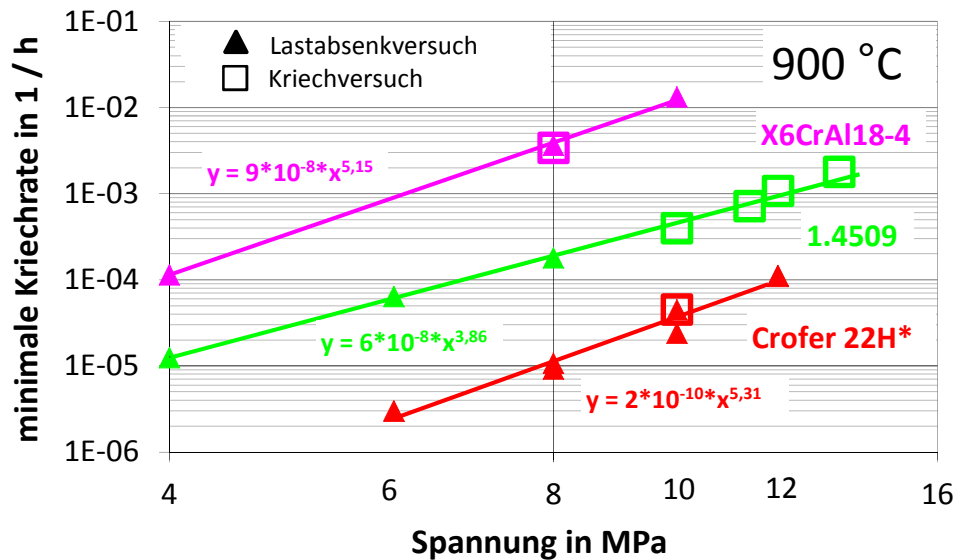


Abbildung 73: Minimale Kriechraten in Kriech- und Lastabsenkversuchen

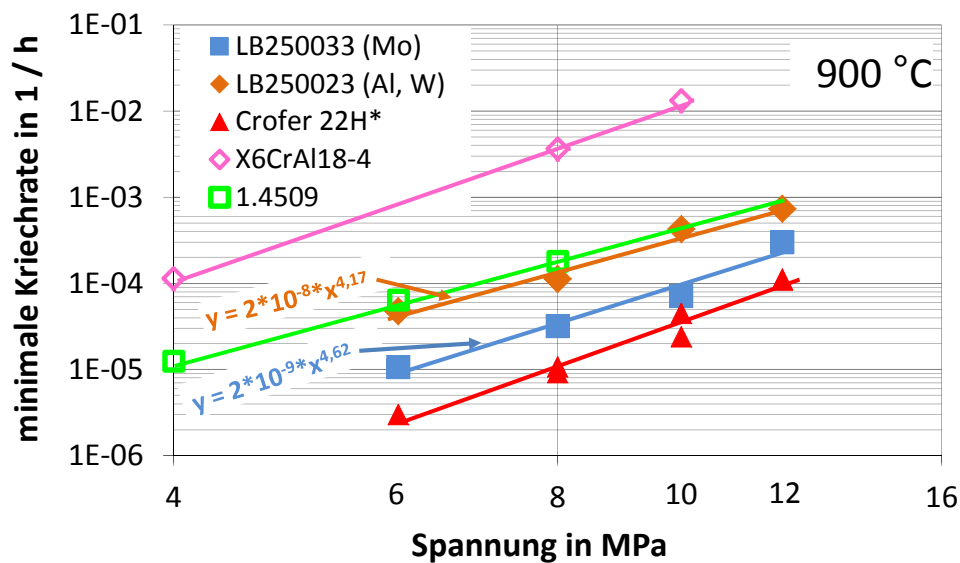


Abbildung 74: Minimale Kriechraten der Laborschmelzen LB2500XX im Vergleich zu den Standardwerkstoffen und Crofer 22H* in Lastabsenkversuchen

Jedoch könnten im Lastabsenkversuch die nach hoher Last entstandenen Versetzungs- und Ausscheidungsstrukturen bei der Bestimmung der minimalen Kriechrate bei niedriger Last zur Verfälschung der Ergebnisse führen, weshalb in Abbildung 73 ein Vergleich der minimalen Kriechraten im Kriechversuch und Lastabsenkversuch dargestellt ist. Die mit Lastabsenk- (Abbildung 73, Dreiecke) und Kriechversuchen (offene Vierecke) ermittelten

minimalen Kriechraten zeigen gute Übereinstimmung, womit die Einsetzbarkeit des Lastabsenkversuchs bestätigt werden kann. Die Spannungsexponenten aller untersuchten Werkstoffe im Anlieferungszustand (Abbildung 73 und Abbildung 74) liegen im Bereich $n = 3,8-5,3$ und weisen damit auf Versetzungsklettern als verformungsbestimmenden Mechanismus hin.

a) Kriecheigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Die neu entwickelte Laborschmelze für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen LB250033 (Mo) mit erhöhter Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch erhöhten Nb-Gehalt zeigt bei Lastabsenkversuchen von 12-6 MPa im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 aufgrund höherer Ausscheidungsanzahl (Tabelle 19) und Mischkristallverfestigung bis zu eine Größenordnung geringere Kriechraten (Abbildung 74).

Tabelle 19: Korngrößen und Ausscheidungsanzahl in Kriechversuchen

Werkstoff	Korngröße in μm	Ausscheidungsanzahl im gesamten Gefüge nach Auslagerung bei 900 °C / 1 h pro 10000 μm^2
X6CrAl18-4	26	keine
1.4509	49	1386
Crofer 22H *	136	4918 **
LB250023 (Al, W)	49	3056 ***
LB250033 (Mo)	57	5646
* zusätzlich rekristallisiert bei 1075 °C / 2,5 min		
** Ausscheidungsanzahl von LB2229 (W)		
*** Ausscheidungsanzahl von LB250030 (Al, Mo)		

b) Kriecheigenschaften von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Die Laborschmelze für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern LB250023 (Al, W) mit erhöhter Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch erhöhten Nb-Gehalt zeigt bei Lastabsenkversuchen von 12-6 MPa im Vergleich zum Standardwerkstoff X6CrAl18-4 aufgrund der Ausscheidungs- und Mischkristallverfestigung mehr als eine Größenordnung geringere Kriechraten (Abbildung 74).

- Mischkristallverfestigung in Abhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit

Die im Vergleich zum Warmzugversuch mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ ($3,6 \times 10^{-2} / \text{h}$) etwa 100-fach niedrigeren Verformungsgeschwindigkeiten im Lastabsenkversuch (Abbildung 74, 5×10^{-5} - $7 \times 10^{-4} / \text{h}$) führen zu einer weiteren Verringerung der dynamischen Reckalterung durch Al (siehe Kapitel 5.2.1.3), wodurch die geringere Ausscheidungsverfestigung der Laborschmelze LB250023 (Al, W) (Tabelle 19) nicht mehr kompensiert wird und die deutlich höheren

Kriechraten erklärt werden können. Ein geringer Effekt der Mischkristallverfestigung von W in Kriechversuchen wurde bereits von [124, 125] an anderen Werkstoffen beschrieben.

5.2.2.3 Einfluss der Mikrostrukturveränderung durch Langzeitauslagerung bei 900 °C auf die Kriecheigenschaften

Zur Ermittlung der Auswirkung der Mikrostrukturveränderung durch Langzeitauslagerung auf die Kriecheigenschaften wurden Lastabsenkversuche an Proben nach Auslagerung bei 900 °C für 600 h durchgeführt. Im Vergleich zum Anlieferungszustand führt eine Auslagerung bei den ausscheidungsverfestigten Werkstoffen Crofer 22H* und LB250033 (Mo) (Tabelle 19) aufgrund der Vergrößerung / Auflösung der Ausscheidungen (Abbildung 45) zu einer Zunahme der minimalen Kriechraten um bis zu eine Größenordnung. Die geringere Änderung der minimalen Kriechraten der Laborschmelze LB250023 (Al, W) nach Auslagerung kann auf eine im Vergleich zum Beispiel zu LB250033 (Mo) geringere Ausscheidungsanzahl im Anlieferungszustand (Tabelle 19) und dadurch geringere Auswirkung der Vergrößerung / Auflösung der Ausscheidungen zurückgeführt werden. Die Spannungsexponenten sind gegenüber dem Anlieferungszustand auf $n = 6,3-7,1$ angestiegen.

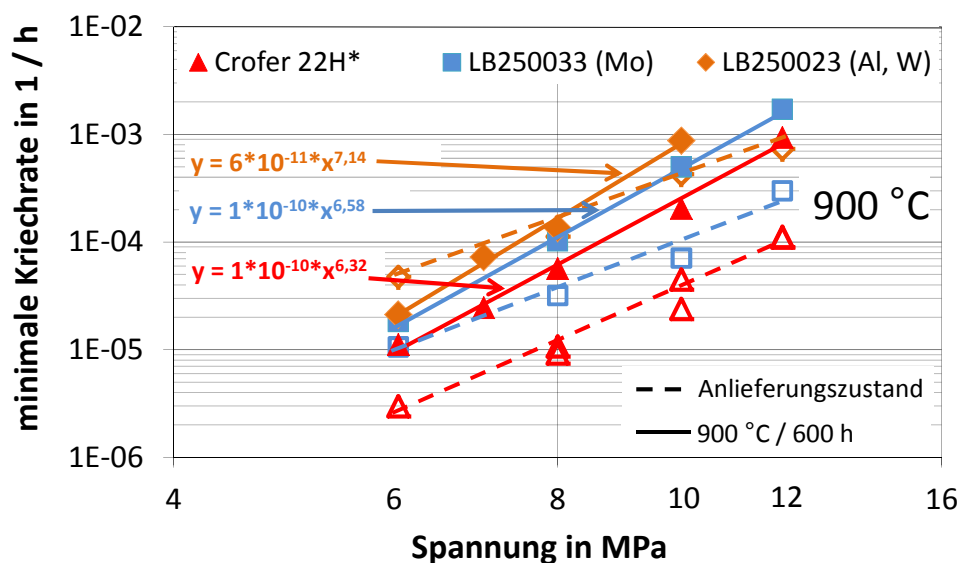


Abbildung 75: Minimale Kriechraten der Werkstoffe LB2500XX und Crofer 22H nach Auslagerung bei 900 °C für 600 h im Lastabsenkversuch

5.2.3 Thermomechanische Ermüdungsversuche

Für die Bewertung der Werkstoffanwendbarkeit in thermozyklisch beanspruchten Hochtemperatursystemen wurden folgende TMF-Versuche durchgeführt:

- Als repräsentative Beanspruchung im Bereich höchster Maximaltemperaturen wurde ein Temperaturintervall von 250-900 °C gewählt. Die Dehnungsbehinderung war 100 % bei OP-TMF-Beanspruchung (vergleiche Gl. 9 in Kapitel 4.4.3.1).
- Um das TMF-Verhalten in Bauteilbereichen mit geringerer Spitztemperatur abzubilden, erfolgten zusätzlich OP-TMF-Versuche im Temperaturintervall 250-650 °C. Die mechanische Dehnschwingbreite wurde gleich dem TMF-Versuch mit $T_{\max} = 900$ °C gewählt. Dies resultiert in einer Dehnungsbehinderung von 180 % (vergleiche Gl. 10 in Kapitel 4.4.3.1).

5.2.3.1 Lebensdauern

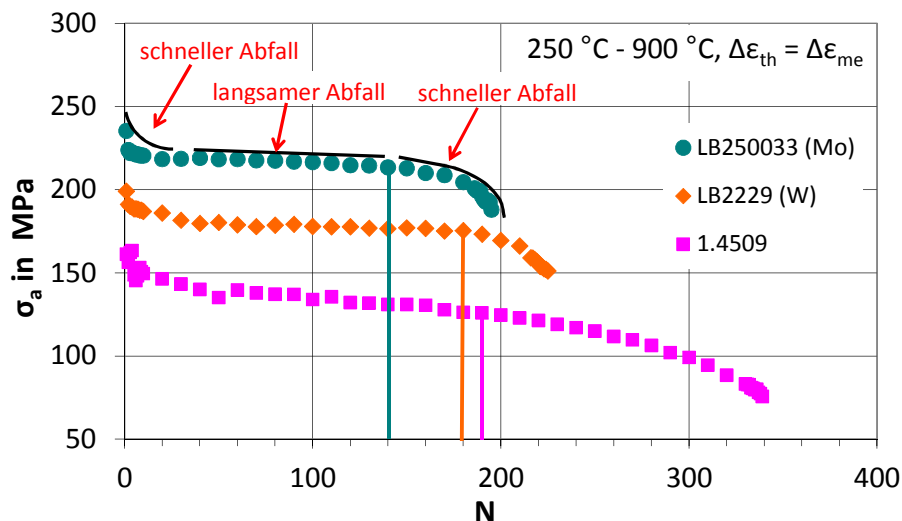


Abbildung 76: Bestimmung der Lebensdauern aus Wechselverformungskurven von OP-TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

$$\frac{d\sigma}{dN} \left(\frac{\sigma_{N_1} - \sigma_N}{N - N_1} \right) = 0 \quad (\text{Gl. 11})$$

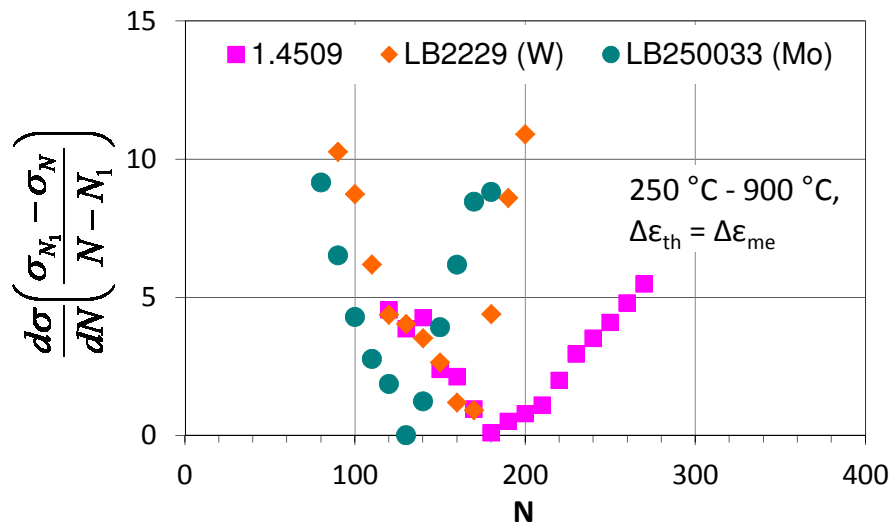


Abbildung 77: 1. Ableitung der Wechselverformungskurve zur Bestimmung der Lebensdauer aus OP-TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

Aufgrund unterschiedlich schnell abfallender Spannungsamplituden (σ_a) verschiedener Werkstoffe vor dem Versagen (Abbildung 76) wurde die Anrisszyklenzahl folgendermaßen bestimmt: Da die Spannungsamplituden in den ersten Zyklen schnell, bis zum Beginn des Versagens langsamer und zu Beginn des Versagens erneut schneller abfallen, entsteht ein Extremwert in der 1. Ableitung in den Verläufen der Spannungsamplitude über der Zykluszahl N . Dieser wurde nach Gl. 11 berechnet und wird in Abbildung 77 dargestellt. Es zeigt sich ein deutlich ausgeprägtes Minimum, das mit dem Beginn des beschleunigten Abfalls der Spannungsverläufe in Abbildung 76 korreliert und daher als Anrisszyklenzahl definiert wurde.

a) Lebensdauern von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen neu entwickelte Laborschmelzen LB250033 (Mo) und LB2229 (W) zeigen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Dehnungsbehinderung (Abbildung 78) im Vergleich zu Crofer 22H ähnliche und zum Standardwerkstoff 1.4509 ca. 50 % höhere Lebensdauern. Bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Dehnungsbehinderung (Abbildung 79) erreichen die neu entwickelten Laborschmelzen LB250033 (Mo) und LB2229 (W) im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 und zu Crofer 22H trotz unterschiedlicher Festigkeiten (siehe Kapitel 5.2.1.3) ähnliche Lebensdauern. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung zu OP-TMF-Versuchen mit hohen Dehnungsbehinderungen an anderen Werkstoffen mit unterschiedlichen Festigkeiten in der Literatur [32].

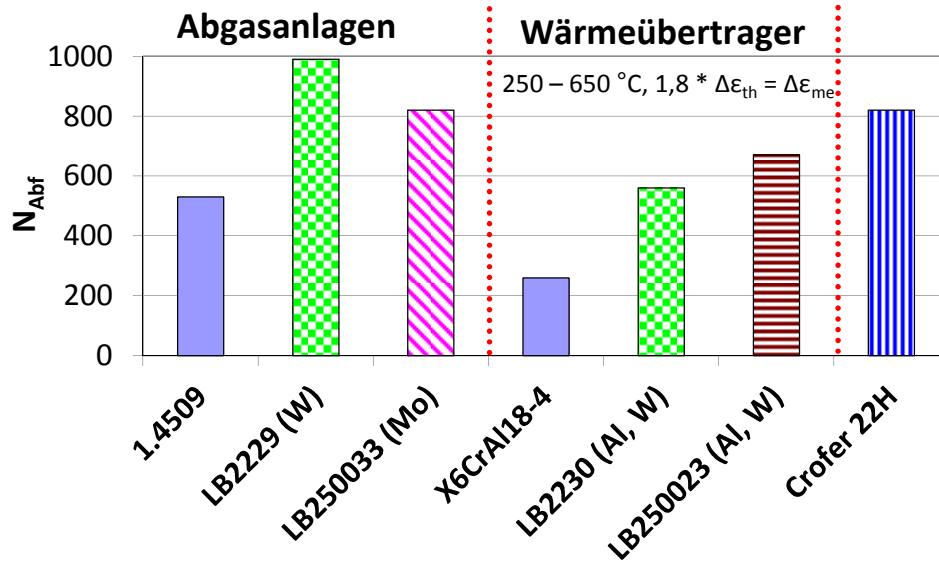


Abbildung 78: OP-TMF-Lebensdauern im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung

b) Lebensdauern von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

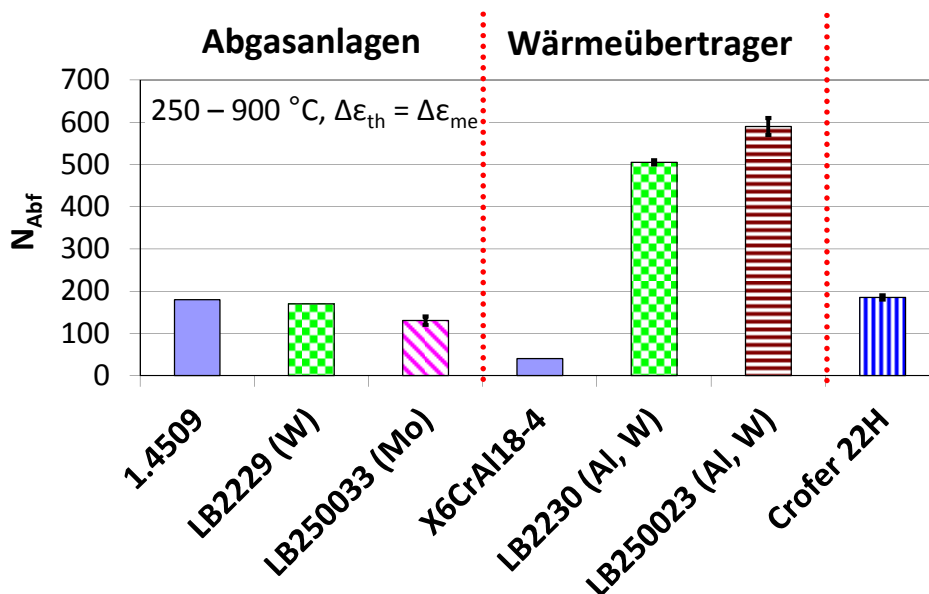


Abbildung 79: OP-TMF-Lebensdauern im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

Die für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern neu entwickelten Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB2230 (Al, W) zeigen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Dehnungsbehinderung (Abbildung 78) im Vergleich zu Crofer 22H eine ähnliche und gegenüber dem Standardwerkstoff X6CrAl18-4 eine 2-2,5-fache Lebensdauer. Bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-900 °C

mit 100 % Dehnungsbehinderung (Abbildung 79) erreichen die neu entwickelten Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB2230 (Al, W) im Vergleich zu Crofer 22H eine 2,5-3-fache und gegenüber dem Standardwerkstoff X6CrAl18-4 eine 12-15-fache Lebensdauer.

5.2.3.2 Formstabilität

In Abbildung 80 sind exemplarisch Proben unterschiedlicher Werkstoffe nach dem Versagen im TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-650 °C (a) mit 180 % Totaldehnungsbehinderung und 250-900 °C (b) mit 100 % Totaldehnungsbehinderung abgebildet.

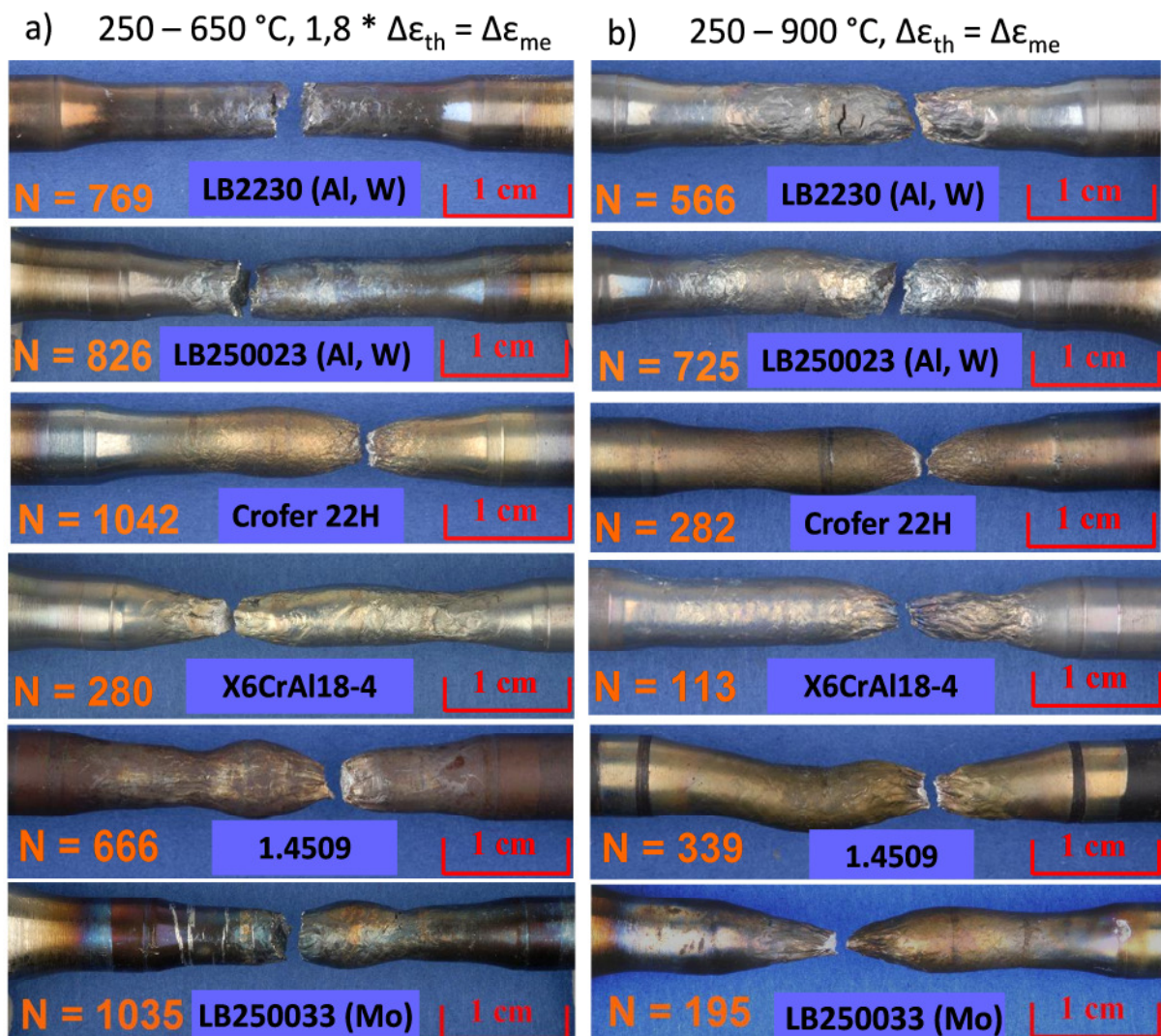


Abbildung 80: Proben nach TMF-Beanspruchung im Temperaturbereich 250-650 °C (a) mit 180 % Totaldehnungsbehinderung und 250-900 °C (b) mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

a) Formstabilität von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Werkstoff Crofer 22H (Abbildung 80 a und b) zeigt eine starke plastische Instabilität der Messstrecke (Barreling [33], vergleiche Kapitel 2.8.3) und deutliche Einschnürung. Die im Vergleich hierzu noch geringeren Formstabilitäten des Standardwerkstoffs für Pkw-Abgasanlagen 1.4509 und der neu entwickelten Laborschmelze LB250033 (Mo) zeigen sich in stärker ausgeprägtem Barreling und Einschnürungen (Abbildung 80 a und b) bzw. S-förmiger Deformation der Probe (1.4509, Abbildung 80 b).

b) Formstabilität von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Im Vergleich zum Standardwerkstoff für Hochtemperaturwärmeübertrager X6CrAl18-4 weisen die neu entwickelten Laborschmelzen LB2230 (Al, W) und LB250023 (Al, W) bei hohen Lebensdauern gute Formstabilitäten mit geringer Verformung in der Messstrecke auf (Abbildung 80 a und b). Der Standardwerkstoff X6CrAl18-4 zeigt bei geringer Lebensdauer in der gesamten Messstrecke starke Verformung und eine „Orangenhaut“-ähnliche Oberfläche (Abbildung 80 a) bzw. starke Einschnürung (Abbildung 80 b).

5.2.3.3 Wechselverformungsverhalten

a) Wechselverformungsverhalten von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

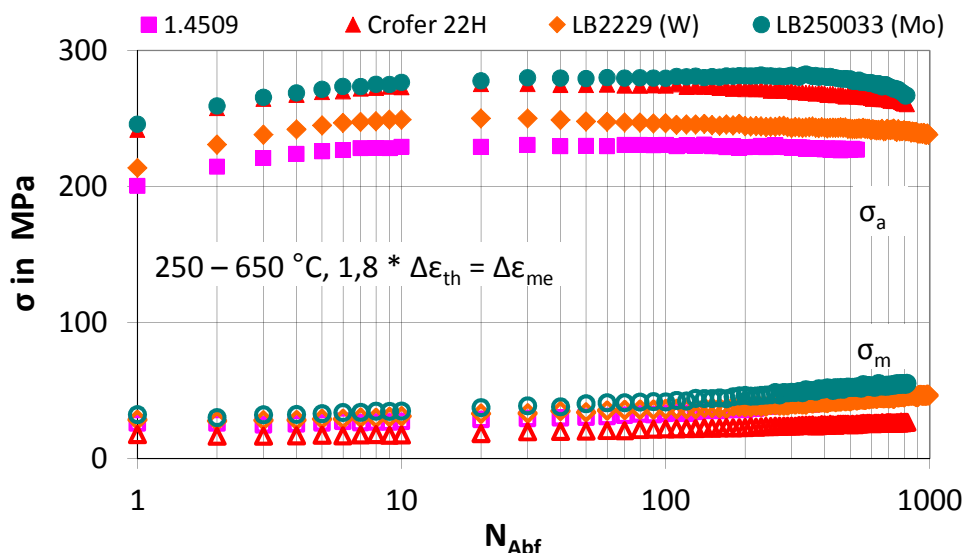


Abbildung 81: Wechselverformungskurven von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung

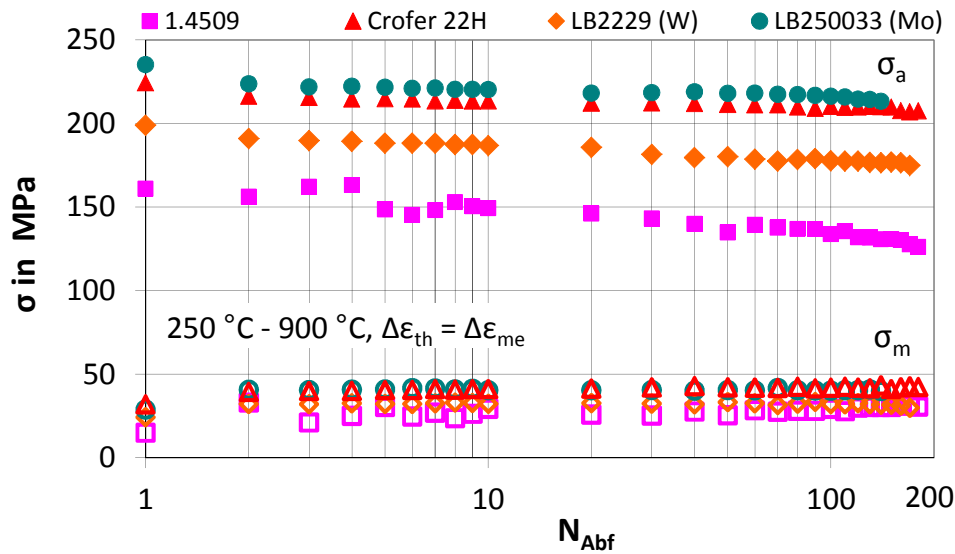


Abbildung 82: Wechselverformungskurven von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

Die Spannungsamplituden (σ_a) in Wechselverformungskurven der Werkstoffe für Pkw-Abgasanlagen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung zeigen einen Anstieg bis zum Zyklus $N = 10$ um ca. 15 % (Abbildung 81). Bei jeweils gleicher mechanischer Totaldehnungsamplitude weisen die Spannungsamplituden der neu entwickelten Laborschmelze LB250033 (Mo) im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 eine Erhöhung um ca. 25 % auf. Die Zugmittelspannungen (σ_m) liegen im Zugbereich und zeigen einen bei 20-30 MPa beginnenden, kontinuierlichen Anstieg bis ca. 55 MPa.

Im Vergleich zu TMF-Versuchen im Temperaturbereich 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung wird im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung bei den Spannungsamplituden eine kontinuierliche Verringerung über der Zykluszahl beobachtet (Abbildung 82). Die Laborschmelze LB250033 (Mo) erreicht im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 mit ca. 230 MPa eine 40 % höhere Spannungsamplitude. Beide Werkstoffe erreichen ähnliche Lebensdauern. Die Zugmittelspannungen weisen einen leichten Anstieg auf.

b) Wechselverformungskurven von Werkstoffen für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

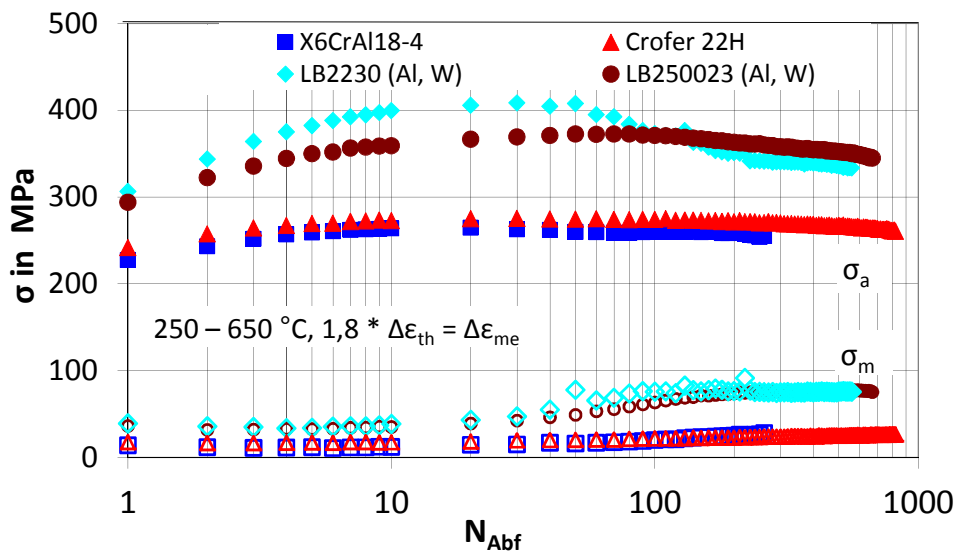


Abbildung 83: Wechselverformungskurven von Werkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250- 650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung

Die Wechselverformungskurven der Werkstoffe für Hochtemperaturwärmeübertrager aus TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung sind in Abbildung 83 dargestellt. Der Standardwerkstoff X6CrAl18-4 und der Werkstoff Crofer 22H zeigen ausgehend von einer Spannungsamplitude von 220 MPa eine nur leichte Verfestigung. Die 35 % höheren Spannungsamplituden (300 MPa) und die stärkere Verfestigung der neu entwickelten Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB2230 (Al, W) um 30 % bis zum Zyklus $N = 30$ könnten in Übereinstimmung mit Ergebnissen in der Literatur [42, 119] auf dynamische Reckalterung bei hohen Temperaturen (siehe Kapitel 5.2.1.1) zurückgeführt werden. Bis zum Zyklus $N = 200$ zeigen die Spannungsamplituden wieder eine Verringerung um 15 %. Die im Zugbereich liegenden Mittelspannungen weisen einen Anstieg beginnend beim Zyklus $N = 30$ mit 10-40 MPa bis auf 75 MPa beim Zyklus $N = 150$ auf.

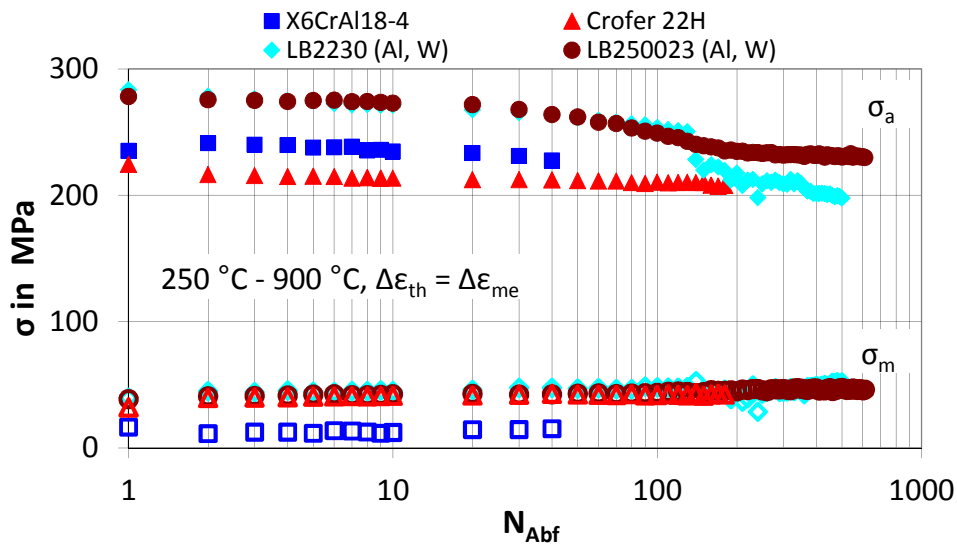


Abbildung 84: Wechselverformungskurven von Werkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250- 900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

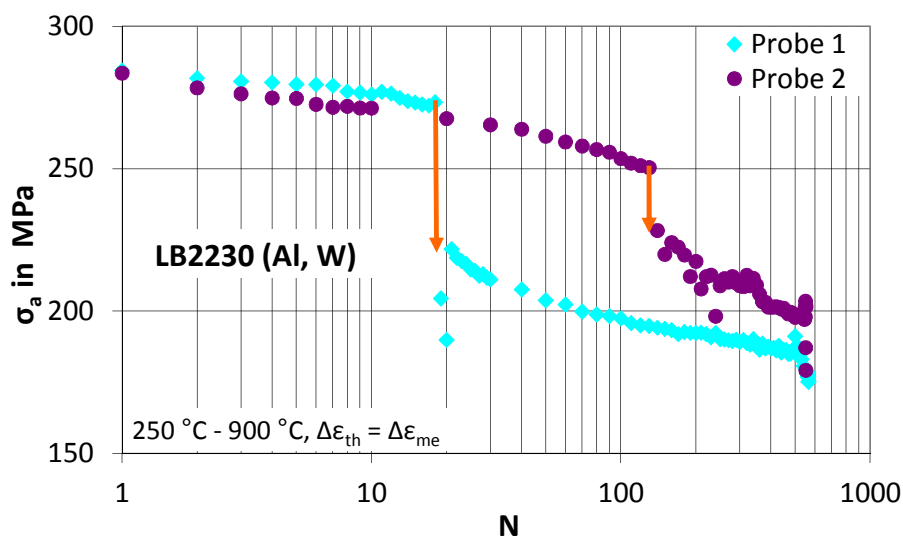


Abbildung 85: Spannungsabfall der Laborschmelze LB2230 (Al, W) beim TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

Die Spannungsamplituden in den Wechselverformungskurven der Werkstoffe für Hochtemperaturwärmeübertrager aus TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung weisen einen kontinuierlichen Abfall auf (Abbildung 84). Die Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB2230 (Al, W) erreichen mit ca. 280 MPa die höchsten Spannungsamplituden. Die trotz 25 % höherer Spannungsamplituden 2,5-3-fachen Lebensdauern der Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB2230 (Al, W) im Vergleich zum Werkstoff Crofer 22H (Abbildung 79) könnten auf dynamische Reckalterung durch Al und die an anderen FeCrAl-Legierungen in der Literatur [42, 43, 119] festgestellte gute plastische Verformbarkeit bei Minimaltemperatur zurückgeführt werden. Die

ausscheidungsverfestigten Werkstoffe wiesen bei nahezu konstanten Mittelspannungen gegenüber dem Standardwerkstoff X6CrAl18-4 eine Erhöhung der Mittelspannungen um ca. 40 MPa auf.

Bei den neu entwickelten Laborschmelzen für Hochtemperaturwärmeübertrager, vor allem bei LB2230 (Al, W, Abbildung 85), ist ein Sprung im Verlauf der Wechselverformungskurve zu erkennen. Die dazugehörige Hysterese des Zyklus N = 19 in Abbildung 86 zeigt extrem starke Spannungsschwankungen. Die Aufzeichnung der Querhauptposition der Prüfmaschine zeigt bei diesem Zyklus eine schlagartige Verlängerung der Probe, die außerhalb der Probenmesslänge eingetreten sein muss, da die Totaldehnung als Regelgröße konstant gehalten wird.

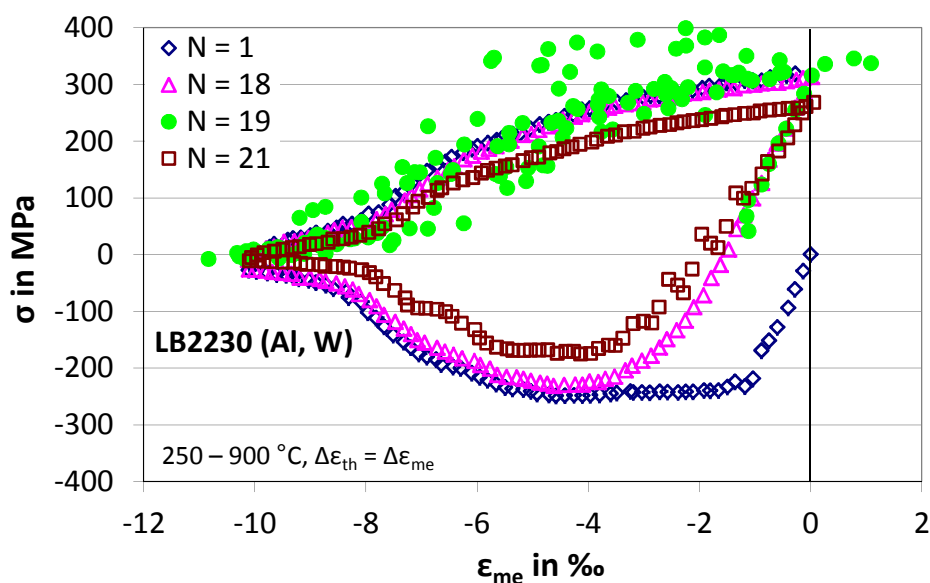


Abbildung 86: Ausgewählte Spannung-Dehnung-Hysteresen von N = 1 bis N = 21 der Laborschmelze LB2230 (Al, W) aus dem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung zur Klärung des Spannungsabfalls (siehe Abbildung 85)

Daraufhin entsteht eine Instabilität im Regelkreis in den Zyklen N = 19 und N = 20, was an Schwankungen im Hysteresenverlauf zu erkennen ist. Ab dem 21. Zyklus verläuft der Versuch wieder normal. Dies deutet auf die bei diesem Werkstofftyp im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} /s (Abbildung 58) beobachtete dynamische Reckalterung hin. Im Gefüge der Probe wurden außerhalb des Dehnungsmessbereichs an den Übergangsradien zum Einspannquerschnitt Körner mit deutlich erkennbaren Gleitlinien gefunden (Abbildung 87 a), die auf reckalterungsbeeinflusste Verformung hindeuten. Bei höherer Vergrößerung (Abbildung 87 b und c) sind entlang dieser Linien Ansammlungen von Ausscheidungen zu finden. Diese könnten an durch Aktivierung der Gleitebenen durch Losreißen der Versetzungen von Al-Wolken entstandenen Keimbildungsstellen gewachsen sein und dadurch eine weitere Verformung dieser Bereiche verhindert haben. Da Gleitbänder Orte für

Anrisse bilden können [137], könnte die Fixierung der Gleitebenen durch Ausscheidungen neben der im Vergleich zum Standardwerkstoff X6CrAl18-4 deutlich geringeren Einschnürung der Proben (Abbildung 80 b) zu den stark erhöhten Lebensdauern der Laborschmelzen LB2230 (Al, W) und LB250023 (Al, W) geführt haben.

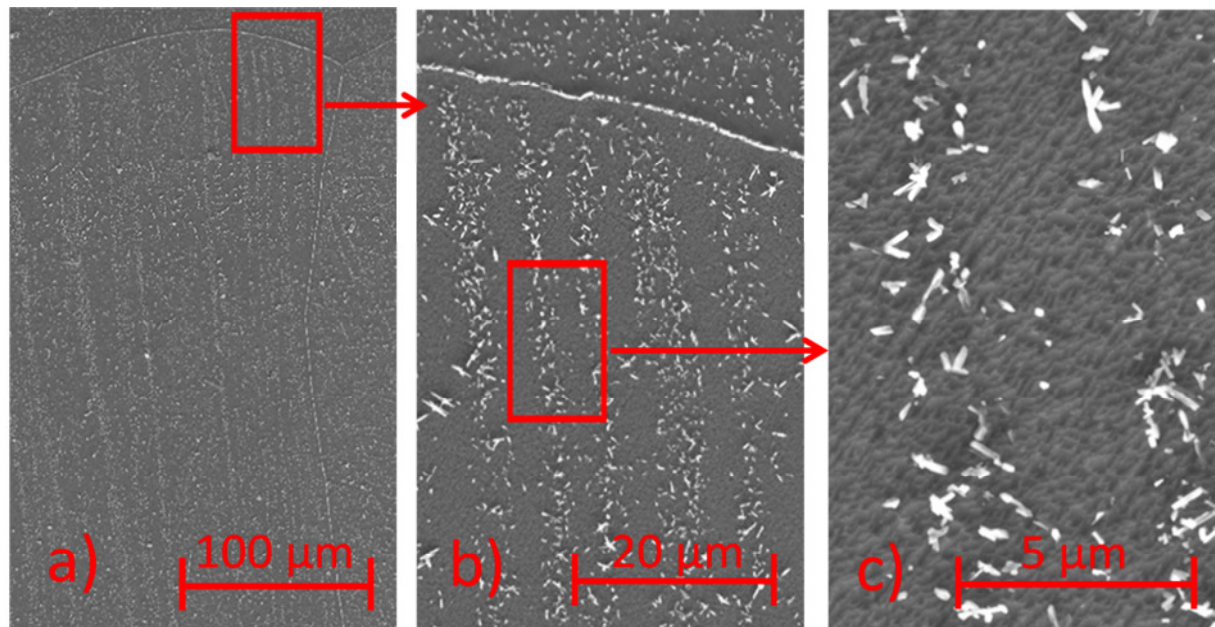


Abbildung 87: Gefüge im Bereich des Übergangsradius zum Einspannquerschnitt des Werkstoffs LB2230 (Al, W) nach einem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen (a - c)

Ausgewählte Hysteresen des Standardwerkstoffs X6CrAl18-4 (Abbildung 88) und der Laborschmelze LB250023 (Al, W) (Abbildung 89) aus einem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung zeigen für beide Werkstoffe ähnliche Formen mit einer Abflachung der Hysteresen mit steigender Zyklenzahl. Aufgrund geringer Formstabilität und dadurch unterschiedlicher Geometrien der Proben bei höheren Zyklenzahlen werden im Folgenden nur die ersten Hysteresen der Werkstoffe X6CrAl18-4 und LB250023 (Al, W) im Detail verglichen.

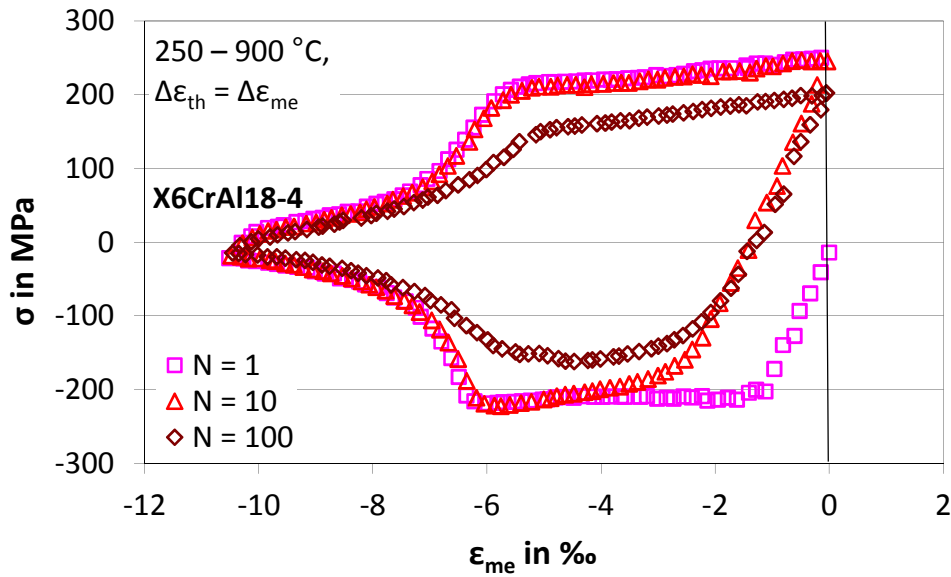


Abbildung 88: Ausgewählte Spannung-Dehnung-Hysteresen des Standardwerkstoffs X6CrAl18-4 von $N = 1$ bis $N = 100$ aus einem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

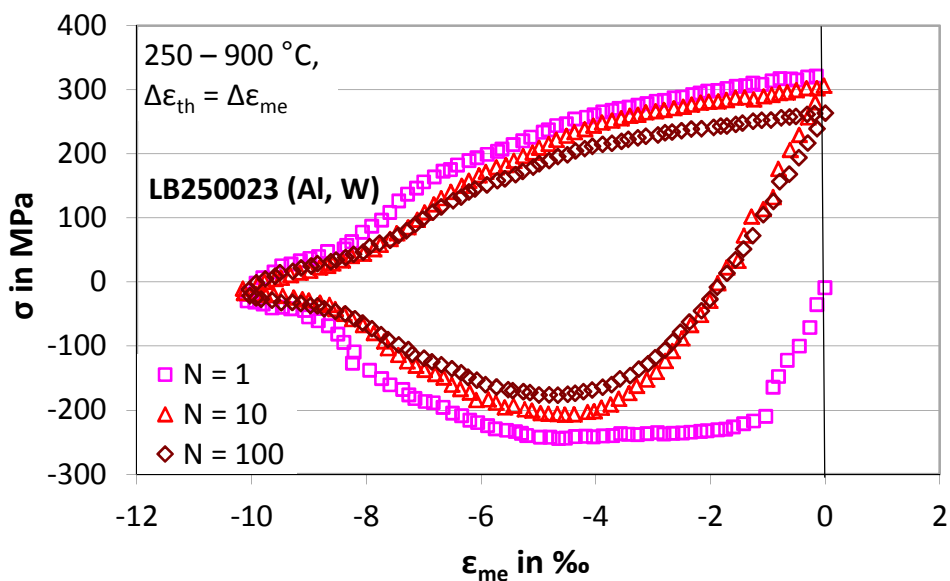


Abbildung 89: Ausgewählte Spannungs-Dehnungs-Hysteresen der Laborschmelze LB250023 (Al, W) von $N = 1$ bis $N = 100$ aus einem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

In Abbildung 90 sind die Verläufe von Spannung und mechanischer Dehnung sowie die entsprechenden Verläufe von Temperatur und mechanischer Dehnung für die Aufheizphase abgebildet. Der thermischen Dehnung wird über die Prüfmaschine eine entgegengesetzte negative mechanische Dehnung überlagert (vergleiche Gl. 9 und Gl. 10), wodurch die Werkstoffe Druckspannungen während der Aufheizphase erfahren. Bei der Laborschmelze LB250023 (Al, W) ergeben sich im Vergleich zum Standardwerkstoff X6CrAl18-4 bis etwa 520 °C ca. 50 MPa höhere Druckspannungen. Danach ergibt sich eine langsam beginnende

Relaxation der Druckspannungen ab dieser Temperatur. Bei ca. 600 °C zeigen beide Werkstoffe erneut gleiche Spannungen. Ein Beginn der Druckspannungsrelaxation bei X6CrAl18-4 ist ab 600 °C zu verzeichnen. Im Temperaturbereich 600 °C bis 800 °C zeigt die ausscheidungs- und W-mischkristallverfestigte Laborschmelze LB250023 (Al, W) im Vergleich zum nicht verfestigten Standardwerkstoff X6CrAl18-4 eine höhere Stabilität gegen Verformung und langsamere Relaxation der Druckspannungen.

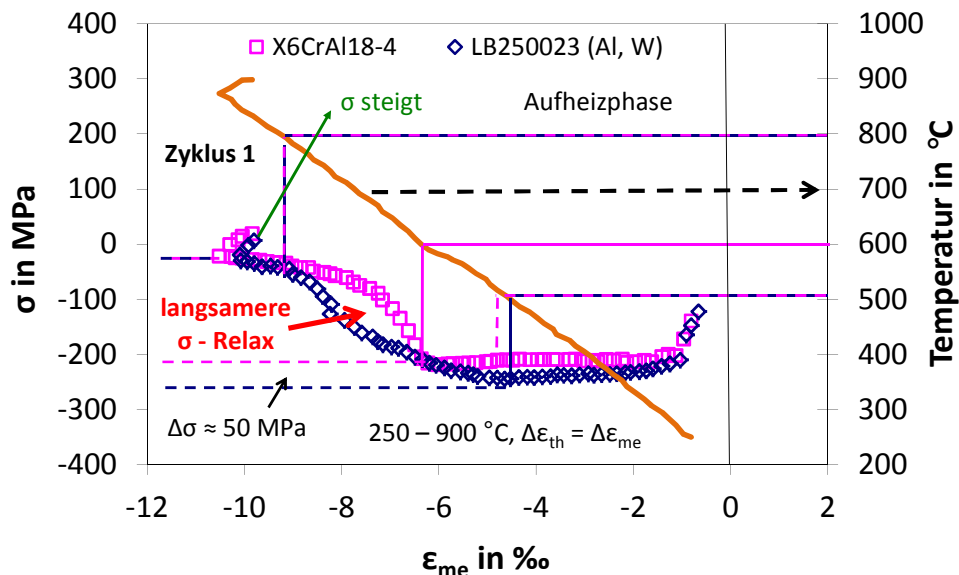


Abbildung 90: Spannung-Dehnung-Verlauf des 1. Zyklus des TMF-Versuchs im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung der Werkstoffe X6CrAl18-4 und LB250023 (Al, W) während der Aufheizphase

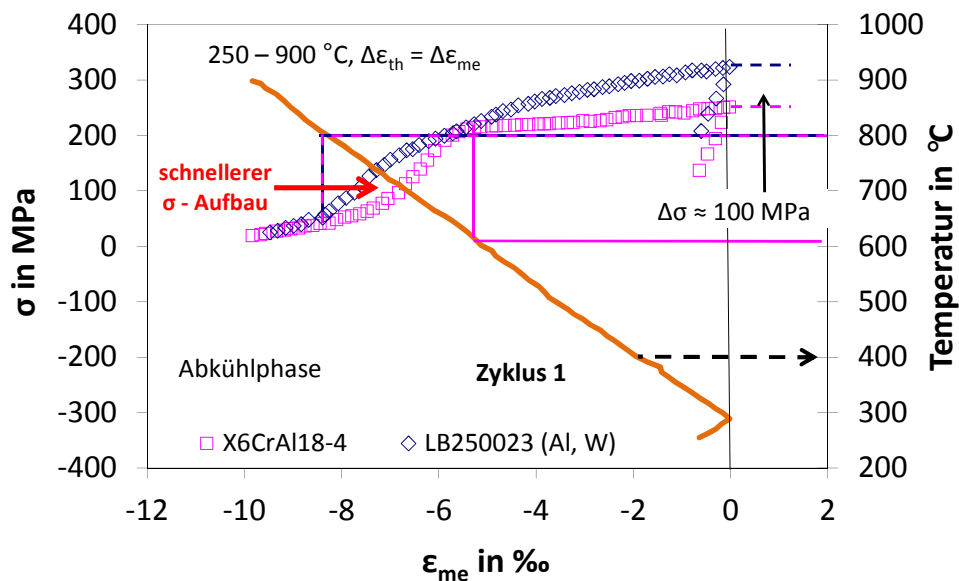


Abbildung 91: Spannung-Dehnung-Verlauf des 1. Zyklus des TMF-Versuchs im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung der Werkstoffe X6CrAl18-4 und LB250023 (Al, W) während der Abkühlphase

Am Minimum der mechanischen Dehnung bei 850 °C zeigen beide Werkstoffe einen vollständigen Abbau der Druckspannungen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf Maximaltemperatur ist ein leichter Zugspannungsanstieg aufgrund gleichgerichteter thermischer und mechanischer Dehnung zwischen 850 °C und 900 °C, verursacht durch ein Vorseilen der mechanischen Dehnung gegenüber der thermischen Dehnung (siehe Kapitel 4.4.3.3), zu erkennen.

In der Abkühlphase (Abbildung 91) werden durch rückläufige thermische Dehnungen (Zusammenziehen des Werkstoffs) und entgegengerichtete mechanische Dehnungen Zugspannungen erzeugt, wodurch ein geringer Spannungsanstieg bis zu einer Temperaturabnahme von 800 °C entsteht. Zwischen 800 °C und 600 °C zeigt die Laborschmelze LB250023 (Al, W) erneut aufgrund eines höheren Widerstands gegen plastische Verformung einen schnelleren Aufbau von Zugspannungen als X6CrAl18-4. Bei 600 °C zeigen beide Werkstoffe wieder gleiche Spannungen, während die ausscheidungs- und W-mischkristallverfestigte Laborschmelze LB250023 (Al, W) bis zum Maximum der mechanischen Dehnung bei 300 °C um 100 MPa höhere Zugspannungen aufweist. Verursacht durch das Vorseilen der mechanischen vor der thermischen Dehnung, entsteht aufgrund gleichgerichteter thermischer und mechanischer Dehnung eine leichte Verringerung der Spannung bis zur Minimaltemperatur (250 °C).

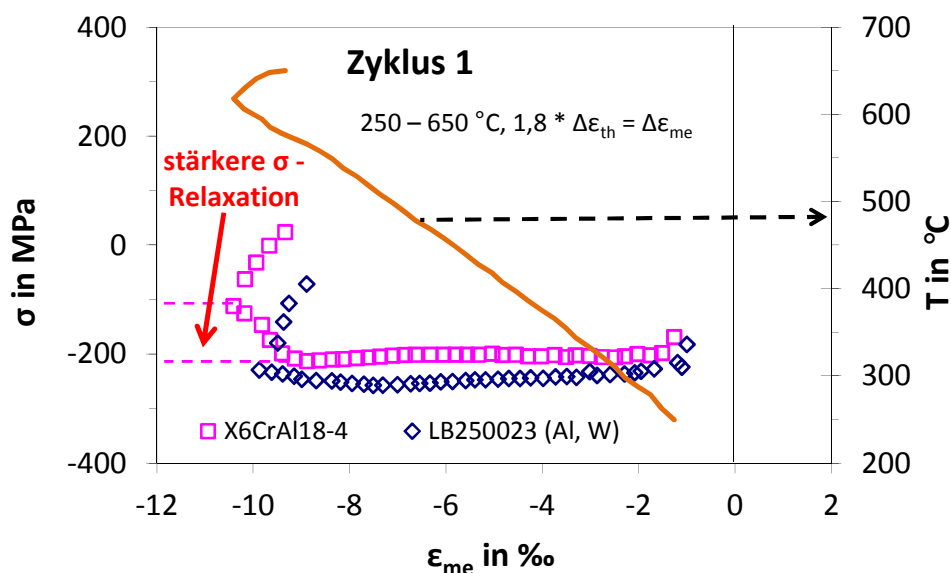


Abbildung 92: Spannung-Dehnung-Verlauf des 1. Zyklus des TMF-Versuchs im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung der Werkstoffe X6CrAl18-4 und LB250023 (Al, W) während der Aufheizphase

Vergleichbar zur TMF-Belastung im Temperaturbereich 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung (Abbildung 90) zeigt der Standardwerkstoff X6CrAl18-4 beim TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung (Abbildung 92) im Vergleich zur Laborschmelze LB250023 (Al, W) einen geringeren Druckspannungsaufbau und ab 580 °C eine höhere Relaxation.

5.2.3.4 Einfluss der Mikrostrukturänderung durch Langzeitauslagerung bei 900 °C auf die TMF-Eigenschaften

Um die Auswirkung der Mikrostrukturänderung durch Langzeitauslagerung auf die TMF-Eigenschaften zu ermitteln, wurden Proben nach Auslagerung bei 900 °C für 500 h mittels TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung untersucht. Im Vergleich zum Anlieferungszustand sinken die Lebensdauern der Werkstoffe LB2229 (W), LB250033 (Mo) und Crofer 22H nach Auslagerung um 30 % und diejenigen der Werkstoffe 1.4509 und LB250023 (Al, W) um 65 % (Abbildung 93).

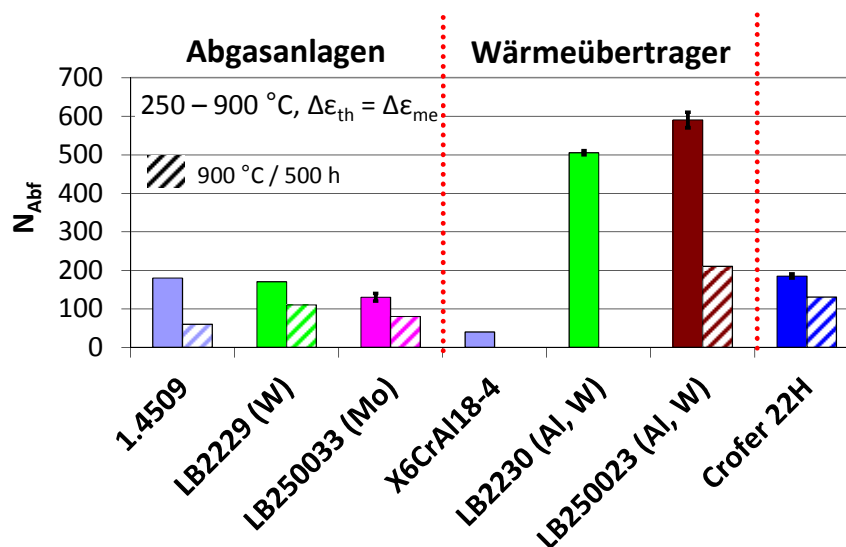


Abbildung 93: Lebensdauern im Anlieferungszustand und nach Warmauslagerung bei 900 °C für 500 h im TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

Die Wechselverformungskurven der Werkstoffe LB2229 (W), LB250023 (Al, W) und Crofer 22H nach Auslagerung (volle Symbole) und im Anlieferungszustand (Linien mit nicht gefüllten Symbolen) aus TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung zeigen jeweils ähnliche Spannungsamplituden (Abbildung 94). Vergleiche der Hysteresen beider Zustände der Laborschmelze LB250023 (Al, W) im 1. und 100. Zyklus zeigen dementsprechend keine wesentlichen Unterschiede.

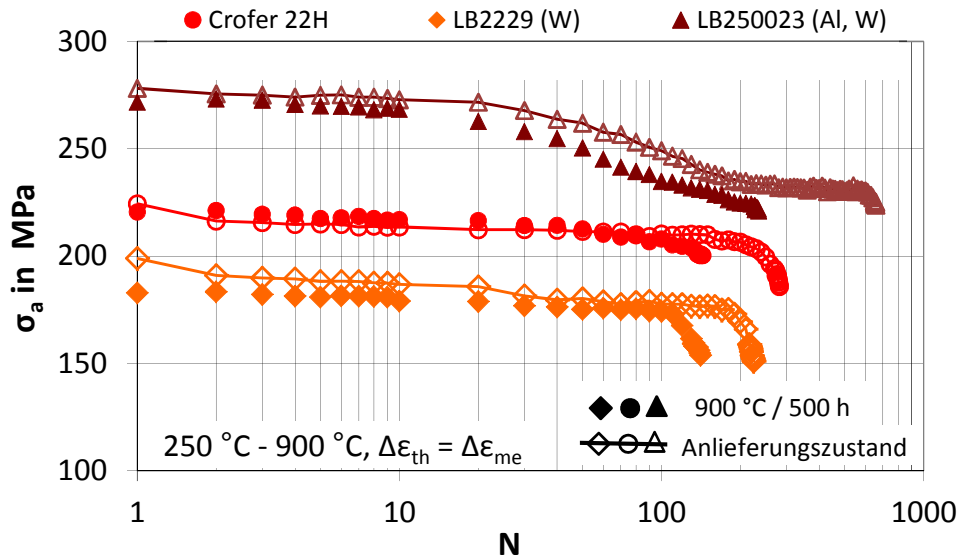


Abbildung 94: Wechselverformungskurven der Werkstoffe LB2229 (W), LB250023 (Al, W) und Crofer 22H bei TMF-Belastung im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung nach Warmauslagerung bei 900 °C für 500 h und im Anlieferungszustand

Die Wechselverformungskurven aus TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung der Werkstoffe LB250033 (Mo) und 1.4509 nach Auslagerung (volle Symbole) zeigen im Vergleich zum Anlieferungszustand (Linien mit nicht gefüllten Symbolen) geringfügig tiefere (LB250033 (Mo)) bzw. höhere (1.4509) Spannungsamplituden. Die 9 % höhere Spannungsamplitude des Werkstoffs 1.4509 könnte auf die Fixierung der Korngrenzen durch während der Auslagerung entstandene Ausscheidungen (Abbildung 45) zurückgeführt werden.

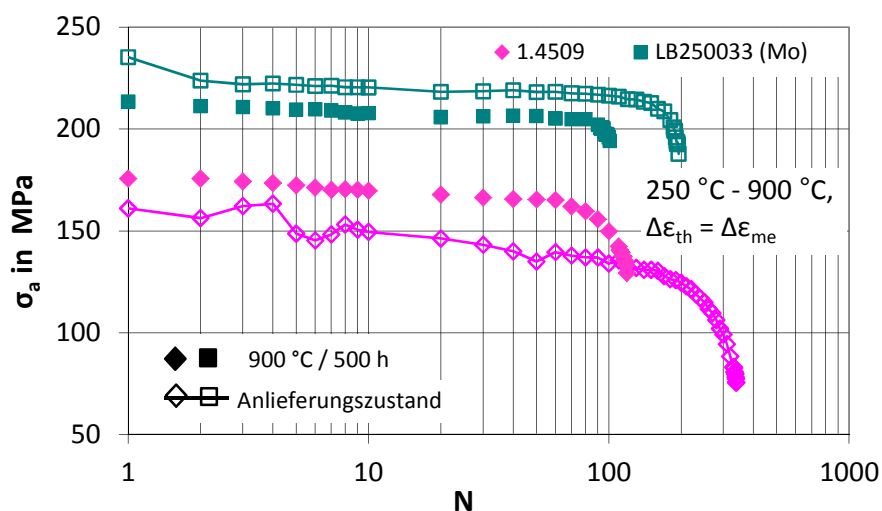


Abbildung 95: Wechselverformungskurven der Werkstoffe 1.4509 und LB250033 (Mo) bei TMF-Belastung im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung nach Warmauslagerung bei 900 °C für 500 h und im Anlieferungszustand

5.2.3.5 Einfluss der Mikrostrukturänderung durch Langzeitauslagerung bei 500 °C auf die TMF-Eigenschaften

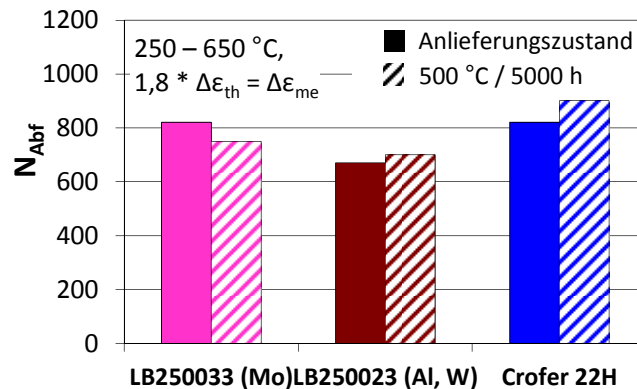


Abbildung 96: Lebensdauern von Werkstoffen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung im Anlieferungszustand und nach Auslagerung bei 500 °C für 5000 h

Die Lebensdauern im TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung je eines Mo-haltigen (LB250033 (Mo)), Al-haltigen (LB250023 (Al, W)) und hoch-Cr-haltigen (Crofer 22H) Werkstoffs nach Auslagerung bei 500 °C für 5000 h (Abbildung 96 schraffiert) zeigen im Vergleich zum Anlieferungszustand trotz teilweise stark erhöhter Spannungsamplituden (Abbildung 97, LB250033 (Mo), Crofer 22H) keine signifikante Verringerung der Lebensdauer.

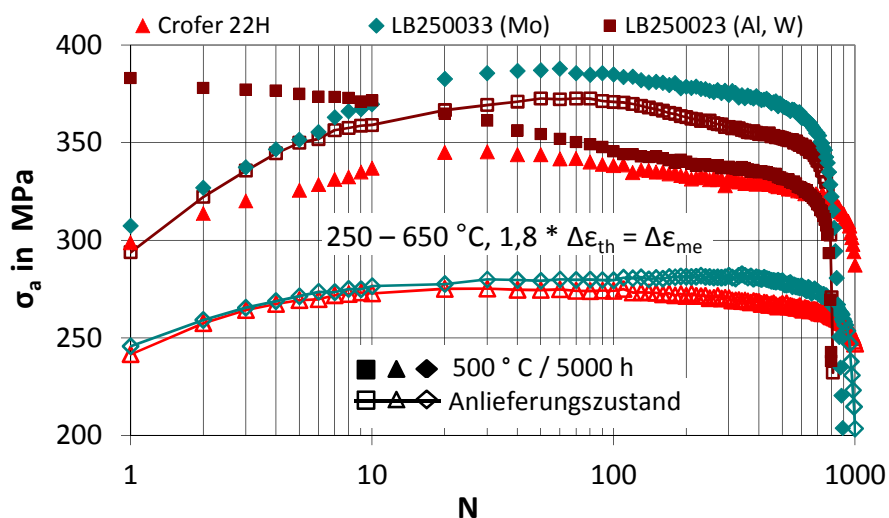


Abbildung 97: Wechselverformungskurven von Werkstoffen im Anlieferungszustand und nach Warmauslagerung bei 500 °C für 5000 h bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung

Gefügeuntersuchungen mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie zeigen keine versprödende Sigma-Phase nach der Auslagerung bei 500 °C (Abbildung 51). Die erhöhten Spannungsamplituden könnten auf die Entstehung sehr feiner, mittels licht- und

rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungsmethoden nicht detektierbarer Ausscheidungen zurückgeführt werden. Dies sollte in weiterführenden Arbeiten untersucht werden.

5.2.3.6 TMF-Lebensdauer ferritischer Werkstoffe mit 3,5 % Al bei niedrigen Minimaltemperaturen

Zur Untersuchung des Minimaltemperatureinflusses auf die TMF-Lebensdauer ferritischer Werkstoffe mit 3,5 % Al wurde das Verhalten der Werkstoffe LB2229 (W), LB2230 (Al, W) und Crofer 22H in TMF-Versuchen im Temperaturintervall 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung ($T_{\min} = 50$ °C) mit TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C ($T_{\min} = 250$ °C) mit 100 % Totaldehnungsbehinderung verglichen. Im TMF-Versuch bei $T_{\min} = 50$ °C (Abbildung 98 schraffiert) zeigt der Werkstoff LB2229 (W) im Vergleich zum TMF-Versuch bei $T_{\min} = 250$ °C eine geringfügige und die Werkstoffe LB2230 (Al, W) und Crofer 22H eine starke Verringerung der Lebensdauer.

Die Wechselverformungskurven aus diesen TMF-Versuchen (Abbildung 99) zeigen für alle drei Werkstoffe bei $T_{\min} = 50$ °C (volle Symbole) im Vergleich zu $T_{\min} = 250$ °C (Linien mit nicht gefüllten Symbolen) aufgrund der höheren mechanischen Dehnschwingbreite ($T_{\min} = 50$ °C: $\epsilon_{me} = 11$ ‰, $T_{\min} = 250$ °C: $\epsilon_{me} = 9$ ‰) höhere Spannungsamplituden, wodurch die Verringerung der Lebensdauer erklärt werden könnte.

Die stärkere Erhöhung der Spannungsamplitude des Werkstoffs Crofer 22H im Vergleich zur Laborschmelze LB2229 (W) könnte auf stärkere Mischkristallverfestigung bei tiefen Temperaturen durch höhere Cr-Gehalte [35] (Crofer 22H: 22 % Cr, LB2229 (W): 18 % Cr) zurückgeführt werden. Starke Mischkristallverfestigung bei Raumtemperatur führt zudem zur Verringerung der für die TMF-Beständigkeit wichtigen plastischen Verformbarkeit [35]. Die starke Verringerung der Lebensdauer des Werkstoffs Crofer 22H beim TMF-Versuch mit $T_{\min} = 50$ °C im Vergleich zu $T_{\min} = 250$ °C (Abbildung 98) könnte auf die geringere plastische Verformbarkeit bei Raumtemperatur zurückgeführt werden.

Trotz starker Verringerung der Lebensdauer der Laborschmelze LB2230 (Al, W) im TMF-Versuch mit $T_{\min} = 50$ °C im Vergleich zu $T_{\min} = 250$ °C um 56 % (Abbildung 98) zeigt die Laborschmelze LB2230 (Al, W) im Vergleich zur Laborschmelze LB2229 (W) beim TMF-Versuch mit $T_{\min} = 50$ °C eine höhere Lebensdauer, wodurch ein in der Literatur beschriebenes verschlechtertes Werkstoffverhalten von FeCrAl-Legierungen bei Temperaturen nahe der Raumtemperatur [41] bei der Laborschmelze LB2230 (Al, W) nicht festgestellt werden kann.

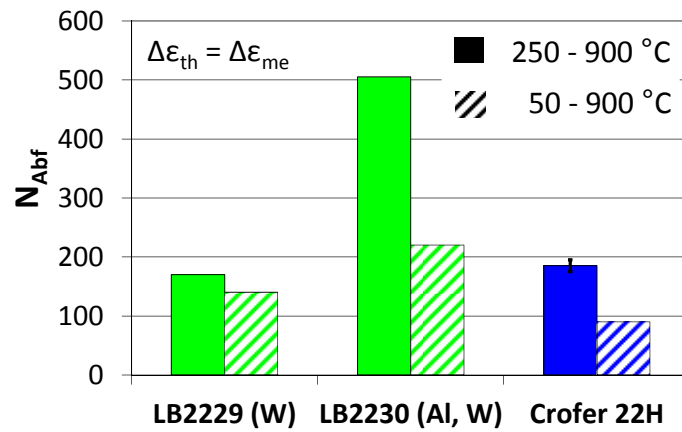


Abbildung 98: OP-TMF-Lebensdauern im Temperaturintervall 250-900 °C und 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

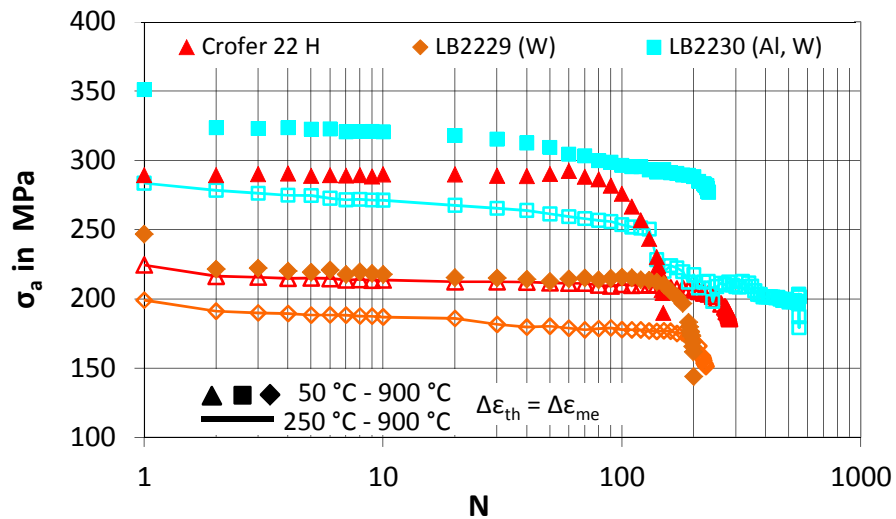


Abbildung 99: Wechselverformungskurven bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-900 °C bzw. 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung

6 Zusammenfassung

Im BMBF-geförderten Verbundprojekt „Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen – Ferrit 950“ sollte je ein neuer, ferritischer Werkstoff mit gegenüber den Standardwerkstoffen 1.4509 und X6CrAl18-4 erhöhter Festigkeit bei 900-1000 °C für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen mit Cr₂O₃-Oxidationsschicht und für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern mit Al₂O₃-Oxidationsschicht entwickelt werden. Die Festigkeitssteigerung sollte durch Mischkristall- und Ausscheidungsverfestigung mittels Laves-Phasen mit erhöhter Auflösungstemperatur erreicht werden. Der Basiswerkstoff für die neuen Entwicklungen war Crofer 22H. Die im Rahmen der Dissertation erarbeiteten Erkenntnisse aus dem Teilprojekt des IEK-2 können folgendermaßen zusammengefasst werden:

6.1 Ausscheidungsentwicklung

Durch Erhöhung des Nb-Gehaltes von 0,45 % auf 0,8 % oder durch Zulegieren von W und / oder Mo wird die Auflösungstemperatur der Laves-Phase erhöht. Stichprobenartige experimentelle Untersuchungen zeigten eine Unterschätzung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase in der ThermoCalc Simulation aller W- oder Mo-haltigen Werkstoffe.

Die Ausscheidung und Vergrößerung der Laves-Phase wurde nach fünfminütiger Lösungsglühung bei 1100-1150 °C und Auslagerung bei 900 °C bis 720 h untersucht. Vollständige Ausscheidung vieler, feiner Laves-Phasen-Partikel im Korninneren und auf Korngrenzen nach 1 h sowie starke Auflösung im Korninneren innerhalb von 192 h und Anreicherung an Korngrenzen führen zu einer Stabilisierung der Korngrenzen. Eine Änderung des Auflösungs- und Vergrößerungsverhaltens der Ausscheidungen durch Erhöhung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch Erhöhung des Nb-Gehalts sowie ein Unterschied zwischen W- und / oder Mo-haltigen Werkstoffen kann nicht festgestellt werden.

a) Werkstoffe für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Neu entwickelte Laborschmelzen zeigen durch stärkere Ausscheidung der Laves-Phase aufgrund höherer Auflösungstemperatur der Laves-Phase (> 1000 °C) im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 (950 °C) nach einstündiger Auslagerung bei 900 °C ca. die 4-5-fache Anzahl an Ausscheidungen. Neben der Laves-Phase wurden aufgrund vergleichsweise hoher C- und N- und geringer Ti- und Al- Gehalte vor allem in der Laborschmelze LB250033 (Mo) geringe Mengen der Phase Fe₃Nb₃X detektiert. Das Vorliegen 100-200 nm feiner Partikel der Phase Fe₃Nb₃X im Korninneren nach 192 h Auslagerung deutet im Vergleich zur Laves-Phase auf eine höhere Hochtemperaturstabilität hin.

b) Werkstoffe für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Eine vollständige Unterdrückung der Laves-Phase durch Al-Zulegierung konnte nicht festgestellt werden, jedoch fand ungefähr eine Halbierung der Anzahl der Ausscheidungen statt. Durch Entstehung der Laves-Phase wurde in den neu entwickelten Laborschmelzen im Vergleich zum Standardwerkstoff X6CrAl18-4 starkes Kornwachstum verhindert.

Die simulierten Auflösungstemperaturen spröder Sigma-Phase in verschiedenen Werkstoffen lagen im Bereich von 500-700 °C [135]. Zur Minimierung des Versuchsaufwandes wurde die Entstehung spröder Phasen (Sigma-Phase, 475 ° Versprödung) nach Auslagerung bei 500 °C bis 5000 h untersucht. Es konnte keine Entstehung von Sigma-Phase festgestellt werden.

6.2 Warmzugversuche

Warmzugversuche wurden an 0,3 mm und 1,5 mm dickem Blechmaterial sowie 6,4 mm dickem Rundmaterial im Temperaturbereich von 800-1000 °C mit den Dehnraten 10^{-3} / s und 10^{-5} / s durchgeführt. Die Hauptuntersuchungstemperatur war 900 °C. Die Erhöhung der Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch Erhöhung des Nb-Gehalts führte zu keiner deutlichen Steigerung der Festigkeit der neu entwickelten Laborschmelzen (LB2500XX) im Vergleich zu ersten Abwandlungen des Werkstoffs Crofer 22H (LB2229 (W), LB2230 (Al, W)). Bei der Dehnrates 10^{-3} / s führt Mischkristallverfestigung im Vergleich zur Dehnrates 10^{-5} / s zu stärkerer Erhöhung der Festigkeit.

a) Werkstoffe für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Durch Mischkristallverfestigung und höhere Ausscheidungsverfestigung erreichen die neu entwickelten Laborschmelzen im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 bei der Dehnrates 10^{-3} / s 40 % und bei der Dehnrates 10^{-5} / s 25 % höhere Zugfestigkeiten.

b) Werkstoffe für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Zulegieren von Al führt bei den neu entwickelten Laborschmelzen in Warmzugversuchen bei 900 °C zu dynamischer Reckalterung. Dynamische Reckalterung, Mischkristallverfestigung durch W und / oder Mo und Ausscheidungsverfestigung führen bei den neu entwickelten Laborschmelzen LB250023 (Al, W), LB250030 (Al, Mo) und LB250031 (Al, W, Mo) im Vergleich zu den Standardwerkstoffen Aluchrom W und X6CrAl18-4 in Warmzugversuchen bei 900 °C zur Erhöhung der Festigkeit bei der Dehnrates 10^{-3} / s um 40 % und bei der Dehnrates 10^{-5} / s um 100 %. Im Vergleich zu den Laborschmelzen für Pkw-Abgasanlagen zeigen Laborschmelzen für Hochtemperaturwärmeübertrager mit 3,5 % Al trotz geringerer Ausscheidungsverfestigung in Warmzugversuchen mit der Dehnrates 10^{-3} / s aufgrund von

dynamischer Reckalterung 20 % höhere Festigkeiten. Co-legierte Werkstoffvarianten zeigen vergleichsweise geringe Festigkeiten.

Der Einfluss der Mikrostrukturänderung durch Langzeitauslagerung bei 900 °C auf die Warmzugeigenschaften wurde an Proben nach Auslagerung für 600 h untersucht und zeigt aufgrund starker Ausscheidungsvergrößerung und -auflösung im Korninneren eine Verringerung der Festigkeit um 15-30 %.

6.3 Kriechversuche

In Kriech- und Lastabsenkversuchen bei 900 °C an 1,5 mm dickem Blechmaterial bei Spannungen ≤ 70 % der Zugfestigkeit (Warmzugversuch mit der Dehnrates 10^{-5} / s) wurden minimale Kriechraten ermittelt. Die Spannungsexponenten der Werkstoffe im Bereich $n = 3,8-5,3$ weisen auf Versetzungsklettern als verformungsbestimmenden Mechanismus hin.

Im Vergleich zu den Standardwerkstoffen 1.4509 (Pkw-Abgasanlagen) und X6CrAl18-4 (Hochtemperaturwärmeüberträger) zeigen die neu entwickelten Laborschmelzen LB250033 (Mo) und LB250023 (Al, W) bis zu eine Größenordnung geringere minimale Kriechraten.

Die neu entwickelte Laborschmelze LB250023 (Al, W) zeigt im Vergleich zur Laborschmelze LB250033 (Mo) aufgrund etwa halber Ausscheidungsanzahl im Lastabsenkversuch um eine halbe Größenordnung höhere minimale Kriechraten.

Überalterte Zustände (Auslagerung bei 900 °C für 600 h) zeigen aufgrund starker Ausscheidungsvergrößerung und -auflösung höhere minimale Kriechraten.

6.4 Thermomechanische Ermüdungsversuche

OP-TMF-Versuche mit hoher Totaldehnungsdehnungsbehinderung wurden im Temperaturintervall 250-900 °C und 50-900 °C (100 % Totaldehnungsbehinderung) sowie 250-650 °C (180 % Totaldehnungsbehinderung) an ausgewählten Werkstoffen durchgeführt. Zur Untersuchung des Einflusses eventuell entstehender versprödender Phasen (Sigma-Phase, 475 °C Versprödung) auf die TMF-Eigenschaften wurden hoch-Cr-haltige (Crofer 22H: ca. 23 % Cr), Mo-haltige (LB250033 (Mo): 2 % Mo) und Al-haltige (LB250023 (Al, W)) Werkstoffe nach Auslagerung bei 500 °C für 5000 h mittels TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung untersucht. Eine Verringerung der Lebensdauer wurde nicht festgestellt und es wurden keine verspröden Phasen detektiert.

a) Werkstoffe für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen

Im Vergleich zum Standardwerkstoff 1.4509 erreichen die neu entwickelten Laborschmelzen LB250033 (Mo) und LB2229 (W) bei TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung bei bis 25 % höheren Spannungsamplituden eine 50 % höhere Lebensdauer sowie bei TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung bei bis zu 40 % höheren Spannungsamplituden eine ähnliche Lebensdauer.

b) Werkstoffe für die Anwendung in Hochtemperaturwärmeübertragern

Im Vergleich zum Standardwerkstoff X6CrAl18-4 erreichen die neu entwickelten Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB2230 (Al, W) bei TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung bei bis zu 50 % höheren Spannungsamplituden 2-2,5-fache Lebensdauern sowie bei TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung bei bis zu 15 % höheren Spannungsamplituden eine 12-15-fache Lebensdauer. Die neu entwickelten Laborschmelzen zeigen eine für die Anwendung wichtige, gegenüber den Standardwerkstoffen deutlich erhöhte Formstabilität. Die Laborschmelze LB250023 (Al, W) mit erhöhter Auflösungstemperatur der Laves-Phase durch Erhöhung des Nb-Gehalts zeigt im Vergleich zur ersten Abwandlung des Werkstoffs Crofer 22H (LB2230 (Al, W)) verbesserte TMF-Eigenschaften. Im Vergleich zum Werkstoff Crofer 22H erreichen die neu entwickelten Laborschmelzen LB250023 (Al, W) und LB2230 (Al, W) bei TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung bei bis zu 25 % höheren Spannungsamplituden 2,5-3-fach höhere Lebensdauern.

Eine lebensdauerverringemde Wirkung des Elementes Al bei niedrigeren Minimaltemperaturen konnte bei einem Vergleich der Laborschmelze LB2230 (Al, W) mit der Laborschmelze LB2229 (W) in TMF-Versuchen im Temperaturintervall 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung nicht festgestellt werden, jedoch führt eine Verringerung der Minimaltemperatur von 250 °C auf 50 °C bei TMF-Versuchen im Temperaturintervall 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung bei der Laborschmelze LB2230 (Al, W) zur Verringerung der Lebensdauer auf 40 % des Wertes für $T_{\min} = 250$ °C.

Die Gefügeänderung durch Auslagerung bei 900 °C für 500 h der Werkstoffe 1.4509, LB2229 (W), LB250033 (Mo), Crofer 22H und LB250023 (Al, W) resultiert bei TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung bei gegenüber

dem Ausgangszustand nahezu unveränderter Spannungsamplitude in einer Verringerung der Lebensdauern auf 30-50 %.

7 Verzeichnisse

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vorderer Teil einer Pkw-Abgasanlage eines 1,8 l Benzinmotors [4]	1
Abbildung 2: Hauptkomponenten eines SOFC-Systems [11]	2
Abbildung 3: Hochtemperaturwärmeübertrager [12]	2
Abbildung 4: Temperaturverlauf beim Wärmedurchgang durch eine ebene Platte [33]	6
Abbildung 5: Simulation der Stapelfehlerenergie γ bei 0 K [47]	10
Abbildung 6: Verschiedene Stadien des Orowan-Mechanismus zur Umgehung von Partikeln [53]	11
Abbildung 7: Spannungsabhängigkeit der minimalen Kriechrate, geänderte Variante nach [33]	21
Abbildung 8: zeitabhängige Kriechrate des Werkstoffs Crofer 22H bei 800 °C bei niedrigen Spannungslevels (7 und 10 MPa) [70]	21
Abbildung 9: Untersuchung thermischer Ermüdung an V-förmig gebogenem Blechmaterial der Dicke 2 mm [25]	25
Abbildung 10: Werkstoffübersicht für die Anwendungen in Pkw-Abgasanlagen und Hochtemperaturwärmeübertragern	28
Abbildung 11: Auswahl des Bildbereiches (Ausscheidungen), a) REM-Aufnahme, b) Bildbereiche mit Grauwerten von 164 bis 255 ausgewählt und blau markiert, c) Binärbild	33
Abbildung 12: Ausscheidungen im Gefüge nach Größenklassen (Tabelle 10) farblich markiert, a) nicht geätzt, b) geätzt (Blech 1,5 mm Dicke: Ätzung = 2 V / 10 s)	33
Abbildung 13: Werkstoff LB2230 (Al, W) a) Simulierte Auflösungstemperatur der Laves-Phase (T_{S-sim} Laves) [133], b) simulierter Volumenanteil der Laves-Phase in Abhängigkeit der Temperatur [134]	34
Abbildung 14: a) Geometrie einer Flachzugprobe, b) Flachzugprobe des Werkstoffes Crofer 22H (1,5 mm Dicke) im Gestänge nach einem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-5} / s mit ca. 65 % Dehnung, c) Geometrie einer Rundprobe für Warmzugversuche	37
Abbildung 15: Temperaturverlauf beim Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates 10^{-3} / s	38
Abbildung 16: a) Hebelarmkriechmaschine, b) verstellbares Hebelarmsystem, c) an Stelle der Probe eingebauter Miniatur-Kraftaufnehmer, d) und e) Detailansichten	39
Abbildung 17: Lastabsenkversuch	40
Abbildung 18: Form der TMF-Proben	40
Abbildung 19: TMF-Versuch mit 180° Phasenverschiebung (OP) von 250-900 °C (a), von 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung (b) und von 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung (c)	41
Abbildung 20: Servohydraulische TMF-Prüfmaschine des Herstellers MTS (Modell: 311.11) mit hydraulischen Spannzeugen des Herstellers Instron (Modell: 8800)	42

Abbildung 21: Eingespannte Probe mit Induktionsspule, Thermoelement und Dehnungsaufnehmer.....	43
Abbildung 22: Mechanische, thermische und totale Dehnung über der Ist-Temperatur für TMF-Versuche a) 250-900 °C und b) 250-650 °C der Laborschmelze LB250033 (Mo).....	43
Abbildung 23: a) Gefüge des Standardwerkstoffs Aluchrom W, Blechdicke 0,4 mm im Anlieferungszustand, b) Spektrum der Ausscheidung	45
Abbildung 24: a) Gefüge von Crofer 22H, Blechdicke 1,5 mm an der Blechoberfläche im Anlieferungszustand, b) Detailansicht	46
Abbildung 25: Spektren der Ausscheidungen im Gefüge von Crofer 22H, Blechdicke 1,5 mm im Anlieferungszustand (Abbildung 24 b)), a) TiN umgeben von NbC, b) NbC	46
Abbildung 26: Gefüge von Crofer 22H, Blechdicke 0,3 mm in der Blechmitte im Anlieferungszustand (a), Detailansicht mit sehr feinen Ausscheidungen (b).....	47
Abbildung 27: Gefüge von Crofer 22H, Blechdicke 1,5 mm in der Blechmitte im Anlieferungszustand (a), Detailansicht mit sehr feinen Ausscheidungen (b).....	47
Abbildung 28: Entwicklung der mittleren Korngröße während der Wärmebehandlung bei 1075 °C für 2-10 min zur vollständigen Rekristallisation des 1,5 mm dicken Crofer 22H Blechmaterials	47
Abbildung 29: a) Auslagerung der Laborschmelze LB2230 (Al, W) bei 900 °C für 24 h, Auslagerung (900 °C für 24 h) + einstündige Wärmebehandlung bei b) 970 °C, c) 1000 °C, d) 1030 °C.....	48
Abbildung 30: Ausscheidungsanalyse im nicht verformten Bereich einer Zugprobe der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h)	51
Abbildung 31: Ausscheidungsverteilung im nicht verformten Bereich einer Zugprobe der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h).....	52
Abbildung 32: Ausscheidungsanalyse im nicht verformten Bereich einer Zugprobe der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h, a), Detailansicht (b).....	52
Abbildung 33: Temperaturabhängige Entwicklung der Ausscheidungen im nicht verformten Bereich der Zugproben der Laborschmelze LB2229 (W) nach Warmzugversuchen mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h).....	53
Abbildung 34: Ausscheidungsverteilung im nicht verformten und verformten Bereich einer Zugprobe der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17h).....	53
Abbildung 35: Gefüge des Werkstoffs Aluchrom W der Dicke 1,5 mm nach dem Warmzugversuch bei a) 800 °C mit der Dehnrate 10^{-3} / s (Versuchszeit 0,25 h, nicht verformter Bereich) und b) 950 °C mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h, verformter Bereich).....	54
Abbildung 36: Gefüge des Werkstoffs 1.4509 der Dicke 1,5 mm nach dem Warmzugversuch bei a) 800 °C mit der Dehnrate 10^{-3} / s (Versuchszeit 0,25 h, nicht verformter Bereich) und b) 950 °C mit der Dehnrate 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h, verformter Bereich).....	54

Abbildung 37: Gefüge der Laborschmelze LB2229 (W) der Dicke 1,5 mm nach dem Warmzugversuch bei a) 800 °C mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ (Versuchszeit 0,25 h, nicht verformter Bereich) und b) 950 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Versuchszeit 17 h, verformter Bereich).....	55
Abbildung 38: FIB-Tomographieaufnahme des Gefüges der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Versuchszeit 17 h), kleines Korn, wenige stabförmige Laves-Phasen und sehr kleine Ausscheidungen im Korninneren.....	55
Abbildung 39: FIB-Tomographieaufnahmen des Gefüges der Laborschmelze LB2229 (W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$ (Versuchszeit 17 h), Teil eines großen Korns mit vielen stabförmigen Laves-Phasen.....	56
Abbildung 40: Korngrößen analysierter Gefügebereiche der Werkstoffe.....	57
Abbildung 41: Entwicklung der Ausscheidungsanzahl im Korninneren und auf Korngrenzen im Gefüge unterschiedlicher Werkstoffe bei Auslagerung bei 900 °C für 1-720 h	57
Abbildung 42: Entwicklung des Flächenanteils der Ausscheidungen im Korninneren und auf Korngrenzen im Gefüge unterschiedlicher Werkstoffe bei Auslagerung bei 900 °C für 1-720 h.....	58
Abbildung 43: Gefügaufnahmen der Laborschmelze LB2229 (W) nach Auslagerung bei 900 °C für 1 h (a) und 720 h (b)	59
Abbildung 44: Gefügaufnahmen des Werkstoffs 1.4509 nach Auslagerung bei 900 °C für 1 h (a) und 720 h (b)	60
Abbildung 45: Entwicklung der Ausscheidungsanzahl im Korninneren des Gefüges unterschiedlicher Werkstoffe bei Auslagerung bei 900 °C für 1-192 h	60
Abbildung 46: Prozentuale Entwicklung der Partikelanzahl kleiner 0,3 µm im Korninneren des Gefüges unterschiedlicher Werkstoffe bei Auslagerung bei 900 °C für 1-192 h	61
Abbildung 47: Ausscheidungstypen in der Laborschmelze LB250033 (Mo) bei Auslagerung bei 900 °C für 192 h (extrahierte Partikel)	61
Abbildung 48: Kristallographische Untersuchung mittels EBSD am Ausscheidungstyp (Fe, Cr, Si):(Nb, Mo) $\approx$ 1:1 der Laborschmelze LB250033 (Mo) nach einstündiger Auslagerung bei 1100 °C	62
Abbildung 49: LB250033 (Mo) Auslagerung bei 900 °C für a) 1 h und b) 24 h	62
Abbildung 50: LB250030 (Al, W) Auslagerung bei 900 °C für 1 h (a) und 24 h (b).....	64
Abbildung 51: REM Aufnahme, Auslagerung bei 500 °C für 5000 h, a) 1.4521 (Mo), b) Crofer 22H.....	65
Abbildung 52: Zugverfestigungskurven von vier unterschiedlichen Proben eines Bleches der Laborschmelze LB250027 (Mo) (vergleichbar mit LB250033 (Mo)) im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / \text{s}$	66
Abbildung 53: Verfestigungskurven beim Warmzugversuch bei 800 °C mit der Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ an den Werkstoffen Crofer 22H und 1.4509 mit 0,3 - 0,4 mm und 1,5 mm Blechdicken	66
Abbildung 54: Zugfestigkeiten der Crofer 22H-Chargen bei Warmzugversuchen bei 800 °C, 900 °C, 950 °C mit den Dehnrates $10^{-3} / \text{s}$ und $10^{-5} / \text{s}$	67

Abbildung 55: Ausscheidungsverteilungen im Gefüge der Charge 1 des Werkstoffs Crofer 22H, Dicke 0,3 mm im Anlieferungszustand und nach Warmzugversuchen.....	68
Abbildung 56: Verfestigungskurven aus Warmzugversuchen bei 900 °C und 950 °C mit der Dehnrage 10^{-5} / s an den Crofer 22H-Chargen mit 0,3 mm Blechdicke.....	69
Abbildung 57: Ausscheidungsverteilungen im gesamten Gefüge (KI + KG) der Charge 1 des Werkstoffs Crofer 22H, Dicke 0,3 mm, nach Warmzugversuchen bei 950 °C mit der Dehnrage 10^{-5} / s vor (10 min) und nach (80 min) starkem Spannungsabfall	70
Abbildung 58: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven der Laborschmelzen LB250027 (Mo) und LB250021 (Al, Mo) im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrage 10^{-5} / s: a) Flachzugproben (Probenquerschnittsfläche $A = 10,5 \text{ mm}^2$), b) Rundproben ($A = 32 \text{ mm}^2$)	70
Abbildung 59: Verfestigungskurven der Werkstoffe Aluchrom W und X6CrAl18-4 unterschiedlicher Blechdicke im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrage 10^{-3} / s.....	71
Abbildung 60: Tomographieaufnahmen der Laborschmelze LB2230 (Al, W) nach dem Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrage 10^{-5} / s (Versuchszeit 17 h): große Ausscheidungen mit dünnen stabförmigen „Auswüchsen“	72
Abbildung 61: Verfestigungskurven unterschiedlich ausscheidungsverfestigter Werkstoffe bei Warmzugversuchen bei 800 °C mit der Dehnrage von 10^{-5} / s	73
Abbildung 62: Verfestigungskurven des ausscheidungsverfestigten, ferritischen Werkstoffs LB250027 (Mo) in Warmzugversuchen bei 900 °C, 950 °C und 1000 °C und LFK (5W) bei 900 °C mit einer Dehnrage von 10^{-5} / s	74
Abbildung 63: Gefüge der Charge LFK (5W) nach Auslagerung bei 900 °C für 1h (a) und 24 h (b)	74
Abbildung 64: Zugfestigkeiten von Werkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgaslagen in Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrage 10^{-3} / s.....	75
Abbildung 65: Zugfestigkeiten von Werkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager und Pkw-Abgaslagen in Warmzugversuchen bei 900 °C mit der Dehnrage 10^{-5} / s.....	75
Abbildung 66: EDX-Analyse der Laborschmelze LB2229 (W) nach der Auslagerung bei 900 °C für 1h.....	77
Abbildung 67: Verfestigungskurven von Werkstoffen im Anlieferungszustand (gestrichelt) und überalterten Zustand (Linien, 900 °C / 600 h) im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrage 10^{-3} / s.....	81
Abbildung 68: Zugverfestigungskurven von Werkstoffen im Anlieferungszustand (gestrichelt) und überalterten Zustand (Linien, 900 °C / 600 h) im Warmzugversuch bei 900 °C mit der Dehnrage 10^{-5} / s.....	81
Abbildung 69: Formen von Kriechkurven.....	82
Abbildung 70: Kriechkurven ausscheidungsverfestigter Werkstoffe mit ähnlicher minimaler Kriechrate.....	83
Abbildung 71: Dauer zum Erreichen der minimalen Kriechrate ausscheidungsverfestigter Werkstoffe in Kriechversuchen.....	84
Abbildung 72: Lastabsenkversuch von 12 MPa – 8 MPa bei 900 °C am Werkstoff Crofer 22H*	84
Abbildung 73: Minimale Kriechraten in Kriech- und Lastabsenkversuchen	85

Abbildung 74: Minimale Kriechraten der Laborschmelzen LB2500XX im Vergleich zu den Standardwerkstoffen und Crofer 22H* in Lastabsenkversuchen.....	85
Abbildung 75: Minimale Kriechraten der Werkstoffe LB2500XX und Crofer 22H nach Auslagerung bei 900 °C für 600 h im Lastabsenkversuch	87
Abbildung 76: Bestimmung der Lebensdauern aus Wechselverformungskurven von OP-TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung.....	88
Abbildung 77: 1. Ableitung der Wechselverformungskurve zur Bestimmung der Lebensdauer aus OP-TMF-Versuchen im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung.....	89
Abbildung 78: OP-TMF-Lebensdauern im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung.....	90
Abbildung 79: OP-TMF-Lebensdauern im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung.....	90
Abbildung 80: Proben nach TMF-Beanspruchung im Temperaturbereich 250-650 °C (a) mit 180 % Totaldehnungsbehinderung und 250-900 °C (b) mit 100 % Totaldehnungsbehinderung.....	91
Abbildung 81: Wechselverformungskurven von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung	92
Abbildung 82: Wechselverformungskurven von Werkstoffen für die Anwendung in Pkw-Abgasanlagen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung	93
Abbildung 83: Wechselverformungskurven von Werkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250- 650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung	94
Abbildung 84: Wechselverformungskurven von Werkstoffen für Hochtemperaturwärmeübertrager bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250- 900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung	95
Abbildung 85: Spannungsabfall der Laborschmelze LB2230 (Al, W) beim TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung.....	95
Abbildung 86: Ausgewählte Spannung-Dehnung-Hysteresen von N = 1 bis N = 21 der Laborschmelze LB2230 (Al, W) aus dem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung zur Klärung des Spannungsabfalls (siehe Abbildung 85).....	96
Abbildung 87: Gefüge im Bereich des Übergangsradius zum Einspannquerschnitt des Werkstoffs LB2230 (Al, W) nach einem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung: REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen (a - c)	97
Abbildung 88: Ausgewählte Spannung-Dehnung-Hysteresen des Standardwerkstoffs X6CrAl18-4 von N = 1 bis N = 100 aus einem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung	98
Abbildung 89: Ausgewählte Spannungs-Dehnungs-Hysteresen der Laborschmelze LB250023 (Al, W) von N = 1 bis N = 100 aus einem TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung	98

Abbildung 90: Spannung-Dehnung-Verlauf des 1. Zyklus des TMF-Versuchs im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung der Werkstoffe X6CrAl18-4 und LB250023 (Al, W) während der Aufheizphase	99
Abbildung 91: Spannung-Dehnung-Verlauf des 1. Zyklus des TMF-Versuchs im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung der Werkstoffe X6CrAl18-4 und LB250023 (Al, W) während der Abkühlphase	99
Abbildung 92: Spannung-Dehnung-Verlauf des 1. Zyklus des TMF-Versuchs im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung der Werkstoffe X6CrAl18-4 und LB250023 (Al, W) während der Aufheizphase	100
Abbildung 93: Lebensdauern im Anlieferungszustand und nach Warmauslagerung bei 900 °C für 500 h im TMF-Versuch im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung	101
Abbildung 94: Wechselverformungskurven der Werkstoffe LB2229 (W), LB250023 (Al, W) und Crofer 22H bei TMF-Belastung im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung nach Warmauslagerung bei 900 °C für 500 h und im Anlieferungszustand	102
Abbildung 95: Wechselverformungskurven der Werkstoffe 1.4509 und LB250033 (Mo) bei TMF-Belastung im Temperaturintervall 250-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung nach Warmauslagerung bei 900 °C für 500 h und im Anlieferungszustand	102
Abbildung 96: Lebensdauern von Werkstoffen bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung im Anlieferungszustand und nach Auslagerung bei 500 °C für 5000 h	103
Abbildung 97: Wechselverformungskurven von Werkstoffen im Anlieferungszustand und nach Warmauslagerung bei 500 °C für 5000 h bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-650 °C mit 180 % Totaldehnungsbehinderung	103
Abbildung 98: OP-TMF-Lebensdauern im Temperaturintervall 250-900 °C und 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung	105
Abbildung 99: Wechselverformungskurven bei TMF-Beanspruchung im Temperaturintervall 250-900 °C bzw. 50-900 °C mit 100 % Totaldehnungsbehinderung	105

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften ferritischer und austenitischer, nichtrostender Stähle [15, 25, 27, 29, 32-34]	5
Tabelle 2: Diffusionsdaten von [45, 46] und nach Gl. 1 berechnete Diffusionsgeschwindigkeiten.....	10
Tabelle 3: Ausscheidungstypen in ferritischen Stählen [15, 65]	13
Tabelle 4: Werkstoffbezeichnungen und chemische Zusammensetzungen für die Anwendung in Pkw Abgasanlagen [2, 3, 7, 22, 25, 29, 32, 35, 38, 45, 65, 68, 72, 75, 81, 82, 91, 102-112].....	16
Tabelle 5: OP-TMF-Ermüdungsbedingungen [3, 25, 29, 31, 32, 35, 91, 106]	26
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der Werkstoffe in %.....	29
Tabelle 7: Wärmebehandlungsparameter zur Rekristallisation der Werkstoffe.....	29
Tabelle 8: Probenpräparationsschritte und verwendete Geräte.....	30
Tabelle 9: Verwendete bildgebende Untersuchungsverfahren und Geräte.....	31
Tabelle 10: Farbliche Markierung der Partikelgrößen von 0 – 1,5 µm bei 20 Größenklassen	33
Tabelle 11: Simulierte Auflösungstemperaturen der Sigma-Phase (T_{S-sim} Sigma) verschiedener Werkstoffe [135]	36
Tabelle 12: Korngrößen und Rekristallisationsgrad der Werkstoffe im Anlieferungszustand.....	45
Tabelle 13: Werkstoffe und Wärmebehandlungen zur Untersuchung der Auflösungstemperaturen der Laves-Phase	49
Tabelle 14: Ausscheidungszustand und Korngrößen der Crofer 22H-Chargen verschiedener Dicken	69
Tabelle 15: Ausscheidungsmengen, Partikelradien und Abstände zwischen Partikeln im gesamten Gefüge verformter Bereiche der Proben der Werkstoffe 1.4509, LB2229 (W) und LB2230 (Al, W) nach Warmzugversuchen bei 800 °C mit der Dehnrates $10^{-5} / s$	72
Tabelle 16: chemische Zusammensetzungen der Matrix der Laborschmelze LB2229 (W) nach der Auslagerung bei 900 °C für 1h	77
Tabelle 17: Atommassen der Elemente [48] und chemische Zusammensetzung der Werkstoffe in Atom-%.....	78
Tabelle 18: Zugfestigkeiten von 800-1000 °C mit Dehnraten $10^{-3} / s$ und $10^{-5} / s$ an Blechproben mit Dicken von 0,3 mm, 1,5 mm und 6,4 mm	80
Tabelle 19: Korngrößen und Ausscheidungsanzahl in Kriechversuchen.....	86

7.3 Literaturverzeichnis

1. Habermann, K., *Untersuchung zum Brennverhalten hochaufgeladener Pkw-Ottomotoren*, Dissertation, Shaker Verlag, 2000, 9783826571619
2. Inoue, Y. and M. Kikuchi, *Present and future trends of stainless steel for automotive exhaust system*, Nippon Steel Technical Report, 88, 2003, S. 62-69
3. Miyazaki, A., J. Hirasawa, and O. Furukimi, *Ferritic stainless steel for automotive exhaust systems - High heat-resistant ferritic stainless steel with high formability for automotive exhaust manifolds: "JFE-MH1"*, JFE Technical Report, 4, 2004, S. 61-66
4. Lackmann, J., *Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperatur-Wärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen - „Ferrit950“*, Zwischenbericht Benteler AG, 1, 2012
5. Gallo, S., *Comparison of technologies for stainless steel applications to I.C. engines exhaust manifolds*, 3rd Eur. Cong. on Stainless Steel '99, Chia Lugana, Italy, 1999
6. Hua, M., et al., *Dual-stabilized ferritic stainless steels for demanding applications such as automotive exhaust systems*, Iron & steelmaker, 24, 1997, S. 41-44
7. Charles, J., et al., *The ferritic stainless family: the appropriate answer to nickel volatility?*, Revue de métallurgie, 106, 3, 2009, S. 124-139
8. Kuhn, B., *Bruchmechanische Untersuchung von Metall/Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle*, Dissertation, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie und Umwelt, 2009, 9783893365920
9. Pint, B.A., *Materials Selection for High Temperature (750-1000°C) Metallic Recuperators for Improved Efficiency Microturbines*, International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, New Orleans, 2001
10. Pint, B.A., et al., *Evaluation of alumina-forming austenitic foil for advanced recuperators*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 133, 10, 2011
11. Zahoransky, R., *Energietechnik : Systeme zur Energieumwandlung*, Vieweg + Teubner, 5, 2010, 9783834812070
12. Angermann, H.H., *Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperatur-Wärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen - „Ferrit950“*, Projekttreffen, Präsentation Behr GmbH & Co. KG, 03 / 2009
13. Asteman, H., et al., *Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation*, Oxidation of Metals, 54, 1, 2000, S. 11-26
14. Gindorf, C., L. Singheiser, and K. Hilpert, *Chromium vaporisation from Fe, Cr base alloys used as interconnect in fuel cells*, Steel Research, 72, 11-12, 2001, S. 528
15. Pfeiffer, H. and H. Thomas, *Zunderfeste Legierungen*, Springer Verlag, 2, 1963
16. Opila, E.J., *Volatility of common protective oxides in high-temperature water vapor: Current understanding and unanswered questions*, Materials Science Forum, 461-464, 2, 2004, S. 765-774
17. Tedmon, J.C.S., *The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys*, Journal of The Electrochemical Society, 113, 8, 1966, S. 766-768
18. Quadakkers, W.J., et al., *Ferritic steel used for a fuel cell stack or a bipolar plate for a fuel cell stack contains precipitations of an intermetallic phase*, WO2007-093148A1, 2007
19. Froitzheim, J., *Ferritic steel interconnectors and their interactions with Ni base anodes in solid oxide fuel cells (SOFC)*, Dissertation, Schriften des Forschungszentrums Jülich, 2008, 9783893365401
20. Quadakkers, W.J., et al., *Why the growth rates of alumina and chromia scales on thin specimens differ from those on thick specimens*, Materials Science Forum, 595-598, 2, 2008, S. 1111-1118

21. ThyssenKrupp, *Crofer 22H - Material Data Sheet*, http://www.thyssenkrupp-vdm.com/downloads/materialdatenblaetter/?no_cache=1, 2012
22. Sawatani, T., S. Minamino, and H. Morikawa, *Effect of Laves Phase on the Properties of Ti and Nb Stabilized Low C, N-19% Cr-2% Mo Stainless Steel Sheets*, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 22, 3, 1982, S. 172-180
23. Sello, M.P. and W.E. Stumpf, *Laves phase embrittlement of the ferritic stainless steel type AISI 441*, Materials Science and Engineering: A, 527, 20, 2010, S. 5194-5202
24. ThyssenKrupp, *1.4509 - Material Data Sheet*, <http://www.thyssenkrupp-nirosta.de/fileadmin/scripts/wbbreitband/de/main.html>, 2012
25. Santacreu, P., et al., *Ferritic stainless steel grade with improved durability for high temperature exhaust manifold*, SAE 2011 World Congress and Exhibition, 2011
26. ThyssenKrupp, *Aluchrom 4 18 YHf - Material Data Sheet*, <http://www.thyssenkrupp-vdm.com/produkte/sonderedelstaehle/werkstoffe-datenblaetter/>, 2012
27. Bleck, W., *Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis*, Mainz Verlagshaus Aachen, 1, 2001, 9783896538208
28. Schütze, M., et al., *Development of coatings for protection in specific high temperature environments*, Surface and Coatings Technology, 201, 7, 2006, S. 3872-3879
29. Santacreu, P.O., et al., *Design of stainless steel automotive exhaust manifolds*, Revue de métallurgie, 101, 7-8, 2004, S. 615-620
30. Forrest, P.G. and K.B. Armstrong, *The Thermal Fatigue Resistance of Nickel - Chromium Alloys*, Joint International Conference on Creep, London, 1963
31. Fujita, N., et al., *Effect of Nb on high-temperature properties for ferritic stainless steel*, Scripta Materialia, 35, 6, 1996, S. 705-710
32. Oku, M., et al., *Thermal Fatigue Properties and High Temperature Properties of Ferritic Stainless Steels* Nisshin Steel Technical Report, 66, 1992, S. 37-48
33. Bürgel, R., *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Vieweg Verlag, 3, 2006, 9783528231071
34. ThyssenKrupp, *Legierungszuschläge*, <http://www.thyssenkrupp-nirosta.de/de/produkte/breitband/lzl/>, 07 / 2012
35. Miyazaki, A., M. Gunzi, and K. Yoshioka, *High formability R429EX and heat-resistant R444EX stainless steels for automotive exhaust manifold*, Kawasaki Steel Technical Report, 31, 1994, S. 21-28
36. Chassagne, F. and P. Santacreu, *Feritischer Stahl mit 19 % Cr, der mit Nb stabilisiert ist*, EP 1848422 B1, 2007
37. Miyakusu, K., Y. Uematsu, and K. Hoshino, *Effect of Alloying Elements on Strain Hardening Exponent of Ferritic Stainless Steel*, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 26, 3, 1986, S. 228-235
38. Oh, Y.J., et al., *Thermomechanical fatigue behavior and lifetime prediction of niobium-bearing ferritic stainless steels*, International Journal of Fatigue, 40, 2012, S. 36
39. Sinclair, C.W., C.R. Hutchinson, and Y. Bréchet, *The Effect of Nb on the Recrystallization and Grain Growth of Ultra-High-Purity Alpha-Fe: A Combinatorial Approach*, Metallurgical and Materials Transactions A, 38, 4, 2007, S. 821-830
40. Michel, J.P. and J.J. Jonas, *Precipitation kinetics and solute strengthening in high temperature austenites containing Al and N*, Acta Metallurgica, 29, 3, 1981, S. 513-526
41. Sastry, S.D., et al., *Mechanism of strengthening in high temperature treated Fe-12Cr-6Al ferritic stainless steel*, Scripta metallurgica, 13, 9, 1979, S. 817-22

42. Tjong, S. and S. Zhu, *Creep and low-cycle fatigue behavior of ferritic Fe-24Cr-4Al alloy in the dynamic strain aging regime: Effect of aluminum addition*, Metallurgical and Materials Transactions A, 28, 6, 1997, S. 1347-1355
43. Carvalhinhos, H., J. Proenca, and L.F. Sequeira Martins, *Effect of Temperature and Al and Mo Additions on the Mechanical Properties of the Fe-13%Cr Alloy and Steel*, Fuel and fuel elements for fast reactors, 2, 1974, S. 199-214
44. Akben, M.G., B. Bacroix, and J.J. Jonas, *Effect of vanadium and molybdenum addition on high temperature recovery, recrystallization and precipitation behavior of niobium-based microalloyed steels*, Acta Metallurgica, 31, 1, 1983, S. 161-174
45. Fujita, N., H. Bhadeshia, and M. Kikuchi, *Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel*, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 12, 2, 2004, S. 273-284
46. Shackelford, J.F., *CRC materials science and engineering handbook*, CRC, 2, 1994, 9780849342509
47. Friak, M., *Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperatur-Wärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen - „Ferrit950“*, Zwischenbericht Max Planck Institut für Eisenforschung, 2, 2011
48. Müller, U., *Anorganische Strukturchemie*, 5, 2006, 9783835101074
49. Goldschmidt, H.J., *The constitution of the iron - niobium - silicon system*, Journal of The Iron and Steel Institute 194, 1960, S. 169-180
50. Paul, E. and L.J. Swartzendruber, *The Fe-Nb (Iron-Niobium) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 7, 3, 1986, S. 248-254
51. Voß, S., et al., *Phase Equilibria in the Fe-Nb System*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 32, 2, 2011, S. 97-104
52. Yamamoto, Y., et al., *Alumina-forming austenitic stainless steels strengthened by laves phase and MC carbide precipitates*, Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 38A, 11, 2007, S. 2737-2746
53. Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer Verlag, 3, 2007, 9783540711049
54. Macherauch, E. and H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde* Vieweg+Teubner Verlag 11, 2011, 9783834898845
55. Karcher, R. and H.D. Jakubke, *Lexikon der Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, 1, 2001, 9783827405524
56. Ohser, J., *Grundlagen der Quantitativen Gefügeanalyse*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1, 1988, 9783342008910
57. Hornbogen, E., G. Eggeler, and E. Werner, *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik- Metall- Polymer- und Verbundwerkstoffen*, Springer Verlag, 9, 2008, 9783540718574
58. Papula, L., *Mathematische Formelsammlung: für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Vieweg+Teubner Verlag, 10, 2009, 9783834807571
59. Raman, A., *The μ Phases*, Zeitschrift für Metallkunde, 57, 1966, S. 301-305
60. Kripyakevich, P.I., E.I. Gladyshevskii, and R.V. Skolozdra, *W₆Fe₇-Type Compounds in the Nb-Fe, Ta-Fe, and Ta-Co Systems*, Soviet Physics - Crystallography, 12, 4, 1968, S. 525-527
61. Yurko, G.A., J.W. Barton, and J. Gormon Parr, *The Crystal Structure of Ti₂Ni*, Acta Crystallographica, 12, 11, 1959, S. 909-911
62. Schön, C.G. and J.A.S. Tenório, *The chemistry of the iron-niobium intermetallics*, Intermetallics, 4, 3, 1996, S. 211-216
63. Argyropoulos, S.A. and P.G. Sismanis, *The Mass-Transfer Kinetics of Niobium Solution into Liquid Steel*, Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 22, 4, 1991, S. 417-427

64. Bejarano, J.M.Z., et al., *On the Existence of the Fe₂Nb₃ Phase in the Fe-Nb System*, Zeitschrift für Metallkunde, 82, 8, 1991, S. 615-620
65. Fujita, N., K. Ohmura, and A. Yamamoto, *Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of Niobium added ferritic stainless steels*, Materials Science and Engineering A, 351, 1-2, 2003, S. 272-281
66. Varli, K.V., et al., *Kinetics of precipitation of laves phase of the Fe₂W type in ferritic steel with 8% W*, Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, 2, 1971, S. 43-45
67. Yamamoto, K., Y. Kimura, and Y. Mishima, *Effect of matrix substructures on precipitation of the laves phase in Fe-Cr-Nb-Ni system*, ISIJ International, 43, 8, 2003, S. 1253-1259
68. Kato, Y., *Effect of Si on precipitation behavior of Nb-Laves phase and amount of Nb in solid solution at elevated temperature in high purity 17%Cr-0.5%Nb steels*, Materials Transactions, 51, 9, 2010, S. 1531-1535
69. Dimmler, G., et al., *Quantification of the Laves phase in advanced 9–12% Cr steels using a standard SEM*, Materials Characterization, 51, 5, 2003, S. 341-352
70. Kuhn, B., et al., *Effect of Laves phase strengthening on the mechanical properties of high Cr ferritic steels for solid oxide fuel cell interconnect application*, Materials Science and Engineering: A, 528, 18, 2011, S. 5888-5899
71. Korcakova, L., J. Hald, and M.A.J. Somers, *Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel*, Materials Characterization, 47, 2, 2001, S. 111-117
72. Miyazaki, A., K. Takao, and O. Furukimi, *Effect of Nb on the proof strength of ferritic stainless steels at elevated temperatures*, ISIJ International, 42, 8, 2002, S. 916-920
73. Maziasz, P.J., *Developing an Austenitic Stainless-Steel for Improved Performance in Advanced Fossil Power Facilities*, Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 41, 7, 1989, S. 14-20
74. Hosoi, Y., et al., *Change in microstructure and toughness of ferritic-martensitic stainless steels during long-term aging*, Journal of nuclear materials, 133-134, 1984, S. 337-342
75. Ito, M., et al., *The effect of Si on the precipitates for Nb bearing high purity ferritic stainless steel*, Journal of ASTM International, 8, 3, 2011, S. 1-4
76. Bardos, A.M., P.A. Beck, and D.I. Bardos, *EFFECTIVE ATOMIC RADIUS OF SILICON IN TERNARY LAVES PHASE ALLOYS*, Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 227, 4, 1963, S. 991-&
77. Hosoi, Y., *Precipitation behavior of laves phase and its effect on toughness of 9Cr-2Mo Ferritic-martensitic steel*, Journal of nuclear materials, 141-143, PART 1, 1986, S. 461-467
78. Chassagne, F., J.D. Mithieux, and J.H. Schmitt, *Stainless steels for exhaust lines*, Steel research international, 77, 9-10, 2006, S. 680-685
79. Iseda, A., *Effects of Silicon and Molybdenum on Long-term Heating Embrittlement and Precipitation of Laves Phase of High Chromium Ferritic Heat Resistant Steels - Japanisch*, Tetsu- to- Hagane, 76, 12, 1990, S. 2190 - 2197
80. Fujitsuna, N., M. Igarashi, and F. Abe, *Acceleration of Fe₂W precipitation and its effect on creep deformation behavior of 8.5Cr-2W-VNb steels with Si*, in *Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, T. Sakuma and K. Yagi, Editors. 2000. p. 469-476.
81. Barteri, M., *Low cost weldable ferritic stainless steel for hot end of automotive exhaust gas systems*, 3rd Eur. Cong. on Stainless Steel '99, 1999
82. Ahn, J.C., *Effect of aging treatment on high temperature strength of Nb added ferritic stainless steels*, Materials Science Forum, 475-479, I, 2005, S. 191-194

83. Sim, G.M., et al., *Effect of Nb precipitate coarsening on the high temperature strength in Nb containing ferritic stainless steels*, Materials Science and Engineering A, 396, 1-2, 2005, S. 159-165
84. Iseda, A., *Effect of Si and Mo on toughness changes of 9%Cr heat resistant steels after long-term heat exposure -japanisch*, Tetsu- to- Hagane, 71, 13, 1985, S. 1343
85. Aghajani, A., C. Somsen, and G. Eggeler, *On the effect of long-term creep on the microstructure of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel*, Acta Materialia, 57, 17, 2009, S. 5093-5106
86. Nakazawa, T., et al., *Effects of silicon, molybdenum, and nitrogen on elevated temperature properties of low carbon austenitic stainless steels*, Tetsu to Hagane- Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 91, 8, 2005, S. 670-675
87. Malfliet, A., et al., *Fe₃Nb₃N precipitates of the Fe₃W₃C type in Nb stabilized ferritic stainless steel*, Journal of Alloys and Compounds, 509, 40, 2011, S. 9583-9588
88. Malfliet, A., et al., *Precipitation in Nb-Stabilized Ferritic Stainless Steel Investigated with in-situ and ex-situ Transmission Electron Microscopy*, Metallurgical and Materials Transactions A, 42, 11, 2011, S. 3333-3343
89. Malfliet, A., et al., *Precipitation in Fe-15Cr-1Nb alloys after oxygenation*, Acta Materialia, 58, 11, 2010, S. 3832-3841
90. Fujita, N., M. Kikuchi, and K. Ohmura, *Expressions for Solubility Products of Fe₃Nb₃C carbide and Fe₂Nb Laves Phase in Niobium Alloyed Ferritic Stainless Steels*, ISIJ International, 43, 12, 2003, S. 1999-2006
91. Chassagne, F., et al., *Development of a Nb stabilised 15 %Cr ferritic stainless steel for the hot part of automotive exhaust systems*, 4th European Stainless Steel, Paris, 2002
92. Janovec, J., et al., *Precipitation related anomalies in kinetics of phosphorus grain boundary segregation in low alloy steels*, Acta Materialia, 51, 14, 2003, S. 4025-4032
93. Yamagishi, T., et al., *Effect of σ -phase embrittlement on fatigue behaviour in high-chromium ferritic stainless steel*, Procedia Engineering, 2, 1, 2010, S. 275-281
94. Park, C.-J., M.-K. Ahn, and H.-S. Kwon, *Influences of Mo substitution by W on the precipitation kinetics of secondary phases and the associated localized corrosion and embrittlement in 29% Cr ferritic stainless steels*, Materials Science and Engineering: A, 418, 1-2, 2006, S. 211-217
95. Hsieh, C.-C., D.-Y. Lin, and W. Wu, *Precipitation behavior of σ phase in 19Cr-9Ni-2Mn and 18Cr-0.75Si stainless steels hot-rolled at 800°C with various reduction ratios*, Materials Science and Engineering: A, 467, 1-2, 2007, S. 181-189
96. Kuzucu, V., et al., *The effect of niobium on the microstructure of ferritic stainless steel*, Materials Science and Engineering A, 230, 1-2, 1997, S. 75-80
97. Li, J., T. Wu, and Y. Riquier, *δ phase precipitation and its effect on the mechanical properties of a super duplex stainless steel*, Materials Science and Engineering: A, 174, 2, 1994, S. 149-156
98. Tetsui, T., M. Shinohara, and K. Abiko, *Aging Properties of Ultra-High-Purity Fe-High-Cr Alloys*, physica status solidi (a), 160, 2, 1997, S. 459-467
99. Hull, F.C., *Effect of Composition on Embrittlement of Austenitic Stainless-Steels*, Welding journal, 52, 3, 1973, S. S104-S113
100. Cieřlak, J., S.M. Dubiel, and B. Sepiol, *In situ Mössbauer-effect study of the kinetics of the σ -phase formation*, Solid State Communications, 111, 11, 1999, S. 613-618
101. Akita, M., T. Kakiuchi, and Y. Uematsu, *Microstructural Changes of High-Chromium Ferritic Stainless Steel Subjected to Cyclic Loading in 475°C Embrittlement Region*, Procedia Engineering, 10, 2011, S. 100-105
102. Oku, M., et al., *Development of "NSSHR-1" heat -resistant 14Cr ferritic stainless steel*, Nissin Steel Tech. Rep., 74, 1996, S. 26-36

103. Renaudot, N., et al., *Exhaust (R) F1 - a new ferritic welding grade for exhaust applications*, Revue de métallurgie, 100, 1, 2003, S. 93-101
104. Zhou, J., et al., *Hot deformation behavior of 409L ferritic stainless steel*, Cailiao Rechuli Xuebao, 31, 9, 2010, S. 50-54
105. Lee, Y., et al., *High temperature characteristics of lap joint of 15Cr ferritic stainless steel*, Proceedings of the ASME International Manufacturing Science and Engineering Conference 2009, MSEC2009, 2, 2009, S. 19-23
106. Oku, M., et al., *Development of heat-resistant ferritic stainless steel*, NSSEM-3, Nisshin Steel Technical Report, 80, 2000, S. 32-39
107. Li, H.-b., et al., *Development of ferritic stainless steel with 15 % chromium for automobile exhaust system*, Journal of Northeastern University, 30, 9, 2009, S. 1278 - 1297
108. Yan, H., et al., *Precipitation and mechanical properties of Nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging*, Materials Characterization, 60, 3, 2009, S. 204-209
109. Liesert, S., L. Antoni, and P.O. Santacreu, *Niobium stabilized ferritic chromium steel strip, especially for exhaust manifold production, is made from a steel containing molybdenum, silicon and tin and having a cubic iron-niobium phase as the sole high temperature intermetallic phase*, EP1083241A1, 2001
110. Gressin, P., et al., *Stainless ferritic steel strip - with essentially all the aluminium content in solid soln. useful in car exhaust systems*, US4726853A, 1988
111. Uematsu, Y., N. Hiramatsu, and S. Nakamura, *Heat resistant ferritic stainless steel excellent in low temperature toughness, weldability and heat resistance*, EP0478790A1, 1991
112. Jung, J.G., et al., *Cyclic Deformation Behaviors under Isothermal and Thermomechanical Fatigue Conditions in Nb and Mo Added 15Cr Ferritic Stainless Steel*, Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, 47, 11, 2009, S. 707-715
113. Miyazaki, A., J. Hirasawa, and O. Furukimi, *Development of high heat-resistant ferritic stainless steel with high formability, "RMH-1," for automotive exhaust manifolds by optimizing Mo composition design*, Kawasaki Steel Technical Report, 48, 2003, S. 28-32
114. Maziasz, P.J., et al., *Advanced alloys for compact, high-efficiency, high-temperature heat-exchangers*, International Journal of Hydrogen Energy, 32, 16, 2007, S. 3622-3630
115. Yamamoto, Y., et al., *Overview of Strategies for High-Temperature Creep and Oxidation Resistance of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 42A, 2011, S. 922-931
116. Brady, M., et al., *The development of alumina-forming austenitic stainless steels for high-temperature structural use*, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 60, 7, 2008, S. 12-18
117. Wilson, F.G., B.R. Knott, and C.D. Desforges, *Preparation and properties of some ODS Fe-Cr-Al alloys*, Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science, 9, 2, 1978, S. 275-282
118. Roy, A. and J.M. Corwin, *Fe-6Al - An Economical Alloy for Elevated-Temperature Use*, Metal Progress, 95, 4, 1969, S. 70-&
119. Tjong, S.C. and J.S. Zhang, *Low cycle fatigue behavior of ferritic Fe-24Cr-4Al alloy at high temperatures*, Scripta Metallurgica et Materialia, 32, 10, 1995, S. 1589-1593
120. Tjong, S.C. and J.S. Zhang, *Abnormal creep behavior of ferritic Fe---24Cr---4Al stainless steel*, Scripta Metallurgica et Materialia, 30, 11, 1994, S. 1397-1402

121. Tjong, S.C., L.T. Wu, and N.J. Ho, *Some aspects of the dislocation microstructures in fatigued Fe---Cr---Al alloys*, Materials Science and Engineering, 100, 1988, S. 79-84
122. Chiu, Y.-T. and C.-K. Lin, *Effects of Nb and W additions on high-temperature creep properties of ferritic stainless steels for solid oxide fuel cell interconnect*, Journal of Power Sources, 198, 2012, S. 149-157
123. Nakamura, S., *Effects of alloying elements on high-temperature strength and oxidation resistance of heat-resisting ferritic stainless steels for exhaust manifold*, CAMP-ISIJ, 4, 6, 1991, S. 1788
124. Hald, J., *Metallurgy and creep properties of new 9-12%Cr steels*, steel research, 67, 9, 1996, S. 369-374
125. Hald, J. and L. Korcakova, *Precipitate stability in creep resistant ferritic steels - Experimental investigations and modelling*, ISIJ International, 43, 3, 2003, S. 420-427
126. Groisbock, F., *Creep-Behaviour of Heat-Resistant Ferritic Chromium Steel in Terms of Stress Exponents* Journal of Materials Science, 27, 16, 1992, S. 4373-4380
127. Hähner P, A.E., Beck T, Klingelhöffer H, Loveday M, Rinaldi C, *Validated code-of-practice for strain-controlled thermo-mechanical fatigue testing*, EUR 22281 EN – DG JRC-Institute for Energy; Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2006
128. Santacreu, P.O., et al., *Thermomechanical fatigue of stainless steels for automotive exhaust systems*, Revue de métallurgie, 103, 1, 2006, S. 37-42
129. Garcés, G.R., et al., *σ -phase precipitation in two heat-resistant steels—influence of carbides and microstructure*, Scripta Materialia, 50, 5, 2004, S. 651-654
130. Ohser, J. and U. Lorz, *Quantitative Gefügeanalyse - Theoretische Grundlagen und Anwendung*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig Stuttgart, 1, 1994, 9783342009047
131. Hättestrand, M. and H.-O. Andrén, *Evaluation of particle size distributions of precipitates in a 9% chromium steel using energy filtered transmission electron microscopy*, Micron, 32, 8, 2001, S. 789-797
132. Janovec, J., *Similarity between effects of Laves phase and M₆C in alloy steels*, Komunikácie, 11, 1, 2009, S. 31-33
133. Nabiran, N., S. Weber, and W. Theisen, *Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperatur-Wärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen - „Ferrit950“*, Projekttreffen, Präsentation Ruhr Universität Bochum, 10 / 2011
134. Nabiran, N., S. Weber, and W. Theisen, *Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperatur-Wärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen - „Ferrit950“*, Projekttreffen, Präsentation Ruhr Universität Bochum, 09 / 2010
135. Nabiran, N., S. Weber, and W. Theisen, *Entwicklung von Höchstleistungswerkstoffen für Hochtemperatur-Wärmeübertrager und Pkw-Abgasanlagen - „Ferrit950“*, Projekttreffen, Präsentation Ruhr Universität Bochum, 05 / 2011
136. Asensio, C., et al., *Subsurface Depletion and Enrichment Processes During Oxidation of a High Chromium, Laves-Phase Strengthened Ferritic Steel*, Electrochemical and Solid-State Letters, 14, 8, 2011, S. P17-P20
137. Roven, H.J. and E. Nes, *Cyclic deformation of ferritic steel--I. Stress-strain response and structure evolution*, Acta Metallurgica et Materialia, 39, 8, 1991, S. 1719-1733